



## (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39148 A1** (51) Cl. internationale : **C01B 33/12; C04B 35/14; F27D 1/16; C04B 35/66; C04B 35/65**
- (43) Date de publication : **31.01.2017**

- 
- (21) N° Dépôt : **39148**
- (22) Date de Dépôt : **10.12.2014**
- (30) Données de Priorité : **19.12.2013 LU LU92339**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:  
N° Dépôt international Date D'entrée en phase nationale  
**PCT/EP2014/077135 23.06.2016**
- (71) Demandeur(s) : **FIB-SERVICES INTELLECTUAL S.A., Rue de l'Industrie 20 L-8399 Windhof (LU)**
- (72) Inventeur(s) : **DI LORETO, Osvaldo ; TIRLOCQ, Jacques**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY TMP AGENTS**

---

(54) Titre : **COMPOSITION SILICEUSE ET PROCEDE D'OBTENTION**

- (57) Abrégé : Composition pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par projection, comprenant - de 10 à 90 % d'une phase de particules siliceuses comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 15% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la composition, - de 90 à 10 % en poids d'additifs conventionnels formant une phase liante, par rapport au poids total de la dite composition, lesdites particules siliceuses présentant un d

RESUME

Composition pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par projection, comprenant - de 10 à 90 % d'une phase de particules siliceuses comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 15% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la composition, - de 90 à 10 % en poids d'additifs conventionnels formant une phase liante, par rapport au poids total de la dite composition, lesdites particules siliceuses présentant un  $d_{50}$  compris entre 350 et 800  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 400 et 500  $\mu\text{m}$ .

« COMPOSITION SILICEUSE ET PROCEDE D'OBTENTION »

La présente invention se rapporte à une composition  
5 pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par  
projection, et à son procédé d'obtention.

De telles compositions sont bien connues de l'état de la  
technique, voir par exemple le document WO92/19566 ou encore de  
GB2170191 ou US2599236.

10 De nos jours, de telles compositions pulvérulentes à base de  
silice pour projection de type soudure céramique sont plutôt préparées à  
partir de grains réfractaires en silice transformée (cristobalite et/ou  
tridymite), de particules combustibles (Si, Al) et d'éléments d'addition. Les  
grains réfractaires en silice transformée d'une granulométrie bien définie sont  
15 obtenus à partir d'un traitement par broyage ou criblage de pièces  
réfractaires, comme par exemple des briques, le plus souvent issues d'un  
déclassement par le producteur de réfractaires.

Malheureusement, un tel traitement engendre la formation de  
particules fines en forte proportion, qui sont et doivent être écartées, ce qui  
20 conduit à un rendement global de l'ordre de 50 à 60% pour la tranche  
granulométrique désirée. Les fines doivent ensuite être traitées, ce qui  
représente un coût important (mise en décharge, agglomération).

De plus, la disponibilité d'une telle matière est bien sûr  
tributaire du stock existant et/ou de la fraction déclassée dans la production  
25 normale des pièces réfractaires en silice.

Enfin, la composition pulvérulente obtenue après broyage et  
coupure granulométrique de ces pièces réfractaires, en particulier déclassées  
est une fonction de la composition de ces pièces réfractaires. Typiquement,  
les pièces réfractaires, obtenues à partir de  $\text{SiO}_2$  sont soumises à une cuisson  
30 qui a pour but de transformer majoritairement la silice variété quartz en une  
silice composée de cristobalite, de tridymite et de quartz résiduel. Dans le  
cadre des pièces réfractaires, cette teneur résiduelle en quartz est

d'importance mineure car le quartz de la silice des pièces réfractaires continue sa transformation en cristobalite au cours du temps, in situ, après les avoir positionnées. Par exemple, lorsque de telles pièces réfractaires sont utilisées pour une paroi de four, lors du fonctionnement du four, la silice  
5 termine sa cuisson jusqu'à obtenir environ 100% de silice transformée sous forme cristobalite et/ou tridymite, leur ratio dépendant de la température de service.

Lors de réparation de parois réfractaires en silice par projection d'un mélange pulvérulent, l'utilisation d'une composition en teneur  
10 variable en cristobalite/tridymite reste plus problématique car elle ne permet pas d'une part une reproductibilité des caractéristiques de la soudure et d'autre part une utilisation pour toutes les applications potentielles, comme par exemple dans le cas de la verrerie. L'invention a pour but de pallier les inconvénients de l'état de la technique en procurant un procédé permettant  
15 de réduire sérieusement le taux de fines produites et de briser la dépendance vis-à-vis de la fraction de pièces réfractaires déclassées tout en procurant une large gamme d'applications ainsi qu'une stabilité des caractéristiques de la soudure céramique.

