



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C04B 35/65, 35/80</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/15999</b> (43) Date de publication internationale: 30 mai 1996 (30.05.96)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01540</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 novembre 1995 (22.11.95)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 94/14107 24 novembre 1994 (24.11.94) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAVOIE REFRACTAIRES [FR/FR]; 10, rue de l'Industrie, F-69631 Venissieux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SCHOENNAHL, Jacques, Paul, Raymond [FR/FR]; 4, allée Marcel-Achard, F-69100 Villeurbanne (FR). BITOUZET, Jean-Philippe, Marie [FR/FR]; 122, rue Saint-Georges, F-69005 Lyon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: CABINET DE BOISSE; L.A. de Boisse - J.P. Colas, 37, avenue Franklin D. Roosevelt, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, GE, JP, KR, LT, PL, RO, RU, SK, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: NOVEL MATERIALS CONSISTING OF REFRACTORY GRAINS BONDED BY A TITANIUM NITRIDE-CONTAINING ALUMINIUM NITRIDE OR SIALON MATRIX</p>		
<p>(54) Titre: NOUVEAUX MATERIAUX FORMES DE GRAINS REFRACTAIRES LIES PAR UNE MATRICE DE NITRURE D'ALUMINIUM OU DE SIALON CONTENANT DU NITRURE DE TITANE</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>Refractory materials including (A) 32-87 wt % of particles and/or grains of at least one refractory material having melting and thermal dissociation points higher than 1700 °C; (B) 7-50 wt % of a binding matrix formed <i>in situ</i> and consisting of a sialon, AlN or a polytype thereof, or a mixture thereof; (C) 2-20 wt % of a titanium nitride TiN material dispersed in the matrix; and optionally (D) 0-42 wt % of hexagonal boron nitride, amorphous carbon and/or crystallised graphite dispersed within the binding matrix. The materials are particularly useful in metallurgy.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>L'invention concerne des matériaux réfractaires comprenant, en % en poids: (A) 32 à 87 % de particules et/ou grains d'au moins un matériau réfractaire dont les températures de fusion et de dissociation thermique sont supérieures à 1700 °C; (B) 7 à 50 % d'une matrice liante formée <i>in situ</i> et constituée d'un sialon, de AlN ou d'un de ses polytypes, ou d'un mélange de ceux-ci; (C) 2 à 20 % d'un matériau à base de nitride de titane TiN dispersé dans la matrice; et, facultativement, (D) 0 à 42 % de nitride de bore hexagonal, de carbone amorphe et/ou de graphite cristallisé dispersé dans la matrice liante. Utilisation notamment en sidérurgie.</p>		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brsil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Nouveaux matériaux formés de grains réfractaires liés par une matrice de nitrure d'aluminium ou de sialon contenant du nitrure de titane.

L'invention concerne de nouveaux matériaux réfractaires constitués de grains liés par une matrice de nitrure d'aluminium ou de sialon, contenant du nitrure de titane et, facultativement, des particules de graphite  
5 et/ou de nitrure de bore dispersées en son sein, ainsi qu'un procédé pour leur fabrication.

La sidérurgie ainsi que la métallurgie de l'aluminium ont besoin de matériaux réfractaires de plus en plus performants et fiables : il s'agit en fait d'améliorer  
10 simultanément la résistance à la corrosion, la résistance mécanique à chaud et la résistance aux chocs thermiques.

Les applications concernées principalement sont :

- Les pièces céramiques réfractaires intervenant dans les dispositifs de protection ou de régulation des jets de fonte ou d'acier. Des exemples particuliers de telles  
15 pièces sont les plaques d'obturateur à tiroir, les tubes protecteur de jet, les busettes immergées et les quenouilles.

- Les pièces céramiques réfractaires intervenant dans les dispositifs de brassage, soit mécanique, soit par  
20 insufflation de gaz, dans le métal en fusion.

- Les briques de siège servant de logement et support aux dispositifs d'insufflation de gaz et aux dispositifs de régulation des jets de métal, ainsi que les dalles  
25 d'impact de poche ou de répartiteur.

- Le revêtement intérieur des hauts-fourneaux et, en particulier des étalages, de la ceinture de tuyère et du creuset.

- Les accessoires pour la fonderie de la fonte, de l'acier et des alliages spéciaux tels que busettes,  
30 tampons, déversoirs.

La grande diversité des sollicitations auxquelles ces matériaux sont confrontés résulte souvent du fonctionnement discontinu des équipements : il y a choc thermique au début, puis à la fin d'un cycle ; durant un cycle, les  
5 pièces réfractaires sont successivement en contact avec le métal puis un laitier en fusion. Enfin, entre deux cycles, les pièces réfractaires qui restent à une température relativement élevée sont soumises à l'action oxydante de l'air ambiant.

10 Les contraintes mécaniques pures sont toujours présentes: chocs thermiques et contraintes résultant des manutentions, contraintes de confinement créées par une enveloppe métallique extérieure, et enfin dans le cas des systèmes de régulation de jet, contraintes liées à la  
15 fonction même des pièces réfractaires, c'est-à-dire mouvements et effets d'obturation.

Enfin, l'on notera également que dans tous les cas, les pièces réfractaires considérées sont soumises à l'action érosive du métal en fusion.

20 La liste des propriétés souhaitées pour ces matériaux réfractaires s'établit donc ainsi :

- résistance mécanique à chaud élevée pour faire face soit à des contraintes mécaniques, soit aux effets d'érosion par l'écoulement du métal ou du laitier;
- 25 - excellente résistance à la corrosion chimique par la fonte, l'acier et les alliages spéciaux ;
- bonne résistance à la corrosion par les laitiers sidérurgiques et les poudres de couverture ;
- propriétés de non mouillabilité par les métaux, les  
30 laitiers, et les poudres de couverture de façon à limiter leur infiltration dans les joints, fissures ou porosités, mais aussi à réduire les risques d'accrochage de croûtes solidifiées lors des refroidissements ;
- bonne résistance à l'oxydation par l'air ;
- 35 - excellente résistance aux chocs thermiques ;
- caractère non oxydant face à l'aluminium et au calcium dissous dans certains aciers;

- propriétés tribologiques pour les pièces mobiles.

Malgré un environnement complexe et agressif, on exige des pièces réfractaires concernées une grande fiabilité, car toute ruine accidentelle peut avoir des conséquences catastrophiques pour les installations et pour le personnel.

L'emploi de matériaux basés sur un granulats de carbure de silicium, lié par une matrice de sialon, est répandu en tant que briques utilisées pour le revêtement d'un haut fourneau. Dans cette application, le matériau est destiné à résister à un ruissellement permanent de fonte pendant plus de 10 ou 15 ans. Or, le sialon est légèrement soluble dans le fer; l'on recherche donc une matrice liante plus inerte vis-à-vis du métal.

On connaît par EP-A-0480831 des matériaux réfractaires formés d'un granulats à base d'alumine, lié par un liant formé de sialon, utiles pour la fabrication de plaques et busettes pour obturateurs à tiroirs de poches et répartiteurs à acier.

