

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 octobre 2012 (18.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/140624 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/12 (2006.01) *F22B 1/18* (2006.01)
C04B 35/42 (2006.01) *F27D 1/00* (2006.01)
C04B 35/44 (2006.01)

Villa 1B - Rue André de Richaud, F-84210 Althen Des Paluds (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2012/051848

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

(22) Date de dépôt international :
13 avril 2012 (13.04.2012)

(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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11 53308 15 avril 2011 (15.04.2011) FR
11 62379 23 décembre 2011 (23.12.2011) 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).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **HIS, Christian** [FR/FR]; 169 impasse des Capucines, F-84300 Cavaillon (FR). **VILLERMAUX, Franceline** [FR/FR]; 3 place du Grand Paradis, F-84000 Avignon (FR). **CHAMPION, Thibault** [FR/FR]; 129 rue Bagnole, F-84660 Maubec (FR). **RAFFIN, Nicolas** [FR/FR]; Chemin de Cambadau, 15 Lot La Treille, F-84250 Le Thor (FR). **SAN MIGUEL, Laurie** [FR/FR]; Lotissement Jean d'Althen,

Publiée :

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

(54) Title : PRODUCT OF CHROMIUM OXIDE, ZIRCONIUM OXIDE AND HAFNIUM OXIDE

(54) Titre : PRODUIT D'OXYDES DE CHROME, DE ZIRCONIUM ET D'HAFNIUM

(57) Abstract : Sintered refractory product comprising, in percentages by weight on the basis of the oxides, - more than 10% of chromium oxide Cr₂O₃, - more than 2% of hafnium oxide HfO₂, - more than 1% of zirconium oxide ZrO₂, the total content of chromium, hafnium and zirconium oxides Cr₂O₃ + HfO₂ + ZrO₂ being greater than 70%.

(57) Abrégé : Produit réfractaire fritté comportant, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, -plus de 10 % d'oxyde de chrome Cr₂O₃, -plus de 2% d'oxyde d'hafnium HfO₂, -plus de 1% d'oxyde de zirconium ZrO₂, la teneur totale en oxydes de chrome, d'hafnium et de zirconium Cr₂O₃ + HfO₂ + ZrO₂ étant supérieure à 70 %.



WO 2012/140624 A1

Produit d'oxydes de chrome, de zirconium et d'hafnium

Domaine technique

L'invention concerne un produit réfractaire comportant de l'oxyde de chrome, notamment utilisé en tant que revêtement interne de réacteur de gazéifieur, ou
5 « gazéificateur ».

Etat de la technique

On connaît en particulier un gazéifieur utilisé pour gazéifier du charbon. Le procédé de gazéification du charbon connu depuis environ une cinquantaine d'années, connaît actuellement un fort développement. Il permet en effet, à partir de matières
10 hydrocarbonées très diverses, par exemple le charbon, le coke de pétrole, la biomasse, le bois, le charbon de bois, voire les huiles lourdes à recycler, de produire des gaz de synthèse servant d'une part de source d'énergie propre, et d'autre part de composés de base pour l'industrie chimique. Ce procédé permet en outre d'éliminer les composants indésirables, par exemple les NOx, le soufre ou le mercure, avant tout rejet dans
15 l'atmosphère.

Le principe de la gazéification consiste en une combustion partielle contrôlée, sous pression et en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène, à une température comprise entre 1000 et 1600°C environ.

Il existe différents types de gazéifieurs, à lit fixe, fluidisé ou entraîné. Ces
20 gazéifieurs diffèrent par le mode d'introduction des réactifs, la manière dont est effectué le mélange comburant-combustible, les conditions de température et de pression et le procédé d'évacuation des cendres ou du laitier résidu liquide issu de la réaction.

L'article intitulé « *Refractories for Gasification* » paru dans la revue « *Refractories Applications and News* » Volume 8, Number 4, July-August 2003, écrit par
25 Wade Taber du département Energy Systems de la Division Saint-Gobain Industrial Ceramics, décrit la structure d'un revêtement réfractaire interne d'un gazéifieur. Ce gazéifieur est revêtu de différentes couches de produits réfractaires capables de résister aux conditions de température, de pression et d'environnement chimique auxquelles ils sont soumis pendant la gazéification. Les couches de produits réfractaires protègent

ainsi la paroi métallique intérieure du gazéifieur de la chaleur et de la corrosion par les gaz et les laitiers.

La composition des laitiers dans les gazéifieurs est typiquement constituée de SiO_2 , FeO ou Fe_2O_3 , CaO et d' Al_2O_3 . Elle peut également comporter d'autres oxydes
5 issus des produits d'alimentation du gazéifieur. L'indice de basicité $B = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ est typiquement d'environ 0,6 et le rapport $C/S = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ est typiquement de 0,4, les teneurs étant en pourcentages en masse.

Pour accroître la durée de vie des revêtements réfractaires, soumis à la corrosion des laitiers et au cyclage thermique, les chercheurs ont tenté d'augmenter leur
10 épaisseur. Cette solution présente cependant l'inconvénient de diminuer le volume utile du gazéifieur et donc son rendement.

James P. Bennett, dans l'article « *Refractory liner used in slagging gasifiers* » paru dans la revue « *Refractories Applications and News* » vol 9 numéro 5 septembre/octobre 2004, pages 20-25, explique que la durée de vie des revêtements
15 réfractaires actuels des gazéifieurs, en particulier des systèmes refroidis par air, est très limitée malgré leur forte teneur en oxyde de chrome. Il mentionne notamment le rapport de SJ Clayton, GJ Stiegel et J.G Wimer « *Gasification Technologies, Gasification Markets and Technologies – Present and Future, an Industry Perspective* », US DOE report DOE /FE 0447 juillet 2002.

FR 2 883 282 décrit d'un revêtement réfractaire interne de gazéifieur présentant au moins une région en un matériau fritté comportant, en pourcentages en masse, au moins 40 % d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et au moins 1 % d'oxyde de zirconium (ZrO_2), au moins 20 % en masse dudit oxyde de zirconium (ZrO_2) étant stabilisé sous la forme cubique et/ou quadratique. Ce revêtement présente ainsi une meilleure résistance à la
25 corrosion.

WO 2008 109222 propose un traitement de protection des produits réfractaires constituant le revêtement réfractaire des gazéifieurs.

Il existe un besoin permanent pour un produit réfractaire apte à résister plus efficacement et durablement que les produits connus aux chocs thermiques rencontrés à
30 l'intérieur des gazéifieurs et, de préférence, présentant une meilleure résistance à la corrosion par les laitiers.

Le but de l'invention est de satisfaire ce besoin.

Résumé de l'invention

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un produit réfractaire fritté comportant, en pourcentages en masse, plus de 10 % d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), plus
5 de 2 % d'oxyde d'hafnium (HfO_2), plus de 1 % d'oxyde de zirconium (ZrO_2), la teneur totale en oxydes de chrome, d'hafnium et de zirconium ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$) étant supérieure à 70 %.