Pour résoudre ce problème, il est prévu suivant l'invention une  
20 composition, tel qu'indiqué au début, comprenant :

a) de 10 à 90 % d'une phase de particules siliceuses comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 20% en poids de tridymite, de préférence au plus 17% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la composition,

25 b) de 90 à 10 % en poids d'additifs conventionnels formant une phase liante, par rapport au poids total de la dite composition,

lesdites particules siliceuses présentant une taille moyenne de particules par tamisage  $d_{50}$  comprise entre 350 et 800  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 400 et 500  $\mu\text{m}$ .

30 La notation  $d_x$  représente un diamètre de particules moyen par tamisage, exprimé en  $\mu\text{m}$ , par rapport auquel X % des particules ou grains mesurées sont plus petites.

Comme on peut le constater la composition selon la présente invention présente avant projection une teneur en cristobalite déjà élevée ainsi qu'une granulométrie adéquate pour de bonnes conditions de projection. En conséquence, lorsque des fissures sont réparées à l'aide d'une telle composition, la conversion de la tridymite résiduelle a lieu in situ et la soudure atteint rapidement une conversion presque totale en cristobalite.

Avantageusement, dans la composition selon la présente invention, lesdites particules siliceuses présentent un  $d_{3 \text{ max}}$  de 1100  $\mu\text{m}$ , de préférence de 1000  $\mu\text{m}$ .

La notation  $d_{x \text{ max}}$  représente un diamètre de particules maximal obtenu par tamisage, exprimé en  $\mu\text{m}$ , par rapport auquel X % des particules ou grains mesurées sont plus petites.

Dans une forme de réalisation particulière, dans la composition selon la présente invention, lesdites particules siliceuses présentent un  $d_{3 \text{ min}}$  de 150  $\mu\text{m}$ , de préférence de 200  $\mu\text{m}$ , ce qui conduit à une composition où la teneur en particules fines est très limitée, sans toutefois devoir écarter une fraction fine importante, ce qui diminue de manière significative l'impact environnemental et le coût de traitement de ces fines.

La notation  $d_{x \text{ min}}$  représente un diamètre de particules minimal obtenu par tamisage, exprimé en  $\mu\text{m}$ , par rapport auquel X % des particules ou grains mesurées sont plus petites.

De préférence, dans la composition selon la présente invention, lesdites particules siliceuses présentent une teneur en  $\text{SiO}_2$  supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules siliceuses.

Ainsi la pureté desdites particules siliceuses est très élevée, améliorant la qualité du réfractaire obtenu, en particulier, par soudure céramique.

Avantageusement, selon la présente invention, la composition comprend de 20 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 80 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition.

De manière préférentielle, la composition selon la présente invention comprend de 50 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 50 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition.

5 Plus particulièrement, ladite phase liante de la composition selon la présente invention comprend au moins un des éléments ou composés suivants : Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, les oxydes  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , MgO, CaO,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , BaO, SrO, les peroxydes  $CaO_2$ ,  $MgO_2$ ,  $BaO_2$ ,  $SrO_2$ .

Dans un mode de réalisation préféré de la composition selon  
10 l'invention, ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés choisi dans le groupe constitué de CaO, MgO,  $xCaO.yMgO$  où x et y représente des fractions massique dont  $x+y \leq 100$ , et comprend au moins MgO, éventuellement à partir de l'oxyde mixte  $xCaO.yMgO$  où x et y représente des fractions massique dont  $x+y \leq 100$ .

15 D'autres formes de réalisation de la composition suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par projection.

20 On connaît également des procédés de fabrication de cristobalite par traitement thermique de quartz.

Par exemple, le procédé selon FR1008888 ou GB686876 consiste à fondre (à 1700°C) du sable siliceux très pur (99,8 % en poids de silice), en présence d'une quantité catalytique d'un oxyde de métal alcalin ou  
25 alcalino-terreux. Le document FR1008888 souligne par ailleurs que cette quantité dépend de l'oxyde mais doit être assez notable pour que la masse de sable fondue cristallise en cristobalite lors de son refroidissement. Cet oxyde joue le rôle d'un catalyseur de dévitrification.

Les procédés décrits dans ces deux documents permettent  
30 d'éviter le broyage et donc le triage de la matière première et du produit réfractaire obtenu. En fait, la masse de produit réfractaire obtenue est friable, s'écrase facilement et se transforme en poudre fine, qu'il faut ensuite tamiser

pour retenir la tranche granulométrique désirée, ce qui a pour résultat un rendement aléatoire

Le document FR1005233 se rapporte à une version améliorée du procédé de FR1008888 dans laquelle la silice quartzreuse est préalablement  
5 tamisée, à une grosseur aussi faible que possible (tamis de 100 mesh = < 150  $\mu\text{m}$ ) et ensuite aspergée d'une solution de soude ou de sels alcalins ou alcalino-terreux en concentration catalytique (1% en poids).

Malheureusement, un tel procédé recourt à nouveau à l'utilisation de catalyseurs et ne reste qu'applicable à des particules de quartz  
10 de petite taille.

Le document GB485871 se rapporte à une composition réfractaire et focalise sur l'élimination ou la minimalisation du changement de volume de la matière inhérente au processus de transformation du quartz en  
15 variétés transformées pour matériau réfractaire, permettant ainsi de travailler à plus basse température.