Ces pièces voient leur durée de vie décroître très rapidement dans le cas d'aciers très agressifs, tels que les aciers à ultra-basse teneur en carbone, traités au siliciure de calcium (CaSi), c'est-à-dire contenant une forte teneur en calcium dissous (> 50 ppm).

Enfin, on connaît par EP-A-0482981 et par EP-A-0482984 des matériaux à base de granulats réfractaires divers, liés respectivement par une matrice de nitrure d'aluminium ou de sialon et contenant des particules de graphite et/ou de nitrure de bore dispersées. Ces matériaux sont utiles pour la fabrication de plaques à tiroir, mais surtout pour la fabrication de tubes protecteurs de jet, de busettes immergées et de quenouilles. Les ajouts de BN et de graphite permettent d'obtenir l'excellente résistance au choc thermique requise par ces applications. Toutefois, ces matériaux sont attaqués au niveau de leur matrice liante, dans le cas d'une utilisation de longue durée, face à des aciers agressifs.

Les matériaux de l'art connu cités ont en commun une matrice liante nitrurée, obtenue par frittage réactif in situ sous azote soit d'aluminium, soit d'un mélange d'aluminium, d'alumine et de silicium. Ces matériaux  
5 présentent donc tous les caractéristiques spécifiques aux matrices liantes obtenues par frittage réactif sous azote de poudre métallique, à savoir une excellente résistance mécanique à chaud, une faible porosité ouverte et surtout un faible diamètre de pore, garant d'une faible  
10 mouillabilité et d'une bonne résistance à l'infiltration par les métaux et laitiers fondus.

La présente invention vise à fournir de nouveaux matériaux et pièces réfractaires basés sur les mêmes granulats, dont les caractéristiques générales sont au  
15 moins équivalentes à celles des matériaux et pièces antérieurs, en particulier la faible porosité et la forte résistance mécanique à chaud, mais dont la résistance à la corrosion par les aciers de la matrice est significativement améliorée, ainsi qu'un procédé pour la  
20 fabrication de ces matériaux.

Plus particulièrement, l'invention concerne de nouveaux matériaux réfractaires caractérisés en ce qu'ils comprennent, en % en poids :

A) 32 à 87% de particules et/ou grains d'au moins un  
25 matériau réfractaire présentant des températures de fusion et de dissociation thermique supérieures à 1700°C, choisi parmi les corindons, la mullite, les matériaux du système alumine-zircone, la magnésite, les zircons purs ou partiellement stabilisés avec la condition que leur  
30 grosseur de particules soit d'au moins 50  $\mu\text{m}$ , le spinelle  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , que ces produits soient électrofondus ou frittés ; les matériaux électrofondus présentant une teneur en alumine d'au moins 85 % en poids ; les matériaux électrofondus du système alumine-silice-zircone titrant au  
35 moins 40 % en alumine et 5 % en zircone ; les oxycarbures d'aluminium des types  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  et  $\text{Al}_2\text{OC}$ , les produits à base d'oxynitride d'aluminium, la bauxite, et les chamottes

argileuses réfractaires.

B] 7 à 50% d'une matrice liante formée in situ et constituée majoritairement :

5 - soit d'un sialon de formule  $Si_{6-z}Al_2O_2N_{8-z}$  où z vaut 0 à 4, comme déterminé à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X ;

10 - soit du nitrure d'aluminium AlN de structure hexagonale et/ou d'au moins un des polytypes de AlN désigné dans la notation de Ramsdell par 2H, 8H, 27R, 21R, 12H et 15R, comme déterminé à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X ;

- ou d'un mélange de ces constituants.

C] 2 à 40% d'un matériau à base de nitrure de titane TiN dispersé dans la matrice ; et, facultativement,

15 D] 0 à 42% de nitrure de bore hexagonal, de carbone amorphe, et/ou de graphite cristallisé dispersé dans la matrice liante.

L'invention concerne aussi des pièces réfractaires devant être exposées au contact d'un métal en fusion, 20 caractérisées en ce qu'elles sont constituées d'un matériau réfractaire comprenant, en % en poids :

A] 32 à 87% de particules et/ou grains d'au moins un matériau réfractaire dont les températures de fusion et de dissociation thermique sont supérieures à 1700°C,

25 B] 7 à 50% d'une matrice liante formée in situ et constituée majoritairement :

- soit d'un sialon de formule  $Si_{6-z}Al_2O_2N_{8-z}$  où z vaut 0 à 4, comme déterminé à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X ;

30 - soit du nitrure d'aluminium AlN de structure hexagonale et/ou d'au moins un des polytypes de AlN désigné dans la notation de Ramsdell par 2H, 8H, 27R, 21R, 12H et 15R, comme déterminé à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X ;

35 - ou d'un mélange de ces constituants.

C] 2 à 40% d'un matériau à base de nitrure de titane TiN dispersé dans la matrice ; et, facultativement,

D] 0 à 42% de nitrure de bore hexagonal, de carbone amorphe, et/ou de graphite cristallisé dispersé dans la matrice liante.

Comme exemples de matériaux réfractaires pouvant  
5 constituer les grains ou particules [A], on peut citer, de façon non limitative, les corindons, la mullite, les matériaux du système alumine-zircone, la magnésie, les zircons pures ou partiellement stabilisées avec la condition que leur grosseur de particules soit d'au moins  
10 50  $\mu\text{m}$ , le spinelle  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , que ces produits soient électrofondus ou frittés ; les matériaux électrofondus présentant une teneur en alumine d'au moins 85 % en poids ; les matériaux électrofondus du système alumine-silice-zircone titrant au moins 40 % en alumine et  
15 5 % en zircone ; les oxycarbures d'aluminium des types  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  et  $\text{Al}_2\text{OC}$ , les produits à base d'oxynitrure d'aluminium, la bauxite, les chamottes argileuses réfractaires et le carbure de silicium. Le choix de la nature des grains ou particules utilisés sera fonction de  
20 l'application particulière visée : ils contribuent spécifiquement à la résistance à la corrosion, à l'érosion ou à l'abrasion du matériau, ainsi qu'à sa conductivité thermique. Ils sont employés essentiellement pour abaisser le coût de fabrication des produits.

25 La proportion des grains ou particules [A] dans les matériaux et pièces de l'invention peut varier largement en fonction des propriétés recherchées pour le matériau. La proportion de [A] peut aller de 32 à 87% en poids environ. A l'heure actuelle, on préfère une proportion de  
30 36 à 68% en poids environ. La teneur en granulat [A] est habituellement déterminée de façon à compléter à 100% la composition du matériau après fixation des teneurs en [B], [C] et [D].

La granulométrie du constituant [A] (appelé aussi  
35 "granulat") peut varier largement selon la nature dudit constituant et les propriétés recherchées pour le matériau ou pièce final. De façon large, les particules ou grains



du constituant [A] peuvent avoir une grosseur comprise dans la gamme de 1  $\mu\text{m}$  à 10 mm. Des particules plus petites que 1  $\mu\text{m}$  ne sont pas avantageuses car trop onéreuses à fabriquer ou susceptibles de présenter une réactivité  
5 indésirable ou trop élevée. Des grains plus gros que 10 mm sont peu souhaitables car ils donnent un matériau d'aspect médiocre et ne conviennent pas pour la fabrication de pièces minces.