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, de manière
surprenante, la présence d'oxyde d'hafnium permet d'améliorer la résistance aux chocs
10 thermiques et également de conserver, voire améliorer la résistance à l'infiltration et à l'attaque par les laitiers.

Un produit selon l'invention peut présenter encore une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- La teneur en oxyde d'hafnium (HfO_2) dans le produit est supérieure à 2,5%, voire
15 supérieure à 3%, voire supérieure à 4 %, en pourcentages en masse.
- De préférence, la teneur en oxyde d'hafnium (HfO_2) dans le produit, est inférieure à 50%, voire inférieure à 40 %, voire inférieure à 30%, voire inférieure à 20%, voire inférieure à 15%, voire inférieure à 10%, voire inférieure à 7%, voire inférieure à 5%, en pourcentages en masse.
- 20 - Dans un mode de réalisation, plus de 50%, plus de 75%, voire plus de 90% de l'oxyde d'hafnium du produit est contenu dans la matrice, en pourcentage en masse.
- De préférence, la teneur en oxyde de chrome (Cr_2O_3) est supérieure à 20%, voire supérieure à 30%, voire supérieure à 45%, voire supérieure à 50 %, voire supérieure à 60%, supérieure à 65 %, et/ou inférieure à 95%, en pourcentages en masse.
- 25 - De préférence, la teneur en oxyde de zirconium (ZrO_2) est supérieure à 4,5 %, voire supérieure à 6 %, voire supérieure à 8 %, voire supérieure à 10 %, voire supérieure à 15 %, et/ou inférieure à 50%, inférieure à 40%, en pourcentages en masse.
- De préférence, plus de 20%, plus de 30%, plus de 40%, plus de 50%, plus de 60 % de l'oxyde de zirconium en pourcentage en masse, est stabilisé sous la forme
30 cubique et/ou quadratique (ou « tétragonale »).

- Le seul oxyde de zirconium présent dans la matrice représente de préférence plus de 2,5% de la masse totale du produit.
- La teneur totale en oxydes de chrome, d'hafnium et de zirconium ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$) est supérieure à 80 %, supérieure à 85%, supérieure à 90%, en pourcentage en masse.
- 5 - De préférence, ledit produit comporte au moins un dopant, agissant comme stabilisant de l'oxyde de zirconium ou pas, choisi parmi CaO , MgO , Y_2O_3 , TiO_2 et leurs mélanges, de préférence CaO et/ou Y_2O_3 , de préférence Y_2O_3 .
- La teneur en oxyde de calcium (CaO) est inférieure à 4,0%, voire inférieure à 3,0%,
10 voire inférieure à 2,0%, voire inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse.
- La teneur en oxyde de magnésium (MgO) est inférieure à 4,0%, voire inférieure à 3,0%, voire inférieure à 2,0%, voire inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse.
- La teneur en oxyde d'yttrium (Y_2O_3) est inférieure à 4,0%, voire inférieure à 3,0%, voire inférieure à 2,0%, en pourcentages en masse.
- 15 - La teneur en oxyde d'yttrium (Y_2O_3) dans le produit est supérieure à 0,3%, de préférence supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 0,7% en pourcentages en masse.
- La teneur en oxyde de titane (TiO_2) est inférieure à 4,0%, voire inférieure à 3,0%, voire inférieure à 2,0%, voire inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse.
- 20 - De préférence, la somme des teneurs en oxydes de calcium, de magnésium, d'yttrium et de titane ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) est inférieure à 6,0%, voire inférieure à 5,0%, voire inférieure à 4,0%, voire inférieure à 3,0%, et/ou supérieure à 0,5%, supérieure à 1,0%, voire supérieure à 2,0%, en pourcentages en masse.
- De préférence encore, le dopant agit, au moins en partie, comme stabilisant de
25 l'oxyde de zirconium.
- Dans un mode de réalisation, plus de 50%, plus de 75%, voire plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100% du dopant, en particulier de l'oxyde de calcium et/ ou de l'oxyde d'yttrium, est contenu dans la matrice, en pourcentage en masse.
- De préférence, la teneur en oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est supérieure à 1%, voire
30 supérieure à 1,5%, et/ou inférieure à 20%, voire inférieure à 10%, voire inférieure à 8%, voire inférieure à 5%, en pourcentages en masse.
- De préférence, la teneur en oxyde de silicium (SiO_2) est supérieure à 0,5 %, voire supérieure à 0,7%, voire supérieure à 1%, et/ou inférieure à 3%, de préférence inférieure à 1,5%, en pourcentages en masse.

- De préférence, la somme des teneurs en oxydes de chrome (Cr_2O_3), de zirconium (ZrO_2), d'hafnium (HfO_2), d'aluminium (Al_2O_3), de silicium (SiO_2), de calcium (CaO), de magnésium (MgO), d'yttrium (Y_2O_3) et de titane (TiO_2) est supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, en pourcentages en masse, les autres constituants du produit étant de préférence des impuretés. Les impuretés comprennent classiquement le fer, en majeure partie sous forme Fe_2O_3 , et les oxydes de métaux alcalins tels que Na_2O et K_2O . On considère que de telles teneurs en impuretés ne remettent pas en cause les avantages procurés par l'invention.
- De préférence, les oxydes représentent plus de 90%, plus de 95%, plus de 99%, voire sensiblement 100% de la masse du produit.
- La porosité ouverte du produit est supérieure à 5%, supérieure à 8%, supérieure à 10% et/ou inférieure à 25%, inférieure à 20%, voire inférieure à 15%.
- Le produit se présente sous la forme d'une couche appliquée contre la paroi intérieure d'un réacteur du gazéifieur ou sous la forme d'un assemblage de blocs agencé pour protéger ladite paroi. De préférence toute la couche ou tous les blocs de l'assemblage sont constitués en un produit selon l'invention.

De manière surprenante, les inventeurs ont également constaté qu'un produit selon l'invention peut présenter une résistance à la corrosion remarquable.

De préférence, le granulat représente plus de 60%, plus de 70%, et/ou moins de 90%, ou moins de 80% de la masse du produit, le complément à 100% étant constitué par la matrice.

Selon un mode de réalisation, la structure du produit présente un granulat constitué, pour plus de 90%, voire plus de 95%, voire plus de 97% de sa masse, d'oxyde de chrome, ledit granulat étant lié par une matrice constituée, pour plus de 90%, voire plus de 94% de sa masse,

- d'oxyde d'hafnium et
- d'oxyde de zirconium et/ou d'oxyde de chrome et/ou d'oxyde d'aluminium, et éventuellement d'un dopant choisi parmi CaO , MgO , Y_2O_3 , TiO_2 , et leurs mélanges, le dopant agissant comme stabilisant de l'oxyde de zirconium ou pas.

