(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATIONEN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
23 décembre 2009 (23.12.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/153517 A1

(51) Classification internationale des brevets : *C04B 35/484* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2009/051141

(22) Date de dépôt international : 16 juin 2009 (16.06.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0853967 16 juin 2008 (16.06.2008) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN** [FR/FR]; Les Miroirs, 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **GAUBIL, Michel** [FR/FR]; 8, rue Alain Fournier, F-30133 Les Angles (FR). **MASSARD, Ludovic** [FR/FR]; 150, chemin du Cavalet, F-84170 Monteux (FR).

(74) Mandataire : **SARTORIUS, Jérôme**; Nony & Associés, 3, rue de Penthièvre, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

WO 2009/153517 A1

(54) Title : HIGH ZIRCONIA REFRACTORY MATERIAL

(54) Titre : PRODUIT REFRACTAIRE A FORTE TENEUR EN ZIRCONE

(57) Abstract : The invention relates to a molten cast refractory material comprising, in oxide wt % and totaling 100%: - ZrO_2 + HfO_2: the remainder of 100%; - SiO_2: 3.5% to 6.0%; - Al_2O_3: 0.7% to 1.5%; - Na_2O + K_2O: 0.10 % to 0.43 %; - B_2O_3: 0.05% to 0.80%; - CaO + SrO + MgO + ZnO: < 0.4%; - P_2O_5: < 0.05%; - Fe_2O_3 + TiO_2: < 0.55%; - other species: < 1.5%; the wt % ratio for Al_2O_3/(Na_2O + K_2O) being greater than or equal to 3.5 and the wt % ratio for B_2O_3/(Na_2O + K_2O) being 0.3 to 2.5.

(57) Abrégé : Produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100 % : - ZrO_2 + HfO_2 : complément à 100 % - SiO_2 : 3,5 % à 6,0 % - AlO_3 : 0,7 % à 1,5 % - Na_2O + K_2O : 0,10 % à 0,43 % - B_2O_3 : 0,05 % à 0,80 % - CaO + SrO + MgO + ZnO : < 0,4 % - P_2O_5 : < 0,05 % - Fe_2O_3 + TiO_2 : < 0,55 % - autres espèces : < 1,5 %, le rapport des pourcentages massiques AlO_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur ou égal à 3,5 et le rapport des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant compris entre 0,3 et 2,5.

Produit réfractaire à forte teneur en zircone

Domaine technique

L'invention concerne un nouveau produit réfractaire fondu et coulé à forte teneur en zircone.

Etat de la technique

Parmi les produits réfractaires, on distingue les produits fondus et coulés, bien connus pour la construction des fours de fusion du verre, et les produits frittés.

A la différence des produits frittés, les produits fondus et coulés comportent le plus souvent une phase vitreuse intergranulaire reliant des grains cristallisés. Les problèmes posés par les produits frittés et par les produits fondus et coulés, et les solutions techniques adoptées pour les résoudre, sont donc généralement différents. Une composition mise au point pour fabriquer un produit fritté n'est donc pas *a priori* utilisable telle quelle pour fabriquer un produit fondu et coulé, et réciproquement.

Les produits fondus et coulés, souvent appelés électrofondus, sont obtenus par fusion d'un mélange de matières premières appropriées dans un four à arc électrique ou par toute autre technique adaptée à ces produits. La matière en fusion est ensuite coulée dans un moule puis le produit obtenu subit un cycle de refroidissement contrôlé pour être amené à température ambiante sans fracturation. Cette opération est appelée « recuisson » par l'homme de l'art.

Parmi les produits fondus et coulés, les produits électrofondus à forte teneur en zircone, c'est-à-dire comportant plus de 85 % en poids de zircone (ZrO_2), sont réputés pour leur qualité de très grande résistance à la corrosion sans coloration du verre produit et sans génération de défauts.

Classiquement, les produits fondus et coulés à forte teneur en zircone comportent également de l'oxyde de sodium (Na_2O) pour éviter la formation de zircon à partir de la zircone et de la silice présentes dans le produit. La formation de zircon est en effet néfaste puisqu'elle s'accompagne d'une diminution de volume de l'ordre de 20 %, créant ainsi des contraintes mécaniques à l'origine de fissures.

Le produit ER-1195 produit et commercialisé par la Société Européenne des Produits Réfractaires et couvert par le brevet EP-B-403 387 est aujourd'hui largement utilisé dans les fours de fusion du verre. Sa composition chimique comprend environ 94 % de zircone, 4 à 5 % de silice, environ 1 % d'alumine, 0,3 % d'oxyde de sodium

et moins de 0,05 % en poids de P_2O_5. Elle est typique des produits à forte teneur en zircone utilisés pour les fours verriers.