La phase liante [B], qui lie les grains [A] entre eux,  
10 est constituée majoritairement de sialon de formule  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  où z vaut de 0 à 4 et de préférence de 2,5 à 3,5 ou de nitrure d'aluminium AlN ou d'un polytype du nitrure d'aluminium ou d'un mélange de ces constituants.

La proportion de la phase liante [B] peut, elle aussi,  
15 varier largement. La proportion de la phase liante [B] peut aller de 7 à 50% en poids environ. Les plages sont déterminées pour la valeur basse par le besoin de conserver au matériau de bonnes propriétés en termes de porosité et de résistance mécanique, et pour la valeur haute par des  
20 considérations économiques qui conduisent à utiliser autant de constituant (A) que possible.

Le plus fréquemment, la proportion de liant [B] sera choisie en fonction du type de constituant [A] utilisé.

En gros, on peut distinguer trois types principaux de  
25 matériaux :

- les matériaux à granulats [A] grossier, c'est-à-dire ceux dont le constituant [A] est formé à raison d'au moins 90% en poids par des grains d'un diamètre compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 10 mm. Ces matériaux à granulats grossier contiennent  
30 avantageusement une proportion de liant [B] relativement faible, par exemple de 7 à 18% en poids, de préférence 12 à 18%, et sont des matériaux de coût relativement peu élevé, dotés de propriétés de porosité et de résistance mécanique acceptables ;

35 - les matériaux à granulats [A] fin, c'est-à-dire dont le constituant [A] est formé à raison d'au moins 90% en poids par des particules d'un diamètre inférieur à 50  $\mu\text{m}$ .

Ces matériaux à granulats fin contiennent avantageusement une proportion de liant [B] relativement élevée, par exemple de 30 à 50% en poids, de préférence 30 à 45% et sont des matériaux pourvus de caractéristiques mécaniques excellentes (résistance à la flexion à froid très élevée) et de très bonnes propriétés tribologiques obtenues grâce à la forte teneur en liant (faible coefficient de frottement, faible abrasivité face aux autres céramiques et aux métaux). De plus, ils permettent de réaliser des pièces dont les tolérances dimensionnelles sont très faibles. En revanche, leur coût de fabrication est sensiblement plus élevé que celui des matériaux à granulats grossier ;

- les matériaux à granulats [A] mixte, c'est-à-dire formé d'un mélange de grains relativement gros et de particules relativement fines, qui sont dotés de propriétés intermédiaires. Ces matériaux contiendront habituellement une proportion de liant [B] moyenne, par exemple de 15 à 35% en poids.

Les teneurs en liant des types principaux susmentionnés ne sont données qu'à titre indicatif, des facteurs divers, tels que la résistance à la corrosion ou la résistance au choc thermique propre au granulats sélectionnés, peuvent intervenir et amener à sortir des gammes de proportions recommandées pour chaque type.

Le constituant [C] peut être tout matériau à base de nitrure de titane. Par exemple, ce peut être une poudre de nitrure de titane d'une pureté supérieure à 99%, ou une poudre d'une solution solide TiN-TiC titrant au maximum 30% de TiC et qui a l'avantage de conduire à de bonnes performances tout en ayant un prix de revient réduit par rapport au TiN pur.

La proportion du constituant [C] peut varier de 2 à 40%, de préférence 2 à 20%. A l'heure actuelle, on préfère tout particulièrement incorporer 5 à 15% de [C]. De préférence, au moins 90% des particules du constituant [C] sont comprises entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ .

L'ingrédient [D] facultativement dispersé dans la phase liante peut être constitué de nitrure de bore, de carbone amorphe, de graphite cristallisé ou d'un mélange de ceux-ci. Le graphite cristallisé est de préférence sous  
5 forme de paillettes. L'ingrédient [D] peut contribuer à améliorer la tenue au choc thermique des matériaux ou pièces, ainsi que leur non mouillabilité par les métaux et laitiers, ainsi que les propriétés tribologiques.

La proportion de particules [D] peut également varier  
10 largement. La proportion de particules [D] peut aller de 0 à 42% en poids. A l'heure actuelle, on préfère une proportion de 5 à 30% environ.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de matériaux réfractaires selon l'invention.

15 Ce procédé se caractérise en ce que :

1. On prépare une charge de départ comprenant un mélange des constituants suivants dans les proportions indiquées:

20 a) 32 à 90% en poids, de préférence 40 à 75% de grains et/ou particules constitués d'un matériau réfractaire dont la température de fusion et la température de dissociation thermique éventuelle sont supérieures à 1700°C ;

b) 6 à 42% en poids d'un mélange de poudres réactives consistant essentiellement en :

25 1. Dans le cas d'une matrice de sialon

(i) 23 à 90%, de préférence 25 à 45%, de poudre de silicium dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 150 µm,

30 (ii) 0 à 62, de préférence 30 à 55%, d'alumine calcinée dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 20 µm,

(iii) 0 à 28%, de préférence 11 à 25%, de poudre d'aluminium dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 80 µm, le total des constituants (i)  
35 à (iii) représentant 100% et le rapport des proportions d'aluminium et d'alumine calcinée étant inférieur à 0,7.

2. Dans le cas d'une matrice liante de nitrure

d'aluminium

100% de poudre d'aluminium dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 80  $\mu\text{m}$ .

3. Dans le cas d'une matrice liante constituée de l'un  
5 des polytypes du nitrure d'aluminium

85 à 25% en poids de poudres de silicium et d'aluminium dans un rapport maximal poudre de Si/poudre Al de 0,8 combinées avec de l'alumine calcinée dans une proportion de 15 à 75% en poids. De préférence, on utilise  
10 un mélange comprenant, en poids :

(i) 10 à 20% de poudre de silicium dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 150  $\mu\text{m}$ ,

(ii) 25 à 65% d'alumine calcinée dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 20  $\mu\text{m}$ ,

15 (iii) 25 à 60% de poudre d'aluminium dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 80  $\mu\text{m}$ , le total des constituants (i) à (iii) représentant 100%.

c) 2 à 43% de poudre d'un matériau à base de nitrure de titane dont, de préférence, au moins 90% des particules  
20 ont un diamètre compris entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ ;

d) 0 à 44% en poids, de préférence 5 à 33%, de particules de nitrure de bore hexagonal, de particules de carbone amorphe, de particules de graphite cristallisé ou d'un mélange de celles-ci.

25 e) 0 à 3% d'une argile réfractaire séchée et broyée, le total des ingrédients de (a) à (e) faisant 100 % et

f) une petite quantité de liant temporaire.

2. On met le mélange résultant à la forme désirée par  
pressage ;

30 3. On sèche le mélange conformé ; et

4. On cuit le mélange conformé et séché sous atmosphère à base d'azote à une température de 1300°C à 1600°C.

Pour assurer l'obtention de la matrice liante de  
35 sialon préférée ayant la formule indiquée où  $z = 2,5$  à  $3,5$ , on a trouvé qu'il y avait lieu d'utiliser un mélange de poudres réactives comprenant, en poids, (i) 25-45% de la

poudre de silicium, (ii) 30-55% de l'alumine calcinée, et (iii) 11-25% de la poudre d'aluminium.

