

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/014573 A1

(43) Date de la publication internationale
31 janvier 2013 (31.01.2013)

(51) Classification internationale des brevets :
C03B 5/00 (2006.01) *C04B 35/488* (2006.01)
C03B 5/42 (2006.01) *F27D 1/00* (2006.01)
C04B 35/484 (2006.01) *C03B 5/43* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2012/053633

(22) Date de dépôt international :
16 juillet 2012 (16.07.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1156706 22 juillet 2011 (22.07.2011) 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).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CABODI, Isabelle [FR/FR]; 173 rue des Iris, Le Grand Grès, F-84300 Cavaillon (FR). GAUBIL, Michel [FR/FR]; 8 rue Alain Fournier, F-30133 Les Angles (FR).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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.

(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, 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).

Publiée :

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

(54) Title : REFRACTORY BLOCK AND GLASS-MELTING FURNACE

(54) Titre : BLOC REFRACTAIRE ET FOUR DE FUSION DE VERRE

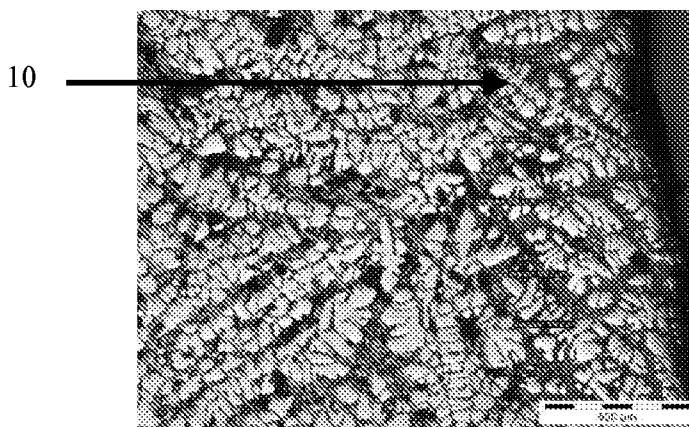


Figure 2a

(57) Abstract : The present invention relates to a fused refractory product having the following average chemical composition, as a percentage by weight on the basis of the oxides and for a total of 100%: ZrO₂: 60.0%-80.0%; SiO₂: 4.0%-10.0%; Al₂O₃: balance to 100%; Y₂O₃ ≤ 5.0%; Na₂O+K₂O+B₂O₃ ≥ 0.3% and SiO₂/(Na₂O+K₂O+B₂O₃) ≥ 5.0; other oxide species: ≤ 2.0%; the ratio of the ZrO₂/Al₂O₃ weight contents being between 2.0 and 6.0.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un produit réfractaire fondu ayant la composition chimique moyenne suivante, en pourcentage en masse sur la base des oxydes et pour un total de 100%: ZrO₂ : 60,0% -80,0%; SiO₂ : 4,0% -10,0%; Al₂O₃ : complément à 100%; Y₂O₃ ≤ 5,0%; Na₂O+K₂O+B₂O₃ ≥ 0,3% et SiO₂/(Na₂O+K₂O+B₂O₃) ≥ 5,0; autres espèces oxydes: ≤2,0 %; le rapport des teneurs massiques ZrO₂ / Al₂O₃ étant compris entre 2,0et 6,0.



WO 2013/014573 A1

Bloc réfractaire et four de fusion de verre

Domaine technique

L'invention concerne un produit réfractaire fondu AZS (Alumine-Zircone-Silice).

Etat de la technique

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

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

Les produits fondus, souvent appelés « électrofondus », sont obtenus par fusion d'un mélange de matières premières appropriées dans un four à arc électrique ou par toute autre technique adaptée à ces produits. Le bain de matière en fusion est ensuite coulé dans un moule, puis le produit obtenu subit un cycle de refroidissement contrôlé.

Parmi les produits fondus, les produits électrofondus AZS, c'est-à-dire comportant majoritairement de l'alumine (Al_2O_3), de la zircone (ZrO_2) et de la silice (SiO_2), sont connus depuis plusieurs dizaines d'années. Le brevet US-A-2 438 552 décrit un des premiers perfectionnements apportés à ce type de produit. Les auteurs préconisent l'ajout de Na_2O (1-2,2%) et MgO/CaO (0,2-0,8%) pour répondre à des problèmes de faisabilité concernant des produits comportant moins de 70% d' Al_2O_3 , de 14 à 40% ZrO_2 et de 9 à 12% de SiO_2 .

Les produits AZS commercialisés actuellement par Saint-Gobain SEFPRO, tels que l'ER-1681, l'ER-1685, ou l'ER-1711, contiennent de 45 à 50% d' Al_2O_3 , de 32 à 41% de ZrO_2 , de 12 à 16% de SiO_2 et environ 1% de Na_2O .