FR 2 701 022 décrit des produits fondus et coulés à forte teneur en zircone qui contiennent 7,0 à 11,2 % en poids de SiO_2, 0,05 à 1,0 % en poids de P_2O_5, 0,05 à 1,0 % en poids d'oxyde de bore B_2O_3 et 0,01 à 0,12 % en poids de $Na_2O + K_2O$.

FR 2 723 583 décrit des produits fondus et coulés à forte teneur en zircone qui contiennent 3 à 8 % en poids de SiO_2, 0,1 à 2,0 % en poids d'Al_2O_3, 0,05 à 3,0 % en poids d'oxyde de bore B_2O_3, 0,05 à 3 % en poids de BaO + SrO + MgO, et 0,05 à 0,6 % en poids de $Na_2O + K_2O$ et moins de 0,3 % en poids de $Fe_2O_3 + TiO_2$.

Le fluage d'un matériau sous l'action d'une contrainte (compression, traction ou flexion) peut se définir comme la capacité du matériau à se déformer visco-plastiquement, c'est-à-dire de manière permanente, sous l'effet de cette charge.

L'actuel développement de verres de très haute qualité augmente les exigences pour les produits réfractaires des fours de fusion du verre. En particulier, il existe un besoin pour des produits réfractaires présentant des propriétés de fluage et/ou une résistance aux variations thermiques améliorées, ou, de manière générale, présentant un meilleur compromis entre ces deux propriétés.

La présente invention vise à satisfaire ce besoin.

Résumé de l'invention

Suivant un premier mode de réalisation principal, l'invention propose un produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

- $ZrO_2 + HfO_2$:	complément à 100 %
- SiO_2 :	3,5 % à 6,0 %
- Al_2O_3 :	0,7 % à 1,5 %
- $Na_2O + K_2O$:	0,10 % à 0,43 %
- B_2O_3 :	0,05 % à 0,80 %
- CaO + SrO + MgO + ZnO :	< 0,4 %
- P_2O_5 :	< 0,05 %
- $Fe_2O_3 + TiO_2$:	< 0,55 %
- autres espèces :	< 1,5 %,

le rapport (A/N) des pourcentages massiques Al_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur ou égal à 3,5 et

le rapport (B/N) des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant compris entre 0,3 et 2,5.

Comme on le verra plus loin, de manière surprenante, le produit réfractaire selon l'invention présente d'excellentes propriétés de fluage, tout en conservant une bonne résistance aux variations thermiques.

Avantageusement, de telles propriétés de fluage permettent, en particulier pour les blocs constituant les parois des cuves de fusion des fours de fusion du verre, d'accommoder les dimensions et de ne pas créer de fissures lors de la mise en service des fours de fusion du verre (montée en température sous contrainte).

Avantageusement, une bonne résistance aux variations thermiques permet de constituer des fours de fusion du verre dimensionnellement stables au cours du temps malgré les variations thermiques générées par les arrêts du four.

Un produit réfractaire selon ce premier mode de réalisation principal peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes, y compris lorsqu'il est conforme aux modes de réalisation particuliers décrits ci-après et que ces caractéristiques optionnelles ne sont pas incompatibles avec lesdits modes de réalisation particuliers.

- Le pourcentage massique ZrO_2 + HfO_2 est inférieur à 95,65 %, voire inférieur à 95,4 %, voire inférieur à 95,3 %, voire inférieur à 95,2 %, voire inférieur à 95,0% ou inférieur à 94,5 % et/ou supérieur à 90,4 %, ou supérieur à 91,0 %, ou supérieur à 92,0 %, ou supérieur à 93,0 %, voire supérieur à 94,0 %.
- Le pourcentage massique d'alumine Al_2O_3 est inférieur ou égal à 1,4 %, voire inférieur ou égal à 1,3 %.
- Le pourcentage massique Al_2O_3 est supérieur ou égal à 0,8 %, voire supérieur ou égal à 1,0 % ou supérieur ou égal à 1,1 %.
- Le rapport (B/N) des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) est supérieur à 0,35, supérieur à 0,4, supérieur à 0,5, supérieur à 0,6, supérieur à 0,8, supérieur à 0,9, supérieur à 1,0, et/ou inférieur ou égal à 2,2, inférieur à 2,0, inférieur à 1,7, ou inférieur à 1,5.
- Le rapport (A/N) des pourcentages massiques Al_2O_3 / (Na_2O+K_2O) est supérieur à 4, de préférence supérieur à 5, voire supérieur à 6, et/ou inférieur à 10, inférieur à 8, voire inférieur à 7,5.
- (Na_2O+K_2O) ≥ 0,15 % et/ou (Na_2O+K_2O) ≤ 0,40 %, voire (Na_2O+K_2O) ≤ 0,30 %,