La mise en forme effectuée dans l'étape 2 peut s'effectuer par un pressage uniaxial ou isostatique, de façon classique. Le rôle de l'argile (e) est celui d'un additif de pressage facilitant la mise en forme.

L'étape de séchage 3 peut être effectuée à une température modérément élevée, par exemple de 100 à 200°C, de préférence vers 150°C.

La durée de l'étape de cuisson 4 peut varier largement en fonction notamment de la taille de l'article conformé et séché. A titre indicatif, une durée de maintien de 4 à 10 heures environ à une température de 1300-1600°C est habituellement satisfaisante. L'expression "atmosphère à base d'azote" signifie une atmosphère dont le constituant principal est l'azote. Une telle atmosphère peut contenir d'autres gaz en proportions minoritaires, tels que des gaz inertes (Argon par exemple), de l'hydrogène, ou du monoxyde de carbone.

On notera qu'il existe une différence entre les teneurs en granulats, nitrure de titane, graphite et nitrure de bore du mélange initial et la proportion des mêmes constituants dans le produit fini, puisque la cuisson s'accompagne d'une fixation d'azote et donc d'une prise de poids.

Les grains et/ou particules (a) peuvent avoir une grosseur comprise dans la gamme de 1  $\mu\text{m}$  à 10 mm, comme indiqué plus haut pour le constituant [A]. Les grains et/ou particules (a) peuvent être choisis parmi les matériaux définis ci-dessus pour le constituant [A]. En ce qui concerne les particules (a) d'une grosseur inférieure à 50  $\mu\text{m}$ , il faut toutefois éviter l'utilisation de la zircone pure ou stabilisée qui peut, sous cette forme finement divisée et dans les conditions de cuisson, réagir avec l'azote pour former du ZrN qui, en service, s'oxyde facilement et peut provoquer une défaillance du matériau.

Les grains et/ou particules (a) peuvent être

constitués d'un seul type de matériau réfractaire ou d'un mélange de matériaux réfractaires. En particulier, on peut utiliser un mélange de grains ( $>50 \mu\text{m}$ ) d'un matériau réfractaire et de particules ( $<50 \mu\text{m}$ ) d'un autre matériau réfractaire, en des proportions respectives de 32-90% et 1-25% en poids.

A ce jour, on préfère que les grains et/ou particules (a) contiennent au moins une petite quantité ( $> 1\%$  en poids) d'alumine d'une grosseur de particules inférieure à  $50\mu\text{m}$  lorsque la matrice liante (B) est du nitrure d'aluminium ou un polytype du nitrure d'aluminium.

Le mélange (b) de poudres réactives représente 6-42% en poids de la charge de départ. De préférence, on utilisera, pour la préparation d'un matériau à granulats fin, 25-38% en poids de mélange (b), et, pour la préparation d'un matériau à granulats grossiers, 10-15% en poids dudit mélange (b).

Dans le mélange (b), les particules d'alumine calcinée (ii) sont des particules d'alumine réactive qui réagissent avec les ingrédients (i) et (iii) lors de l'étape de cuisson sous azote, pour former la phase sialon ou un polytype de AlN.

Le constituant à base de nitrure de titane (c) est de préférence du nitrure de titane sensiblement pur, mais on peut se contenter aussi d'une poudre de solution solide TiN-TiC contenant jusqu'à environ 30% en poids de TiC.

L'ingrédient (d) peut être constitué de particules de BN hexagonal ou de carbone amorphe (par exemple du noir de carbone) ou de particules de graphite. Ces particules peuvent être fines ou grossières. L'ajout de particules ou paillettes relativement grossières ( $> 40 \mu\text{m}$  et de préférence  $> 100 \mu\text{m}$ ) de graphite est avantageux lorsqu'on recherche une amélioration de la résistance aux chocs thermiques du matériau final. Par contre, l'ajout de noir de carbone (particules fines de C) est avantageux lorsqu'on désire améliorer la résistance à la corrosion du matériau final.

Le liant temporaire (f) peut être constitué de tout liant temporaire connu. A titre d'exemple, on peut citer les résines phénoliques, les alcools furfuryliques et polyvinyliques, des solutions aqueuses de dextrine ou de carboxyméthyl-cellulose, ou de lignosulfonate de calcium. A titre indicatif, une quantité de liant temporaire de l'ordre de 1 à 4% en poids environ, par rapport au total des ingrédients (a) à (e) s'est révélée habituellement satisfaisante pour assurer au matériau une bonne tenue à cru sans détériorer, de façon sensible, ses propriétés générales.

L'invention est illustrée, de façon non limitative, par les exemples suivants. Dans ces exemples, on a préparé des briques d'essai de 220 x 110 x 60 mm par un processus dans lequel les constituants de départ ont été mélangés par charge de 10 kg, dans un malaxeur Bonnet, mis à la forme de briques à l'aide d'une presse hydraulique exerçant une pression de 1000 bars, séchés à 150°C, puis cuits sous azote, dans un four électrique industriel, à une température de 1300 à 1600°C pendant 4 à 10 heures, selon les cas.

Les propriétés des matériaux ont été déterminées par les essais suivants :

Résistance à la flexion à chaud : mesurée à l'air, après un échauffement accéléré pour limiter les effets de l'oxydation (Des mesures effectuées sous Argon conduisent, en général, à des valeurs beaucoup plus élevées, mais ce test est très coûteux).

Résistance au choc thermique : nous l'exprimons par la perte, en %, de résistance à la flexion à froid mesurée sur des barreaux 125 x 25 x 25 mm après le traitement suivant :

Introduction brutale des éprouvettes à température ambiante dans un four chauffé à 1200°C, maintien pendant 30 mn, puis trempe des éprouvettes dans de l'eau froide.

Résistance à la corrosion par l'acier, la fonte et les alliages spéciaux :

Elle est évaluée par la méthode dite de l'auto-creuset : le creuset est constitué d'un bloc du réfractaire à étudier, de format 110 x 110 x 60 mm. Sur une des grandes faces, on creuse, à l'aide d'un foret diamanté, un trou de diamètre 24 mm et de profondeur 40 mm. L'on introduit dans le creuset ainsi réalisé une quantité fixe d'acier (30 à 40 g). Le creuset est recouvert d'un couvercle 110 x 110 x 10 mm, constitué du même matériau, puis placé dans un four électrique où il sera chauffé à l'air, à une température déterminée et pendant un temps déterminé.

Après refroidissement, on scie le creuset dans le sens vertical selon un plan de symétrie, et l'on observe les dégradations du réfractaire à l'interface métal/réfractaire. On procède également à la mesure de l'épaisseur corrodée, par référence au diamètre initial.

Ce test, très agressif car réalisé dans des conditions oxydantes, n'a toutefois qu'une valeur relative. C'est pourquoi, dans chaque cuisson, l'on inclut un creuset d'un produit de référence dont le comportement en service est connu. Le degré de corrosion est alors exprimé sous forme d'un indice, qui est égal à 100 fois l'usure en mm du creuset constitué du produit étudié, divisé par l'usure en mm du produit de référence.

Dans les exemples cités ci-après, les conditions des tests étaient les suivantes :

- Acier : XC38 ;
- Température : 1600°C ;
- Temps de maintien : 3h.