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

30 Le produit ER-1195 produit et commercialisé par Saint-Gobain SEFPRO est aujourd'hui largement utilisé dans les fours de fusion du verre. Sa composition chimique comprend environ 94% de zircone, 4 à 5% de silice, environ 1% d'alumine, 0,3% d'oxyde de sodium

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

Ces produits sont performants et conviennent bien pour la fabrication des fours de verrerie. Cependant, ils ne peuvent pas toujours être utilisés, notamment pour les blocs
5 constituant les cuves ou les gorges des fours de verrerie. En effet, la face extérieure de ces blocs est refroidie et il existe donc une grande différence de température entre les faces intérieures extérieures des blocs du four. Il est alors important pour que le refroidissement soit efficace, que ces blocs présentent une conductivité thermique élevée. Par ailleurs, il existe un besoin permanent pour améliorer les conditions de conduite des
10 fours de verrerie ainsi que la qualité du verre, notamment pour de nouvelles compositions de verre particulièrement sollicitantes.

En particulier, il est toujours utile d'améliorer la résistance à la corrosion par le verre en fusion.

Il existe donc un besoin pour un produit fondu présentant une très bonne résistance à la
15 corrosion par le verre en fusion ainsi qu'une conductivité thermique élevée.

La présente invention vise à satisfaire ce besoin.

Résumé de l'invention

Plus particulièrement, elle concerne un produit réfractaire fondu présentant la composition chimique moyenne suivante, en pourcentage en masse sur la base des oxydes et pour un
20 total de 100% :

ZrO_2 : 60,0% - 80,0% ;

SiO_2 : 4,0% - 10,0% ;

Al_2O_3 : complément à 100% ;

$Y_2O_3 \leq 5,0\%$;

25 $Na_2O + K_2O + B_2O_3 \geq 0,3\%$ et $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + B_2O_3) \geq 5,0$;

autres espèces oxydes : $\leq 2,0\%$;

avec un rapport des teneurs massiques ZrO_2 / Al_2O_3 compris entre 2,0 et 6,0.

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, un produit selon l'invention présente un excellent compromis entre la résistance à la corrosion et la
30 conductivité thermique.

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

- $ZrO_2 \geq 62,0\%$, voire $ZrO_2 \geq 63,0\%$, voire $ZrO_2 \geq 65,0\%$, et/ou $ZrO_2 \leq 75,0\%$, voire $ZrO_2 \leq 74,0\%$, voire $ZrO_2 \leq 72,0\%$, voire $ZrO_2 \leq 71,4\%$, voire $ZrO_2 \leq 70,0\%$;
- $SiO_2 \geq 4,2\%$, voire $SiO_2 \geq 4,5\%$, voire $SiO_2 \geq 5,0\%$, et/ou $SiO_2 \leq 9,5\%$, voire $SiO_2 \leq 9,0\%$, voire $SiO_2 \leq 8,0\%$, voire $SiO_2 \leq 7,5\%$;
- 5 - $Al_2O_3 \geq 12,0\%$, voire $Al_2O_3 \geq 14,0\%$, et/ou $Al_2O_3 \leq 35,0\%$, voire $Al_2O_3 \leq 32,0\%$;
 - La teneur en Y_2O_3 est inférieure ou égale à 4,5%, voire inférieure ou égale à 4,0%, voire inférieure ou égale à 2,0%, voire inférieure à 1,0%, voire inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,1%, voire sensiblement nulle ;
 - La teneur en $Na_2O + K_2O + B_2O_3$ est supérieure à 0,4%, voire supérieure à 0,5%, et/ou
- 10 inférieure à 1,6%, inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1,4%, voire inférieure à 1,2% ;
 - La teneur en Na_2O est supérieure à 0,4%, voire supérieure à 0,5%, et/ou inférieure à 1,9%, inférieure à 1,8%, inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1,2%, voire inférieure à 1,1% ;
 - La teneur en K_2O est supérieure à 0,4%, voire supérieure à 0,5%, et/ou inférieure à
- 15 1,9%, inférieure à 1,8%, inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1,2%, voire inférieure à 1,0%, voire inférieure à 0,7%, voire inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,3%, voire inférieure à 0,2% ;
 - La teneur en B_2O_3 est supérieure à 0,4%, voire supérieure à 0,5%, et/ou inférieure à 1,9%, inférieure à 1,8%, inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1,2%, voire inférieure à
- 20 1,0%, voire inférieure à 0,7%, voire inférieure à 0,5%. Dans un mode de réalisation, la teneur en B_2O_3 peut être également inférieure à 0,3%, voire inférieure à 0,2% ;
 - Le rapport des teneurs massiques ZrO_2 / Al_2O_3 est supérieur à 2,5, voire supérieur à 3,0 ;
 - Le rapport des teneurs massiques ZrO_2 / Al_2O_3 est inférieur à 5,5, voire inférieur à 5,0 ;
- 25 - Le rapport des teneurs massiques SiO_2 / Al_2O_3 est inférieur à 0,8, voire inférieur à 0,5, voire inférieur à 0,4, voire inférieur à 0,3 ;
 - Le rapport des teneurs massiques $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + B_2O_3)$ est supérieur à 5,5, voire supérieur ou égal à 6,0, voire supérieur à 6,5, voire supérieur à 7,0, voire supérieur à 8,0 ;
- 30 - Le rapport des teneurs massiques $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + B_2O_3)$ est inférieur à 15,0, voire inférieur à 14,0, voire inférieur à 13,0, voire inférieur à 12,0, voire inférieur à 11,0 ;
 - Le rapport des teneurs massiques SiO_2 / Na_2O est supérieur à 6,0, voire supérieur à 6,5, voire supérieur à 7,0, voire supérieur à 8,0 ;