En particulier, le dopant peut être CaO et/ou Y_2O_3 , de préférence Y_2O_3 .

Selon un autre mode de réalisation, la structure du produit présente un granulat constitué, pour plus de 90%, plus de 95%, voire plus de 97% de sa masse, d'oxyde de zirconium et/ou d'oxyde d'hafnium et/ou d'oxyde de chrome, ledit granulat étant lié par une matrice constituée, pour plus de 90%, voire plus de 94% de sa masse, d'oxyde de zirconium et/ou d'oxyde de chrome et/ou d'oxyde d'aluminium, et éventuellement d'oxyde d'hafnium et éventuellement d'un dopant choisi parmi CaO, MgO, Y₂O₃, TiO₂ et leurs mélanges, le dopant agissant comme stabilisant de l'oxyde de zirconium ou pas. En particulier, le dopant peut être CaO et/ou Y₂O₃, de préférence Y₂O₃.

Selon un autre mode de réalisation, la structure du produit présente un granulat constitué, pour plus de 90%, plus de 95%, voire plus de 97% de sa masse, d'oxyde de zirconium et/ou d'oxyde d'hafnium et/ou d'oxyde de chrome, ledit granulat étant lié par une matrice constituée, pour plus de 80%, voire plus de 90% de sa masse, d'oxyde d'hafnium et d'oxyde de zirconium dopé par CaO et/ou Y₂O₃ et éventuellement d'oxyde de chrome.

De préférence, la teneur en Al₂O₃ dans la matrice est supérieure à 1%, voire supérieure à 1,5%, et/ou inférieure à 10%, voire inférieure à 8%, voire inférieure à 5%, en pourcentage en masse sur la base de la masse des oxydes du produit.

De préférence, la matrice comporte au moins 1,5% d'oxyde d'hafnium, en pourcentage en masse sur la base de la masse des oxydes du produit.

L'invention concerne également un gazéifieur comportant un réacteur pourvu d'une paroi intérieure revêtue, au moins partiellement, par un revêtement réfractaire comportant un produit réfractaire selon l'invention, voire constitué par de tels produits.

Ledit produit réfractaire peut se présenter sous la forme d'une couche ou sous la forme d'un bloc.

L'invention concerne également une préforme adaptée pour conduire, par frittage, à un produit réfractaire fritté selon l'invention, et un mélange particulière adapté pour conduire, par mise en forme, à une préforme selon l'invention.

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication comportant les étapes successives suivantes :

a) préparation d'une charge,

b) coulage de ladite charge dans un moule et mise en forme, par exemple par vibration et/ou pressage et/ou pilonnage de ladite charge à l'intérieur du moule, de manière à former une préforme,

c) démoulage de la préforme,

5 d) de préférence, séchage de la préforme, de préférence sous air ou atmosphère contrôlée en humidité, de préférence de manière que l'humidité résiduelle de la préforme soit comprise entre 0 et 0,5%,

10 e) cuisson de la préforme, de préférence sous atmosphère oxydante, à une température comprise entre 1300 à 1600°C de manière à former un produit réfractaire fritté.

Selon l'invention, la charge est adaptée pour conduire, en fin d'étape e), à un produit réfractaire fritté selon l'invention.

Les sources d'oxyde de zirconium peuvent contenir de l'oxyde d'hafnium, classiquement moins de 2% d'oxyde d'hafnium.

15 Selon l'invention, on ajoute de préférence de l'oxyde d'hafnium dans la charge à partir d'une source d'oxyde d'hafnium comportant plus de 50%, plus de 75%, plus de 90%, voire sensiblement 100% d'oxyde d'hafnium. Par exemple, on ajoute une poudre de particules en oxyde d'hafnium. De préférence, on tient alors compte de l'oxyde d'hafnium apporté par la source d'oxyde de zirconium.

20 **Définitions**

Par « préforme », on entend classiquement un ensemble de particules liées au moyen d'un liant, généralement temporaire, et dont la microstructure va évoluer lors du frittage. Un préforme peut notamment présenter la forme d'un bloc ou d'une couche, par exemple projetée sur une paroi d'un réacteur.

25 Par « particule », on entend un objet solide au sein d'une poudre, ou « mélange particulaire ». On distingue en particulier les particules présentant une taille supérieure à 150 µm, appelées « grains », et celles présentant une taille inférieure ou égale à 150 µm, appelées « particules fines » ou « particules matricielles ». L'ensemble des grains constitue le « granulat ». L'ensemble des particules matricielles constitue la « fraction
30 matricielle ».

Par extension, on appelle également « granulat » et « fraction matricielle » les grains et les particules matricielles après qu'ils ont été solidarisés sous la forme d'une préforme. Le « granulat » désigne également les grains liés par la matrice après frittage.

5 Par « mélange particulaire », on entend un mélange sec de particules (non liées entre elles).

On appelle « taille » d'une particule la moyenne de sa plus grande dimension dM et de sa plus petite dimension dm : $(dM+dm)/2$. La taille des particules d'un mélange particulaire est évaluée classiquement par une caractérisation de distribution granulométrique réalisée avec un granulomètre laser. Le granulomètre laser peut être,
10 par exemple, un Partica LA-950 de la société HORIBA.

Les percentiles ou « centiles » 10 (D_{10}), 50 (D_{50}), 90 (D_{90}) et 99,5 ($D_{99,5}$) d'une poudre sont les tailles de particules correspondant aux pourcentages, en masse, de 10 %, 50 %, 90 % et 99,5 % respectivement, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des particules de la poudre, les tailles de particules étant classées par ordre
15 croissant. Par exemple, 10 %, en masse, des particules de la poudre ont une taille inférieure à D_{10} et 90 % en masse des particules ont une taille supérieure à D_{10} . Les percentiles peuvent être évalués à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.

On appelle « taille maximale » le percentile 99,5 ($D_{99,5}$) de ladite poudre.

20 On appelle « taille médiane » d'une poudre, le percentile D_{50} , c'est-à-dire la taille divisant les particules en première et deuxième populations égale en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure, ou inférieure respectivement, à la taille médiane.

25 Par « bloc », on entend un objet solide obtenu par un moulage d'une charge comportant un mélange particulaire (à la différence d'une couche de revêtement).

Par « matrice », on entend une phase cristallisée ou non, assurant une structure continue entre les grains et obtenue lors du frittage à partir de la fraction matricielle.

30 On appelle « frittage » un traitement thermique par lequel des particules réfractaires d'une préforme se transforment pour former une matrice liant entre elles d'autres particules de ladite préforme.

Par « produit réfractaire », on entend un produit présentant un point de fusion ou de dissociation supérieur à 1000°C.

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. De préférence, la quantité massique des impuretés est inférieure à 2%, inférieure à 1%, inférieure à 0,5%, voire sensiblement nulle.

