

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 14.10.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.04.24 Bulletin 24/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : CABODI Isabelle, CITTI Olivier,
GROSS Isabell et VESPA Pierrick.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤④ **PRODUIT REFRACTAIRE Alumine-Zircone-Silice.**

⑤⑦ Produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pour-
centages massiques sur la base des oxydes et pour un total
de 100% : ZrO₂ + HfO₂ : 39,0% à 55,0%
avec HfO₂ < 5% SiO₂ : 10,5% à 14,0%
Al₂O₃ : complétement à 100% Na₂O +
K₂O : 0,80% à 3,00% B₂O₃ : <
1,0 % Fe₂O₃ + TiO₂ : < 0,60% autres
espèces : < 1,0%- le rapport (K₂O/1,52)/(Na₂O +
K₂O/1,52) étant supérieur à 0,30 avec Na₂O < 0,60%, ou
le rapport (K₂O/1,52)/(Na₂O + K₂O/1,52) étant supérieur à
0,60.

Pas de figure d'abrégé



Description

Titre de l'invention : PRODUIT REFRACTAIRE Alumine-Zircone-Silice

Domaine technique

- [0001] L'invention concerne un produit réfractaire fondu AZS (Alumine-Zircone-Silice) ainsi qu'un four de fusion de verre comportant un tel produit.

Technique antérieure

- [0002] Les fours de fusion de verre comprennent généralement un très grand nombre de produits réfractaires, disposés à différents endroits selon leurs propriétés. Pour chaque partie du four, le produit choisi sera celui ne provoquant pas de défauts rendant le verre inutilisable (ce qui réduirait les rendements de production) et résistant suffisamment longtemps pour apporter au four une durée de vie satisfaisante.
- [0003] Parmi les blocs réfractaires, on distingue les blocs fondus et les blocs frittés.
- [0004] A la différence des blocs frittés, les blocs fondus comportent le plus souvent une phase vitreuse intergranulaire reliant des grains cristallisés. Les problèmes posés par les blocs frittés et par les blocs fondus, et les solutions techniques adoptées pour les résoudre, sont donc généralement différents. Une composition mise au point pour fabriquer un bloc fritté n'est donc pas *a priori* utilisable telle quelle pour fabriquer un bloc fondu, et réciproquement.
- [0005] Les blocs fondus, souvent appelés « électrofondus » ou « fondus et coulés », sont obtenus par fusion d'un mélange de matières premières appropriées dans un four à arc électrique ou par toute autre technique adaptée. La matière en fusion est ensuite classiquement coulée dans un moule, puis solidifiée. Généralement, le produit obtenu subit alors un cycle de refroidissement contrôlé pour être amené à température ambiante sans fracturation. Cette opération est appelée « recuisson » par l'homme de l'art.
- [0006] On connaît des produits fondus Alumine-Zircone-Silice, dits « AZS », comportant majoritairement de l'alumine (Al_2O_3), de la zircone (ZrO_2) et de la silice (SiO_2). En particulier, les produits AZS comportent classiquement moins de 80% en masse de zircone. Les produits AZS présentent également du corindon (libre, ou sous la forme d'un eutectique corindon/zircone) en une quantité généralement supérieure à 10%, voire supérieure à 30%.
- [0007] Les produits AZS comportent classiquement de l'oxyde de sodium Na_2O pour conférer à la phase vitreuse des propriétés physiques et chimiques adaptées. Généralement, K_2O et Na_2O sont réputés avoir des effets équivalents.
- [0008] US 2 438 552 préconise l'ajout d'oxyde de sodium (1,0 à 2,2%) et une teneur totale $\text{MgO}+\text{CaO}$ comprise entre 0,2% et 0,8%, pour répondre à des problèmes de faisabilité

concernant des produits AZS comportant de 9% à 12% de SiO_2 et de 0,4% à 1,7% d'oxyde de fer.

