

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 33021 B1** (51) Cl. internationale : **F27D 1/10; C23C 10/56; C23C 10/50; F27D 1/14**  
(43) Date de publication : **01.02.2012**

---

(21) N° Dépôt : **33929**  
(22) Date de Dépôt : **10.06.2011**  
(30) Données de Priorité : **12.12.2008 AU 2008906407**  
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/AU2009/001611 11.12.2009**  
(71) Demandeur(s) : **VESUVIUS CRUCIBLE COMPANY, 103 Foulk Road, Suite 202 Wilmington DE 19803 (US)**  
(72) Inventeur(s) : **XU, Nan ; LEBAUT, Nick**  
(74) Mandataire : **SABA & CO**

---

(54) Titre : **PIECE D'ANCRAGE REFRACTAIRE DE CIMENTERIE**  
(57) Abrégé : L'invention porte sur une pièce d'ancrage réfractaire de cimenterie (10) comprenant un corps constitué d'acier inoxydable, les surfaces externes dudit corps possédant un revêtement de diffusion en surface constitué d'une phase d'aluminure de fer formée par un procédé de cémentation activée en caisse à haute température.

**Abstract**

L'ancrage réfractaire de cimenterie 10 comprenant un corps fait en acier inoxydable, sur lequel la surface extérieure de ce corps dispose d'un revêtement par diffusion, d'une phase de ferro-aluminium formé par un procédé de cémentation a haute température en caisse.

(SEIZE PAGES)

**VESUVIUS CRUCIBLE COMPANY**  
**P. P. SABA & CO., Casablanca**

01 FEV 2012

**Domaine de l'Invention**

La présente invention se rapporte à un ancrage réfractaire pour cimenterie pour utilisation dans les tours de préchauffage. Cependant, il sera apprécié par ceux versée dans l'art que l'invention n'est pas limitée aux tours de préchauffage, et elle peut s'appliquer à des échangeurs de chaleur, soufflets d'extension, bruleurs, support de conduits et autres composants exposés aux hautes températures utilisées dans l'industrie du ciment.

**Arrière-plan de l'Invention**

Le ciment Portland est l'ingrédient de base du béton et du mortier. La production du ciment Portland implique le mélange de matériaux calcaire avec de petites quantités d'autres matériaux comme l'argile et a le calciner dans un four. Le produit résultant se fritte en morceaux ou en nodules, et est communément appelé « clinker ». Le clinker est par la suite broyé en poudre, avec ajout de gypse pour faire du ciment « de Portland », qui est le type de ciment le plus couramment utilisé.

Dans une cimenterie, une tour de préchauffage est utilisée pour la production de clinker. La tour de pré calcination est composée d'une série de cyclones à chambres verticales a travers lesquelles les matières premières comme le calcaire et l'argile passent en route vers le four. Les autres additifs dans le clinker sont : chlorures, soufre, alkalis, monoxyde de carbone, oxydes d'azote et dioxyde de soufre. La matière première est préchauffée avant d'être introduit dans le four ou des gaz chauds sont diffusés à l'aide de colonnes et de conduits. La gamme de température au sein des colonnes et conduits est généralement entre 850 ° C et 950 ° C.

A

Les parois internes des cyclones et des tubes sont revêtus de matériau réfractaire, et le matériau réfractaire est mécaniquement maintenu par des ancrages réfractaires. Les ancrages réfractaires sont généralement des fixations en acier inoxydable qui sont soudés à la coque acier extérieure des cyclones et des colonnes. Les ancrages réfractaires sont soudés à la coque acier extérieure, et le revêtement réfractaire est ensuite appliqué à la paroi extérieure en deux couches. Une couche d'isolation est située adjacente aux parois, et une seconde couche, la face thermique se trouve la plus éloigné des parois. Les ancrages réfractaires s'étendent à travers la couche isolante et la couche de face thermique. Parce que le matériau réfractaire ne s'attache pas à la paroi en acier elle-même, les ancrages sont disposés en une matrice qui sert à sécuriser mécaniquement le revêtement réfractaire à la paroi.

Les ancrages réfractaires sont généralement fabriqués à partir d'acier inoxydable 253MA.

253MA est un acier austénitique chrome-nickel contenant des métaux rares.