Malheureusement, ce document recourt à nouveau à l'emploi d'agents de croissance granulaire constitués de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, en particulier d'halogénure de ces métaux pour pré-  
20 transformer la matière première quartzreuse en tridymite et/ou en cristobalite. Celle-ci est ensuite additionnée d'un agent liant pour façonner et cuire des produits réfractaires dans de meilleures conditions.

Les documents EP283933 et EP 451818 se rapportent à un procédé de fabrication de silice agglomérée de type cristobalite. Selon le document EP283933, le procédé comprend

- 25
- 1) une étape d'addition d'au moins un composé d'un métal alcalin (de 5 à 500 ppm) à de la silice amorphe, très fine (micronique, surface BET = 50 m<sup>2</sup>/g) ;
  - 2) un traitement à une température comprise entre 1000 et 1300°C, de préférence entre 1200 et 1300°C, pour transformer au moins  
30 partiellement la silice en cristobalite ; et
  - 3) une étape d'élimination du métal alcalin par chauffage du matériau à des températures supérieures à 1300°C pour former une masse

réfractaire agglomérée comprenant de la cristobalite, facilement fractionnable en poudre.

Selon le document EP451818, le procédé, alternatif à celui divulgué dans EP283933, est un procédé dans lequel de la silice amorphe est transformée en cristobalite sans l'utilisation de métaux alcalins mais plutôt en présence de cristobalite (d'au moins 5 % en poids) à une température comprise entre 1400 et 1700°C, cette cristobalite étant élaborée dans une première étape par le procédé décrit dans EP283933.

Le procédé selon la présente invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- a) préparation d'une phase de particules siliceuses comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 20% en poids, en particulier au plus 17% en poids, de tridymite, par rapport au poids total de la phase de particules siliceuses ;
- b) mélange de ladite phase de particules siliceuses avec un ou plusieurs additifs conventionnels formant une phase liante pour la soudure céramique,

ladite étape de préparation de ladite phase de particules siliceuses comprenant une amenée de particules de sable de quartz de carrière présentant une taille moyenne de particules obtenue par tamisage,  $d_{50}$ , comprise entre 350 et 800  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 400 et 500  $\mu\text{m}$ , dans un four rotatif atteignant une température comprise entre 1400°C et 1500°C dans une zone appelée la plus chaude et une cuisson pendant une période de temps prédéterminée avec obtention de ladite phase de particules siliceuses.

Dans le procédé selon la présente invention, les particules de sable de quartz sont sélectionnées pour leur grande pureté et leur granulométrie particulière qui permet d'obtenir la phase de particules siliceuses de la granulométrie finale souhaitée, sans devoir nécessairement passer par des étapes de broyage et de coupure granulométrique qui présentent un impact environnemental assez important, que ce soit par l'énergie de broyage nécessaire ou par la génération de fines particules à mettre au rebut.



De plus, il est apparu de manière relativement surprenante que les particules de sable de quartz de carrière sélectionnée gardent leur granulométrie après cuisson, sans donner lieu à des particules fines à traiter ultérieurement et peuvent être utilisées, tel quel dans le mélange pulvérulent pour les applications ultérieures, en particulier de soudure céramique. En outre, le rendement de conversion en cristobalite est amélioré, aussi par le choix particulier de la qualité et de la granulométrie des particules de sable de quartz de carrière.

En conséquence, le procédé selon la présente invention présente de multiples avantages : d'une part, il permet de briser la dépendance vis-à-vis de l'approvisionnement de la fraction déclassée des pièces réfractaires et de maintenir la qualité des particules siliceuses, après choix du gisement de sable de quartz de carrière et, d'autre part, il permet d'obtenir un rendement très élevé de la transformation du quartz en cristobalite, tout en préservant la granulométrie souhaitée et en n'engendrant que de très faibles pertes de matières. Il assure en outre une grande reproductibilité des caractéristiques du sable transformé et à fortiori du mélange pour soudure céramique. Enfin, il améliore les performances et la fiabilité du matériau obtenu par soudure céramique. En effet, lors d'une projection par soudure céramique, il est important de maîtriser la distribution granulométrique du mélange pulvérulent, car elle influence le débit massique dudit mélange projeté vers la paroi réfractaire à réparer.

Ceci revêt une grande importance pour garantir une énergie cinétique reproductible aux particules qui impactent la paroi réfractaire. Cette énergie cinétique des particules peut par exemple être caractérisée et ajustée par des mesures acoustiques réalisées durant le transport du mélange gaz propulseur – composition pulvérulente pour soudure céramique afin d'éviter des problèmes de ségrégation de ladite composition pulvérulente durant son transport pneumatique (tuyau + lance de projection) et a fortiori durant son trajet vers la paroi réfractaire à réparer. Une caractérisation optique en sortie de lance par une caméra à grande vitesse d'obturation est un moyen complémentaire. »

9

Avantageusement, lesdites particules de sable de quartz de carrière présentent un  $d_{5 \text{ min}}$  de 150  $\mu\text{m}$ , de préférence de 200  $\mu\text{m}$ , permettant dès le départ, par le choix de la fraction granulométrique des particules de sable de quartz de carrière, de limiter le taux de fines entrant  
5 dans le procédé.