- [0009] EP939065 propose de réduire le taux d'exsudation des produits AZS contenant 20% à 59% de ZrO_2 et 5% à 12% de SiO_2 en ajoutant B_2O_3 , P_2O_5 et au moins un des oxydes du groupe SnO_2 , ZnO , CuO et MnO_2 .
- [0010] WO2011161588 propose des produits AZS résistant à l'exsudation présentant, outre Al_2O_3 , de 30% à 50 % de ZrO_2 , de 8% à 16 % de SiO_2 , du Y_2O_3 et plus de 0,2% de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$.
- [0011] Un des facteurs limitant la durée de vie des fours de verrerie est l'usure des blocs, en particulier des blocs constituant les parois latérales de la cuve. Le contrôle de l'épaisseur résiduelle des blocs fondus dans un four en service est difficile, notamment du fait de la température de leur environnement. Des méthodes de contrôle (ou « monitoring ») des blocs ont été développées. On connaît en particulier les méthodes utilisant des ondes électromagnétiques, en en particulier des ondes radar (« Radar based sensors » (TOF)). Les applications de ces méthodes restent cependant limitées aux cas où l'épaisseur résiduelle est faible.
- [0012] Il existe donc un besoin permanent pour améliorer ces méthodes.

Résumé de l'invention

- [0013] L'invention propose un produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :
- $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 39,0% à 55,0%, avec $\text{HfO}_2 < 5\%$
 - SiO_2 : 10,5% à 14,0%
 - Al_2O_3 : complément à 100%
 - $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 0,80% à 3,00%
 - B_2O_3 : $< 1,0\%$
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: $< 0,60\%$
 - autres espèces : $< 1,0\%$
 - le rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ étant supérieur à 0,30 avec $\text{Na}_2\text{O} < 0,60\%$, ou
 - le rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ étant supérieur à 0,60.
- [0014] Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, plutôt que de chercher à améliorer l'appareillage utilisé pour le contrôle, les inventeurs ont cherché à améliorer la qualité de la réponse des blocs sollicités par un tel contrôle. De manière surprenante, ils ont découvert que Na_2O et K_2O avaient un effet différent sur la capacité de pénétration des ondes radar dans un bloc en un produit selon l'invention. En outre, ils ont découvert que, dans une plage de teneurs déterminée par plusieurs critères, et en particulier par le rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$, Na_2O et K_2O

non seulement améliorent la capacité de pénétration des ondes radar dans le bloc, mais aussi préservent la faisabilité.

- [0015] Le contrôle peut donc être réalisé jusqu'à une profondeur supérieure, de préférence sur toute l'épaisseur du bloc.
- [0016] Un produit selon l'invention est donc parfaitement adapté pour un contrôle de son épaisseur résiduelle.
- [0017] Un produit selon l'invention 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 :
- la porosité totale du produit est inférieure à 10%, voire inférieure à 5% ;
 - de préférence, les oxydes représentent plus de 90%, plus de 95%, plus de 99%, voire sensiblement 100% de la masse du produit ;
 - la teneur massique en $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ est inférieure à 54,0%, voire inférieure à 53,0%, voire inférieure à 52,5%, voire inférieure à 52,0%, voire inférieure à 51,0%, voire inférieure à 50,5%, voire inférieure à 50,0%, voire inférieure à 49,5%, voire inférieure à 49,0%, voire inférieure à 48,5%, voire inférieure à 48,0%, et/ou supérieure à 40,0%, voire supérieure à 41,0%, voire supérieure à 42,0%, voire supérieure à 42,5%, voire supérieure à 43,0%, voire supérieure à 43,5%, voire supérieure à 44,0%, voire supérieure à 44,5%, voire supérieure à 45,0%, voire supérieure à 45,5% ;
 - la teneur massique en SiO_2 est inférieure à 13,8%, voire inférieure à 13,6%, voire inférieure à 13,5%, voire inférieure à 13,4%, voire inférieure à 13,3%, voire inférieure à 13,2%, voire inférieure à 13,0%, voire inférieure à 12,7%, voire inférieure à 12,5% et/ou de préférence supérieure à 10,6%, voire supérieure à 10,7%, voire supérieure à 10,8%, voire supérieure à 10,9%, voire supérieure à 11,0%, voire supérieure à 11,3%, voire supérieure à 11,5% ;
 - la teneur massique en Al_2O_3 est inférieure à 46,0%, voire inférieure à 45,5%, voire inférieure à 45,0%, voire inférieure à 44,0%, voire inférieure à 43,5%, voire inférieure à 43,0%, voire inférieure à 42,0% et/ou supérieure à 29,0%, voire supérieure à 30,0%, voire supérieure à 32,0%, voire supérieure à 34,0%, voire supérieure à 36,0% ;
 - la somme des teneurs massiques en oxyde de sodium Na_2O et en oxyde de potassium K_2O est de préférence supérieure à 0,85%, supérieure à 0,90%, supérieure à 0,95%, supérieure à 1,00% et/ou de préférence inférieure à 2,90%, de préférence inférieure à 2,80%, de préférence inférieure à 2,70%, de préférence inférieure à 2,60%, inférieure à 2,50%, voire inférieure à 2,30%, voire inférieure à 2,20%, voire inférieure à 2,10%, voire inférieure à 2,00%, voire inférieure à 1,90% ;
 - la teneur massique en Na_2O est de préférence inférieure à 1,50%, voire inférieure à 1,40%, voire inférieure à 1,30%, voire inférieure à 1,20%, voire inférieure à 1,00%,