Par « précurseur » d'un composé ou d'un élément, on entend un constituant apte à fournir ledit composé, respectivement ledit élément, lors de la mise en œuvre d'un procédé de fabrication selon l'invention.

Les teneurs 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.

Sauf indication contraire, toutes les teneurs en oxydes des produits selon l'invention sont des pourcentages en masse exprimés sur la base des oxydes.

Par « contenant un », « comprenant un » ou « comportant un », on entend « comportant au moins un », sauf indication contraire.

20 **Description détaillée**

Le produit réfractaire fritté selon l'invention est constitué de grains liés et entourés par une matrice.

Les grains peuvent présenter des analyses chimiques diverses, en particulier comporter de l'oxyde de chrome.

En particulier, le granulat peut être constitué, pour plus de 90%, voire plus de 95%, voire plus de 97% de sa masse, d'oxyde de zirconium et/ou d'oxyde d'hafnium et/ou d'oxyde de chrome, en particulier d'oxyde de chrome.

La matrice comporte de préférence de l'oxyde d'hafnium. Le seul oxyde de d'hafnium présent dans la matrice représente de préférence plus de 1%, voire plus de 2%, voire plus de 3% de la masse totale du produit.

La matrice comporte de préférence de l'oxyde de zirconium. Le seul oxyde de zirconium présent dans la matrice représente de préférence plus de 2,5%, voire plus de 5%, voire plus de 10% de la masse totale du produit. L'oxyde de zirconium peut être ou non stabilisé par un dopant.

5 En particulier, la matrice peut être constituée, pour plus de 90%, voire plus de 94% de sa masse, d'oxyde de zirconium et/ou d'oxyde d'hafnium et/ou d'oxyde de chrome et/ou d'oxyde d'aluminium, et éventuellement d'un dopant choisi parmi CaO, MgO, Y_2O_3 , TiO_2 , et leurs mélanges, le dopant agissant comme stabilisant de l'oxyde de zirconium ou pas. De préférence, le dopant est CaO et/ou Y_2O_3 , de préférence Y_2O_3 .

10 Dans un mode de réalisation, le produit comporte en pourcentage en masse sur la base des oxydes, pour un total de 100%,

- $60\% < Cr_2O_3 < 80\%$,
- $2\% < HfO_2 < 5\%$,
- $10\% < ZrO_2 < 30\%$, de préférence $15\% < ZrO_2 < 25\%$,
- 15 - de préférence $0,3\% < Y_2O_3 < 4\%$, de préférence $0,5\% < Y_2O_3$,
- $Al_2O_3 < 8\%$, de préférence $Al_2O_3 < 5\%$, de préférence $Al_2O_3 < 4\%$,
- de préférence $1\% < Al_2O_3$, de préférence $2\% < Al_2O_3$,
- autres oxydes $< 10\%$, de préférence autres oxydes $< 5\%$.

Pour fabriquer un bloc en un produit réfractaire fritté selon l'invention, on peut
20 mettre en œuvre un procédé comportant les étapes a) à e) ci-dessus.

Les étapes a) à e) sont des étapes classiquement mises en œuvre pour fabriquer des produits frittés.

A l'étape a), on prépare une charge comportant :

- 25 - un mélange particulière constitué par des particules des oxydes destinés à constituer le produit réfractaire fritté et/ou par des particules de précurseurs de ces oxydes,
- optionnellement, un ou plusieurs additifs,
- optionnellement, de l'eau.

La composition du mélange particulière de la charge est déterminée en fonction
30 de la composition finale du bloc.

De préférence, le mélange particulaire est constitué de plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100% en masse de particules ayant une taille inférieure à 20 mm.

De préférence, les grains représentent plus de 60% et/ou moins de 90%, moins de 80% de la masse du mélange particulaire, le complément à 100% étant constitué des particules matricielles.

La façon de déterminer les quantités des oxydes ou précurseurs d'oxydes dans la charge est parfaitement connue de l'homme du métier. En particulier, l'homme du métier sait que les oxydes de chrome, d'aluminium et de zirconium présents dans la charge de départ se retrouvent dans le produit réfractaire fabriqué. Certains oxydes peuvent également être apportés par les additifs. Pour une même quantité des constituants du produit réfractaire fritté, la composition de la charge de départ peut donc varier, notamment en fonction des quantités et de la nature des additifs présents dans cette charge.

L'oxyde de chrome peut être apporté sous forme d'un mélange de particules frittées ou fondues d'oxyde de chrome.

De préférence, la source d'oxyde de zirconium comporte plus de 80%, de préférence plus de 90%, en masse d'oxyde de zirconium.

L'oxyde de zirconium peut être apporté sous forme d'une poudre d'oxyde de zirconium non stabilisée et/ou d'oxyde de zirconium stabilisée. L'oxyde de zirconium peut être stabilisé au moyen d'un dopant stabilisant et/ou par traitement thermique à très haute température (typiquement supérieure à 1700°C). De préférence, au moins 20 % en masse de l'oxyde de zirconium est stabilisé sous la forme cubique et/ou quadratique. De préférence, le dopant est choisi parmi CaO, MgO, Y₂O₃, TiO₂ et leurs mélanges.

L'oxyde de zirconium est de préférence introduit, pour plus de 70%, plus de 80%, plus de 90%, voire sensiblement 100% de sa masse, sous la forme de particules matricielles.

Dans un mode de réalisation, l'oxyde de zirconium de la fraction matricielle est apporté sous forme stabilisée par un dopant. De préférence, l'oxyde de zirconium est dopé à plus de 3%, voire plus de 4%, voire plus de 5% par ledit dopant, en pourcentage massique. Le dopant est de préférence Y₂O₃ et/ou CaO.

L'oxyde d'hafnium peut être apporté, en partie, par la source d'oxyde de zirconium. De préférence, on ajoute au moins 1,5% en masse (sur la base de la masse du mélange particulaire) d'une poudre comportant, en pourcentage en masse, plus de 70%, plus de 80%, plus de 90%, voire sensiblement 100% d'oxyde d'hafnium.

- 5 L'oxyde d'hafnium est de préférence introduit, pour plus de 70%, plus de 80%, plus de 90%, voire sensiblement 100% de sa masse, sous la forme de particules matricielles.

L'oxyde d'aluminium peut être notamment apporté sous forme d'un mélange de particules d'alumine calcinée ou réactive, voire de corindon blanc.

- 10 Dans un mode de réalisation, l'oxyde d'yttrium de la fraction matricielle est apporté par une poudre comportant plus de 80%, de préférence plus de 90%, voire plus de 95% ou sensiblement 100% en masse d'oxyde d'yttrium.

Dans un mode de réalisation préféré, l'oxyde d'yttrium et/ou l'oxyde de calcium CaO de la fraction matricielle sont apportés par la source d'oxyde de zirconium.