De préférence, lesdites particules de sable de quartz de carrière présentent avant cuisson, une teneur en  $\text{SiO}_2$  supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules  
10 de sable de quartz de carrière, les particules de sable de quartz de carrière étant choisies en outre pour leur grande pureté.

Avantageusement, dans le procédé selon la présente invention, la zone appelée la plus chaude présente une température supérieure ou égale à 1430°C, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 1450°C. Ceci  
15 permet de favoriser la phase cristobalite, laquelle est stable à partir de 1450°C au détriment de la tridymite.

Avantageusement, lesdites particules siliceuses présentent un  $d_{3 \text{ max}}$  de 1100  $\mu\text{m}$ , de préférence de 1000  $\mu\text{m}$ . En effet, après cuisson, il n'y a pas de frittage ou d'agglomération observée. Les particules présentent la  
20 granulométrie généralement souhaitée pour la projection à savoir la quasi-absence de particules présentant une taille de particules supérieure à 1000  $\mu\text{m}$ .

De manière tout aussi avantageuse, lesdites particules siliceuses présentent un  $d_{3 \text{ min}}$  de 150  $\mu\text{m}$ , de préférence de 200  $\mu\text{m}$ . Les  
25 particules siliceuses (donc après cuisson) ne contiennent typiquement pas ou peu de fines particules à mettre ultérieurement au rebut.

Dans une forme de réalisation préférentielle, lesdites particules siliceuses présentent une teneur en  $\text{SiO}_2$  supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle  
30 supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules siliceuses, ce qui représente une pureté très élevée permettant un large panel d'applications.

Dans un mode de réalisation particulièrement préférentiel, ladite phase de particules siliceuses comprend au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 15% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la composition de la phase siliceuse. Dans ces particules siliceuses, la teneur en cristobalite est d'ailleurs avantageusement supérieure à 96%, de préférence supérieure à 97%, de manière plus préférentielle, supérieure à 98% et de manière encore plus avantageuse, supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules siliceuses

Avantageusement, dans le procédé selon la présente invention, lors de ladite étape de mélange, de 20 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 80 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition, sont amenées dans une cuve de mélange.

Préférentiellement, dans le procédé selon l'invention, lors de ladite étape de mélange, de 50 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 50 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition, sont amenées dans une cuve de mélange.

Dans une forme de réalisation avantageuse du procédé selon la présente invention, ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés suivants : Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, les oxydes  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ , les peroxydes  $CaO_2$ ,  $MgO_2$ ,  $BaO_2$ ,  $SrO_2$ .

Dans une autre forme de réalisation préférée du procédé selon la présente invention, ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés choisi dans le groupe constitué de  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $xCaO.yMgO$  où  $x$  et  $y$  représente des fractions massique dont  $x+y \leq 100$ , et comprend de préférence au moins  $MgO$ , éventuellement à partir de l'oxyde mixte  $xCaO.yMgO$  où  $x$  et  $y$  représente des fractions massique dont  $x+y \leq 100$ .

D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux exemples.

**Exemple 1.-**

Un sable de quartz de carrière est sélectionné pour sa pureté chimique ( $\text{SiO}_2 > 99\%$ ) et sa granulométrie convenant pour son application dans un mélange pour soudure céramique ( $> 1000\ \mu\text{m} < 5\%$  ;  $d_{50}$  entre 400 et 5 600  $\mu\text{m}$  et  $< 200\ \mu\text{m} < 5\%$ ).

Il est introduit en alimentation continue dans un four rotatif industriel atteignant  $1500\ ^\circ\text{C}$  dans sa zone la plus chaude, où il séjourne 2 à 3 heures. Après refroidissement, il est analysé sur un plan minéralogique (diffraction RX) et granulométrique (par tamisage).

**Résultats (sur échantillon moyen résultant de plusieurs prélèvements)**

Minéralogie : cristobalite =  $89\%$  ; tridymite =  $10\%$  ; quartz résiduel =  $1\%$  ; Granulométrie :  $> 1000\ \mu\text{m} = 1-2\%$  ;  $d_{50} = 400-500\ \mu\text{m}$  ;  $< 200\ \mu\text{m} = 1-3\%$

La transformation du quartz est donc bien totale (Q résiduel =  $1\%$ ), elle conduit à un produit constitué en grande majorité de cristobalite avec une teneur mineure en tridymite (=  $10\%$ ) ; sa granulométrie après transformation est pratiquement semblable à celle avant traitement thermique, sans génération significatives de fines à écarter.