- Le rapport des teneurs massiques $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ est inférieur à 14,0, voire inférieur à 13,0, voire inférieur à 12,0, voire inférieur à 11,0 ;
- Les « autres espèces oxydes » sont des impuretés ;
- La teneur en « autres espèces oxydes » est inférieure ou égale à 1,5%, voire inférieure à 1,2%, voire inférieure à 1,0%, voire inférieure à 0,8% ;
- La teneur en CaO est inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,4% ;
- La teneur en MgO est inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,4% ;
- La teneur en SrO est inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,4% ;
- La teneur en BaO est inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,4% ;
- La composition chimique moyenne, en pourcentage en masse sur la base des oxydes et pour un total de 100%, est la suivante :
 - ZrO₂ : 60,0% - 70,0% ; et
 - SiO₂ : 4,0% - 9,0% ; et
 - Al₂O₃ : 18,8% - 35,0%, et
 - Na₂O : 0,4% - 1,2% avec SiO₂ / Na₂O compris entre 7,0 et 12,0 ; et
 - autres espèces oxydes : ≤ 1,0% ;
- Le produit se présente sous la forme d'un bloc.

Dans un mode de réalisation, le produit selon l'invention comporte de l'oxyde d'yttrium. Il peut alors également présenter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles précédentes ainsi qu'une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- La teneur en Y₂O₃ est supérieure à 50/ZrO₂, voire supérieure à 60/ZrO₂, voire supérieure à 70/ZrO₂ ;
- La teneur en Y₂O₃ est supérieure ou égale à 1,2%, voire supérieure ou égale à 1,5%, voire supérieure ou égale à 2,0% ;
- Le rapport des teneurs massiques $\text{SiO}_2 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3)$ est supérieur à 5,5 x Y₂O₃, voire supérieur à 6,0 x Y₂O₃ ;
- Le rapport des teneurs massiques $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ est supérieur à 5,5 x Y₂O₃, voire supérieur à 6,0 x Y₂O₃ ;
- La composition chimique moyenne, en pourcentage en masse sur la base des oxydes et pour un total de 100%, est la suivante :
 - ZrO₂ : 60,0% - 70,0% ; et
 - SiO₂ : 4,0% - 9,0% ; et
 - Al₂O₃ : 14,8% - 33,6% ; et
 - Y₂O₃ : 2,0% - 4,0% ; et
 - Na₂O : 0,4% - 1,2% et

autres espèces oxydes : $\leq 1,0\%$;

- La conductivité thermique, par exemple évaluée comme dans les exemples, est de préférence supérieure à 3,00 W/m.°C, de préférence supérieure à 3,05 W/m.°C, voire supérieure ou égale à 3,10 W/m.°C.

5 L'invention concerne aussi 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'un bain de matière en fusion,

10 c) coulage et solidification de ladite matière en fusion, par refroidissement contrôlé, de manière à obtenir un produit réfractaire fondu,

ce procédé étant remarquable en ce que lesdites matières premières sont choisies de manière que ledit produit réfractaire fondu présente une composition conforme à celle d'un produit selon l'invention.

15 L'invention concerne enfin un four de fusion de verre comportant un produit selon l'invention, notamment un produit fabriqué ou susceptible d'avoir été fabriqué par un procédé selon l'invention, en particulier dans une région du four dans laquelle le produit est susceptible d'entrer en contact avec du verre en fusion ou avec des gaz dégagés par la fusion du verre, et notamment en superstructure (voûte).

20 **Brève description des figures**

D'autres objets, aspects, propriétés et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lumière de la description et des exemples qui suivent et à l'examen du dessin annexé dans lequel :

25 - la figure 1 présente une microstructure observée en microscopie optique de l'échantillon de l'exemple 5* après essai,

- les figures 2a et 2b présentent une microstructure observée en microscopie optique de l'échantillon de l'exemple 6 selon l'invention après essai, à deux grossissements différents,

30 - la figure 3 présente une microstructure observée en microscopie optique de l'échantillon de l'exemple 8* après essai.

Définitions

De manière générale, on appelle « produit fondu », « produit fondu et coulé » ou « obtenu par fusion » un produit solide, éventuellement recuit, obtenu par solidification complète,

par refroidissement, d'un bain de matière en fusion. Un « bain de matière en fusion » est une masse qui, pour conserver sa forme, doit être contenue dans un récipient. Un bain de matière en fusion, apparemment liquide, peut contenir des parties solides, mais en quantité insuffisante pour qu'elles puissent structurer ladite masse.

- 5 Un produit selon l'invention peut contenir de l'oxyde d'hafnium, HfO_2 , naturellement présent dans les sources de zircon. Sa teneur massique dans le produit selon l'invention est inférieure ou égale à 5,0%, généralement inférieure ou égale à 2,0%. Par « ZrO_2 », on désigne classiquement la zircon et ces traces d'oxyde d'hafnium. HfO_2 n'est donc pas comptabilisé dans les "autres espèces oxydes", mais dans « ZrO_2 ».
- 10 Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants. En particulier, les oxydes de fer et de titane sont connus pour être néfastes et leur teneur doit être limitée à des traces introduites à titre d'impuretés avec les matières premières. De préférence, la quantité massique de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ est inférieure à 0,55%, voire inférieure à 0,20%.
- 15 Dans les formules comprenant un rapport (sans unité) entre des pourcentages massiques de constituants, par exemple $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ et une teneur (en pourcentage massique) en un autre constituant, par exemple $5 \times \text{Y}_2\text{O}_3$, la relation est purement mathématique afin de délimiter un domaine de compositions. Il en est de même pour les formules comprenant l'inverse d'une teneur ($50/\text{ZrO}_2$) et une teneur (Y_2O_3).
- 20 Sauf mention contraire, tous les pourcentages de la présente description sont des pourcentages massiques sur la base des oxydes.