Une composition typique d'acier 253MA contient 20-22 % de chrome, 10-12 % de nickel, 1.4 – 2% de silice, de petites quantités de carbone, manganèse, azote et du cérium, le reste est du fer.

253MA est un acier inoxydable, qui a une haute résistance aux hautes températures et comme tel, est souvent utilisé pour des applications structurelles à des températures jusqu'à 900 ° C.

253MA fournit une excellente résistance à l'air à des températures jusqu'à 1150 ° C, parce qu'à des températures élevées 253MA en acier inoxydable forme rapidement une couche mince d'oxyde élastique qui agit comme une doublure sacrificielle qui protège sa surface.

En outre, l'acier inoxydable 253MA a une bonne résistance à la fragilisation de phase de sigma. Toutes les caractéristiques de l'acier inoxydable 253MA ci-dessus en font un bon choix pour les points d'ancrage réfractaires dans les fours de cimenteries.

La défaillance des ancrages réfractaires est un problème bien reconnu dans les cimenteries. Lorsque les ancrages réfractaires faillent, des portions du revêtement réfractaire peuvent se séparer de la coque en acier avec comme résultat le blocage des cyclones.

En outre, pendant les arrêts de maintenance, tout défaut d'ancrage réfractaire met en danger la vie des travailleurs et est de ce fait un facteur important de sécurité.

Des combustibles de substitution sont également utilisés dans les cimenteries afin de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> et de maximiser la récupération d'énergie. Les combustibles de substitution comprennent, mais ne sont pas limités aux : pneus, caoutchouc, déchets de papier, déchets huiles, déchets de bois, boues de papier, boues d'épuration, plastiques et solvants usagés. La combustion de ces matières de substitution dans une tour de préchauffage de cimenterie et dans le four libère des concentrations élevées, mais pas uniquement, de chlorures, soufre, phosphates, vanadium et de métaux lourds.

Le demandeur de l'invention a trouvé que l'attaque de chlore à haute températures est la cause principale du dommage des ancrages réfractaires dans les cimenteries. La porosité du matériau réfractaire permet la pénétration du chlore profondément dans le revêtement réfractaire, là où se trouvent les points d'ancrage réfractaires. Le chlore diffuse à travers les pores dans la couche d'oxyde sur la surface des ancrages, formant des chlorures métalliques volatiles. Au fil du temps, le chlore provoque la corrosion de l'acier inoxydable 253MA, résultant en perte significative de métal, et ultimement la détérioration des ancrages réfractaires et, par conséquent, la défaillance du revêtement réfractaire.

En addition, les tensions causées par la croissance d'oxydes métalliques peuvent contribuer à des fissures dans la couche réfractaire de la face thermique. Ces fissures dans les réfractaires causent une voie d'acheminement permettant le chlore corrosif à atteindre les ancrages.

Dans la pratique, la durée de vie des ancrages réfractaires dans les cimenteries est généralement autour de deux ans. À la fin de cette période, le matériau réfractaire

doit être enlevé et réappliqué, durant un arrêt d'exploitation onéreux. La fermeture de la cimenterie à des fins de réparation et d'entretien engage des frais importants pour leurs opérateurs.

Afin de prolonger la vie des ancrages réfractaires, on sait protéger la surface des ancrages réfractaires avec de la peinture à base de zircon. Tandis que la peinture de zircon est elle-même résistante aux acides nocifs et aux produits chimiques qui attaquent les surfaces des ancrages réfractaires, la peinture de zircon ne protège pas suffisamment les bords et les angles des ancrages réfractaires. En outre, à la température de fonctionnement rencontrée au sein de la cimenterie, l'acier inoxydable 253MA expérimente des niveaux de dilatation thermique différente de celle du revêtement de zircon. En conséquence, au fil du temps, la peinture de zircon est connue pour se séparer des ancrages, laissant les ancrages réfractaires vulnérables aux attaques du chlore.

### **Objet de l'Invention**

L'objet de la présente invention est de substantiellement surmonter ou au moins améliorer une ou plusieurs des inconvénients ci-dessus, ou de fournir une alternative utile aux ancrages réfractaires existants

### **Résumé de l'Invention**

Dans un premier aspect, la présente invention offre un ancrage réfractaire pour cimenterie comprenant : un corps fait en acier inoxydable, sur lequel la surface extérieure de ce corps dispose d'un revêtement par diffusion, d'une phase d'aluminiure de fer formé par un procédé de cémentation en caisse à haute température.