voire inférieure à 0,80%, voire inférieure à 0,75%, voire inférieure à 0,60%, voire inférieure à 0,55%, voire inférieure à 0,50%, voire inférieure à 0,40%, inférieure à 0,30%, inférieure à 0,20%, ou inférieure à 0,10% ; dans un mode de réalisation, Na_2O est présent à titre d'impureté ;

- la teneur massique en K_2O est de préférence inférieure à 2,50%, voire inférieure à 2,00%, voire inférieure à 1,90%, voire inférieure à 1,80%, voire inférieure à 1,70%, voire inférieure à 1,60%, voire inférieure à 1,50% et/ou supérieure à 0,60%, supérieure à 0,65%, voire supérieure à 0,70%, voire supérieure à 0,75%, voire supérieure à 0,80%, voire supérieure à 1,00% ;

- le rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ est supérieur à 0,40, voire supérieur à 0,45, voire supérieur à 0,50, voire supérieur à 0,60, voire supérieur à 0,65, voire supérieur à 0,70, voire supérieur à 0,75, voire supérieur à 0,80 et/ou inférieur à 0,95, voire inférieur à 0,90 ;

- B_2O_3 est présent à titre d'impureté et/ou la teneur massique en oxyde de bore B_2O_3 est inférieure à 0,90%, de préférence inférieure à 0,80%, de préférence inférieure à 0,70%, de préférence inférieure à 0,60%, de préférence inférieure à 0,50%, inférieure à 0,40%, %, voire inférieure à 0,30%, voire inférieure à 0,20%, voire inférieure à 0,10% ;

- la teneur massique en Y_2O_3 est inférieure à 0,80%, voire inférieure à 0,60%, voire inférieure à 0,50%, voire inférieure à 0,40%, voire inférieure à 0,30%, voire inférieure à 0,20% ;

- la somme des teneurs massiques en oxyde de fer et en oxyde de titane, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, est inférieure à 0,40%, de préférence inférieure à 0,30%, de préférence inférieure à 0,20% ;

- la teneur massique totale des « autres espèces » est inférieure à 0,9%, voire inférieure à 0,8%, voire inférieure à 0,6%, voire inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,4% ;

- les « autres espèces », c'est-à-dire autres que ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , B_2O_3 , Fe_2O_3 et TiO_2 , ne sont constituées que par des impuretés ;

- la teneur massique d'une « autre espèce » quelconque est inférieure à 0,4%, voire inférieure à 0,3%, voire inférieure à 0,2% ;

- la somme des teneurs massiques en oxyde de calcium CaO , en oxyde de baryum BaO , en oxyde de strontium SrO et en oxyde de magnésium MgO est inférieure à 0,6%, inférieure à 0,5%, inférieure à 0,4%, voire inférieure à 0,3% ;

- la teneur massique en CaO est inférieure à 0,4%, voire inférieure à 0,3% ;

- la teneur massique en BaO est inférieure à 0,4%, voire inférieure à 0,3% ;

- la teneur massique en SrO est inférieure à 0,4%, voire inférieure à 0,3% ;

- la teneur massique en MgO est inférieure à 0,4%, voire inférieure à 0,3% ;

[0018] - le produit se présente sous la forme d'un bloc.