- $B_2O_3 \geq 0,10$ %, voire $B_2O_3 \geq 0,12$ %, voire $B_2O_3 \geq 0,15$ % et/ou $B_2O_3 \leq 0,50$ %, $B_2O_3 \leq 0,40$ %, voire $B_2O_3 \leq 0,30$ %.
- L'oxyde de potassium K_2O n'est présent qu'à titre d'impuretés et son pourcentage massique est inférieur à 0,2 %, voire inférieur à 0,1 %.
- Le pourcentage massique total des « autres espèces » est inférieur à 1,0 %, inférieur à 0,6 %, inférieur à 0,5 %, voire inférieur à 0,3 %.
- Les oxydes de fer et/ou de titane et/ou de calcium et/ou de strontium et/ou de magnésium et/ou de zinc et/ou de phosphore ne sont présents qu'à titre d'impuretés.
- Le pourcentage massique total en oxydes de calcium et/ou de strontium et/ou de magnésium et/ou de zinc, CaO + SrO + MgO + ZnO, est inférieur à 0,3 %, de préférence à 0,2 %.
- Le pourcentage massique en oxydes de fer et/ou de titane, Fe_2O_3 + TiO_2, est inférieur à 0,4 %, de préférence inférieur à 0,3 %, de préférence inférieur à 0,2 %.
- Les « autres espèces » ne sont constituées que par des impuretés.
- Le pourcentage massique d'une "autre espèce" quelconque est toujours inférieur à 0,4 %, voire inférieur à 0,3 %, voire inférieur à 0,2 %.

Suivant un premier mode de réalisation particulier du premier mode de réalisation principal, l'invention propose un produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100 % :

- ZrO_2 + HfO_2 :	complément à 100 %
- SiO_2 :	3,5 % à 6,0 %
- Al_2O_3 :	0,7 % à 1,5 %
- Na_2O+K_2O	0,10 % à 0,40 %
- B_2O_3 :	0,05 % à 0,80 %
- CaO + SrO + MgO + ZnO :	< 0,4 %
- P_2O_5 :	< 0,05 %
- Fe_2O_3 + TiO_2 :	< 0,55 %
- autres espèces :	< 1,5 %

le rapport (B/N) des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur à 0,3, de préférence supérieur à 0,35, de préférence supérieur à 0,4, de préférence

supérieur à 0,5, voire supérieur à 0,8, voire supérieur à 1,0 et inférieur à 2,5, inférieur à 2,2, inférieur à 2,0, voire inférieur à 1,5, et

le rapport (A/N) des pourcentages massiques Al_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur à 3,5, de préférence supérieur à 4, voire supérieur à 5, voire supérieur à 6, et inférieur à 15, inférieur à 12, inférieur à 10, inférieur à 8, voire inférieur à 7,5.

En particulier, Na_2O+K_2O ≥ 0,15 % et/ou Na_2O+K_2O ≤ 0,30 %.

Suivant un deuxième mode de réalisation particulier, l'invention propose un produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100 % :

- ZrO_2 + HfO_2 : complément à 100 %
- SiO_2 : 3,5 % à 6,0 %
- Al_2O_3 : 0,7 % à 1,5 %
- Na_2O + K_2O : 0,10 % à 0,43 %
- B_2O_3 : 0,05 % à 0,60 %
- CaO + SrO + MgO + ZnO : < 0,4 %
- P_2O_5 : < 0,05 %
- Fe_2O_3 + TiO_2 : < 0,55 %
- autres espèces : < 1,5 %,

le rapport (B/N) des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur à 0,3, de préférence supérieur à 0,35, de préférence supérieur à 0,4, de préférence supérieur à 0,5, voire supérieur à 0,8, voire supérieur à 1,0 et inférieur à 2,5, inférieur à 2,2, inférieur à 2,0, voire inférieur à 1,5, et

le rapport (A/N) des pourcentages massiques Al_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur à 3,5, de préférence supérieur à 4, voire supérieur à 5, voire supérieur à 6, et inférieur à 15, inférieur à 12, inférieur à 10, inférieur à 8, voire inférieur à 7,5.

De préférence, le pourcentage massique B_2O_3 est supérieur ou égal à 0,10 %, voire supérieur ou égal à 0,12 %, voire supérieur ou égal à 0,15 %, et inférieur ou égal à 0,50 %, inférieur ou égal à 0,40 %, voire inférieur ou égal à 0,30 %.

Suivant un troisième mode de réalisation particulier, l'invention propose un produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

- ZrO_2 + HfO_2 : complément à 100 %.