- 15 Les additifs peuvent être ajoutés à la charge pour lui assurer une plasticité suffisante pendant l'étape b) de mise en forme et pour conférer une résistance mécanique suffisante à la préforme obtenue en fin des étapes c) et d). Comme exemples d'additifs utilisables, bien connus de l'homme du métier, on peut citer de façon non limitative :

- 20 - des liants temporaires (c'est-à-dire éliminés en tout ou en partie lors des étapes de séchage et de cuisson) organiques, tels que les résines, des dérivés de la cellulose ou de la lignone, des alcools polyvinyliques ; De préférence, la quantité de liant temporaire est comprise entre 0,1 et 6 % en masse par rapport à la masse du mélange particulaire de la charge ;
- 25 - des agents de mise en forme tels que les stéarates de magnésium ou de calcium ;
- des liants hydrauliques tels qu'un ciment de type aluminat de CaO ;
- des défloculants tels que les polyphosphates alcalins ou les dérivés méthacrylates ;
- des promoteurs de frittage tels que le bioxyde de titane ou l'hydroxyde de magnésium ;
- 30 - des ajouts de type argileux qui vont faciliter la mise en œuvre et aider au frittage. Ces ajouts apportent de l'alumine et de l'oxyde de silicium, et quelques oxydes de métaux alcalins ou alcalino terreux, voire de l'oxyde de fer, selon le type d'argile.

Les quantités d'additifs ne sont pas limitatives. En particulier, les quantités classiquement mises en œuvre dans les procédés de frittage sont appropriées.

De préférence, la teneur en argile dans la charge de départ est supérieure à 1,0%, supérieure à 1,5%, et/ou inférieure à 5,0%, inférieure à 3,0%, en pourcentage
5 massique sur la base des oxydes.

Le cas échéant, si un additif apporte un ou plusieurs des oxydes entrant dans la composition du produit réfractaire, on tient de préférence compte de cet apport pour déterminer la composition du mélange particulaire.

De préférence, la charge comporte, en pourcentage en masse :

- 10
- plus 60 % et de préférence moins de 90% de grains ;
 - moins de 40% de particules matricielles ;
 - moins de 7% d'un ou plusieurs additifs de mise en forme.

De préférence, les grains et les particules matricielles représentent ensemble plus de 94%, de préférence plus de 95% de la masse de la charge.

15 Le mélange des différents constituants de la charge est poursuivi jusqu'à obtention d'une masse sensiblement homogène.

De préférence, on ajoute entre 1% et 5% d'eau, en pourcentage en masse sur la base du mélange particulaire.

20 La charge est de préférence conditionnée. Avantageusement, elle est ainsi prête-à-l'emploi.

L'invention porte également sur un mélange particulaire tel que décrit ci-dessus et sur une charge préparée ou susceptible d'avoir été préparée lors d'une étape a).

A l'étape b), la charge est disposée dans un moule, puis mise en forme.

25 Dans le cas d'une mise en forme par pressage, une pression spécifique de 400 à 800 Kg/cm² est appropriée. Le pressage est de préférence effectué de manière uniaxiale ou isostatique, par exemple au moyen d'une presse hydraulique. Il peut être avantageusement précédé d'une opération de damage manuel ou pneumatique et/ou de vibration.

A l'étape c), la préforme ainsi obtenue est démoulée.

A l'étape d), le séchage peut être effectué à une température modérément élevée. De préférence, il est effectué à une température comprise entre 110 et 200°C. Il dure classiquement entre 10 heures et une semaine selon le format de la préforme, jusqu'à ce que l'humidité résiduelle de la préforme soit inférieure à 0,5 %.

5 L'invention porte également sur une préforme obtenue à l'étape c) ou à l'étape d).

A l'étape e), la préforme séchée est mise à cuire. La durée de la cuisson, comprise entre 3 et 15 jours environ de froid à froid, est variable en fonction de la composition mais aussi de la taille et de la forme de la préforme. Le cycle de cuisson est
10 de préférence effectué de manière classique, sous air, à une température comprise entre 1300°C et 1600°C.

De préférence, le produit réfractaire fritté obtenu à l'issue de l'étape e) se présente sous la forme d'un bloc ayant une masse supérieure à 1 kg et/ou dont toutes les dimensions sont supérieures à 100 mm.

15 De manière surprenante, le produit réfractaire fritté obtenu à l'issue de l'étape e) s'est avéré particulièrement résistant aux contraintes rencontrées à l'intérieur des réacteurs de gazéifieur, notamment résistant à l'infiltration par les laitiers ou les cendres en fusion.

L'étape de cuisson e) peut être effectuée, totalement ou en partie, après
20 assemblage de la préforme dans le réacteur.

Les blocs sont assemblés au moyen de joints de dilatation appropriés, suivant des techniques bien connues de l'homme de l'art.

La fabrication d'un produit selon l'invention n'est pas limitée au procédé décrit ci-dessus. En particulier, l'invention porte également sur un produit réfractaire selon
25 l'invention sous la forme d'un revêtement d'un réacteur, notamment d'un gazéifieur. A cet effet, une charge, par exemple fabriquée suivant l'étape a) ci-dessus, peut être appliquée en couche sur la surface intérieure de la paroi du réacteur, par exemple par coulage, vibrocoulage ou projection, en fonction des besoins et avec une grande souplesse, puis frittée *in situ* pendant la préchauffe du réacteur, de manière à réaliser un
30 revêtement en un produit réfractaire selon l'invention. Le frittage a de préférence lieu à

pression atmosphérique, de préférence sous atmosphère oxydante et de préférence à une température comprise entre 1300 et 1600°C.

5 Afin de ne pas alourdir inutilement la présente description, toutes les combinaisons possibles selon l'invention entre les différents modes de réalisation ne sont pas reportées. Il est cependant bien entendu que toutes les combinaisons possibles des domaines et valeurs initiaux et/ou préférés précédemment décrits en ce qui concerne le produit, la matrice ou le granulat ou encore le procédé sont envisagées.