Après addition à cette silice transformée par le procédé des autres ingrédients qui complètent le mélange pour soudure céramique ( $15\%$  de silicium métal en poudre +  $3\%$  de chaux vive), un test de soudure céramique en four pilote est réalisé ; la masse céramique obtenue est caractérisée : densité apparente =  $2.2\text{g}/\text{cm}^3$  ; porosité ouverte =  $6\ \text{vol}\%$  ; résistance mécanique en compression (écrasement d'un cylindre) =  $80\ \text{MPa}$ . Ces caractéristiques sont bien supérieures à celle d'une brique de silice conventionnelle (porosité =  $18-22\ \text{vol}\%$  ; R. compression =  $30-40\ \text{MPa}$ ).

De plus, de façon inattendue, la masse ainsi obtenue par soudure céramique présente une dilatation thermique nettement moins élevée ( $\Delta L/L = 0,6\%$  linéaire à  $1000\ ^\circ\text{C}$ ) par rapport à celle d'une brique de silice classique ( $\Delta L/L = 1,2\%$  linéaire à  $1000\ ^\circ\text{C}$ ). En effet, l'analyse

minéralogique révèle une forte proportion de silice vitreuse (fraction amorphe = 60%) et une teneur en cristobalite diminuée (cristobalite = 15%).

Cet abaissement du coefficient de dilatation thermique confère à cette masse céramique une meilleure tenue aux chocs thermiques, utile par exemple dans une zone proche de la porte d'une chambre de four à coke.

Une étape de recuisson à température élevée (5 jours à 1200°C) a permis une recristallisation de cette fraction amorphe en cristobalite, ce qui renforce la tenue à haute température et est favorable à une longue durée de vie en service. En effet, sous l'effet de cette recuisson, les valeurs mesurées par affaissement sous charge (refractoriness-under-load) passent de  $T_{0,5} = 1490$  à  $T_{0,5} = 1530$  °C.

#### Exemple 2

L'effet d'une diminution de la teneur en cristobalite issue du procédé est illustré en réalisant le mélange suivant : 3/4 de silice transformée en cristobalite issue du procédé et 1/4 de silice transformée issue de briques rebroyées, les autres ingrédients (Si + CaO) étant tel que dans l'exemple 1.

La masse céramique obtenue par soudure céramique présente une dilatation thermique plus élevée ( $\Delta L/L = 1,0$  % linéaire à 1000°C), proche de celle d'une brique de silice classique ( $\Delta L/L = 1,2$  % linéaire à 1000°C). Cela est dû à la teneur en fraction amorphe qui n'atteint plus que 30% au lieu de 60% (Exemple 1), la teneur en cristobalite remontant de 15 à 45%.

Comme dans l'exemple 1, l'étape de recuisson (5 jours à 1200°C) a permis une recristallisation complète (fraction amorphe nulle et teneur en cristobalite remontée à 65%), ce qui renforce la tenue à haute température.

#### Exemple 3

A partir de la même préparation de silice transformée thermiquement en cristobalite, on a réalisé un mélange pour soudure céramique, dans lequel on a substitué la chaux vive CaO par de la magnésie MgO. La masse céramique ainsi obtenue par soudure céramique a été caractérisée : sa dilatation thermique est devenue extrêmement faible ( $\Delta L/L =$

0,05% linéaire à 1000°C) grâce à une augmentation de sa teneur en fraction amorphe (70%), révélée par l'analyse minéralogique.

Cette dilatation thermique quasi nulle confère à la masse céramique ainsi obtenue une excellente tenue aux chocs thermiques.

5 Comme dans les exemples 1 et 2, une étape de recuisson de 5 jours à 1200°C a confirmé que cette fraction amorphe est capable de se recristalliser en cristobalite, si la température de service dépasse les 1100°C, ce qui est le cas au cœur d'une chambre de four à coke.

#### Exemple 4

10 Comme dans l'exemple 2, la silice transformée thermiquement par le procédé peut également être utilisée en mélange avec de la silice issue d'une opération classique de broyage-tamisage de briques réfractaires de silice (cristobalite + tridymite).

15 A cet effet, le mélange pour soudure céramique est cette fois constitué de 3/4 de silice transformée issue du procédé et de 1/4 de silice rebroyée, les autres ingrédients (Si et MgO) étant tel que dans l'Exemple 3.

La masse céramique obtenue par soudure céramique présente les caractéristiques mentionnées dans le tableau.

Tableau.-

Caractéristiques	Après projection	Après recuisson (1200°C/5j)
Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> ) (mesurée selon la norme EN993-1)	2,17	2,22
Porosité ouverte (vol%) (mesurée selon la norme EN993-1)	5	6
Résistance à l'écrasement à froid (MPa) (mesurée selon la norme EN993-5)	100	150
Résistance à l'abrasion (projection de SiC selon la norme ASTM C704) – Perte de volume (cm <sup>3</sup> )	-11	-9

Dilatation à 1000 °C $\Delta L/L$ (lin%)	+0,2	+1,2
Affaissement sous charge T0,5 (°C) (mesurée selon la norme ISO1893)	1450	1610
Minéralogie (phases principales)		
Cristobalite	15	55
tridymite	5	15
phase amorphe	60	nulle

Par rapport à l'exemple 2 (passage de CaO à MgO), l'abaissement de la dilatation thermique (de 1,0 à 0,2 % linéaire à 1000°C), favorable à la tenue aux chocs thermiques, est à souligner. Cela est dû à la teneur élevée en phase amorphe (60%).