Dans un second aspect, la présente invention offre un ancrage réfractaire pour cimenterie comprenant :

Un corps fait en acier inoxydable, sur lequel la surface extérieure de ce corps dispose d'un revêtement par diffusion, d'aluminiure de fer et d'aluminiure de nickel en phases, formé par un procédé de cémentation en co-dépôt à haute température.

L'acier inoxydable est de préférence de grade 253MA.

Le revêtement de surface par diffusion comprend également de préférence du chrome dans les phases d'aluminure de fer et aluminure de nickel, formés par un processus de co-dépôt de cémentation à haute température.

L'ancrage a de préférence a une tige ayant une extrémité proximale fixable a une surface de la cimenterie et une extrémité distale qui est divisée en deux branches, ayant généralement un profil en forme de Y.

Dans un troisième aspect, la présente invention offre une méthode formant une couche protectrice sur les surfaces en acier inoxydable externes des ancrages réfractaire pour cimenterie, avec la cémentation à haute température, cette couche protectrice assurant une protection contre les attaques de chlore a haute température, cette méthode comprenant les étapes de :

placer un mélange dans un creuset, ce mélange comprenant:

charge d'alumine électrofondue ( $Al_2O_3$ );

aluminium, ou des alliages maîtres nickel-aluminium ou chrome-aluminium ; et

un activateur de sel halogénure.

plaçant le dit d'ancrage réfractaire au sein dudit mélange ; et

l'augmentation de la température à l'intérieur du creuset à 950 – 1100 deg C génère la réaction du sel d'halogénure avec l'aluminium ou l'alliage d'aluminium formant un halogénure métallique gazeux qui est transporté sur les surfaces externes de l'ancrage réfractaire par diffusion gazeuse, dans lequel les halogénures métalliques réagissent avec la surface de l'acier inoxydable, déposant l'aluminium ou aluminium - chrome par diffusion en enrobant la surface de l'ancrage réfractaire.

Le revêtement de diffusion est de préférence aluminate de fer ou aluminure de fer et aluminure de nickel.

L'activateur de sel halogénure est de préférence le fluorure de sodium.

L'activateur de sel halogénure est de préférence du chlorure d'ammonium et chlorure de sodium

L'alliage maître est de préférence chrome aluminium (Al-Cr) et la méthode forme une couche de diffusion co déposé de ferro-aluminate et d'aluminium de nickel contenant du chrome.

L'étape d'augmentation de la température à l'intérieur du creuset comprend de préférence le préchauffage du creuset à environ 200°C pendant une période d'environ 3 heures, et d'augmenter la température à environ 1100 ° C pendant une période d'environ 8 heures.

L'augmentation de la température à l'intérieur du creuset se fait en deux étapes, en premier lieu le préchauffage du creuset à 200°C environ pendant une période d'environ 3 heures puis dans un deuxième temps d'atteindre la température de 1100°C environ au bout d'approximativement 16 heures.

La manipulation se fait de préférence en milieu inerte, en faisant circuler un gaz inerte autour de l'extérieur du creuset.

En outre, la méthode comprend de préférence l'étape de traitement de l'ancrage réfractaire avec un peroxyde afin d'augmenter l'oxyde d'aluminium dans la couche protectrice.

### **Brève Description des Schémas**

Une des représentations préférées de l'invention sera maintenant décrite à titre d'exemple spécifique avec référence aux dessins qui l'accompagne, dans lequel:

Fig. 1 montre un ancrage réfractaire en acier inoxydable 253MA attaché à une paroi en acier;

Fig. 2 est un diagramme de température-temps montrant le procédé de cémentation à haute température pour former un revêtement par diffusion sur le point d'ancrage réfractaire de la figure 1. et

Fig. 3 est un diagramme schématique montrant le creuset utilisé dans le procédé de cémentation à haute température de la figure 2.