- SiO_2 : 3,5 % à 6,0 %
- Al_2O_3 : 1,1 % à 1,5 %
- $Na_2O + K_2O$: 0,10 % à 0,43 %
- B_2O_3 : 0,05 % à 0,80 %
- CaO + SrO + MgO + ZnO : < 0,4 %
- P_2O_5 : < 0,05 %
- $Fe_2O_3 + TiO_2$: < 0,55 %
- autres espèces : < 1,5 %,

le rapport (A/N) des pourcentages massiques Al_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur à 3,5, de préférence supérieur à 4, voire supérieur à 5, voire supérieur à 6, et inférieur à 15, inférieur à 12, inférieur à 10, inférieur à 8, voire inférieur à 7,5, et

le rapport (B/N) des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur à 0,3, de préférence supérieur à 0,35, de préférence supérieur à 0,4, de préférence supérieur à 0,5, voire supérieur à 0,8, voire supérieur à 1,0 et inférieur à 2,5, inférieur à 2,2, inférieur à 2,0, voire inférieur à 1,5.

Dans des variantes particulières, ($Na_2O + K_2O$) ≥ 0,15 %, et de préférence ($Na_2O + K_2O$) ≤ 0,40 %, voire ($Na_2O + K_2O$) ≤ 0,30 %.

Suivant un quatrième mode de réalisation particulier, l'invention propose un produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

- $ZrO_2 + HfO_2$: complément à 100 %.
- SiO_2 : 3,5 % à 6,0 %
- Al_2O_3 : 1,1 % à 1,5 %
- $Na_2O + K_2O$: 0,10 % à 0,40 %
- B_2O_3 : 0,10 % à 0,40 %
- CaO + SrO + MgO + ZnO : < 0,4 %
- P_2O_5 : < 0,05 %
- $Fe_2O_3 + TiO_2$: < 0,55 %
- autres espèces : < 1,5 %,

le rapport des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant compris entre 0,3 et 2,5, de préférence entre 0,4 et 2,2.

En variante, ($Na_2O + K_2O$) ≥ 0,15 % et/ou ($Na_2O + K_2O$) ≤ 0,30 %.

En variante, B_2O_3 ≥ 0,15 % et/ou B_2O_3 ≤ 0,30 %.

Suivant un deuxième mode de réalisation principal, l'invention propose un produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

- $ZrO_2 + HfO_2$:	complément à 100 %
- SiO_2 :	3,5 % à 6,0 %
- Al_2O_3 :	1,1 % à 1,5 %
- $Na_2O + K_2O$:	0,10 % à 0,43 %
- B_2O_3 :	0,05 % à 0,80 %
- CaO + SrO + MgO + ZnO :	< 0,4 %
- P_2O_5 :	< 0,05 %
- $Fe_2O_3 + TiO_2$:	< 0,55 %
- autres espèces :	< 1,5 %,

le rapport (B/N) des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant compris entre 0,3 et 2,5, de préférence entre 0,4 et 2,2.

Dans un mode de réalisation particulier, ($Na_2O + K_2O$) ≤ 0,40 %.

Les caractéristiques d'un produit selon le premier mode de réalisation principal de l'invention, nécessaires ou optionnelles, peuvent être également appliquées à un produit selon le deuxième mode de réalisation principal, pourvu qu'elles ne soient pas incompatibles avec ce dernier.

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un produit réfractaire selon l'invention, comprenant les étapes successives suivantes :

a) mélange de matières premières de manière à former une charge de départ,
b) fusion de ladite charge de départ jusqu'à obtention d'une matière en fusion,
c) coulage et solidification de ladite matière en fusion, par refroidissement, de manière à obtenir un produit réfractaire,

ce procédé étant remarquable en ce que lesdites matières premières sont choisies de manière que ledit produit réfractaire soit conforme à l'invention.

De préférence, on ajoute systématiquement et méthodiquement les oxydes pour lesquels une teneur minimale est nécessaire, notamment Na_2O, Al_2O_3 et B_2O_3,

ou des précurseurs de ces oxydes. De préférence, on tient compte des teneurs de ces oxydes dans les sources des autres oxydes où ils sont classiquement considérés comme des impuretés.

De préférence, le refroidissement est contrôlé, de préférence de manière à être effectué à une vitesse inférieure à 20°C par heure, de préférence à la vitesse d'environ 10°C par heure.

L'invention concerne aussi un four de fusion de verre comportant un produit réfractaire selon l'invention, ou un produit réfractaire fabriqué ou susceptible d'être fabriqué suivant un procédé selon l'invention, en particulier dans les régions destinées à être en contact avec le verre en fusion. Dans un four selon l'invention, le produit réfractaire peut avantageusement faire partie d'une cuve de préparation de verre par fusion, notamment par fusion électrique, où il est susceptible d'entrer en contact avec du verre en fusion à une température supérieure à 1200°C.