Grâce à la recristallisation par recuisson, on observe un renforcement des caractéristiques thermiques et mécaniques, ce qui devrait se traduire par un allongement de la durée de vie en service, par exemple en four à coke.

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

« REVENDEICATIONS »

1. Composition pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par projection, comprenant

5 c) de 10 à 90 % d'une phase de particules siliceuses comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 20% en poids de tridymite, de préférence au plus 17% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la composition,

d) de 90 à 10 % en poids d'additifs conventionnels formant une phase liante, par rapport au poids total de la dite composition,

10 lesdites particules siliceuses présentant une taille moyenne de particules par tamisage  $d_{50}$  compris entre 350 et 800  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 400 et 500  $\mu\text{m}$ .

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle lesdites particules siliceuses présentent un  $d_{3 \text{ max}}$  de 1100  $\mu\text{m}$ , de préférence de 1000  $\mu\text{m}$ .

15 3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle lesdites particules siliceuses présentent un  $d_{3 \text{ min}}$  de 150  $\mu\text{m}$ , de préférence de 200  $\mu\text{m}$ .

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle lesdites particules siliceuses présentent une teneur en  $\text{SiO}_2$  supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules siliceuses.

25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 20 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 80 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 50 à 85 % en poids de phase de particules



siliceuses et de 50 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite phase liante comprend au moins un des  
5 éléments ou composés suivants : Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, les oxydes  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , MgO, CaO,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , BaO, SrO, les peroxydes  $CaO_2$ ,  $MgO_2$ ,  $BaO_2$ ,  $SrO_2$ .

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle  
10 ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés choisis dans le groupe constitué de CaO, MgO,  $xCaO.yMgO$  où x et y représente des fractions massique dont  $x+y \leq 100$ .

9. Composition selon la revendication 7 ou 8, dans  
15 laquelle ladite phase liante comprend au moins MgO, éventuellement à partir de l'oxyde mixte  $xCaO.yMgO$  où x et y représente des fractions massique dont  $x+y \leq 100$ .

10. Procédé de préparation d'une composition pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par projection comprenant les étapes de :

a) préparation d'une phase de particules siliceuses  
20 comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 20 % en poids, en particulier au plus 17% en poids, de tridymite, par rapport au poids total de la phase de particules siliceuses ;

b) mélange de ladite phase de particules siliceuses avec un  
25 ou plusieurs additifs conventionnels formant une phase liante en soudure céramique,

ladite étape de préparation de ladite phase de particules siliceuses comprenant une amenée de particules de sable de quartz de carrière présentant un  $d_{50}$  compris entre 350 et 800  $\mu m$ , de préférence entre 400 et 500  $\mu m$ , dans un four rotatif atteignant de 1400°C à 1500°C dans une  
30 zone appelée la plus chaude et une cuisson pendant une période de temps prédéterminée avec obtention de ladite phase de particules siliceuses.

9

11. Procédé de préparation selon la revendication 10, dans lequel les dites particules de sable de quartz de carrière présentent un  $d_{5 \text{ max}}$  de 1100  $\mu\text{m}$ , de préférence de 1000  $\mu\text{m}$ .
12. Procédé de préparation selon la revendication 10 ou la  
5 revendication 11, dans lequel lesdites particules de sable de quartz de carrière présentent un  $d_{5 \text{ min}}$  de 150  $\mu\text{m}$ , de préférence de 200  $\mu\text{m}$ .
13. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel lesdites particules de sable de quartz de  
10 carrière présentent avant cuisson, une teneur en  $\text{SiO}_2$  supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules de sable de quartz de carrière.
14. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel la zone appelée la plus chaude présente  
15 une température supérieure ou égale à 1430°C, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 1450°C.
15. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans lequel lesdites particules siliceuses présentent un  
20  $d_{3 \text{ max}}$  de 1100  $\mu\text{m}$ , de préférence de 1000  $\mu\text{m}$ .
16. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans lequel lesdites particules siliceuses présentent un  
 $d_{3 \text{ min}}$  de 150  $\mu\text{m}$ , de préférence de 200  $\mu\text{m}$ .
17. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, dans lequel lesdites particules siliceuses présentent  
25 une teneur en  $\text{SiO}_2$  supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules siliceuses.
18. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, dans lequel ladite phase de particules siliceuses  
30 comprend au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 15% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la phase de particules siliceuses.

19. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, dans lequel lors de ladite étape de mélange, de 20 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 80 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition, sont amenés dans  
5 une cuve de mélange.

20. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 19, dans lequel lors de ladite étape de mélange, de 50 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 50 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition, sont amenés dans  
10 une cuve de mélange.

21. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 20, dans lequel ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés suivants : Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, les oxydes  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , MgO, CaO,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , les peroxydes  $CaO_2$ ,  $MgO_2$ ,  $BaO_2$ ,  $SrO_2$ .  
15

22. Procédé de préparation selon la revendication 21, dans lequel ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés choisi dans le groupe constitué de CaO, MgO,  $xCaO.yMgO$  où x et y représente des fractions massique dont  $x+y \leq 100$ .  
20

23. Procédé de préparation selon la revendication 21 ou 22, dans lequel ladite phase liante comprend au moins MgO, éventuellement à partir de l'oxyde mixte  $xCaO.yMgO$  où x et y représente des fractions massique dont  $x+y \leq 100$ .

9



**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et  
complétée par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 39148	Date de dépôt : 10/12/2014 Date d'entrée en phase nationale : 23/06/2016
Déposant : FIB-SERVICES INTELLECTUAL S.A.	Date de priorité: 19/12/2013
Intitulé de l'invention : COMPOSITION SILICEUSE ET PROCEDE D'OBTENTION	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 20/12/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

**Partie 1 : Considérations générales**

*Cadre 1 : base du présent rapport*

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
13 Pages
- Revendications  
23

**Partie 2 : Rapport de recherche**

**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : C 01B 33/12, C 04B 35/14, 35/65, 35/66, F 27D 1/16

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	GB 2170191 A (GLAVERBEL) 30 juillet 1986 (1986-07-30)	1-7
Y		8, 9
X	US 2 599 236 A (WILHELM CRAMER FRIEDRICH ET AL) 3 juin 1952 (1952-06-03)	10-22
Y		23
Y	WO 92/19566 A1 (FIB SERVICES SA [BE]) 12 novembre 1992 (1992-11-12)	8, 9, 23
A	GB 1 225629 A (PILKINGTON BROS LTD) 17 mars 1971 (1971-03-17)	1-23

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  
 -« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité***Cadre 4 : Remarques de clarté*

1. L'objet des revendications 1-3, 10-12, 15 et 16 n'est pas clair conformément à l'article 35 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, du fait que le type de distribution granulométrique utilisé (volumique, en nombre, massique ...) ainsi que la méthode de mesure granulométrique utilisée (laser, tamisage ...) ne sont pas mentionnés: les différents paramètres d50, d3max, d3min, d5max et d5min ne sont donc pas clairement définis.

2. La revendication 10 ne satisfait pas aux exigences de l'article 35 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, car l'objet de la protection demandée n'est pas clairement défini. La caractéristique fonctionnelle "additifs conventionnels formant une phase liante en soudure céramique" ne permet pas en effet à l'homme du métier de déterminer quelles caractéristiques techniques sont nécessaires à l'exécution de cette fonction indiquée.

*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 1-23 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-23	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-23 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

- D1 : GB2170191 A (GLAVERBEL) 30 juillet 1986 (1986-07-30)  
 D2 : US2599 236 A (WILHELM CRAMER FRIEDRICH ET AL) 3 juin 1952 (1952-06-03)  
 D3 : WO92/19566 A1 (FIB SERVICES SA [BE]) 12 novembre 1992 (1992-11-12)  
 D4 : GB1225629 A (PILKINGTON BROS LTD) 17 mars 1971 (1971-03-17)

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun document de l'état de l'art cité D1-D4 ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-23, par conséquent, l'objet des revendications 1-23 implique une activité inventive conformément à l'article 26 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

Le document D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue (voir l'exemple 1 de D1) une composition pulvérulente à base de silice pour soudure céramique par projection comprenant 20% en poids de silicium en tant qu'additif formant la phase liante et 80% en poids de particules siliceuses sous forme à 60% en masse de cristobalite et à 40% en masse de tridymite; lesdites particules siliceuses présentant des valeurs d20, d80 et d90 respectivement de 170, 1020 et 1450 µm.

Aucune valeur n'est donnée dans D1 quant à la valeur d50 des particules siliceuses mais tout

laisse à penser au vu des valeurs de d20, d80 et d90 de l'exemple 1 de D1, que d50 doit se trouver dans la fourchette de valeurs revendiquée ou du moins s'en rapprocher considérablement, d'autant plus que D1 souhaite un large facteur d'étalement granulométrique d'au moins 1.2 (voir le résumé de D1).

L'homme du métier ajusterait de toute manière la granulométrie dans la gamme revendiquée pour en tirer les avantages bien connus à la lecture notamment du document D3 cité par ailleurs par le demandeur (voir page 4, lignes 3-4 de D3).

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de cette composition pulvérulente connue en ce que la teneur en cristobalite des particules siliceuses est supérieure et que la teneur en tridymite des particules siliceuses est inférieure;

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme une amélioration des caractéristiques de la soudure céramique.