### **Description détaillée de l'Invention**

Une première représentation d'un ancrage réfractaire 10 fait en acier inoxydable 253MA, ou d'un grade similaire en acier inoxydable est traitée avec un procédé de "cémentation en pack" ou procédé de revêtement par diffusion par lequel un revêtement protecteur est appliqué à la couche externe de substrat de l'ancrage réfractaire 10.

Avant la cémentation, l'ancrage réfractaire peut-être être grenailé afin de préparer sa surface au revêtement par diffusion.

Le matériau de revêtement se diffuse dans la surface du substrat, et devient part du grain structurel de la couche externe de substrat et forme ainsi une couche de revêtement par diffusion sur l'ancrage réfractaire 10. Comme illustré à la figure 1, l'ancrage 10 a une tige ayant une extrémité proximale fixable aux surfaces dans la cimenterie, et une extrémité distale qui est divisée en deux bras, ayant généralement un profil en forme de Y.

Comme illustré à la figure 1, les ancrages réfractaires sont soudés à la paroi en acier 12 des cyclones et des colonnes. Les ancrages 10 s'étendent dans la couche d'isolation réfractaires 14 adjacent à la paroi et la couche face thermique 16 situé plus éloigné de la paroi 12.

Tel que représenté à la figure 2, un mélange de matériel de charge 20 est placé dans le creuset 22, ou autre vaisseau scellé, et les ancrages réfractaires 10 à traiter sont placées dans le creuset 22, alternant entre le matériel de charge 20. Le creuset 22 est généralement rempli avec le matériel de charge 20, scellé et puis situé dans un four 24.

Le matériel de charge 20 de la première représentation contient un certain nombre d'ingrédients, qui sera maintenant examinée en détail.

Un alliage maître est inclus dans le matériel de charge sous forme de poudre. L'alliage maître contient le métal ou alliage métallique qui sera finalement déposé sur la surface des ancrages réfractaires 10, comme une couche d'inter-diffusion. L'alliage maître peut être aluminium (Al), chrome-aluminium (Al-Cr), silicium (Si), nickel-aluminium (Ni-Al), ou autre alliage approprié.

Conformément à la première représentation, l'alliage maître utilisé pour revêtement par diffusion des ancrages réfractaires 10 est en aluminium ou nickel-aluminium ou chrome-aluminium.

Le matériel de charge 20 comprend également une charge inerte. La charge inerte est de l'oxyde d'aluminium électrofondue  $Al_2O_3$ , qui assure le support physique pour les ancrages réfractaires 10 au sein du creuset 22. En outre, la charge inerte est suffisamment poreuse pour fournir des chemins de flux de gaz par le biais de la poudre de cémentation. Cela permet aux halogénures métalliques gazeux de se rendre à la surface du substrat des ancrages réfractaires 10. La charge inerte sert également à prévenir le frittage de l'alliage maître métallique à elle-même.

Le matériel de charge 20 exige aussi un activateur sous la forme de sels d'halogénure de fluorure de sodium pour le traitement d'aluminisation ou le chlorure d'ammonium, chlorure de sodium pour le traitement de co déposition.

A mesure que la température augmente dans le creuset 22, les sels d'halogénure réagissent avec l'aluminium, formant ainsi les halogénures métalliques gazeux  $AlX_n$ . Les halogénures métalliques gazeux sont transportés par diffusion gazeuse à la surface des ancrages réfractaires 10. Les halogénures métalliques réagissent ensuite avec la surface des ancrages en acier inoxydable 253MA 10, pour déposer l'alliage maître à la surface des ancrages réfractaires 10 typiquement en un revêtement par diffusion de ferro-aluminate.

À la surface du substrat, le procédé de dépôt entraîne le gaz à se détériorer, pour ainsi déposer les phases d'aluminiure de fer ou d'aluminiure de fer et d'aluminiure de nickel et libérant l'activateur halogène renvoyé dans le pack. L'activateur halogénure est alors libre de réagir avec la poudre d'aluminium, pour de nouveau reformer les

halogénures métalliques  $AlX_n$ . Par conséquent, le processus de cémentation continue jusqu'à ce qu'il n'y a aucune aluminium qui reste dans le pack, ou alternativement quand la chaleur est diminuée, mettant fin à la réaction chimique.