[0019] Suivant un mode de réalisation particulier, le produit réfractaire fondu et coulé selon

l'invention comprend, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 39,0% à 55,0%

SiO_2 : 10,5% à 14,0%

Al_2O_3 : complément à 100%

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 0,80% à 3,00%

Na_2O : < 0,60%

B_2O_3 : < 1,0%

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: < 0,60%

autres espèces : < 1,0%

avec un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,30.

[0020] Suivant un mode de réalisation particulièrement avantageux, le produit réfractaire fondu et coulé selon l'invention comprend, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 39,0% à 51,0%, de préférence 39,0% à 49,5%, de préférence 42,5% à 49,5%

SiO_2 : 10,5% à 13,0%

Al_2O_3 : complément à 100%, de préférence < 44,0%

K_2O : 1,00% à 2,00%, de préférence 1,10% à 1,80%

Na_2O : < 0,30%

B_2O_3 : < 1,0%

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: < 0,60%

autres espèces : < 1,0%

avec un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,65, voire supérieur à 0,70.

[0021] Suivant un mode de réalisation particulier, le produit réfractaire fondu et coulé selon l'invention comprend, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 39,0% à 49,5%, voire 42,5% à 49,5%

SiO_2 : 10,5% à 14,0%

Al_2O_3 : complément à 100%, de préférence < 44,0%

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1,00% à 2,50%

Na_2O : < 1,00%

K_2O : < 2,00%

B_2O_3 : < 0,5%

avec un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,60, voire supérieur à 0,65.

[0022] Suivant un mode de réalisation particulier, le produit réfractaire fondu et coulé selon l'invention comprend, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 42,5% à 49,5%

SiO_2 : 10,5% à 13,0%

Al_2O_3 : complément à 100%, de préférence < 44,0%

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1,00% à 2,00%

Na_2O : < 0,60%

K_2O : < 2,00%

B_2O_3 : < 0,5%

avec un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,50.

[0023] Suivant un mode de réalisation particulier, le produit réfractaire fondu et coulé selon l'invention comprend, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 42,5% à 49,5%

SiO_2 : 10,5% à 13,0%

Al_2O_3 : complément à 100%, de préférence < 44,0%

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1,00% à 2,00%

Na_2O : < 1,00%

K_2O : < 2,00%

B_2O_3 : < 0,5%

avec un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,60.

[0024] Suivant un mode de réalisation particulier, le produit réfractaire fondu et coulé selon l'invention comprend, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :

Al_2O_3 : < 44,0%

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 45,5% à 49,5%

SiO_2 : 10,5% à 13,5%

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1,00% à 2,00%

Na_2O : < 0,60%

K_2O : < 2,00%

avec un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,60, voire supérieur à 0,65, à 0,70, ou à 0,75.

[0025] Dans un mode de réalisation,

Al_2O_3 : < 44,0%

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 42,5% à 49,5%

SiO_2 : 10,5% à 14,0%

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 0,50% à 2,00%

Na_2O : < 1,50%

K_2O : 0,30% à 1,80%.

[0026] Dans un mode de réalisation,

ZrO_2 : 45,5% à 48,0%

SiO_2 : 10,5% à 13,0%

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1,00% à 2,00%

Na_2O : < 0,60%

K_2O : < 2,00%

avec un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,65.

[0027] Dans la mesure où les caractéristiques optionnelles ci-dessus ne sont pas incompatibles techniquement entre elles, elles peuvent être combinées.

[0028] L'invention concerne également 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.

[0029] De préférence, on ajoute systématiquement et méthodiquement les oxydes pour lesquels une teneur minimale est nécessaire, 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 présents comme impuretés.

[0030] 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.

[0031] 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'avoir été fabriqué suivant un procédé selon l'invention, en particulier dans une région destinée à être en contact avec du verre en fusion, en particulier dans une cuve de four de fusion de verre, en particulier pour constituer un bloc porte électrode, par exemple dans une sole d'une telle cuve.

[0032] L'invention concerne ainsi un four de fusion de verre comportant une cuve destinée à contenir ou contenant du verre en fusion, la cuve comportant un bloc en un produit selon l'invention.