Définitions

Les pourcentages massiques en oxydes se rapportent aux teneurs globales pour chacun des éléments chimiques correspondants, exprimées sous la forme de l'oxyde le plus stable, selon la convention habituelle de l'industrie ; sont donc inclus les sous-oxydes et éventuellement nitrures, oxynitrures, carbures, oxycarbures, carbonitrures, ou même les espèces métalliques des éléments susmentionnés.

Une « matière en fusion » est une masse liquide qui, pour conserver sa forme, doit être contenue dans un récipient. Elle peut contenir quelques particules solides, mais en quantité insuffisante pour qu'elles puissent structurer ladite masse.

Par « impuretés», on entend les constituants inévitables, introduits involontairement et nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais seulement tolérés. Par exemple, les composés faisant partie du groupe des oxydes, nitrures, oxynitrures, carbures, oxycarbures, carbonitrures et espèces métalliques de fer, titane, vanadium et chrome sont des impuretés.

Sauf mention contraire, toutes les quantités d'oxydes dans les produits décrits et revendiqués sont des pourcentages massiques sur la base des oxydes.

Description détaillée de l'invention

Dans les produits fondus et coulés selon l'invention, la forte teneur en zircone ZrO_2 permet de répondre aux exigences de haute résistance à la corrosion sans coloration du verre produit ni génération de défauts nuisibles à la qualité de ce verre.

L'oxyde d'hafnium, HfO_2, présent dans le produit selon l'invention est l'oxyde d'hafnium naturellement présent dans les sources de zircone. Sa teneur dans un produit selon l'invention est donc inférieure ou égale à 5 %, généralement inférieure ou égale à 2 %.

La présence de silice SiO_2 permet notamment la formation d'une phase vitreuse intergranulaire apte à accommoder de manière efficace les variations de volume de la zircone lors de sa transformation allotropique réversible, c'est-à-dire lors du passage de la phase monoclinique à la phase tétragonale. Le pourcentage massique en silice doit être supérieur à 3,5 %. En revanche, l'ajout de silice ne doit pas dépasser 6,0 % car cet ajout se fait au détriment de la teneur en zircone et peut donc nuire à la résistance à la corrosion.

La présence d'alumine Al_2O_3 est notamment nécessaire à la formation d'une phase vitreuse stable et à la bonne coulabilité de la charge de départ dans le moule. Elle contribue également à l'obtention d'une très bonne résistance aux variations thermiques. Toutefois, l'ajout d'alumine ne doit pas dépasser 1,5 % car un pourcentage massique plus élevé peut entraîner une instabilité de la phase vitreuse (formation de cristaux de mullite), en particulier en présence d'oxyde de bore.

La présence d'un pourcentage massique de Na_2O+K_2O supérieur à 0,10 % contribue à l'obtention d'une très bonne résistance aux variations thermiques. Il est préférable que le pourcentage massique de Na_2O ne dépasse pas 0,30 % afin d'obtenir une bonne capacité de fluage. Dans un produit selon l'invention, on considère que les oxydes Na_2O et K_2O ont des effets similaires.

La présence d'un pourcentage massique de B_2O_3 supérieur à 0,05 % permet notamment d'augmenter très significativement la capacité de fluage. Toutefois, la quantité de B_2O_3 doit rester telle que le rapport B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) soit inférieur ou égal à 2,5, de préférence inférieur ou égal à 2,2. L'oxyde de bore a en effet un effet défavorable car il facilite la formation de zircon dans le produit. Au-delà de 0,30 %, la

résistance aux variations thermiques diminue. Elle reste cependant acceptable jusqu'à un pourcentage massique B_2O_3 de 0,80 %.

Selon l'invention, le pourcentage massique de Fe_2O_3 + TiO_2 est inférieur à 0,55 % et celui de P_2O_5 est inférieur à 0,05 %. En effet, ces oxydes sont connus pour être néfastes et leur teneur doit être limitée à des traces introduites à titre d'impuretés avec les matières premières.

Les « autres espèces » sont les espèces qui ne sont pas listées ci-dessus, à savoir les espèces autres que ZrO_2, HfO_2, SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, B_2O_3, CaO, SrO, MgO, ZnO, P_2O_5, Fe_2O_3 et TiO_2. Dans un mode de réalisation, les « autres espèces » sont limitées à des espèces dont la présence n'est pas particulièrement souhaitée et qui sont généralement présentes à titre d'impuretés dans les matières premières.

Dans un autre mode de réalisation, les « autres espèces » peuvent également comprendre des espèces dont la présence est avantageuse. Ainsi, dans un mode de réalisation, le produit comporte avantageusement au moins 0,05% d'oxyde de baryum BaO. Cet oxyde peut être une impureté ou être ajouté volontairement dans la charge de départ, si nécessaire. De préférence sa teneur est inférieure à 0,5%, en pourcentage massique sur la base des oxydes.