Comme illustré à la figure 2, un gaz inerte comme Argoplas 5 consistant à 95% d'Argon (Ar), 5 % d'hydrogène ( $H_2$ ), qui est non combustible circule autour du creuset 22. Le gaz inerte peut procéder en deux ou plusieurs chemins d'écoulement, et comme illustré à la figure 2, un premier flux de gaz inerte pénètre à travers le conduit 26 et sort par le conduit 28. En outre, un deuxième flux de gaz inerte entre par le conduit 30 et sort par le conduit 32. Le gaz inerte est libre de circuler dans la cavité autour du creuset et les entretoises céramiques 36 sont utilisées pour élever le creuset 22, fournissant des chemins de flux de gaz sous le creuset 22. Le gaz inerte établit une condition de réduction et purges tout l'oxygène/air du système.

Un thermocouple 34 est fourni avec une gaine d'oxyde d'aluminium pour surveiller la température interne au sein du creuset 22, parmi la poudre de cémentation.

Le processus de traitement de surface des ancrages réfractaires 10 engage le préchauffage du creuset à environ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  afin d'éliminer l'humidité au sein de la poudre de cémentation et afin de purger à l'oxygène restant du système. Après une période d'environ 3 heures, la température est augmentée à  $950\text{-}1100\text{ deg C}$  et maintenue à cette température pour 8 à 16 heures. La température est ensuite abaissée, et les ancrages réfractaires 10 sont sortis du four.

Une deuxième représentation d'un ancrage réfractaire faite d'acier inoxydable 253MA est également exposée. Les mêmes références numériques seront utilisées. Dans la seconde représentation, les ancrages réfractaires 10 sont traités par la cémentation dans un processus de co-déposition d'aluminium chrome Cr-Al. Le processus est similaire à la procédure décrite ci-dessus pour la première représentation. Cependant, l'alliage maître contient un mélange d'aluminium et de chrome. Cela peut être un alliage, ou un mélange de particules en aluminium et chrome. Le processus de co-déposition produit un revêtement par diffusion de chrome et d'aluminium, qui a une plus grande résistance à la fissuration qu'un revêtement par

diffusion d'aluminate de fer tout seul. Dans la seconde représentation, le sel d'halogénure utilisé est le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et chlorure de Sodium  $\text{NaCl}$ . La même charge inerte d'oxyde d'aluminium électrofondue  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est utilisé.

Le revêtement par diffusion formé par le processus de cémentation est de l'ordre de 150 à 200 microns d'épaisseur.

Lorsque le processus de revêtement par diffusion est terminé, le revêtement comprend une couche externe d'aluminate de fer et une couche interne en raison de la diffusion vers l'intérieur de l'aluminium dans le substrat de l'acier inoxydable 253MA.

Une fois le processus de cémentation terminé, les ancrages réfractaires 10 sont traités avec un peroxyde afin d'augmenter l'oxyde d'aluminium dans le revêtement par diffusion.

L'avantage du processus de la première et de la deuxième représentation est que le revêtement formé est uniforme et très compact, diffuse dans la surface du substrat et résistant à la corrosion induite par chlore a haute température.

Un autre avantage est que la couche de diffusion d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui se forme en phases sur l'aluminure de fer ou l'aluminure de fer et l'aluminure de nickel a une plus grande stabilité thermodynamique que les autres éléments. L'oxyde d'aluminium agit comme une barrière de protection contre les attaques de corrosion induite par le chlore.

Un des autres avantages est que le processus de cémentation en caisse à haute température n'est pas restreint par la forme complexe des ancrages réfractaires 10, malgré que les ancrages aient généralement un profil en forme de Y. Le revêtement par diffusion est capable de pénétrer dans les coins et les plis de l'ancrage 10.

Bien que l'invention ait été décrite en référence à des exemples précis, il sera apprécié par ceux versée dans l'art que l'invention peut être incorporée dans beaucoup d'autres formes.