[0033] L'invention concerne enfin un procédé de contrôle d'un four de fusion de verre selon l'invention, ledit procédé comportant les opérations suivantes :

- application d'une onde électromagnétique à un bloc en un produit réfractaire selon l'invention, de préférence une onde de type radar, d'une fréquence de préférence comprise entre 1 et 10 gigahertz, voire entre 1 et 6 gigahertz ;
- analyse du signal reçu en réponse à ladite application de manière à déterminer une information relative audit bloc ou à un changement de milieu, traduisant notamment une interface entre le bloc et le milieu.

[0034] Dans un mode de réalisation, l'application de l'onde électromagnétique est réalisée

alors que le four est en service, le bloc étant optionnellement en contact avec du verre en fusion.

- [0035] L'application de l'onde électromagnétique et l'analyse peuvent être réalisées par toutes les techniques connues, par exemple à l'aide du dispositif SmartMelter® proposé par PaneraTech.

Définitions

- [0036] Un produit est classiquement dit « fondu » lorsqu'il est obtenu par un procédé mettant en œuvre une fusion d'une charge jusqu'à obtention d'une matière en fusion, puis une solidification de cette matière par refroidissement.
- [0037] Un bloc est un objet dont toutes les dimensions sont supérieures à 10 mm. Toutes les dimensions d'un bloc selon l'invention sont de préférence supérieures à 50 mm, de préférence supérieures à 100 mm. Un bloc selon l'invention peut par exemple avoir une forme générale parallélépipédique ou bien une forme spécifique adaptée à son utilisation. A la différence d'une couche, un bloc en un produit réfractaire fondu et coulé est classiquement obtenu par un procédé comportant des opérations de moulage et de démoulage.
- [0038] Le bloc en un produit selon l'invention, avant ou après démasselottage/usinage, peut présenter une, voire deux ou trois dimensions hors tout (épaisseur, longueur, ou largeur) d'au moins 150 mm, de préférence d'au moins 250 mm, voire d'au moins 400 mm, voire d'au moins 500 mm, voire d'au moins 600 mm, voire d'au moins 800 mm ou même d'au moins 1000 mm, et/ou inférieure(s) à 2000 mm,
- [0039] Sauf mention contraire, toutes les teneurs en oxydes dans un produit selon l'invention sont des pourcentages massiques sur la base des oxydes. Une teneur massique d'un oxyde d'un élément métallique se rapporte à la teneur totale de cet élément exprimée sous la forme de l'oxyde le plus stable, selon la convention habituelle de l'industrie.
- [0040] HfO_2 n'est pas chimiquement dissociable de ZrO_2 . Cependant, selon la présente invention, HfO_2 n'est pas ajouté volontairement dans la charge. HfO_2 ne désigne donc que les traces d'oxyde d'hafnium, cet oxyde étant toujours naturellement présent dans les sources d'oxyde de zirconium à des teneurs généralement inférieures à 5%, généralement inférieures à 2%. Dans un bloc selon l'invention, la teneur massique en HfO_2 est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%. Par souci de clarté, on peut désigner indifféremment la teneur totale en oxyde de zirconium et en traces d'oxyde d'hafnium par « ZrO_2 » ou par « $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ ». HfO_2 n'est donc pas compris dans les "autres espèces".
- [0041] Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits 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.

[0042] La porosité totale, en pourcentage, est classiquement égale à $100 \times (1 - \text{le rapport de la densité géométrique divisée par la densité absolue})$.

[0043] La densité géométrique est mesurée suivant la norme ISO 5016:1997 ou EN 1094-4 et exprimée en g/cm^3 . Elle est classiquement égale au rapport de la masse de l'échantillon divisée par le volume apparent.

[0044] La valeur de densité absolue, exprimée en g/cm^3 , peut être mesurée en divisant la masse d'un échantillon par le volume de cet échantillon broyé de manière à sensiblement supprimer la porosité.

Description détaillée

[0045] Dans les produits fondus et coulés selon l'invention, la teneur en $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ permet de répondre aux exigences de haute résistance à la corrosion. En revanche, de trop fortes teneurs sont nuisibles pour la faisabilité industrielle de blocs.

