

(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
14 septembre 2017 (14.09.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/153428 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/10 (2006.01) *C04B 35/66* (2006.01)
C04B 35/101 (2006.01) *F27D 1/00* (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/055358

(22) Date de dépôt international :
7 mars 2017 (07.03.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1651886 7 mars 2016 (07.03.2016) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN CENTRE DE RE-
CHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR]; Les
Miroirs - 18 Avenue d'Alsace, 92400 COURBEVOIE
(FR).

(72) Inventeurs : FRANCY, Olivier; 18, Lotissement Plan de
Rigaulte, 84800 L'ISLE SUR LA SORGUE (FR).
SCHNELZER, Michael Patrick; 7980 Jasmine Trail,
CINCINNATI, OH 45241 (US).

(74) Mandataire : CABINET NONY; 11 rue Saint-Georges,
75009 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, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,
RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : DEPHOSPHORIZATION DEVICE

(54) Titre : DISPOSITIF DE DEPHOSPHORATION

(57) Abstract : A device for the dephosphorization of a molten ferrous metal, said furnace comprising a refractory coating, at least one region of which, in particular a region intended to come into contact with said molten ferrous metal, consists of a material having the following average chemical composition, as weight percentages on the basis of the refractory oxides and for a total of 100%: - more than 50% of Al₂O₃, - more than 4% of Cr₂O₃, - less than 20% of MgO, - less than 5% of CaO, - less than 3% of SiO₂, - less than 5% of Fe₂O₃, - less than 30% of ZrO₂, - less than 10% of TiO₂, the constituents other than Al₂O₃, Cr₂O₃, MgO, CaO, SiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂ and TiO₂ constituting the remainder to 100%, the sum of the oxides Al₂O₃ + Cr₂O₃ + Fe₂O₃ + ZrO₂ + TiO₂ representing more than 80% of said chemical composition.

(57) Abrégé : Dispositif de déphosphoration d'un métal ferreux en fusion, ledit four comportant un revêtement réfractaire dont au moins une région, en particulier une région destinée à être en contact avec ledit métal ferreux en fusion, est constituée en un matériau présentant la composition chimique moyenne suivante, en pourcentages massiques sur la base des oxydes réfractaires et pour un total de 100% : - plus de 50% d'Al₂O₃, - plus de 4% de Cr₂O₃, - moins de 20% de MgO, - moins de 5% de CaO, - moins de 3% de SiO₂, - moins de 5% de Fe₂O₃, - moins de 30% de ZrO₂, - moins de 10% de TiO₂, les constituants autres que Al₂O₃, Cr₂O₃, MgO, CaO, SiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂ et TiO₂ constituant le complément à 100%, la somme des oxydes Al₂O₃+Cr₂O₃+Fe₂O₃+ZrO₂+TiO₂ représentant plus de 80% de ladite composition chimique.



WO 2017/153428 A1

Dispositif de déphosphoration

Domaine technique

L'invention se rapporte à un matériau destiné à un revêtement d'un dispositif, en particulier d'un four à induction, de déphosphoration d'un métal ferreux, notamment d'un acier et/ou d'une fonte.

L'invention se rapporte aussi à un tel dispositif.

5 Etat de la technique

La déphosphoration a pour objet l'élimination du phosphore contenu dans les métaux ferreux. Elle est obtenue par une oxydo-réduction, éventuellement associée à une insufflation d'oxygène *via* une lance et/ou une insufflation de gaz neutre ou réducteur *via* un dispositif d'insufflation en fond de four, comme cela est par exemple décrit par CN102936638.

- 10 La mise en œuvre d'un four à induction pour la déphosphoration, plutôt que d'un four de type VOD (« *Vacuum oxygen decarburization* ») ou RH-OB (« *Ruhrstahl-Heraeus Oxygen Blowing* ») ou d'un four à arc, permet un investissement plus faible et une flexibilité plus élevée. Elle permet également une meilleure maîtrise de la réaction endothermique liée à la déphosphoration. La montée en température d'un four à induction est également, avantageusement, très rapide.
- 15 Cependant, elle exige des revêtements réfractaires plus performants pour protéger la région du creuset qui est en contact avec le métal en fusion. Par ailleurs, l'environnement corrosif impose de préférence des revêtements dépourvus de joints. Les parois de briques ne sont donc pas les mieux adaptées.

- La figure 1 représente schématiquement, en coupe transversale, un creuset d'un four à induction pour la déphosphoration. Ce creuset comporte une paroi latérale 10 qui s'étend, sensiblement verticalement, à partir d'un fond 12.
- 20

La paroi latérale 10 du creuset comporte classiquement, depuis l'extérieur vers l'intérieur du creuset :

- une couche de support 14, sur laquelle est fixé l'inducteur 16 ;
 - 25 - au moins une couche d'isolant thermique 18 ;
 - au moins une couche d'isolant électrique 20 ;
 - un revêtement réfractaire 22 comportant lui-même une région non consolidée 24, de préférence sous la forme d'une poudre compactée, et une région consolidée 26, définissant la surface intérieure 28 du creuset.
- 30 L'ordre des couches d'isolant thermique 18 et d'isolant électrique 20 n'est pas limitatif.
- La couche d'isolant électrique 20 est un matériau minéral diélectrique, par exemple en mica, et a pour fonction d'isoler électriquement l'inducteur et le revêtement réfractaire.

La couche d'isolant thermique 18 peut être notamment un mat fibreux céramique, notamment en un aluminosilicate. Avantageusement, elle permet de compenser l'effet de la dilatation thermique du revêtement réfractaire 22 pendant la chauffe et/ou de protéger la couche d'isolant électrique.