Dans les exemples, on a utilisé les matières premières suivantes :

- Carbure de silicium vendu par la Société Pechiney Electrometallurgie. Sous l'appellation Arbina Cristallisé. Il s'agit d'un matériau constitué essentiellement de la variété SiC alpha et contenant en moyenne 98,5% de SiC à l'analyse chimique.

- Corindon noir électrofondu répondant à l'analyse



suivante en % en poids :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 96 \%$ ,  $\text{TiO}_2 = 3\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 0,6\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,2 \%$ ,  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 0,2 \%$ .

5 - Alumine fine calcinée du commerce titrant au moins 99,5% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ayant une grosseur moyenne de particules d'environ 5  $\mu\text{m}$  avec 90 % des particules comprises entre 1 et 20  $\mu\text{m}$ .

10 - Alumine tabulaire vendue par la Société ALCOA sous l'appellation "Tabular Alumina T 60" dont 95% des particules sont plus petites que 45 $\mu\text{m}$ . L'alumine tabulaire est une alumine calcinée, frittée à haute température, et broyée.

15 - Silicium en poudre du commerce, vendu sous l'appellation "Silicium T140" par la Société Pechiney Electrometallurgie, dont au moins 90 % des particules ont une grosseur inférieure à 150  $\mu\text{m}$ .

- Aluminium en poudre du commerce, vendu sous l'appellation "Aluminium 200 TV" par la Société Pechiney Electrometallurgie, dont au moins 90 % des particules ont une grosseur inférieure à 80  $\mu\text{m}$ .

20 - Graphite naturel cristallisé sous forme de paillettes, en provenance de Chine ou de Madagascar, ayant une teneur en cendres inférieure à 17 % en poids et dont au moins 80 % des particules ont une grosseur supérieure à 100  $\mu\text{m}$ .

25 - Nitrure de bore hexagonal, vendu sous l'appellation HCST-A05 par la Société Herman C. Starck. Ce nitrure est formé d'agglomérats d'une grosseur de 1 à 10  $\mu\text{m}$  constitués de feuillets individuels d'une grosseur de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  environ.

30 - Argile broyée, vendue sous l'appellation "DA.40/42" par la Société Denain Anzin Minéraux, répondant à l'analyse chimique suivante, en % en poids :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 47\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,8\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 1,8\%$ ,  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 0,8\%$ , perte au feu : 12,6%.

35 - Nitrure de Titane : de la qualité T1153 commercialisée par la Société CERAC, cette poudre contient 99,5 % de TiN et le diamètre maximum des grains est

inférieur à 50  $\mu\text{m}$ .

- Spinnelle : un spinnelle  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  électrofondu titrant 69%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 30%  $\text{MgO}$ , commercialisé par la Société Pechiney ;

5       - Magnésie frittée : une magnésie vendue sous l'appellation Nedmag 99 par la Société Billiton Refractories et répondant aux spécifications suivantes :  $\text{MgO} > 98\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 1\%$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 < 0,05\%$ , avec un rapport  $\text{CaO/SiO}_2 > 2$  ;

10       - Alumine-Zircone : un grain fondu  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  titrant 39%  $\text{ZrO}_2$  et 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vendu par la Société Norton sous l'appellation Nz Alundum.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés en vue d'illustrer l'invention.

15    EXEMPLE 1

On a préparé, par le mode opératoire général décrit ci-dessus, 6 échantillons A à F formés de grains de corindon à liant sialon-TiN, ces mélanges se différenciant entre eux par la proportion de TiN dans la charge de départ, ainsi que dans le produit final.

20       Le tableau 1 récapitule les constituants de la charge de départ et leurs proportions en % en poids et diverses propriétés des matériaux obtenus, en regard de celles de la composition de référence R1 en dehors de l'invention.

25       On voit que les additions de TiN améliorent rapidement la tenue à la corrosion par l'acier du matériau. Au-delà de 20% de TiN on note pourtant une dégradation du comportement au test de corrosion. Cette dégradation est essentiellement due au caractère oxydant de ce test.

30       Des additions supérieures à 20% de TiN sont cependant intéressantes pour des applications en conditions peu oxydantes (voir l'Exemple 8).

La résistance mécanique à chaud à 1500°C se maintient, elle, à un niveau élevé jusqu'à 30 % de TiN.

35    EXEMPLE 2

On a préparé les mélanges R2 et R3 formés de grains de corindon, de poudres métalliques destinées à la synthèse

du sialon et de poudre de titane métallique destinée à la synthèse de TiN in situ. Ces exemples sont en dehors de l'invention.

Dans ces essais, la poudre de titane métallique était  
5 la qualité T1146 de pureté supérieure 99,5 % et dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 75  $\mu\text{m}$ , fournie par la Société CERAC.

Le tableau 2 récapitule les constituants de la charge de départ et leurs proportions en % en poids, en regard de  
10 la composition C rentrant dans le cadre de l'invention.

Les échantillons ont été préparés selon le mode opératoire décrit ci-dessus.

Après cuisson, les échantillons R2 et R3 sont complètement désagrégés.

15 Cet essai montre que la formation de TiN in situ à partir de poudre de titane métallique, associée ou non à des poudres métalliques d'aluminium ou de silicium, n'est pas adaptée à la réalisation des matériaux réfractaires dont il est question dans l'invention.

20 L'obtention d'une matrice liante compacte, de faible porosité, résistante mécaniquement, nécessite donc la dispersion de poudre de nitrure de titane présynthétisée dans un mélange de poudre d'aluminium, et/ou de silicium qui produiront elles le frittage réactif sous azote  
25 recherché.

### EXEMPLE 3

On a préparé, selon le mode opératoire décrit ci-dessus, deux échantillons G et H formés de grains de corindon, dont la matrice liante contient du nitrure de  
30 titane et, respectivement, AlN et AlN15R. Le tableau 3 récapitule les constituants de la charge de départ, leurs proportions et diverses propriétés des matériaux obtenus. L'échantillon C rappelle les caractéristiques d'un produit à matrice liante sialon-TiN.

35 Il apparaît que l'invention s'applique également aux liants réactifs AlN et AlN15R. Ces derniers permettent d'augmenter sensiblement la résistance à la flexion des

matériaux, ainsi que la résistance à la corrosion par l'acier comparativement au sialon. Ils sont toutefois un peu plus sensibles au choc thermique.

#### EXEMPLE 4

5 On a préparé par le mode opératoire décrit ci-dessus, 7 échantillons référencés B et I à N formés de grains de corindon à liant sialon-TiN à partir d'une charge de départ contenant respectivement diverses proportions de paillettes de graphite.

10 Le tableau 4 récapitule les constituants de la charge de départ et leurs proportions en % en poids et diverses propriétés des matériaux obtenus. L'échantillon R4, présenté à titre indicatif, est hors du cadre de l'invention. Il a été préparé selon EP-A-0482984 et  
15 correspond à un matériau actuellement couramment utilisé pour les busettes immergées.

On observe une amélioration sensible de la résistance au choc thermique pour une teneur en graphite (mesurée sur le produit final) supérieure à 4 %.