[0046] L'oxyde d'hafnium, HfO_2 , présent dans le produit selon l'invention est de préférence l'oxyde d'hafnium naturellement présent dans les sources de ZrO_2 . Sa teneur dans un produit selon l'invention est donc inférieure à 4%, généralement inférieure à 2%, voire inférieure à 1%.

[0047] La présence de SiO_2 permet notamment la formation d'une phase vitreuse intergranulaire apte à accommoder de manière efficace les déformations en température.

[0048] La présence de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ contribue à la faisabilité des produits. La teneur massique de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ est de préférence limitée afin de conserver une bonne résistance à la corrosion par le verre en fusion.

[0049] La présence K_2O est nécessaire pour avoir un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,30, voire supérieur à 0,40, voire supérieur à 0,50, voire supérieur à 0,60, voire supérieur à 0,65, et permettre une bonne pénétration des ondes dans le bloc.

[0050] Na_2O a un effet un effet défavorable sur la bonne pénétration des ondes dans le bloc. La teneur massique en oxyde de sodium Na_2O doit donc rester limitée.

[0051] B_2O_3 peut avoir un effet un effet défavorable sur la faisabilité. La teneur massique en oxyde de bore B_2O_3 doit donc rester limitée.

[0052] Y_2O_3 peut avoir un effet un effet défavorable sur la faisabilité. La teneur massique en Y_2O_3 doit donc rester limitée.

[0053] Selon l'invention, la teneur massique de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ est inférieure à 0,60%, de préférence inférieure à 0,50%, de préférence inférieure à 0,30%. De préférence, la teneur massique de P_2O_5 est inférieure à 0,05%. En effet, ces oxydes sont néfastes, notamment pour l'exsudation des produits réfractaires ou la coloration du verre et leur teneur doit être limitée à des traces introduites à titre d'impuretés avec les matières

premières.

- [0054] Les « autres espèces » sont les espèces oxydes 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 , Y_2O_3 , TiO_2 et Fe_2O_3 . 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.
- [0055] De préférence, le produit selon l'invention se présente sous la forme d'un bloc, de préférence d'un bloc dont au moins une, de préférence au moins deux, voire toutes les dimensions hors-tout sont supérieures à 150 mm.
- [0056] La porosité totale du produit selon l'invention est inférieure à 15%, voire inférieure à 10%, voire inférieure à 5%, voire inférieure à 2%, voire inférieure à 1%.
- [0057] 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.
- [0058] A l'étape a), les matières premières sont choisies de manière à garantir les teneurs en oxydes dans le produit fini obtenu à l'issue de l'étape c). L'homme du métier sait parfaitement choisir les matières premières à cet effet.
- [0059] 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 ré-oxydation des produits.
- [0060] Il est préférable d'opérer la fusion dans des conditions oxydantes pour les applications visées.
- [0061] 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.
- [0062] 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, par exemple par l'action de l'arc lui-même.
- [0063] 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, de préférence dans un moule aux dimensions souhaitées, compte tenu du masselottage et d'un éventuel usinage après l'étape c).
- [0064] 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

- [0065] Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.
- [0066] Dans ces exemples, on a employé les matières premières suivantes :
- de la zircone Q1 contenant en moyenne 99% de $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$,
 - de la silice « Sable BE01 Bédouin » contenant en moyenne 99% de SiO_2 ,
 - de l'alumine de type AC34 contenant en moyenne 99% d' Al_2O_3 ,
 - du carbonate de sodium contenant en moyenne 99,5% Na_2CO_3 comme source de Na_2O ,
 - du carbonate de potassium contenant en moyenne 99,5% K_2CO_3 comme source de K_2O .
- [0067] Les produits ont été préparés selon le procédé classique de fusion en four à arc, puis coulés dans un moule pour obtenir des blocs de format minimum 150 mm x 250 mm x 500 mm après démasselottage.

Analyse chimique

- [0068] L'analyse chimique moyenne des produits obtenus est donnée dans le tableau 1 ; il s'agit d'une analyse chimique de la charge liquide coulée dans le moule, donnée en pourcentages massiques.
- [0069] Les espèces autres que ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Na_2O et K_2O , en particulier Fe_2O_3 , TiO_2 et Y_2O_3 (éventuellement présents) sont des impuretés, avec $\text{Y}_2\text{O}_3 < 0,2\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 < 0,3\%$.
- [0070] Dans le tableau 1, la teneur en HfO_2 est toujours inférieure à 4%. Le rapport $(\text{K}_2\text{O} / 1,52) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} / 1,52)$ est noté « Ratio ».