Un produit selon l'invention peut être classiquement fabriqué suivant les étapes a) à c) décrites ci-dessous :

a) mélange de matières premières de manière à former une charge de départ,
b) fusion de ladite charge de départ jusqu'à obtention d'une matière en fusion,
c) solidification de ladite matière en fusion, par refroidissement, de manière à obtenir un produit réfractaire selon l'invention.

A l'étape a), les matières premières sont choisies de manière à garantir les teneurs en oxydes dans le produit fini.

A l'étape b), la fusion est de préférence réalisée grâce à l'action combinée d'un arc électrique assez long, ne produisant pas de réduction, et d'un brassage favorisant la réoxydation des produits.

Pour minimiser la formation de nodules d'aspect métallique et éviter la formation de fentes ou fendillements dans le produit final, il est préférable d'opérer la fusion dans des conditions oxydantes.

Préférentiellement on utilise le procédé de fusion à l'arc long décrit dans le brevet français n° 1 208 577 et ses additions n° 75893 et 82310.

Ce procédé consiste à utiliser un four à arc électrique dont l'arc jaillit entre la charge et au moins une électrode écartée de cette charge et à régler la longueur de l'arc pour que son action réductrice soit réduite au minimum, tout en maintenant une atmosphère oxydante au-dessus du bain en fusion et en brassant ledit bain, soit par l'action de l'arc lui-même, soit en faisant barboter dans le bain un gaz oxydant (air ou oxygène, par exemple) ou encore en ajoutant au bain des substances dégageant de l'oxygène telles que des peroxydes ou des nitrates.

A l'étape c), le refroidissement est de préférence effectué à une vitesse inférieure à 20°C par heure, de préférence à la vitesse d'environ 10°C par heure.

Tout procédé conventionnel de fabrication de produits fondus à base de zircone destinés à des applications dans des fours de fusion de verre peut être mis en œuvre, pourvu que la composition de la charge de départ permette d'obtenir des produits présentant une composition conforme à celle d'un produit selon l'invention.

Exemples

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

Dans ces exemples, on a employé les matières premières suivantes :

- de la zircone contenant principalement, en moyenne massique, 98,5 % de $ZrO_2 + HfO_2$, 0,2 % de SiO_2 et 0,02 % de Na_2O,
- du sable de zircon à 33 % de silice,
- de l'alumine de type AC44 vendue par la société Pechiney et contenant en moyenne 99,4 % d'alumine Al_2O_3,
- des oxydes de bore et de sodium de pureté supérieure à 99 %.

Les produits ont été préparés selon le procédé classique de fusion en four à arc puis coulés pour obtenir des blocs de format 220 mm x 450 mm x 150 mm.

L'analyse chimique des produits obtenus est donnée dans le tableau 1 ; il s'agit d'une analyse chimique moyenne, donnée en pourcentages massiques.

Dans un test de fluage, dit « anisotherme », on utilise une configuration d'essai de flexion à quatre points d'appui (distance entre appuis extérieurs

L = 125 mm, distance entre appuis intérieurs l = 40 mm). Une barrette de dimensions 25 mm x 15 mm x 150 mm est posée sur ces points d'appui, puis soumise en son milieu à une contrainte de 1MPa, la température étant augmentée de la température ambiante à 1500°C à la vitesse de 30°C/heure. On enregistre la variation de la flèche de la barrette (en mm) tout au long de l'essai. On mesure en particulier la flèche à la température de transformation allotropique de la zircone et à 1400°C, et on en déduit les valeurs DTz, égale au pourcentage d'augmentation de la flèche après la transformation allotropique de la zircone par rapport à la flèche avant la transformation allotropique de la zircone, et D1400, égale au pourcentage d'augmentation de la flèche à 1400°C par rapport à la flèche à température ambiante.

L'aptitude à résister aux variations thermiques est déterminée à l'aide d'un test consistant à faire subir à un échantillon de dimensions 30 mm x 30 mm x 30 mm 25 cycles entre 800°C et 1250°C. A chaque cycle, l'échantillon est maintenu 1 heure à 800°C, puis la température est portée à 1250°C en 1 heure et est maintenue à cette valeur pendant 1 heure. La valeur Vv indiquée correspond à l'augmentation de volume, donnée en pourcentage, entre le début et la fin de l'essai.

Dans le tableau 1 suivant, * indique que l'exemple est en dehors de l'invention, ND signifie « Non Déterminé ».

L'exemple 1 correspond au produit ER1195 qui constitue la référence.