Description détaillée

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

- 25 a) mélange de matières premières de manière à former une charge de départ,
b) fusion de ladite charge de départ jusqu'à obtention d'un bain de matière en fusion,
c) solidification dudit bain de matière en fusion, par refroidissement contrôlé de manière à obtenir un produit réfractaire selon l'invention.
- 30 A l'étape a), les matières premières sont déterminées de manière à garantir une composition, dans le produit fini, conforme à l'invention.

La présence d'oxyde d'yttrium peut être utile dans les produits de l'invention mais sa teneur ne doit pas dépasser 5,0% sinon la faisabilité est dégradée.

Une teneur en Y_2O_3 supérieure ou égale à 50/ ZrO_2 peut être utile pour obtenir une bonne résistance à la corrosion par le verre en fusion, notamment au niveau du contact entre deux blocs de cuve adjacents. La présence d'oxyde d'yttrium permet d'abaisser la température de dilatation maximale avant changement de phase, de réduire la corrosion par le verre en fusion et d'augmenter la viscosité de ce verre à cette température. Ainsi, les risques de fuites de verre à l'interface de contact entre deux blocs de cuve adjacents sont diminués.

La présence d'oxyde de sodium et/ou de potassium et/ou de bore est nécessaire pour conférer à la phase vitreuse des propriétés physiques et chimiques adaptées. La teneur en $Na_2O+K_2O+B_2O_3$ ne doit cependant pas dépasser une valeur telle que $SiO_2/(Na_2O+K_2O+B_2O_3) \geq 6,0$ sinon, aux températures de fonctionnement du four de fusion du verre, la phase vitreuse risque de s'écouler à la surface du produit qui perdrait ainsi sa cohésion et sa résistance à la corrosion. Dans un mode de réalisation, K_2O et/ou B_2O_3 ne sont présents qu'à titre d'impuretés.

La présence d'oxyde de calcium et de magnésium est néfaste dans les produits de l'invention car elle est susceptible de générer des cristaux d'aluminate de chaux dans la phase vitreuse. La présence de ces cristaux peut entraîner des défauts de fracturation du produit. Par ailleurs, une teneur trop importante en CaO et/ou MgO conduit à une dissolution des cristaux de zircon, ce qui diminue la résistance à la corrosion du produit. De préférence, la teneur en CaO et/ou en MgO ne dépasse pas 0,5%.

La présence d'oxyde de baryum ou de strontium n'est pas souhaitable. De préférence, BaO et/ou SrO ne sont présents qu'à titre d'impuretés. De préférence, la teneur en BaO et/ou en SrO ne dépasse pas 0,5%.

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

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

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

Ce procédé consiste à utiliser un four à arc électrique dont l'arc jaillit entre la charge et au moins une électrode écartée de cette charge et à régler la longueur de l'arc pour que son

action réductrice soit réduite au minimum, tout en maintenant une atmosphère oxydante au-dessus du bain en fusion et en brassant ledit bain, soit par l'action de l'arc lui-même, soit en faisant barboter dans le bain un gaz oxydant (air ou oxygène, par exemple) ou encore en ajoutant au bain des substances dégageant de l'oxygène telles que des peroxydes.

A l'étape c), le bain de matière en fusion est de préférence coulé dans un moule adapté pour la fabrication d'un bloc. Le refroidissement est de préférence effectué à la vitesse d'environ 10°C par heure.

Tout procédé conventionnel de fabrication de produits fondus AZS 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.

Un produit selon l'invention peut constituer tout ou partie d'un bloc.

Le bloc peut notamment présenter une masse de plus de 10 kg, de plus de 20 kg, voire de plus de 50 kg, de plus de 150 kg, de plus de 300 kg, voire de plus de 900 kg et/ou de moins de 2 tonnes. En particulier, il peut présenter une masse d'environ 1 tonne.

La forme du bloc n'est pas limitative.

Le bloc peut présenter au moins une dimension (épaisseur, longueur, ou largeur) supérieure à 150 mm, de préférence supérieure à 200 mm, voire supérieure à 400 mm, voire supérieure à 600 mm, voire supérieure à 800 mm ou même supérieure à 1000 mm, voire encore supérieure à 1600 mm.

Dans un mode de réalisation avantageux, l'épaisseur, la longueur et la largeur du bloc sont supérieures à 150 mm, voire supérieures à 200 mm, voire supérieures à 300 mm, voire supérieures à 400 mm.

Un produit selon l'invention peut être également utilisé sous la forme d'un produit mince, c'est-à-dire présentant une épaisseur comprise entre de 50 à 150 mm, en particulier une épaisseur inférieure à 120 mm, voire inférieure à 100 mm. Il peut notamment se présenter sous la forme d'une dalle.