**Les revendications définissant l'invention sont les suivantes :**

1. Les ancrages réfractaires de cimenterie comprennent :  
  
un corps fait en acier inoxydable, sur lequel les surfaces externes du corps ont un revêtement par diffusion d'une phase d'aluminiure de fer formé par un processus de cémentation à haute température.
2. Les ancrages réfractaires de cimenterie comprennent :  
  
un corps fait en acier inoxydable, sur lequel les surfaces externes du corps ont un revêtement par diffusion de phases d'aluminiure de fer et d'aluminiure de nickel formés par un processus de cémentation a co-déposition a haute température.
3. Les ancrages réfractaires de la déclaration 1 ou 2, dans lesquels l'acier inoxydable est de grade 253MA.
4. Les ancrages réfractaires de la déclaration 3, dans lequel le revêtement par diffusion de la surface comprend également du chrome dans les phases de l'aluminiure de fer et de l'aluminiure de nickel formés par un processus de cémentation par co-déposition à haute température.
5. Les ancrages réfractaires des quelconques déclarations précédentes, dans lequel l'ancrage a une tige ayant une extrémité proximale fixable à une surface au sein de la cimenterie et une extrémité distale qui est divisée en deux branches, ayant généralement un profil en forme de Y.
6. Une méthode de formation d'une couche protectrice sur les surfaces externes des ancrages réfractaires en acier inoxydable de cimenterie par la cémentation à haute température, ladite couche protectrice fournissant protection contre les attaques de chloration a haute température, ce procédé, y compris les étapes de :  
  
placer un mélange dans un creuset, le dit mélange comprenant :  
  
charge d'oxyde d'aluminium électrofondue ou corindon( $Al_2O_3$ ) ;

aluminium, ou des alliages maîtres nickel-aluminium ou chrome-aluminium ; et un activateur de sel halogénure.

plaçant les ancrages réfractaires au sein dudit mélange ;

et l'augmentation de la température à l'intérieur de la creuset à 950 – 1100 degC de afin de causer le sel halogénures de réagir avec l'aluminium ou l'alliage d'aluminium formant un halogénure métallique gazeux qui est transporté sur les surfaces externes des l'ancrages réfractaires par diffusion gazeuse, dans lequel les halogénures métalliques réagit avec la surface de l'acier inoxydable, dépose l'aluminium ou aluminium - chrome sur la surface des ancrages réfractaires en revêtement par diffusion.

7. La méthode de la déclaration 6, dans lequel l'acier inoxydable est de grade 253MA.

8. La méthode de la déclaration 6, dans lequel le revêtement par diffusion est de l'aluminiure de fer ou aluminiure de fer et de l'aluminiure de nickel.

9. La méthode de la déclaration 6, dans lequel ledit l'activateur a l'halogénure de sel est le fluorure de sodium.

10. La méthode de la déclaration 6, dans lequel ledit activateur à l'halogénure de sel est le chlorure d'ammonium et chlorure de sodium.

11. La méthode de la déclaration 9 dans lequel l'alliage maître est le chrome d'aluminium (Al-Cr) et la méthode forme un revêtement par diffusion co-déposé d'aluminiure de fer et d'aluminiure de nickel contenant du chrome.

12. La méthode de chacune des déclarations 6 à 11, dans laquelle l'étape de l'augmentation de la température à l'intérieur du creuset comprend le préchauffage du creuset à environ 200 ° C pendant une période d'environ 3 heures et augmentant la température à environ 1100 ° C pendant une période d'environ 8 heures.

13. La méthode de chacune des déclarations 6 à 11, dans lequel l'étape de l'augmentation de la température à l'intérieur du creuset comprend le préchauffage du creuset à environ 200 ° C pendant une période d'environ 3 heures et augmentant la température à environ 1100 ° C pendant une période d'environ 16 heures.

14. La méthode de chacune des déclarations 6 à 13, comprend l'étape de circulation d'un gaz inerte autour de l'extérieur du creuset.

15. La méthode de chacune des déclarations 6 à 14 en outre comprend l'étape de traitement des ancrages réfractaires avec un peroxyde afin d'augmenter l'oxyde d'aluminium dans la couche protectrice.