Exemples

- 10 Les exemples qui vont suivre permettent d'illustrer, de façon non exhaustive, l'invention. Pour ces exemples, les matières premières suivantes ont été utilisées :
- poudre d'oxyde de chrome, d'une pureté de 98% de Cr_2O_3 en masse, et constituée d'au moins 90% en masse de particules ayant une taille supérieure à 20 microns mais inférieure à 5 mm (poudre G1),
 - 15 - poudre d'une solution solide $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ comprenant 80% en masse d'oxyde d'hafnium et 20% en masse d'oxyde de zirconium, et constituée d'au moins 90% en masse de particules ayant une taille supérieure à 20 microns mais inférieure à 5 mm (poudre G2),
 - poudre de corindon et d'une solution solide $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ comprenant 40% en
20 masse d'oxyde d'hafnium, 10% en masse d'oxyde de zirconium et 50% en masse d'alumine, et constituée d'au moins 90% en masse de particules ayant une taille supérieure à 20 microns mais inférieure à 5 mm (poudre G3),
 - poudre de particules d'oxyde de zirconium obtenues par électrofusion et revêtues d'un mélange comprenant 80% en masse d'oxyde d'hafnium et 20% en masse
25 d'oxyde de zirconium, ledit revêtement constituant environ 15% de la masse des particules et au moins 90% desdites particules ayant une taille supérieure à 0,5 mm mais inférieure à 5 mm (poudre G4),
 - poudre d'oxyde de chrome pigmentaire (>98% de Cr_2O_3) dont la taille médiane (D_{50}) est inférieure à 2 microns (poudre P1),
 - 30 - poudre d'oxyde de zirconium (>98% en masse de ZrO_2) stabilisée avec 4% en masse de CaO, la taille des particules étant inférieure à 50 microns, la taille

médiane étant d'environ 12 μm , et lesdites particules comportant environ 70% d'oxyde de zirconium sous forme quadratique et/ou cubique (poudre P2),

- poudre d'alumine (>98% en masse d' Al_2O_3) dont la taille médiane (D_{50}) est inférieure à 10 microns (poudre P3),

5

- poudre d'oxyde d'hafnium (>97% en masse de HfO_2) dont la taille médiane (D_{50}) est inférieure à 2 microns (poudre P4),

- poudre d'oxyde de zirconium (>91% en masse de ZrO_2) stabilisée avec environ 6% en masse de Y_2O_3 , comportant environ 70% d'oxyde de zirconium sous forme quadratique et/ou cubique, en pourcentage massique sur la base de la zircone, la

10 taille des particules étant inférieure à 50 microns ($D_{90}=34 \mu\text{m}$) avec une taille médiane d'environ 8 μm (poudre P5a), ou étant inférieure à 15 microns ($D_{90}=8 \mu\text{m}$) avec une taille médiane d'environ 3 μm (poudre P5b), ou étant inférieure à 5 microns avec une taille médiane d'environ 1 μm (poudre P5c),

- additifs : argile RR40 d'une teneur en alumine supérieure à 30%.

15 Les produits testés ont été fabriqués suivant les étapes a) à e) décrites ci-dessus.

A l'étape a), les matières premières telles qu'indiquées dans le tableau 1 ont été mélangées avec 1,3 à 2% d'argile RR40 et environ 3% d'eau ainsi que 0,3 à 0,7% de liants (stéarate de magnésie et Bretax C) ont été ajoutés au mélange particulaire, en

20 pourcentage sur la base dudit mélange particulaire.

A l'étape b), on a effectué une compaction de la charge à l'intérieur du moule à une pression de 600 Kg/cm^2 de manière à former une préforme.

A l'étape d), la cuisson a été effectuée sous air à une température comprise entre 1400 à 1600°C de manière à former un produit réfractaire fritté.

25 L'analyse chimique du produit final fritté a été mesurée par fluorescence des rayons X et reportée dans le tableau 1.

Les mesures de masse volumique et de porosité ouverte ont été réalisées selon la norme ISO 5017 sur les produits avant toute corrosion.

L'évolution du module de rupture en flexion de produits ayant subi un choc

30 thermique entre 800°C et 20°C a été évaluée selon la norme ISO 5014. La valeur de module de rupture en flexion résiduel après une épreuve de choc thermique est notée « MOR res » et la perte de MOR (« MOR res » par rapport au MOR initial mesuré à

20°C) est notée « Δ MOR » dans le tableau 1. Le « MOR res » doit être le plus élevé possible. Un « Δ MOR » plus faible (d'au moins 20% en valeur absolue) indique une plus grande stabilité des propriétés du produit.

Les autres mesures ont été effectuées sur des produits soumis, après frittage, à une corrosion représentative des conditions de service subies par la face chaude des revêtements de gazéifieur. Cette corrosion a été obtenue de la manière suivante. Des éprouvettes de taille 25*25*180 mm³ du produit à tester, placées dans un creuset d'un four sont plongées dans un laitier en fusion, à une température de 1600°C pendant 4 heures sous argon. Les éprouvettes sont mises en rotation à une vitesse de 2 tours/min.

Le laitier utilisé présentant la composition massique suivante :

- SiO₂ : environ 30- 50%
- Al₂O₃ : environ 10 – 20 %
- Fe₂O₃ ou FeO : 15 – 25 %
- CaO : environ 10 -20 %
- Autres espèces telles que MgO : complément à 100%.

L'indice de basicité B de ce laitier, c'est-à-dire le rapport massique $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ était typiquement de l'ordre de 0,6. Le rapport massique CaO/SiO₂ était de l'ordre de 0,4.

L'indicateur de corrosion (Ic) est égal, pour une section donnée de la partie immergée de l'éprouvette, au rapport du pourcentage de perte de surface de l'éprouvette de l'exemple de référence sur le pourcentage de perte de surface de l'éprouvette de l'exemple considéré, multiplié par 100. Ic est donc de 100 pour le produit de référence et une valeur supérieure à 100 indique une meilleure résistance à la corrosion.

La profondeur de pénétration de CaO provenant du laitier est mesurée grâce à une microsonde réalisée sur coupe métallographique. L'indicateur de pénétration (Ip) est égal au rapport de la profondeur pénétrée de l'éprouvette de l'exemple de référence sur la profondeur pénétrée de l'éprouvette de l'exemple considéré, multiplié par 100. Ip est donc de 100 pour le produit de référence et une valeur supérieure à 100 indique une meilleure résistance à la pénétration du laitier.

Le tableau 1 ci-dessous résume les résultats obtenus.

Tableau 1

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eléments de la charge									
G1	74,5			32,9	72,7	72,5	72,8	32,0	72,8
G2		82,8							
G3			75,5						
G4				43,4				42,3	
P1	14,7	9,9	14,1	13,7					
P2	6,9	4,6	6,6	6,4	6,7		6,7		6,7
P3	1,9	1,3	1,9	1,8	1,9	1,9	1,9	1,8	1,9
P4					4,2	4,2	2,0	3,9	4,2
P5a						7,1		6,6	
P5b					12,5	12,4	14,7	11,6	
P5c									12,5
Analyse chimique du produit fritté (mesurée, en % en masse)									
Cr ₂ O ₃	87,1	12,3	13,3	51,0	71,0	71,2	71,3	32,1	71,9
ZrO ₂	6,2	19,4	13,9	37,7	18,1	18,1	19,7	51,7	17,2
HfO ₂	0,2	61,9	30,1	4,7	4,3	4,1	2,4	8,6	4,4
SiO ₂	0,9	0,7	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	0,8
Al ₂ O ₃	1,9	1,9	39,2	2,8	3,1	2,9	2,7	2,6	1,4
CaO	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3	0,1	0,3	0,1	0,4
MgO	/	3,1	1,5	1,5	0,2	0,1	0,1	1,9	0,2
TiO ₂	1,6	0,4	0,3	0,8	1,3	1,3	1,6	0,8	1,6
Y ₂ O ₃	/	/	/	/	0,8	1,1	0,9	0,1	0,7
Autres propriétés du produit fritté (avant corrosion)									
Masse volumique apparente (g/cm ³)	4,3	6,2	4,4	4,5	4,4	4,4	4,2	4,5	4,3
Porosité ouverte (%)	10,4	18,2	15,7	13,3	15,1	14,0	17,0	16,6	16,0
Résistance aux chocs thermiques									
MOR res (MPa)	10	11	11	14	22	21	22	17	16
Δ MOR (%)	-74	-36	-67	-34	-33	-38	-33	-25	-50
Mesures de la résistance à la corrosion									
I _c	100	400	90	108	90	93	102	93	109
Mesures de résistance à la pénétration de CaO due à la corrosion									
I _p	100	175	160	111	170	937	103	256	124