De préférence, le bloc ou la dalle fait partie ou constitue une paroi ou la sole d'un four, en particulier d'un four de fusion de verre.

Exemples

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

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

- 5 - la zircone CC10 vendue par la Société Européenne des Produits Réfractaires contenant principalement, en moyenne en masse, 98,5% de ZrO_2 , 0,5% de SiO_2 et 0,2% de Na_2O ,
- le sable de zircon à 33% de silice,
- l'alumine de type AC44 vendue par la société Pechiney et contenant en moyenne 99,4% d' Al_2O_3 ,
- 10 - le carbonate de sodium contenant 58,5% de Na_2O .

Les produits ont été préparés selon le procédé classique de fusion en four à arc, puis coulés pour obtenir des blocs de format 200x400x150 mm³.

- 15 L'analyse chimique des produits obtenus est donnée dans les tableaux 1 et 2 ; il s'agit d'une analyse chimique moyenne, donnée en pourcentage en masse. Les impuretés constituent le complément à 100%.

Evaluation de la conductivité thermique selon le test dit « flash lampe » (Test A)

- 20 Des échantillons des blocs préparés sont prélevés sous la forme de pastilles d'une hauteur de 5 mm et d'un diamètre de 50 mm, puis sont soumis à une montée en température jusqu'à 1000°C durant laquelle on mesure la diffusivité thermique. La conductivité thermique est ensuite calculée elle est égale au produit de la diffusivité thermique, de la masse volumique mesurée, et de la chaleur spécifique. La conductivité thermique donnée dans les tableaux 1 et 2 correspond à des mesures à 800°C.

Evaluation de la résistance à la corrosion (Test B)

- 25 Des échantillons des blocs préparés sont prélevés sous la forme de cylindres d'une longueur de 100 mm et d'un diamètre de 20 mm. Ces échantillons sont maintenus immergés et en rotation dans un bain de verre en fusion pendant 200 heures à une température de 1450°C dans un verre de type sodocalcique pour les exemples du tableau
- 30 1 ; pendant 100 heures à une température de 1550°C dans un verre sodocalcique pour les exemples du tableau 2 ; et pendant 100 heures à une température de 1550°C dans un verre de type borosilicate pour les exemples du tableau 3. La vitesse de rotation autour de l'axe du porte-échantillon était de 1 tour par minute (soit, en vitesse linéaire, 0,5 cm/s). On

mesure ensuite, pour chaque échantillon, le volume restant de l'échantillon puis, par différence avec le volume initial de l'échantillon, le volume perdu pendant le test.

Le rapport du volume perdu par corrosion de l'échantillon du produit de référence (exemple 1 pour le tableau 1*, exemple 5* pour le tableau 2, exemple 9* pour le tableau 3) au volume perdu par corrosion d'un échantillon testé, multiplié par 100, donne une évaluation de la résistance à la corrosion par le verre de l'échantillon testé par rapport à celle du produit de référence. « Ic » désigne l'indice de corrosion, ainsi défini.

On mesure Ic pour différentes zones de l'échantillon. L'échantillon se décompose en 3 zones :

- 10 - une première zone Z1 de 35 mm de long à partir du haut de l'échantillon : cette première zone est maintenue dans le porte-échantillon et n'est pas soumise à la corrosion ;
- une deuxième zone Z-cds de 25 mm de long en-dessous de Z1, qui correspond à la partie située autour du coup de sabre ;
- 15 - une dernière zone Z-lm qui correspond au reste de l'échantillon.

« Ic-lm » donne l'indice de corrosion de la zone Z-lm, qui correspond donc à la partie immergée de l'échantillon, c'est-à-dire à la partie en contact uniquement avec du verre en fusion. Il illustre la résistance à la corrosion des parties totalement en contact avec le verre, par exemple la sole ou la gorge des fours de verrerie.

- 20 « Ic-cds » donne l'indice de corrosion de la zone Z-cds, qui correspond donc à la partie située autour du coup de sabre, c'est-à-dire à la zone située autour de la ligne de flottaison (niveau du bain de verre en fusion) qui est en contact à la fois avec le verre en fusion et avec l'atmosphère. Il illustre la résistance à la corrosion des parties susceptibles de voir un point triple « produit réfractaire – verre – atmosphère », par exemple la cuve ou
- 25 toute partie dans laquelle des défauts génèrent des bulles de gaz, notamment la gorge des fours de verrerie.