Faisabilité

- [0071] L'état extérieur des produits obtenus est observé. Leur taille, avec les trois dimensions supérieures à 150 mm et au moins une dimension d'au moins 400 mm, permet d'estimer la faisabilité industrielle. En cas de présence d'une fente traversante, la faisabilité est jugée insatisfaisante. Les produits sont ensuite coupés en deux pour observer le remplissage. En cas de remplissage incorrect, la faisabilité est jugée insatisfaisante. Sinon, la faisabilité est jugée satisfaisante. Tous les exemples de l'invention présentent une faisabilité satisfaisante.

Mesure de la propagation des ondes

- [0072] Sur les différents exemples de blocs réalisés, des barreaux cylindriques de produit d'environ 4 mm de diamètre et de 13 mm de hauteur ont été pénétrés par une onde de 2,4 gigahertz à 1000°C (correspondant à une température proche de celle de la face externe des blocs de cuve). On étudie le signal reçu pour évaluer la profondeur à

laquelle l'onde a perdu la moitié de sa puissance (« half power depth » en anglais, ou HPD) ; celle-ci est ensuite divisée par la valeur obtenue pour la référence (Exemple 1*) et multipliée par 100 pour donner un indice P de propagation des ondes.

[0073] [Tableaux1]

	ZrO ₂ + HfO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	B ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O + K ₂ O (%)	Ratio	P
1*	40,0	12,0	46,7	1,00			1,10	0,00	100
2*	35,9	14,0	48,6	1,35			1,35	0,00	58
3*	49,6	11,7	36,8	1,21			1,21	0,00	46
4*	46,5	12,5	39,3	0,94	0,38		1,32	0,21	80
5*	40,2	11,8	45,9	0,77	0,79		1,56	0,40	98
6	45,3	12,2	40,7	0,58	0,69		1,27	0,44	120
7	45,2	12,3	40,3	0,45	1,16		1,61	0,63	143
8	46,7	11,9	39,5	0,19	0,68	0,45	0,87	0,70	224
9	44,6	12,4	40,8	0,21	1,40	0,09	1,61	0,81	207
10	50,0	11,8	36,6	0,12	1,17	0,02	1,29	0,87	252

[0074] * signifie « hors invention »

[0075] Il apparaît que l'indice P augmente lorsque le Ratio augmente. L'enrichissement des produits en oxyde de potassium par rapport à la quantité d'oxyde de sodium de manière que le Ratio soit supérieur à 0,30 lorsque la teneur en Na₂O est inférieure à 0,60%, ou de manière que le Ratio soit supérieur à 0,60, permet de favoriser la pénétration des ondes dans le produit réfractaire, et ainsi améliorer la qualité du suivi, sans détérioration de la faisabilité.

[0076] Comme cela apparaît clairement, l'invention fournit donc un produit qui présente des performances remarquables dans l'environnement d'une cuve de four de fusion de verre.

[0077] Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, fournis à des fins illustratives seulement.

Revendications

- [Revendication 1] Produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :
- $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 39,0% à 55,0% avec $\text{HfO}_2 < 5\%$
- SiO_2 : 10,5% à 14,0%
- Al_2O_3 : complément à 100%
- $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 0,80% à 3,00%
- B_2O_3 : < 1,0 %
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: < 0,60%
- autres espèces : < 1,0%
- le rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ étant supérieur à 0,30 avec $\text{Na}_2\text{O} < 0,60\%$, ou
- le rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ étant supérieur à 0,60.
- [Revendication 2] Produit selon la revendication précédente, dans lequel le rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ est supérieur à 0,40.
- [Revendication 3] Produit selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel le rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ est supérieur à 0,60.
- [Revendication 4] Produit selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel le rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ est supérieur à 0,65.
- [Revendication 5] Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ est supérieure à 42,5%.
- [Revendication 6] Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ est inférieure à 51,0%.
- [Revendication 7] Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
- Al_2O_3 : < 44,0%
- $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 42,5% à 49,5%
- SiO_2 : 10,5% à 14,0%
- $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: inférieure ou égale à 2,00%
- Na_2O : < 1,50%
- K_2O : 0,30% à 1,80%.
- [Revendication 8] Produit selon l'une qc des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ est supérieure à 44,5%.
- [Revendication 9] Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en SiO_2 est inférieure à 13,5%.
- [Revendication 10] Produit selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel la teneur massique en SiO_2 est inférieure à 13,0%.