20 Pour les très hautes teneurs en graphite (échantillon M), la résistance au choc thermique est voisine de celle du produit d'alumine-graphite à liant sialon R4 de même teneur en graphite. On observe également une amélioration spectaculaire de la résistance à la corrosion par l'acier  
25 par l'ajout de 5% de TiN.

#### EXEMPLE 5

On a préparé selon le mode opératoire décrit ci-dessus un échantillon O formé de grains de corindon à liant AlN contenant 8 % de nitrure de bore et 3 % de TiN. Le tableau  
30 5 récapitule les constituants de la charge de départ, leurs proportions et diverses propriétés du matériau obtenu. L'échantillon R5, cité à titre comparatif, est en dehors du cadre de l'invention.

On observe une amélioration sensible de la résistance  
35 à la corrosion par l'acier, et ceci pour un ajout faible de TiN.

On observe également que la résistance mécanique à

chaud se maintient à un niveau élevé et que la résistance au choc thermique n'est pas affectée.

#### EXEMPLE 6

On a préparé, selon le mode opératoire décrit ci-dessus,  
5 4 échantillons formés de grains de diverse nature liés par une matrice liante de sialon contenant 8,3 % de nitrure de titane dispersé au sein de la matrice liante.

Le tableau 6 résume les constituants de la charge de départ ainsi que leurs proportions et donne les propriétés  
10 des matériaux obtenus.

Les excellentes propriétés physiques obtenues montrent que l'invention s'applique à la plupart des granulats réfractaires usuels.

Les granulats basiques, de type spinelle ou magnésie,  
15 seront préférés pour les applications où la corrosion par un laitier basique ou une poudre de couverture, est la contrainte prépondérante, ou encore dans le cas d'alliages spéciaux.

Le granulats d'alumine-zircone sera préféré pour les  
20 applications où le choc thermique sera prépondérant, telles que par exemple, dans le cas des plaques d'obturateur à tiroir.

Le granulats de SiC sera surtout utilisé dans le haut fourneau où l'on souhaite une excellente résistance à  
25 l'abrasion et une conductivité thermique élevée.

#### EXEMPLE 7

On a préparé, par le mode opératoire général décrit ci-dessus, un échantillon T formé de particules d'alumine tabulaire fine (<45  $\mu\text{m}$ ), de nitrure de bore, de graphite  
30 et d'un liant sialon-TiN.

Le tableau 7 récapitule les constituants de la charge de départ et leurs proportions en % poids et diverses propriétés au regard de celles de la composition de référence R6, en dehors de l'invention.

35 La comparaison des caractéristiques de T et R6 montre l'intérêt d'ajouter du nitrure de titane aux compositions à structure fine et à forte teneur en liant pour améliorer

leur résistance à la corrosion par l'acier.

EXEMPLE 8

On a préparé, selon le mode opératoire général décrit ci-dessus, des échantillons U à X selon l'invention et deux  
5 échantillons R7 et R8, en dehors de l'invention, en faisant varier la proportion de TiN.

Pour les tests de corrosion, on a noyé les creusets préparés tels que décrits ci-dessus dans un béton réfractaire afin de réduire le caractère oxydant du test.

10 Le Tableau 8 récapitule les constituants de la charge de départ et leurs proportions en % en poids, les propriétés des matériaux résultants et la composition minéralogique de ces derniers.

On voit que, dans ces conditions moins oxydantes, même  
15 de faibles additions de TiN améliorent la tenue à la corrosion par l'acier. En revanche, un ajout excessif (au-delà de 40%) provoque une dégradation de la tenue à la corrosion par l'acier en même temps que de la porosité ouverte.

TABLEAU 1

	R1	A	B	C	D	E	F	
<b>Composition</b>	Corindon noir, 2-0,2 mm	50	50	50	50	50	50	
	Corindon noir, 0,2-0,05 mm	35,2	32,1	29	24,8	16,5	6,2	
	Alumine fine calcinée	6,1	4	4	4	4	4	
	Aluminium, 200 TV	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	
	Silicium T140	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	
	Nitru de titane	0	2,1	5,2	8,3	12,5	20,8	31,1
	Argile DA 40/42	2	2	2	2	2	2	
	Solution de CMC	+3,2	+3,2	+3,2	+3,2	+3,2	+3,2	
	Densité après nitruration	3,24	3,30	3,29	3,38	3,31	3,32	3,27
	Porosité ouverte (%)	14,6	13,5	13,9	11,7	13,3	15,4	19
<b>Propriétés</b>	Résistance à la flexion (MPa)							
	- à 20°C	19,2	21,6	21,6	27,7	22	29,3	
	- à 1500°C	17,5	17,4	14,3	17,5	13,5	11,5	
Résistance au choc thermique : perte de RF après trempe (%)	-67	-64	-63	-66	-61	-69	-61	
<b>Composition minéralogique</b>	TiN (%)	0	2	5	8	12	20	
	Sialon (%)	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	
<b>Indice de corrosion par l'acier</b>	100	100	68	50	59	120	220	

**TABLEAU 2**

	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>C</b>
Corindon noir, 2-0,2 mm	50	50	50
Corindon noir, 0,2-0,05 mm	19,5	23,8	29
Alumine fine calcinée	7	4	4
Aluminium 200 TV	0	7,3	2,2
Silicium T140	0	5,3	4,5
Poudre de Ti métal	20,5	6,6	0
Nitruure de titane	0	0	8,3
Argile DA 40/42	3	3	2
Solution de CMC	+3,7	+3,7	+3,2
Densité après nitruration	Produits non viables		3,38
Résistance à la flexion 20°C (MPa)	Désagrégés au cours de la cuisson		27,7



TABLEAU 3

	C	G	H
Nature du liant réactif	Sialon	AlN	AlN15R
Corindon noir 2-0,2 mm	50	50	50
Coridon noir 0,2-0,05 mm	29	26,5	22,5
Alumine fine calcinée	4	-	9
Aluminium 200 TV	2,2	12	5
Silicium T140	4,5	-	2
Nitruure de titane	8,3	8,5	8,5
Argile DA 40/42	2	3	3
Solution de CMC	+3,2	+3,2	+3,2
Densité après nitruration	3,30	3,24	3,23
Résistance à la flexion à 20°C (MPa)	27,7	43,3	35
Résistance à la flexion à 1500°C (MPa)	17,5	26	21
Résistance au choc thermique (%)	-66	-85	-80
TiN (%)	8	8	8
Sialon (%)	14,5	0	traces
AlN (%)	0	17	0
AlN15R (%)	0	traces	20
<b>Indice de corrosion par l'acier</b>	50	16	46

TABLEAU 4

	B	I	J	K	L	M	N	R4
Corindon Noir, 2-0,2 mm	50	50	50	50	45	40	25	40
Corindon Noir, 0,2-0,05 mm	32,1	23,8	19,8	15,8	12,8	7,8	7,8	8
Alumine fine calcinée	4	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	10,8
Aluminium 200 TV	2,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Silicium T140	4,5	6	6	6	6	6	6	6
Nitride de titane	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	0
Graphite en paillettes	0	4	8	12	20	30	45	30
Argile DA 40/42	2	2	2	2	2	2	2	2
Solution de CMC	+3,2	+3,0	+2,8	+2,8	+2,8	+2,8	+2,8	+2,8
Densité après nitruration	3,29	31,9	3,14	3,10	2,98	2,57	2,50	2,55
Résistance à la flexion à 20°C (MPa)	21,6	20	19	17	15	9	8	8,9
Résistance au choc thermique	-63	-60	-55	-48	-39	-32	-15	-36
TiN (%)	5	5	5	5	5	5	5	0
Sialon (%)	14,5	14,5	14	14	13,8	14,3	14,4	14,5
Graphite (%)	0	4	7,8	11,3	18,2	27	40	27
Indice de corrosion par l'acier	68	69	60	48	36	22	23	90