Tableau 1

Ex.	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O+ K ₂ O +B ₂ O ₃	ZrO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / (Na ₂ O + K ₂ O +B ₂ O ₃)	Test A (W/m.°C)	Ic-lm	Ic-cds
								(200 h -1450°C)	
1*	53,0	35,0	9,2	1,0	1,5	9,2	3,19	100	100
2	64,5	26,0	7,0	1,0	2,5	7,0	3,10	117	125
3	66,2	27,5	4,9	0,6	2,4	8,7	ND	112	147
4*	94,0	0,88	2,0	0,3	106,8	6,7	ND	106	118

Tableau 2

Ex.	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O + K ₂ O + B ₂ O ₃	ZrO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / (Na ₂ O + K ₂ O + B ₂ O ₃)	Test A (W/m.°C)	Ic-lm Ic-cds	
								(100 h – 1550°C)	
5*	41,4	45,4	10,7	1,0	0,9	10,7	3,22	100	100
6	68,6	26,0	4,5	0,6	2,6	7,5	3,11	208	183
7	76,2	16,1	6,8	0,8	4,7	8,5	3,04	194	196
8*	94,0	1,2	2,2	0,3	78,3	7,3	2,92	205	209

Tableau 3

Ex.	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O + K ₂ O + B ₂ O ₃	ZrO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / (Na ₂ O + K ₂ O + B ₂ O ₃)	Test A (W/m.°C)	Ic-lm Ic-cds	
								(100 h – 1550°C)	
9*	41,4	45,4	10,6	1,0	0,9	10,6	3,20	100	100
10	66,6	25,1	5,7	1,0	2,7	5,7	ND	152	204
11	71,6	20,7	6,6	1,0	3,5	6,6	ND	139	278
12*	96,0	0,9	2,1	0,3	109	7,0	2,93	134	350

5 * produit hors invention ; ND : Non Déterminé

Alors que la résistance à la corrosion est habituellement liée à la teneur en zircon, on constate que les exemples de l'invention permettent d'atteindre une résistance à la corrosion améliorée par rapport au produit de référence et au même niveau, même améliorée par rapport à des produits à teneurs en zircon significativement supérieures.

10 Les exemples de l'invention permettent également d'atteindre une conductivité thermique bien supérieure que celle des produits à très haute teneur en zircon.

Les produits de l'invention présentent donc un excellent compromis entre la résistance à la corrosion et la conductivité thermique, permettant d'atteindre des durées de vie significativement améliorées grâce à une plus grande stabilité de l'interface verre en fusion/ produit réfractaire.

Pour mieux comprendre les performances remarquables vis-à-vis de la corrosion, l'interface entre les produits réfractaires et le verre a été étudiée.

Des échantillons des blocs préparés sont prélevés sous la forme d'auto-creusets : cylindres creux d'une longueur totale de 50 mm, creusée sur 30 mm et de diamètre extérieur de 50 mm et intérieur de 30 mm. Ces échantillons sont remplis, sur une hauteur de 20 mm, de verre de type sodocalcique maintenu en fusion pendant 10 heures à une température de 1450°C. On mesure ensuite, pour chaque échantillon, les teneurs en zircon et en alumine du verre, à l'interface (V0) entre le produit réfractaire et le verre, ainsi qu'à 200 µm de cette interface (V200). On compare ces analyses aux teneurs en zircon et alumine du verre avant l'essai (V). Les résultats sont reportés dans le tableau

4. On calcule ensuite, à partir de modèles basées sur des mesures, la densité (d) du verre à 1400°C ainsi que la viscosité (μ).

Tableau 4

	V				V0				V200			
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	d	log(μ) (Pa.s)	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	d	log(μ) (Pa.s)	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	d	log(μ) (Pa.s)
5*	0	1	2,31	0,98	2,0	30,1	2,41	4,30	1,7	23,4	2,38	3,66
6	0	1	2,31	0,98	2,2	25,6	2,39	4,13	1,3	12,8	2,35	3,22
8*	0	1	2,31	0,98	15,0	6,0	2,57	1,43	ND	ND	ND	ND

5 On observe pour l'exemple 6 que:

- la teneur en zircone à l'interface est bien moindre que pour l'exemple 8* ; l'augmentation de densité est donc significativement limitée ce qui limite le renouvellement du verre à l'interface par gravité,

10 ○ le verre à l'interface présente une viscosité proche de celle de l'exemple 5*, ce qui favorise la stabilité d'interface car une viscosité élevée empêche le renouvellement de l'interface dû notamment à la vitesse du verre, et

15 ○ la teneur en alumine à l'interface est moins élevée que pour l'exemple 5*, ce qui est favorable pour limiter l'effet Marangoni : l'enrichissement du verre en alumine fait augmenter la tension de surface et favorise la convection naturelle du verre due aux écarts de tension de surface.

Tous ces éléments conduisent à une certaine stabilité de l'interface entre le produit réfractaire et le verre en fusion et donc à limiter la corrosion du produit réfractaire.

20 L'observation des auto-creusets après essai au microscope optique, illustrée sur les figures 1 à 3, montre que les produits de l'invention présentent une microstructure remarquable. En effet, les produits de l'invention, par exemple de l'exemple 6 dont une microstructure est présentée figure 2, ont l'avantage de présenter des cristaux de zircone dendritique 10 ainsi que des cristaux de corindon 11 et d'eutectique corindon-zircone allongés 12, induisant une microstructure fortement imbriquée qui participe à la stabilité d'interface avec le verre en apportant une meilleure résistance aux mouvements de

25 convection en surface et donc une meilleure résistance à la corrosion par le verre.

Sans être liés par une théorie, les inventeurs pensent que lorsque la teneur en alumine est telle que ZrO_2 / Al_2O_3 est inférieur à 2,0, la solubilité du produit réfractaire est élevée, ce qui nuit à la résistance à la corrosion. En outre, cette solubilité conduit à la génération de défauts dans le verre en fusion, et en particulier à des variations locales de densité.