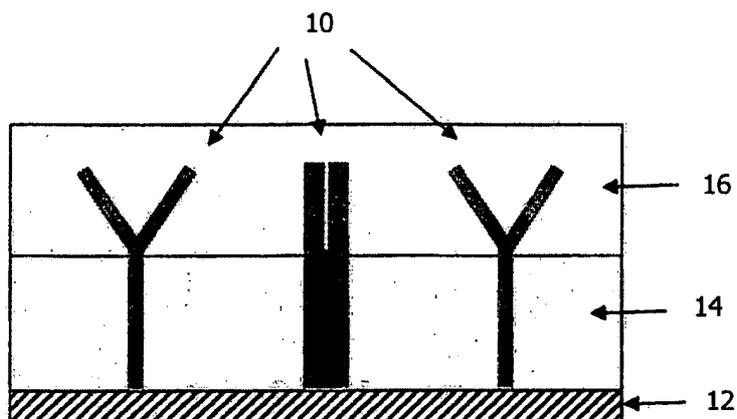


Fig. 1

5

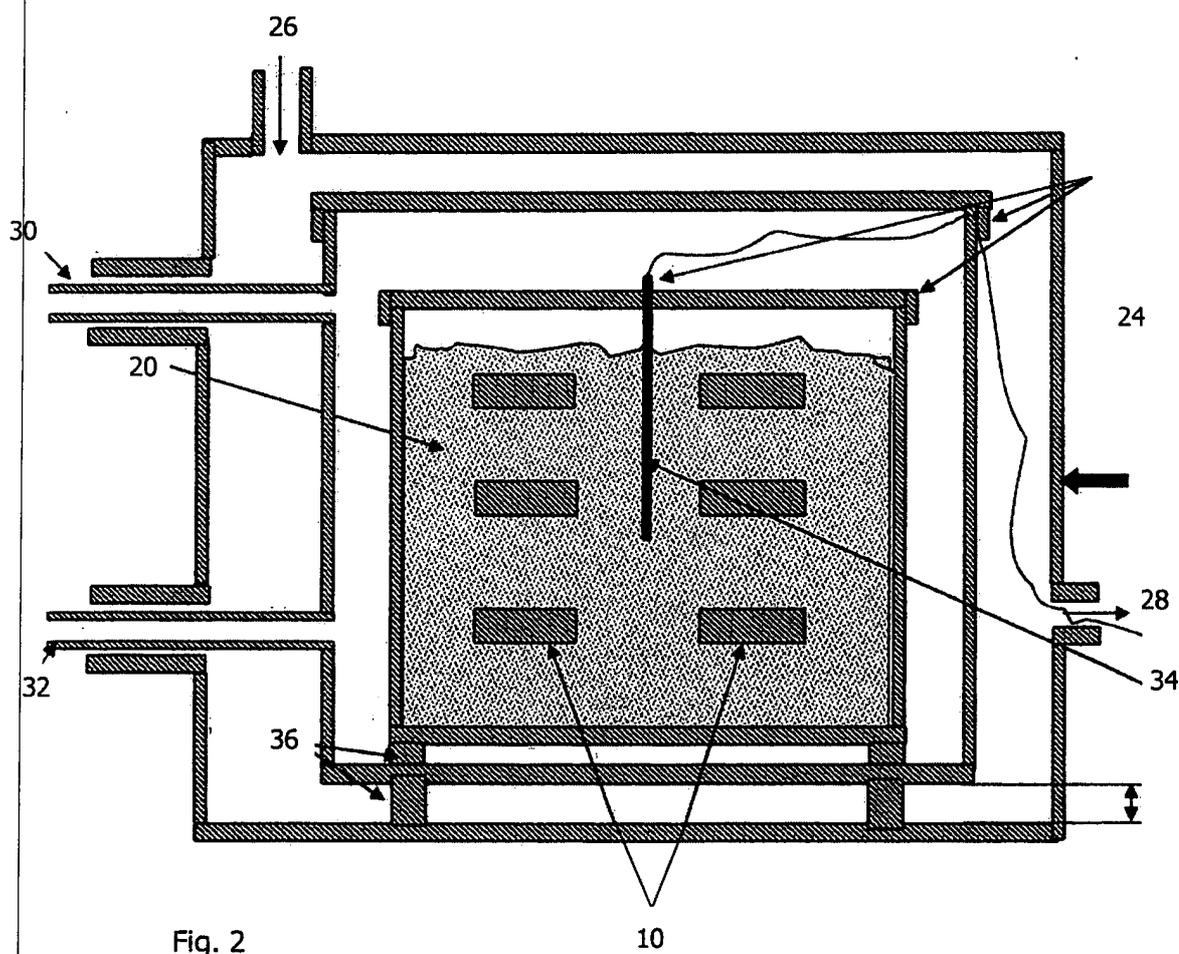