La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13 car le document D1 décrit la possibilité avantageuse d'utiliser des particules siliceuses ayant une teneur jusqu'à 100% en poids de cristobalite (voir en page 4, lignes 8-13 et revendication 14).

Les revendications dépendantes 2-9 ne contiennent pas de caractéristiques qui satisfassent aux exigences d'activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13 en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées car les caractéristiques techniques additionnelles de ces revendications sont décrites explicitement ou implicitement dans le document D1, ou constituent des modifications que l'homme du métier effectuerait aisément sans faire preuve d'esprit inventif. En particulier, l'emploi d'additifs formant une phase liante comprenant du CaO et/ou du MgO semble évident à la lueur des passages en page 3, lignes 15-29 et page 4, lignes 6-24 de D3 citant notamment une courte liste de métaux à sélectionner pour former les oxydes mixtes de phase liante, ou en considérant le passage en colonne 3, lignes 3-6 de D2 décrivant notamment l'utilisation de chaux pour former la phase liante.

Le document D2, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 10, divulgue (voir colonne 1, ligne 50-colonne 2, ligne 2) un procédé de préparation d'une composition pulvérulente à base de silice pour produire divers types de réfractaires (cf. colonne 3, ligne 9) comprenant les étapes de préparation d'une phase de particules à forte teneur en silice (voir le titre de D2) par amenée de particules telles que du sable de quartz de carrière (voir colonne 1, ligne 12) présentant une taille de particules inférieure à 10 mm par exemple dans un four rotatif (voir colonne 1, lignes 34-40) atteignant des températures de l'ordre de 1550°C de manière à obtenir une phase de particules siliceuses comportant jusqu'à 100% en poids de cristobalite; et de mélange de ladite phase avec des additifs liants tels que la chaux (voir colonne 3, lignes 3-6). L'homme du métier, spécialiste des compositions réfractaires, utiliserait bien entendu une telle composition en tant que soudure céramique de par sa nature réfractaire qui conviendrait de manière évidente pour une telle utilisation. D2 décrit également la possibilité de broyer les particules de silice devenues friables après le traitement thermique afin d'obtenir la granulométrie souhaitée.

Par conséquent, l'objet de la revendication 10 diffère de ce procédé connu en ce que les particules de sable de quartz traitées thermiquement présentent un  $d_{50}$  dans une plage de valeurs particulière et que la température du four rotatif est légèrement moindre.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre pourrait être considéré comme une économie en énergie et en perte de matière.

L'objet de la revendication 10 n'implique pas une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. car le procédé de D2, très proche de celui revendiqué, conduit à la production de particules friables (voir colonne 2, lignes 24-29) : cette friabilité ne peut vraisemblablement pas être à elle seule attribuée à la légère différence de température d'environ  $50^{\circ}\text{C}$  au sein du four rotatif (voir l'exemple IV du document D4 par exemple montrant des particules de quartz subissant un traitement thermique à  $1500^{\circ}\text{C}$  qui semblent facilement broyables par un simple "crushing") et à la granulométrie sélectionnée. L'effet technique surprenant présumé dans le dernier paragraphe de la page 6 de la demande présente ne semble donc pas montré sur toute l'étendue revendiquée puisque dans certains cas, les particules seraient a priori friables, ce qui requièrerait un tamisage supplémentaire et aurait donc pour résultat un rendement aléatoire lié à des pertes de matière et un surcroît du coût en énergie. Il existe donc vraisemblablement d'autres caractéristiques techniques essentielles menant inévitablement à des particules peu friables pouvant résoudre le problème technique présent sur toute son étendue. De plus, l'expression en page 10, lignes 17-19 relative à l'exemple de la description présente, est relative: une certaine quantité de fines indéfinie doit semble-t-il être tout de même écartée. D'autre part, l'autre effet présumé inattendu dans les exemples, à savoir une soudure céramique présentant une dilatation thermique moins élevée n'est montré que par rapport à une brique de silice classique et non par rapport à des soudures telles que décrites dans D2, D1 ou D3. De plus, ces exemples possèdent des caractéristiques additionnelles, telles que des ingrédients particuliers formant la phase liante, ayant inévitablement un impact sur la valeur de la dilatation thermique du produit réfractaire. La présence d'une activité inventive ne semble donc pas à nouveau montrée sur toute l'étendue de la revendication 10.

Par des arguments similaires, les revendications 11-23 dépendant de la revendication 10 ne satisfont pas aux exigences d'activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. En particulier, l'emploi d'additifs formant une phase liante comprenant du  $\text{CaO}$  et/ou du  $\text{MgO}$  semble évident à la lueur des passages en page 3, lignes 15-29 et page 4, lignes 6-24 de D3 citant notamment une courte liste de métaux à sélectionner pour former les oxydes mixtes de phase liante, ou en considérant le passage en colonne 3, lignes 3-6 de D2 décrivant notamment l'utilisation de chaux pour former la phase liante.

### **3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.