**TABLEAU 5**

		<b>R5</b>	<b>O</b>
<b>Composition</b>	Corindon noir, 2-0,2 mm	50	50
	Corindon noir, 0,2-0,05 mm	26,5	26,5
	Aluminium 200 TV	12	9
	TiN (%)	0	3
	BN (%)	8,5	8,5
	Argile DA 40/42	3	3
	Solution de CMC	+3,2	+3,2
	<b>Caractéristiques physiques</b>	Densité après nitruration	3,11
Résistance à la flexion à 1500°C (MPa)		23	23,6
Résistance au choc thermique		-61	-62
<b>Composants minéralogiques</b>	AlN (%)	17	13
	TiN (%)	0	3
	BN (%)	8	8
<b>Indice de corrosion par l'acier</b>		90	70

TABLEAU 6

Echantillon	C	P	Q	R	S
Type de grain (2 mm à 0,05 mm) %	Corindon noir 79	Spinnelle MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 79	Magnésie frittée 75	Alumine- zircone 79	SiC 75
Alumine fine calcinée	4	4	8	4	8
Silicium T140	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Aluminium 200 TV	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Nitruure de titane	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
Argile DA 40/42	2	2	2	2	2
Solution de CMC	+3,2	+3,2	+3,2	+3,2	+3,0
Densité apparente	3,38	3,12	3,09	3,42	2,86
Porosité ouverte %	11,7	12,1	15,3	12,4	12,8
Résistance à la flexion à 20°C (MPa)	27,7	25	22	26,3	45
Résistance à la flexion à 1500°C (MPa)	17,5	12,2	9,8	24,6	40
Résistance au choc thermique (%)	-66	-70	-72	-50	-75

**TABLEAU 7**

	<b>R6</b>	<b>T</b>
Alumine Tabulaire - 325 mesh	48	35,5
Alumine fine calcinée	14,3	14,3
Silicium T140	16	16
Aluminium 200 TV	7,7	7,7
Nitruure de Titane	0	12,5
Nitruure de Bore	6	6
Graphite en paillettes	6	6
Argile DA 40/42	2	2
Solution de CMC	+3,0	+3,4
Densité après nitruration	2,80	2,85
Résistance à la flexion à 20°C (MPa)	50	53
Indice de corrosion par l'acier	100	80

TABLEAU 8

	R7	U	G	V	W	X	R8
<b>Composition</b>	Corindon noir 2-0,2 mm	50	50	50	50	42,5	31,9
	Corindon noir 0,2-0,05 mm	35	31,8	26,5	19,1	8,4	0
	Aluminium 200 TV	12	12	12	12	12	12
	Nitruure de Titane	0	3,2	8,5	15,9	26,6	53,1
	Argile DA 40/42	3	3	3	3	3	3
Solution de CMC	+3,2	+3,2	+3,2	+3,2	+3,2	+3,2	+3,2
<b>Propriétés</b>	Densité après nituration	3,13	3,19	3,24	3,24	3,16	3,20
	Porosité ouverte (%)	15,4	13,9	12,6	11,6	14	18
	Résistance à la flexion à 20°C (MPa)	49,4	44,2	43,3	40,2	32	20
	Résistance au choc thermique perte de RF après trempe (%)	-92	-88	-85	-80	-78	-75
<b>Composition minéralogique</b>	TiN (%)	0	3	8	15	25	50
	AlN (%)	17	17	17	17	17	17
	AlN15R (%)	Traces	Traces	Traces	Traces	Traces	Traces
<b>Indice de corrosion par l'acier en conditions peu oxydantes</b>	100	47	21	80	87	93	120

**REVENDEICATIONS**

1. Matériaux réfractaires caractérisés en ce qu'ils comprennent, en % en poids :

5 A] 32 à 87% de particules et/ou grains d'au moins un matériau réfractaire présentant des températures de fusion et de dissociation thermique supérieures à 1700°C, choisi parmi les corindons, la mullite, les matériaux du système alumine-zircone, la magnésite, les zircons purs ou partiellement stabilisés avec la condition que leur  
10 grosseur de particules soit d'au moins 50 µm, le spinelle MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que ces produits soient électrofondus ou frittés ; les matériaux électrofondus présentant une teneur en alumine d'au moins 85 % en poids; les matériaux électrofondus du système alumine-silice-zircone titrant au  
15 moins 40 % en alumine et 5 % en zircone ; les oxycarbures d'aluminium des types Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C et Al<sub>2</sub>OC, les produits à base d'oxynitride d'aluminium, la bauxite, et les chamottes argileuses réfractaires.

20 B] 7 à 50% d'une matrice liante formée in situ et constituée majoritairement :

- soit d'un sialon de formule Si<sub>6-z</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8-z</sub> où z vaut 0 à 4, comme déterminé à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X ;

25 - soit du nitride d'aluminium AlN de structure hexagonale et/ou d'au moins un des polytypes de AlN désigné dans la notation de Ramsdell par 2H, 8H, 27R, 21R, 12H et 15R, comme déterminé à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X ;

- ou d'un mélange de ces constituants.

30 C] 2 à 40% d'un matériau à base de nitride de titane TiN dispersé dans la matrice ; et, facultativement,

D] 0 à 42% de nitride de bore hexagonal, de carbone amorphe, et/ou de graphite cristallisé dispersé dans la matrice liante.

35 2. Matériaux selon la revendication 1, caractérisés en ce que le constituant [A] constitue 36 à 68% du poids du matériau.

3. Matériaux selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que le constituant [A] a une granulométrie comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 10 mm.

4. Matériaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le constituant [C] constitue de 5 à 15% du poids du matériau.

5. Matériaux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que le constituant [A] est formé à raison d'au moins 90% en poids par des grains d'un diamètre compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 10 mm et en ce qu'il contient de 12 à 18% de liant [B].

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le constituant [A] est formé à raison d'au moins 90% en poids par des particules d'un diamètre inférieur à 50  $\mu\text{m}$  et en ce qu'il contient de 30 à 45% de liant [B].

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient de 5 à 30% en poids de constituant [D].

8 Procédé de fabrication de matériaux réfractaires, caractérisé en ce que :

1. On prépare une charge de départ comprenant un mélange des constituants suivants dans les proportions indiquées:

a) 32 à 90% en poids de grains et/ou particules constitués d'un matériau réfractaire dont la température de fusion et la température de dissociation thermique éventuelle sont supérieures à 1700°C ;

b) 6 à 42% en poids d'un mélange de poudres réactives consistant essentiellement en :

1. Dans le cas d'une matrice de sialon

(i) 23 à 90% de poudre de silicium dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 150  $\mu\text{m}$ ,

(ii) 0 à 62% d'alumine calcinée dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 20  $\mu\text{m}$ ,

(iii) 0 à 28% de poudre d'aluminium dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 80  $\mu\text{m}$ , le total



des constituants (i) à (iii) représentant 100% et le rapport des proportions d'aluminium et d'alumine calcinée étant inférieur à 0,7.