Tableau 1

	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	B_2O_3	A/N	B/N	DTz (%)	D1400 (%)	Vv (%)
1*	4,00	0,28	1,20	0,00	4,29	0,00	0,26	0,72	3,2
2*	3,52	0,11	0,48	0,25	4,36	2,27	1,01	1,69	17
3*	4,52	0,11	0,95	0,28	8,64	2,55	ND	ND	15
4*	4,50	<0,05	1,15	0,25			ND	ND	25,8
5*	4,50	0,47	1,42	0,17	3,02	0,36	0,35	ND	ND
6	4,32	0,17	1,23	0,19	7,24	1,12	0,67	0,98	7
7	4,21	0,13	1,24	0,28	9,54	2,15	1,2	1,6	6
8	3,99	0,19	1,18	0,25	6,21	1,32	0,9	ND	6
9	4,10	0,30	1,10	0,13	3,67	0,43	1,28	1,53	4
10*	4,50	0,13	1,15	0,40	8,85	3,08	ND	ND	35
11*	4,18	0,12	1,02	0,40	8,50	3,33	1,07	1,54	23
12*	4,30	0,07	0,65	0,17	9,29	2,43	ND	ND	16
13	5,24	0,10	1,04	0,24	10,4	2,40	ND	ND	6,3

Les résultats montrent que les produits de l'invention testés présentent un excellent comportement. En particulier, le fluage est supérieur à 0,5 % à la température de transformation allotropique de la zircone et la valeur Vv reste inférieure à 10 %. On observe que la capacité de fluage des produits selon l'invention est au moins deux fois supérieure à celle du produit de référence (exemple 1).

Le tableau 1 illustre bien que la plage des compositions des produits selon l'invention est particulièrement étroite. On observe en particulier la grande sensibilité des résultats à une évolution des teneurs en oxydes de métaux alcalins, en oxyde de bore et en alumine.

Une comparaison des exemples 6 à 9 et 13 avec l'exemple 4 montre l'importance de la présence d'une quantité minimale en oxydes de métaux alcalins, en l'occurrence en oxyde de sodium, pour maintenir une bonne résistance aux variations thermiques.

Une comparaison des exemples 6 à 9 et 13 avec l'exemple 1 montre l'importance de la présence d'une quantité minimale d'oxyde de bore pour obtenir une bonne capacité au fluage. Une comparaison des exemples 6 à 9 et 13 avec les exemples 3, 10 et 11 montre cependant que cette quantité doit être limitée afin d'avoir un rapport (B/N) des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) inférieur à 2,5 et éviter une détérioration de la résistance aux variations thermiques.

Une comparaison des exemples 6 à 9 et 13 avec les exemples 2 et 12 montre l'importance de la présence d'une quantité minimale d'alumine pour éviter une détérioration de la résistance aux variations thermiques.

Par ailleurs, d'autres essais ont permis de vérifier que les produits selon l'invention présentent également les autres propriétés reconnues pour les matériaux à forte teneur en zircone, en particulier la résistance à la corrosion par le verre.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés fournis à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs.

REVENDICATIONS

1. Produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100 % :

- $ZrO_2 + HfO_2$: complément à 100 %
- SiO_2 : 3,5 % à 6,0 %
- Al_2O_3 : 0,7 % à 1,5 %
- $Na_2O + K_2O$: 0,10 % à 0,43 %
- B_2O_3 : 0,05 % à 0,80 %
- $CaO + SrO + MgO + ZnO$: < 0,4 %
- P_2O_5 : < 0,05 %
- $Fe_2O_3 + TiO_2$: < 0,55 %
- autres espèces : < 1,5 %,

le rapport des pourcentages massiques Al_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur ou égal à 3,5 et

le rapport des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant compris entre 0,3 et 2,5.

2. Produit réfractaire fondu et coulé selon la revendication précédente, dans lequel $Al_2O_3 \geq 1,1$ %.

3. Produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

- $ZrO_2 + HfO_2$: complément à 100 %
- SiO_2 : 3,5 % à 6,0 %
- Al_2O_3 : 1,1 % à 1,5 %
- $Na_2O + K_2O$: 0,10 % à 0,43 %
- B_2O_3 : 0,05 % à 0,80 %
- $CaO + SrO + MgO + ZnO$: < 0,4 %
- P_2O_5 : < 0,05 %
- $Fe_2O_3 + TiO_2$: < 0,55 %
- autres espèces : < 1,5 %,

le rapport des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant compris entre 0,3 et 2,2.

4. Produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications précédentes, le rapport des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur à 0,5.

5. Produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications précédentes, le rapport des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur à 0,8.

6. Produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications précédentes, le rapport des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant supérieur à 1,0.

7. Produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications précédentes, le rapport des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant inférieur à 2,2.

8. Produit réfractaire fondu et coulé selon la revendication précédente, le rapport des pourcentages massiques B_2O_3 / (Na_2O+K_2O) étant inférieur à 1,5.

9. Produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel (Na_2O+K_2O) ≤ 0,40 % et/ou B_2O_3 ≤ 0,60 %.

10. Produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel (Na_2O+K_2O) ≤ 0,30 % et/ou B_2O_3 ≤ 0,30 %.

11. Produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel (Na_2O+K_2O) ≥ 0,15 % et/ou B_2O_3 ≥ 0,15 %.

12. Produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport des pourcentages massiques Al_2O_3 / (Na_2O+K_2O) est supérieur à 6.

13. Produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique total des « autres espèces » est inférieur à 0,5 %.

14. Four de fusion de verre comportant un produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes.

15. Four selon la revendication précédente, ledit produit réfractaire étant disposé dans une région destinée à être en contact avec du verre en fusion à une température supérieure à 1200°C.

16. Utilisation d'un produit réfractaire fondu et coulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour augmenter la résistance au fluage d'un four selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/051141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/484

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)
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)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08 277162 A (TOSHIBA MONOFRAX) 22 October 1996 (1996-10-22) page 4, paragraph 30	1-16
A	EP 0 431 445 A (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 12 June 1991 (1991-06-12) example 18; table 2	1-16
A	WO 2005/068393 A (VESUVIUS CRUCIBLE CO [US]; GUPTA AMUL [US]; WINDER DR STEVEN M [US]) 28 July 2005 (2005-07-28) example 5	1-16
A	WO 03/074445 A (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; BOUSSANT-ROUX YVES MARCEL LEON [FR];) 12 September 2003 (2003-09-12) table 2	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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	Date of mailing of the international search report
28 octobre 2009	11/11/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bonneau, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2009/051141

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 8277162 A	22-10-1996	JP 3524629 B2	10-05-2004
EP 0431445 A	12-06-1991	DE 69013857 D1	08-12-1994
		DE 69013857 T2	18-05-1995
		JP 2926966 B2	28-07-1999
		JP 3218980 A	26-09-1991
		US 5086020 A	04-02-1992
WO 2005068393 A	28-07-2005	AU 2004313955 A1	28-07-2005
		BR PI0418269 A	02-05-2007
		CN 1902142 A	24-01-2007
		EP 1711445 A1	18-10-2006
		JP 2007517754 T	05-07-2007
		US 2007249481 A1	25-10-2007
		ZA 200605017 A	30-01-2008
WO 03074445 A	12-09-2003	AU 2003224231 A1	16-09-2003
		BR 0307886 A	28-12-2004
		CN 1639084 A	13-07-2005
		EP 1480925 A1	01-12-2004
		FR 2836682 A1	05-09-2003
		JP 2005526683 T	08-09-2005
		RU 2324670 C2	20-05-2008
		UA 80697 C2	25-10-2007
		US 2005159294 A1	21-07-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/051141

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C04B35/484

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)
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)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 08 277162 A (TOSHIBA MONOFRAX) 22 octobre 1996 (1996-10-22) page 4, alinéa 30	1-16
A	EP 0 431 445 A (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 12 juin 1991 (1991-06-12) exemple 18; tableau 2	1-16
A	WO 2005/068393 A (VESUVIUS CRUCIBLE CO [US]; GUPTA AMUL [US]; WINDER DR STEVEN M [US]) 28 juillet 2005 (2005-07-28) exemple 5	1-16
A	WO 03/074445 A (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; BOUSSANT-ROUX YVES MARCEL LEON [FR];) 12 septembre 2003 (2003-09-12) tableau 2	1-16

☐ 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'appartenenant 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 octobre 2009	11/11/2009

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2009/051141

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 8277162	A	22-10-1996	JP	3524629 B2	10-05-2004
EP 0431445	A	12-06-1991	DE	69013857 D1	08-12-1994
			DE	69013857 T2	18-05-1995
			JP	2926966 B2	28-07-1999
			JP	3218980 A	26-09-1991
			US	5086020 A	04-02-1992
WO 2005068393	A	28-07-2005	AU	2004313955 A1	28-07-2005
			BR	PI0418269 A	02-05-2007
			CN	1902142 A	24-01-2007
			EP	1711445 A1	18-10-2006
			JP	2007517754 T	05-07-2007
			US	2007249481 A1	25-10-2007
			ZA	200605017 A	30-01-2008
WO 03074445	A	12-09-2003	AU	2003224231 A1	16-09-2003
			BR	0307886 A	28-12-2004
			CN	1639084 A	13-07-2005
			EP	1480925 A1	01-12-2004
			FR	2836682 A1	05-09-2003
			JP	2005526683 T	08-09-2005
			RU	2324670 C2	20-05-2008
			UA	80697 C2	25-10-2007
			US	2005159294 A1	21-07-2005