Fig. 2

10

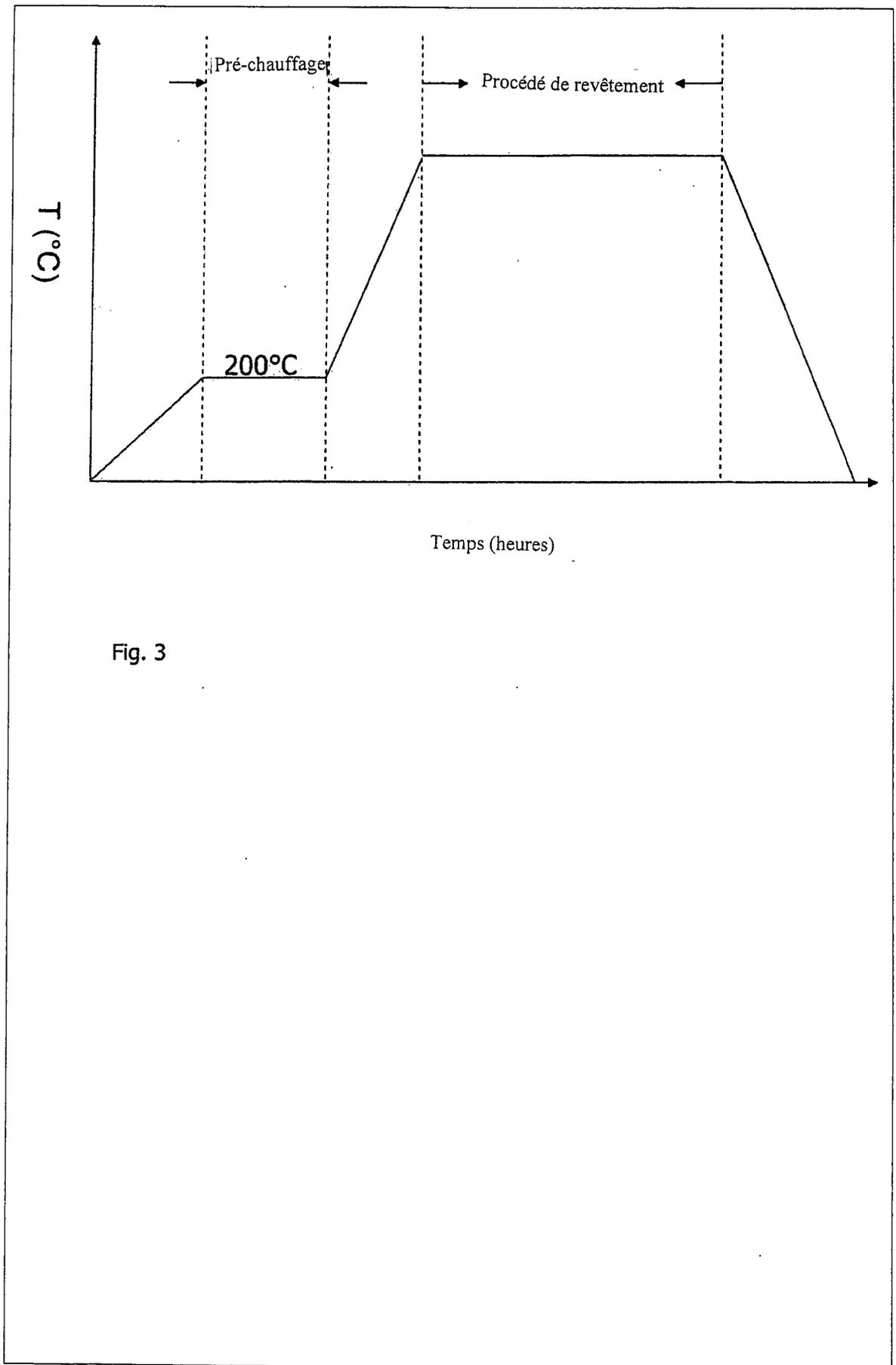


Fig. 3