2. Dans le cas d'une matrice liante de nitrure d'aluminium

100% de poudre d'aluminium dont au moins 90% des particules ont un diamètre inférieur à 80  $\mu\text{m}$ .

3. Dans le cas d'une matrice liante constituée de l'un des polytypes du nitrure d'aluminium

85 à 25% en poids de poudres de silicium et d'aluminium dans un rapport maximal poudre de Si/poudre Al de 0,8 combinées avec de l'alumine calcinée dans une proportion de 15 à 75% en poids.

c) 2 à 43% de poudre d'un matériau à base de nitrure de titane;

d) 0 à 44% en poids de particules de nitrure de bore hexagonal, de particules de carbone amorphe, de particules de graphite cristallisé ou d'un mélange de celles-ci ;

e) 0 à 3% d'une argile réfractaire séchée et broyée, le total des ingrédients de (a) à (e) faisant 100 % et

f) une petite quantité de liant temporaire ;

2. On met le mélange résultant à la forme désirée par pressage ;

3. On sèche le mélange conformé ; et

4. On cuit le mélange conformé et séché sous une atmosphère à base d'azote à une température de 1300° à 1600°C.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que :

l'ingrédient (a) représente 40-75% ; l'ingrédient (b) représente 25-38% lorsque (a) est formé de particules dont au moins 90% sont inférieures à 50  $\mu\text{m}$  et 10-15% lorsque (a) est formé de grains dont au moins 90% sont supérieurs à 50  $\mu\text{m}$  ; et l'ingrédient (d) représente 5-33%.

10. Pièce réfractaire devant être exposée au contact d'un métal en fusion, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un matériau réfractaire comprenant, en % en

poids :

A] 32 à 87% de particules et/ou grains d'au moins un matériau réfractaire dont les températures de fusion et de dissociation thermique sont supérieures à 1700°C,

5 B] 7 à 50% d'une matrice liante formée in situ et constituée majoritairement :

- soit d'un sialon de formule  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  où z vaut 0 à 4, comme déterminé à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X ;

10 - soit du nitrure d'aluminium AlN de structure hexagonale et/ou d'au moins un des polytypes de AlN désigné dans la notation de Ramsdell par 2H, 8H, 27R, 21R, 12H et 15R, comme déterminé à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X ;

15 - ou d'un mélange de ces constituants.

C] 2 à 40% d'un matériau à base de nitrure de titane TiN dispersé dans la matrice ; et, facultativement,

20 D] 0 à 42% de nitrure de bore hexagonal, de carbone amorphe, et/ou de graphite cristallisé dispersé dans la matrice liante.

11. Pièce selon la revendication 10, caractérisée en ce que le constituant [A] est choisi parmi les corindons, la mullite, les matériaux du système alumine-zircone, la magnésie, les zircons purs ou partiellement stabilisés  
25 avec la condition que leur grosseur de particules soit d'au moins 50  $\mu\text{m}$ , le spinelle  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , que ces produits soient électrofondus ou frittés ; les matériaux électrofondus présentant une teneur en alumine d'au moins 85% en poids; les matériaux électrofondus du système alumine-silice-  
30 zircone titrant au moins 40% en alumine et 5% en zircone; les oxycarbures d'aluminium des types  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  et  $\text{Al}_2\text{OC}$ , les produits à base d'oxynitrure d'aluminium, la bauxite, les chamottes argileuses réfractaires et le carbure de silicium.

35 12. Pièce selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que le constituant [A] constitue 36 à 68% du poids du matériau.

13. Pièce selon la revendication 10, 11 ou 12, caractérisée en ce que le constituant [A] a une granulométrie comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 10 mm.

5 14. Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le constituant [C] constitue de 5 à 15% du poids du matériau.

10 15. Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée en ce que le constituant [A] est formé à raison d'au moins 90% en poids par des grains d'un diamètre compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 10 mm et en ce qu'il contient de 12 à 18% de liant [B].

15 16. Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisée en ce que le constituant [A] est formé à raison d'au moins 90% en poids par des particules d'un diamètre inférieur à 50  $\mu\text{m}$  et en ce qu'il contient de 30 à 45% de liant [B].

17. Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caractérisée en ce qu'elle contient de 5 à 30% en poids de constituant [D].

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No  
PCT/FR 95/01540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C04B35/65 C04B35/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,92 16472 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 1 October 1992 see page 3, line 1, paragraph 1 - line 5, paragraph 5; claims; examples ---	1-17
A	EP,A,0 482 981 (SAVOIE REFRACTAIRES) 29 April 1992 cited in the application see the whole document ---	1-17
A	EP,A,0 322 745 (HITACHI METALS, LTD.) 5 July 1989 see page 3, line 31 - line 32; example 6; table 6 ---	1,9
A	EP,A,0 598 140 (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 25 May 1994 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \* 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \* 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 1996

Date of mailing of the international search report

- 7. 05. 96

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Harbrion, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No <b>PCT/FR 95/01540</b>
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9216472	01-10-92	DE-A- 4109375	24-09-92
EP-A-482981	29-04-92	FR-A- 2668476	30-04-92
		AT-T- 121379	15-05-95
		DE-D- 69109050	24-05-95
		DE-T- 69109050	09-11-95
		US-A- 5286685	15-02-94
EP-A-322745	05-07-89	JP-A- 1252582	09-10-89
		DE-A- 3875331	19-11-92
		US-A- 5066423	19-11-91
EP-A-598140	25-05-94	JP-A- 5017233	26-01-93
		US-A- 5328875	12-07-94

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 95/01540

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C04B35/65 C04B35/80

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO,A,92 16472 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 1 Octobre 1992 voir page 3, ligne 1, alinéa 1 - ligne 5, alinéa 5; revendications; exemples ---	1-17
A	EP,A,0 482 981 (SAVOIE REFRACTAIRES) 29 Avril 1992 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-17
A	EP,A,0 322 745 (HITACHI METALS, LTD.) 5 Juillet 1989 voir page 3, ligne 31 - ligne 32; exemple 6; tableau 6 ---	1,9
A	EP,A,0 598 140 (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 25 Mai 1994 -----	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*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
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 Avril 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

- 7. 05. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Harbron, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux numéros de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 95/01540

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9216472	01-10-92	DE-A- 4109375	24-09-92
EP-A-482981	29-04-92	FR-A- 2668476 AT-T- 121379 DE-D- 69109050 DE-T- 69109050 US-A- 5286685	30-04-92 15-05-95 24-05-95 09-11-95 15-02-94
EP-A-322745	05-07-89	JP-A- 1252582 DE-A- 3875331 US-A- 5066423	09-10-89 19-11-92 19-11-91
EP-A-598140	25-05-94	JP-A- 5017233 US-A- 5328875	26-01-93 12-07-94