- [Revendication 11] Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en Na_2O est inférieure à 0,60%.
- [Revendication 12] Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en Al_2O_3 est inférieure à 44,0% et supérieure à 30,0%.
- [Revendication 13] Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :
- ZrO_2 : 45,5% à 48,0%
- SiO_2 : 10,5% à 13,0%
- $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1,00% à 2,00%
- Na_2O : < 0,60%
- K_2O : < 2,00%
- avec un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,65.
- [Revendication 14] Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en K_2O est supérieure à 0,60% et inférieure à 2,00%.
- [Revendication 15] Produit réfractaire fondu et coulé comportant, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :
- $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 39,0% à 51,0%, de préférence 39,0% à 49,5%, de préférence 42,5% à 49,5%
- SiO_2 : 10,5% à 13,0%
- Al_2O_3 : complément à 100%, de préférence < 44,0%
- K_2O : 1,00% à 2,00%, de préférence 1,10% à 1,80%
- Na_2O : < 0,30%
- B_2O_3 : < 1,0%
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: < 0,60%
- autres espèces : < 1,0%
- avec un rapport $(\text{K}_2\text{O}/1,52)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/1,52)$ supérieur à 0,65, voire supérieur à 0,70.
- [Revendication 16] Procédé de contrôle d'un four de fusion de verre, ledit procédé comportant les opérations suivantes :
- application d'une onde électromagnétique à un bloc en un produit réfractaire selon l'une quelconque des revendications précédentes ;
 - analyse du signal reçu en réponse à ladite application de manière à déterminer une information relative audit bloc ou à un changement de milieu, traduisant notamment une interface.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 913435
FR 2210621

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 107 555 971 A (ZIBO AGC CORUNDUM MAT CO LTD) 9 janvier 2018 (2018-01-09) * le document en entier - voire les exemples et tableau 1 *	1-16	C04B35/484 C04B35/109 C03B5/43
X	EP 3 708 556 A1 (AGC CERAM CO LTD [JP]) 16 septembre 2020 (2020-09-16) * figures; exemples; tableaux *	1-16	
A	WO 2017/115608 A1 (KONICA MINOLTA INC [JP]) 6 juillet 2017 (2017-07-06) * exemples; tableaux *	1-16	
A	WHITTAKER I R: "FUSION CAST REFRACTORIES FOR THE GLASS INDUSTRY", GLASS TECHNOLOGY, SOCIETY OF GLASS TECHNOLOGY, SHEFFIELD, GB, vol. 34, no. 4, 1 août 1993 (1993-08-01), pages 129-135, XP000382376, ISSN: 0017-1050 * le document en entier *	1-16	
A	HOBSON G S ET AL: "Microprobe - Microwave Measurement of Furnace Wall Thickness", MICROWAVE CONFERENCE, 1987. 17TH EUROPEAN, IEEE, PISCATAWAY, NJ, USA, 7 septembre 1987 (1987-09-07), pages 881-886, XP031603062, * le document en entier - voir page 882, premier alinéa *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C04B C03B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 mai 2023		Munro, Brian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2210621 FA 913435**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **26-05-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 107555971 A	09-01-2018	AUCUN	
EP 3708556 A1	16-09-2020	CN 111278789 A	12-06-2020
		EP 3708556 A1	16-09-2020
		JP 7168577 B2	09-11-2022
		JP WO2019092908 A1	19-11-2020
		WO 2019092908 A1	16-05-2019
WO 2017115608 A1	06-07-2017	JP 6873048 B2	19-05-2021
		JP 7060670 B2	26-04-2022
		JP 2021064802 A	22-04-2021
		JP WO2017115608 A1	18-10-2018
		WO 2017115608 A1	06-07-2017