Le tableau 1 permet de vérifier que la présence d'oxyde d'hafnium et une teneur élevée en $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$ permettent d'améliorer la résistance aux chocs thermiques. Il montre également que la présence d'oxyde d'hafnium permet de conserver, voire d'améliorer la résistance à la corrosion (indice Ic). Comme cela apparaît
5 clairement à présent, le produit réfractaire selon l'invention permet avantageusement d'améliorer la résistance aux chocs thermiques, en maintenant une bonne résistance à la corrosion par les laitiers rencontrés dans les réacteurs de gazéifieur.

On observe également que l'ajout d'oxyde de zirconium dopée par de l'oxyde d'yttrium peut avoir un effet favorable pour la résistance à la pénétration du laitier (Ip).

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

En particulier, l'application du produit réfractaire fritté selon l'invention n'est pas limitée à un gazéifieur.

REVENDICATIONS

1. Produit réfractaire fritté comportant, en pourcentages en masse sur la base des oxydes,
 - plus de 10 % d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ,
 - 5 – plus de 2 % d'oxyde d'hafnium HfO_2 ,
 - plus de 1 % d'oxyde de zirconium ZrO_2 ,la teneur totale en oxydes de chrome, d'hafnium et de zirconium $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$ étant supérieure à 70 %.
- 10 2. Produit réfractaire selon la revendication 1, dans lequel la teneur en oxyde d'hafnium HfO_2 est supérieure à 3 %, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
3. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en oxyde d'hafnium HfO_2 est inférieure à 10 %, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
- 15 4. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en oxyde de chrome Cr_2O_3 est supérieure à 30 %, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
5. Produit réfractaire selon la revendication 4, dans lequel la teneur en oxyde de chrome Cr_2O_3 est supérieure à 50 % en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
- 20 6. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en oxyde de zirconium ZrO_2 est supérieure à 10 %, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
7. Produit réfractaire selon la revendication précédente, dans lequel la teneur en oxyde de zirconium ZrO_2 est supérieure à 30 %, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
- 25 8. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel au moins 20 % en masse dudit oxyde de zirconium ZrO_2 est stabilisé sous la forme cubique et/ou quadratique.

9. Produit réfractaire selon la revendication précédente, dans lequel au moins 60 % en masse de l'oxyde de zirconium est stabilisé sous la forme cubique et/ou quadratique.
10. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur totale en oxydes de chrome, d'hafnium et de zirconium $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$ est supérieure à 85%, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
11. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant plus de 0,5% d'un dopant, agissant comme stabilisant de l'oxyde de zirconium ou pas, choisi parmi CaO , MgO , Y_2O_3 , TiO_2 et leurs mélanges, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
12. Produit réfractaire selon la revendication précédente, dans lequel la teneur en oxyde d'yttrium est supérieure à 0,5%, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
13. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant une teneur en oxyde d'aluminium Al_2O_3 supérieure à 1% et inférieure à 10% et/ou une teneur en silice supérieure à 0,5 % et inférieure à 3%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
14. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont la structure présente un granulat constitué, pour plus de 90% de sa masse, d'oxyde de chrome, le granulat étant lié par une matrice constituée, pour plus de 90% de sa masse, d'oxyde de zirconium, d'oxyde d'hafnium et éventuellement d'un dopant choisi parmi CaO , MgO , Y_2O_3 et TiO_2 , le dopant agissant comme stabilisant de l'oxyde de zirconium ou pas.
15. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont la structure présente un granulat constitué, pour plus de 90% de sa masse, d'oxyde de zirconium, d'oxyde d'hafnium et d'oxyde de chrome, le granulat étant lié par une matrice constituée pour plus de 90% de sa masse, d'oxyde de zirconium et éventuellement d'oxyde d'hafnium et éventuellement d'un dopant choisi parmi CaO , MgO , Y_2O_3 et TiO_2 , le dopant agissant comme stabilisant de l'oxyde de zirconium ou pas.

16. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le seul oxyde de zirconium présent dans la matrice représente plus de 2,5% de la masse totale du produit.
- 5 17. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel plus de 50% de l'oxyde d'hafnium du produit est contenu dans la matrice, en pourcentage en masse.
18. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en oxyde d'yttrium est inférieure à 3%, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
- 10 19. Produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la somme des teneurs en oxyde de chrome Cr_2O_3 , de zirconium ZrO_2 , d'hafnium HfO_2 , d'aluminium Al_2O_3 , de silicium SiO_2 , de calcium CaO , de magnésium MgO , d'yttrium Y_2O_3 et de titane TiO_2 est supérieure à 95%, en pourcentage en masse, les autres constituants du produit étant des impuretés.
- 15 20. Gazéifieur comportant un réacteur pourvu d'une paroi intérieure revêtue, au moins partiellement, par un revêtement réfractaire comportant un produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes.
21. Gazéifieur selon la revendication précédente, dans lequel ledit produit réfractaire se présente sous la forme d'une couche ou sous la forme d'un bloc.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2012/051848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/12 C04B35/42 C04B35/44 F22B1/18 F27D1/00
ADD.