Les inventeurs considèrent également que lorsque le rapport ZrO_2 / Al_2O_3 est supérieur à 6,0, la teneur en alumine est trop faible pour passiver la zircone, ce qui nuit également à la résistance à la corrosion.

5 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, les produits selon l'invention ne se limitent pas à des formes ou de dimensions particulières, ni à l'application à des fours de verrerie.

REVENDEICATIONS

1. Produit réfractaire fondu présentant la composition chimique moyenne suivante, en
5 pourcentage en masse sur la base des oxydes et pour un total de 100% :
- ZrO_2 : 60,0% - 80,0% ;
 SiO_2 : 4,0% - 10,0% ;
 Al_2O_3 : complément à 100% ;
 $Y_2O_3 \leq 5,0\%$;
- 10 $Na_2O + K_2O + B_2O_3 \geq 0,3\%$ et $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + B_2O_3) \geq 5,0$;
autres espèces oxydes : $\leq 2,0\%$;
le rapport des teneurs massiques ZrO_2 / Al_2O_3 étant compris entre 2,0 et 6,0.
2. Produit selon la revendication précédente, dans lequel
 $ZrO_2 \leq 75,0\%$, et
- 15 $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + B_2O_3) \geq 6,0$, et
autres espèces oxydes : $\leq 1,5\%$.
3. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
 ZrO_2 : 62,0% - 75,0%, et/ou
 $2,5 < ZrO_2 / Al_2O_3 < 5,5$, et/ou
- 20 SiO_2 : 4,2% - 9,5%, et/ou
 $Na_2O + K_2O + B_2O_3 > 0,4\%$ et $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + B_2O_3) \geq 6,5$.
4. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
 ZrO_2 : 65,0% - 72,0%, et/ou
 $3,0 < ZrO_2 / Al_2O_3 < 5,0$, et/ou
- 25 SiO_2 : 4,5% - 9,0%, et/ou
 $Na_2O + K_2O + B_2O_3 > 0,5\%$ et $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + B_2O_3) \geq 7,0$.
5. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
 $ZrO_2 \leq 70,0\%$, et/ou
 SiO_2 : 5,0% - 8,0%, et/ou
- 30 $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + B_2O_3) \geq 8,0$.

6. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en B_2O_3 est supérieure à 0,4%.
7. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport des teneurs massiques SiO_2 / Al_2O_3 est inférieur à 0,8.
- 5 8. Produit selon la revendication précédente, dans lequel le rapport des teneurs massiques SiO_2 / Al_2O_3 est inférieur à 0,4.
9. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en Y_2O_3 est supérieure à 50/ZrO₂.
- 10 10. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport des teneurs massiques $SiO_2 / (Na_2O + K_2O + B_2O_3)$ est supérieur à 5,5 x Y_2O_3 .
11. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition chimique moyenne, en pourcentage en masse sur la base des oxydes et pour un total de 100%, est la suivante :
 - 15 ZrO_2 : 60,0% - 70,0% ; et
 - SiO_2 : 4,0% - 9,0% ; et
 - Al_2O_3 : 18,8% - 35,0% ; et
 - Na_2O : 0,4% - 1,2% avec SiO_2 / Na_2O compris entre 7,0 et 12,0, et
 - autres espèces oxydes : $\leq 1,0\%$.
- 20 12. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la composition chimique moyenne, en pourcentage en masse sur la base des oxydes et pour un total de 100%, est la suivante :
 - 25 ZrO_2 : 60,0% - 70,0% ; et
 - SiO_2 : 4,0% - 9,0% ; et
 - Al_2O_3 : 14,8% - 33,6% ; et
 - Y_2O_3 : 2,0% - 4,0% ; et
 - Na_2O : 0,4% - 1,2% ; et
 - autres espèces oxydes : $\leq 1,0\%$.
- 30 13. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un bloc.

14. Four de fusion de verre comportant un produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, en particulier dans une région du four dans laquelle le produit est susceptible d'entrer en contact avec du verre en fusion ou avec des gaz dégagés par la fusion du verre, et notamment en superstructure.

1/1

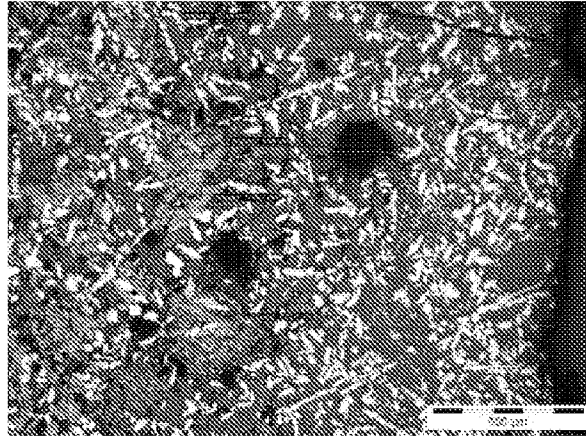


Figure 1

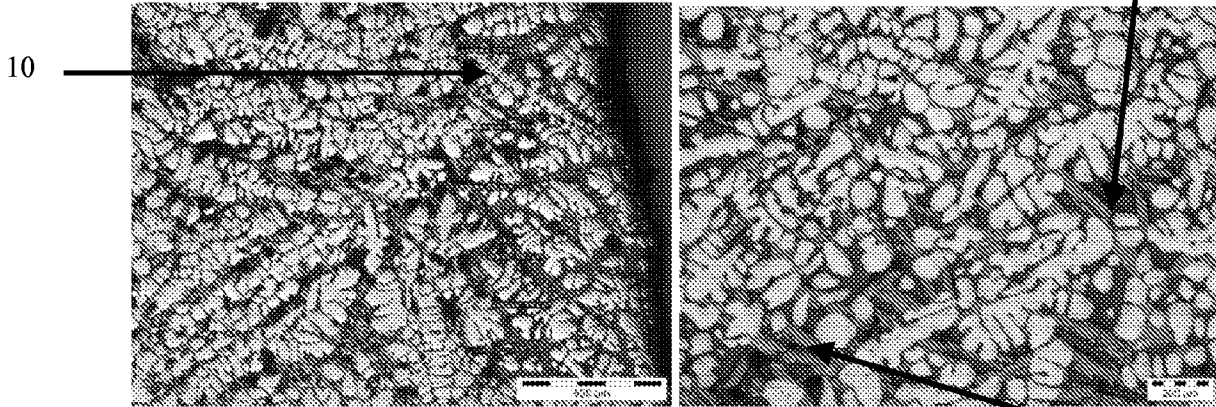


Figure 2a

Figure 2b

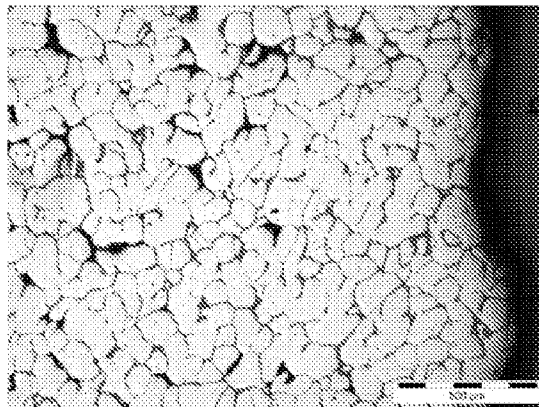


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2012/053633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C03B5/00 C03B5/42 C04B35/484 C04B35/488 F27D1/00
 C03B5/43
 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 C03B 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)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011/105296 A1 (BOUSSANT-ROUX YVES [FR] ET AL) 5 May 2011 (2011-05-05) the whole document	1-14
A	EP 0 939 065 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 1 September 1999 (1999-09-01) the whole document	1-14
A	EP 1 810 956 A1 (ASAHI GLASS CERAMICS CO LTD [JP] AGC CERAMICS CO LTD [JP]) 25 July 2007 (2007-07-25) the whole document	1-14

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 8 October 2012	Date of mailing of the international search report 25/10/2012
--	---

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

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2012/053633

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2011105296	A1	05-05-2011	CN 101998940 A	30-03-2011
			EA 201001461 A1	29-04-2011
			EP 2262748 A2	22-12-2010
			FR 2929940 A1	16-10-2009
			KR 20100135848 A	27-12-2010
			US 2011105296 A1	05-05-2011
			WO 2009136055 A2	12-11-2009

EP 0939065	A1	01-09-1999	CN 1227203 A	01-09-1999
			DE 69901468 D1	20-06-2002
			DE 69901468 T2	28-11-2002
			EP 0939065 A1	01-09-1999
			US 6158248 A	12-12-2000

EP 1810956	A1	25-07-2007	EP 1810956 A1	25-07-2007
			JP 4598672 B2	15-12-2010
			WO 2004101466 A1	25-11-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2012/053633

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C03B5/00 C03B5/42 C04B35/484 C04B35/488 F27D1/00
 C03B5/43
 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 C03B 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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2011/105296 A1 (BOUSSANT-ROUX YVES [FR] ET AL) 5 mai 2011 (2011-05-05) le document en entier -----	1-14
A	EP 0 939 065 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 1 septembre 1999 (1999-09-01) le document en entier -----	1-14
A	EP 1 810 956 A1 (ASAHI GLASS CERAMICS CO LTD [JP] AGC CERAMICS CO LTD [JP]) 25 juillet 2007 (2007-07-25) le document en entier -----	1-14

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:
- | | |
|---|--|
| <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> |
|---|--|

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 octobre 2012	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/10/2012
--	---

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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Vathilakis, S</p>
--	---

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2012/053633

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011105296	A1	05-05-2011	CN 101998940 A	30-03-2011
			EA 201001461 A1	29-04-2011
			EP 2262748 A2	22-12-2010
			FR 2929940 A1	16-10-2009
			KR 20100135848 A	27-12-2010
			US 2011105296 A1	05-05-2011
			WO 2009136055 A2	12-11-2009

EP 0939065	A1	01-09-1999	CN 1227203 A	01-09-1999
			DE 69901468 D1	20-06-2002
			DE 69901468 T2	28-11-2002
			EP 0939065 A1	01-09-1999
			US 6158248 A	12-12-2000

EP 1810956	A1	25-07-2007	EP 1810956 A1	25-07-2007
			JP 4598672 B2	15-12-2010
			WO 2004101466 A1	25-11-2004