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 F22B F27D

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 practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4 533 647 A (TIEN TSENG-YING [US]) 6 August 1985 (1985-08-06) example I; table I	1-3,6,7, 16-19 5,8,9, 11-15, 20,21
X Y	----- US 2009/221415 A1 (AVEDIKIAN RICHARD [FR] ET AL) 3 September 2009 (2009-09-03) alinea (0041); paragraph [0075] - paragraph [0085]; claim 13; table 1	1-4,6,7, 10,18,19 5,8,9, 11-15, 20,21
A	----- WO 99/01399 A1 (DIDIER WERKE AG [DE]; MOSSAL KARL HEINZ [DE]; YESILTAS SELIM [DE]; KLE) 14 January 1999 (1999-01-14) page 1 - page 6; claims 1-5 ----- -/--	1-21



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 application or patent 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

3 July 2012

Date of mailing of the international search report

16/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vathilakis, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2012/051848

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/011920 A1 (CHAMPION THIBAUT PIERRE PAUL [FR] ET AL) 8 January 2009 (2009-01-08) the whole document	1-21
A	----- TIEN T Y ET AL: "Toughened ceramics in the system Al ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ :HfO ₂ ", INTERNATIONAL JOURNAL OF HIGH TECHNOLOGY CERAMICS, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 2, no. 3, 1 January 1986 (1986-01-01) , pages 207-219, XP024152237, ISSN: 0267-3762, DOI: 10.1016/0267-3762(86)90051-2 [retrieved on 1986-01-01] the whole document	1-21
A	----- T.K BROG ET AL: "Transformation Toughening in the Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ -HfO ₂ System; The effect of ZrO ₂ -HfO ₂ content.", FRACTURE MECHANICS OF CERAMICS (PROCEEDINGS OF THE FOURTH INTERN, SYMPOSIUM) VOL. 8, MICROSTRUCTURE, METHODS DESIGN AND FATIGUE, vol. 8, 1 January 1986 (1986-01-01), pages 143-149, XP009153765, the whole document	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2012/051848

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4533647	A	06-08-1985	DE 3484931 D1	19-09-1991
			EP 0164395 A1	18-12-1985
			JP S61500313 A	27-02-1986
			US 4533647 A	06-08-1985
			WO 8501936 A1	09-05-1985

US 2009221415	A1	03-09-2009	AU 2006293837 A1	29-03-2007
			BR PI0616343 A2	14-06-2011
			CA 2623510 A1	29-03-2007
			CN 101300207 A	05-11-2008
			EA 200800644 A1	29-08-2008
			EP 1928805 A1	11-06-2008
			FR 2891271 A1	30-03-2007
			JP 2009509898 A	12-03-2009
			KR 20080058353 A	25-06-2008
			US 2009221415 A1	03-09-2009
			WO 2007034092 A1	29-03-2007
			ZA 200802686 A	26-08-2009

WO 9901399	A1	14-01-1999	AT 201012 T	15-05-2001
			AU 725355 B2	12-10-2000
			AU 8625998 A	25-01-1999
			CZ 9904521 A3	11-07-2001
			DE 19727917 C1	25-02-1999
			DK 996601 T3	27-08-2001
			EP 0996601 A1	03-05-2000
			ES 2158687 T3	01-09-2001
			HU 0100571 A2	28-06-2001
			SK 173899 A3	09-10-2000
			US 6352951 B1	05-03-2002
			WO 9901399 A1	14-01-1999
			ZA 9804380 A	02-12-1998

US 2009011920	A1	08-01-2009	CA 2729754 A1	07-01-2010
			CN 102083527 A	01-06-2011
			EP 2307131 A1	13-04-2011
			JP 2011526541 A	13-10-2011
			KR 20110042288 A	26-04-2011
			US 2009011920 A1	08-01-2009
			WO 2010001355 A1	07-01-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2012/051848

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C04B35/12 C04B35/42 C04B35/44 F22B1/18 F27D1/00
ADD.

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 F22B F27D

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X Y	US 4 533 647 A (TIEN TSENG-YING [US]) 6 août 1985 (1985-08-06) exemple I; tableau I	1-3,6,7, 16-19 5,8,9, 11-15, 20,21
X Y	----- US 2009/221415 A1 (AVEDIKIAN RICHARD [FR] ET AL) 3 septembre 2009 (2009-09-03) alinea (0041); alinéa [0075] - alinéa [0085]; revendication 13; tableau 1	1-4,6,7, 10,18,19 5,8,9, 11-15, 20,21
A	----- WO 99/01399 A1 (DIDIER WERKE AG [DE]; MOSSAL KARL HEINZ [DE]; YESILTAS SELIM [DE]; KLE) 14 janvier 1999 (1999-01-14) page 1 - page 6; revendications 1-5 ----- -/--	1-21

☒ 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

3 juillet 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/07/2012

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vathilakis, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2012/051848

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/011920 A1 (CHAMPION THIBAUT PIERRE PAUL [FR] ET AL) 8 janvier 2009 (2009-01-08) le document en entier -----	1-21
A	TIEN T Y ET AL: "Toughened ceramics in the system Al ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ :HfO ₂ ", INTERNATIONAL JOURNAL OF HIGH TECHNOLOGY CERAMICS, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 2, no. 3, 1 janvier 1986 (1986-01-01) , pages 207-219, XP024152237, ISSN: 0267-3762, DOI: 10.1016/0267-3762(86)90051-2 [extrait le 1986-01-01] le document en entier -----	1-21
A	T.K BROG ET AL: "Transformation Toughening in the Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ -HfO ₂ System; The effect of ZrO ₂ -HfO ₂ content.", FRACTURE MECHANICS OF CERAMICS (PROCEEDINGS OF THE FOURTH INTERN, SYMPOSIUM) VOL. 8, MICROSTRUCTURE, METHODS DESIGN AND FATIGUE, vol. 8, 1 janvier 1986 (1986-01-01), pages 143-149, XP009153765, le document en entier -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2012/051848

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4533647	A	06-08-1985	DE 3484931 D1 EP 0164395 A1 JP S61500313 A US 4533647 A WO 8501936 A1	19-09-1991 18-12-1985 27-02-1986 06-08-1985 09-05-1985
US 2009221415	A1	03-09-2009	AU 2006293837 A1 BR PI0616343 A2 CA 2623510 A1 CN 101300207 A EA 200800644 A1 EP 1928805 A1 FR 2891271 A1 JP 2009509898 A KR 20080058353 A US 2009221415 A1 WO 2007034092 A1 ZA 200802686 A	29-03-2007 14-06-2011 29-03-2007 05-11-2008 29-08-2008 11-06-2008 30-03-2007 12-03-2009 25-06-2008 03-09-2009 29-03-2007 26-08-2009
WO 9901399	A1	14-01-1999	AT 201012 T AU 725355 B2 AU 8625998 A CZ 9904521 A3 DE 19727917 C1 DK 996601 T3 EP 0996601 A1 ES 2158687 T3 HU 0100571 A2 SK 173899 A3 US 6352951 B1 WO 9901399 A1 ZA 9804380 A	15-05-2001 12-10-2000 25-01-1999 11-07-2001 25-02-1999 27-08-2001 03-05-2000 01-09-2001 28-06-2001 09-10-2000 05-03-2002 14-01-1999 02-12-1998
US 2009011920	A1	08-01-2009	CA 2729754 A1 CN 102083527 A EP 2307131 A1 JP 2011526541 A KR 20110042288 A US 2009011920 A1 WO 2010001355 A1	07-01-2010 01-06-2011 13-04-2011 13-10-2011 26-04-2011 08-01-2009 07-01-2010