Le fond 12 comporte classiquement, depuis l'extérieur vers l'intérieur du creuset :

- 5 - une sole 30, sensiblement horizontale ;
- un revêtement réfractaire 22' comportant lui-même une couche non consolidée 24', de préférence sous la forme d'une poudre compactée, et une couche consolidée 26', définissant la surface intérieure 28 du creuset.

10 Conventionnellement, la fabrication du revêtement est effectuée après avoir fabriqué la sole 30 et la couche de support 14, et avoir fixé les couches d'isolant thermique et électrique.

Une poudre du matériau constitutif du revêtement est d'abord versée sur la surface supérieure de la sole 30. La couche ainsi constituée est alors par exemple damée ou vibrée, jusqu'à obtention d'une épaisseur correspondant sensiblement à l'épaisseur du revêtement au-dessus de la sole. Après une opération de mise à niveau qui permet également d'éliminer la couche supérieure de la sole plus
15 faiblement densifiée, un moule est provisoirement posé sur la couche ainsi obtenue.

Le moule est de préférence conformé de manière à s'étendre sensiblement parallèlement à la surface définie par les couches d'isolant thermique et électrique, en en restant écarté d'une distance correspondant à l'épaisseur du revêtement de la paroi latérale du creuset.

20 Une poudre du matériau constitutif du revêtement est ensuite versée entre le moule d'une part et la surface définie par les couches d'isolant thermique et électrique d'autre part, de préférence jusqu'à ce que la poudre ceinture le moule sur toute sa hauteur.

La poudre est mise en forme par compactage, de préférence par vibration, éventuellement après ajout d'un liant temporaire. Tous les moyens connus pour compacter une poudre sont possibles. La compaction peut être réalisée au fur et à mesure du versement de la charge de départ.

25 La température est ensuite élevée à l'intérieur du creuset de manière à consolider au moins une partie de la poudre. Si la poudre contient un liant temporaire ou un liant activable à chaud, l'élévation de la température permet d'éliminer le liant temporaire et d'activer le liant à chaud, sans faire totalement fondre les particules réfractaires.

30 De préférence, les conditions de chauffage permettent de ne consolider qu'une partie du revêtement, qui comporte ainsi une région consolidée, sous la forme d'une couche du côté de l'intérieur du creuset, et une couche non consolidée, sous la forme d'une couche du côté de l'extérieur du creuset.

Le moule peut être enlevé après mise en forme de la poudre ou après consolidation.

Pour déphosphorer un métal ferreux, le four à induction est chargé de métal et/ou de précurseurs, par exemple du minerai de fer pré-réduit. Le métal résultant de la fusion de la charge est ensuite mis en contact avec un laitier basique déphosphorant.

- 5 La température dépasse classiquement 1200°C, voire 1300°C ou 1400°C lors la déphosphoration. La température est généralement inférieure à 1700°C ou à 1650°C.

- La corrosion use progressivement la région consolidée. Cette usure augmente donc la quantité d'énergie transmise à la région non consolidée, notamment par le métal en fusion et le laitier. Il en résulte une consolidation progressive de la région non consolidée, à mesure de ladite usure. La
- 10 région consolidée se reconstitue ainsi en permanence, en aval du flux thermique, aux dépens de la région non consolidée. Après « consommation » complète de la région non consolidée, la région consolidée ne se reconstitue plus et son épaisseur se réduit. Le revêtement doit alors être renouvelé.

On connaît des fours à induction comportant un revêtement en pisé sec ou « DVC », en anglais « *dry vibratable mix* » ou « *dry refractory* », à base d'alumine-magnésie (spinelle $MgAlO_4$).

- 15 Un tel revêtement est dit « basique » par opposition aux revêtements dits « acides » à base de silice. Un revêtement à base de silice est très peu résistant à la corrosion dans un four de déphosphoration. Un laitier dit « de déphosphoration » est en effet fortement basique. Il comporte typiquement des composés à base de calcium et/ou de baryum, par exemple sous forme de fluorure ou d'aluminate, avec en général un ajout de FeO sous forme de battitures de laminoir. La silice du revêtement réagit
- 20 donc fortement avec le laitier.

L'environnement des revêtements est donc variable : lors de la fusion du métal, les revêtements sont initialement en contact avec un laitier acide résultant des oxydes contenus dans les matières premières. Pour la déphosphoration, ils sont mis en contact avec un laitier très basique. Ce laitier s'acidifie progressivement au cours de la déphosphoration.

- 25 Un pisé sec résulte de la consolidation thermique d'une poudre « de pisé sec », c'est-à-dire du type DVC, comme décrit par exemple dans EP 1 224 153. Cette poudre, à la différence d'un béton, peut être mise en œuvre « à sec », c'est-à-dire sans ajout d'eau ou de liant liquide, ou, rarement, avec une quantité très réduite d'eau ou de liant liquide (typiquement inférieure à 3 %). Contrairement à un béton, une poudre de pisé sec ne comporte classiquement aucun liant hydraulique, c'est-à-dire
- 30 apte à prendre en masse par ajout d'eau.

Les éventuels enseignements qui pourraient être tirés de l'étude de documents portant sur des bétons ne sont donc pas, *a priori*, transposables à une poudre de pisé sec.

La mise en forme d'une poudre de pisé sec résulte classiquement d'une simple compaction à température ambiante, la consolidation résultant d'un traitement thermique de consolidation ultérieur. La mise en œuvre d'une poudre de pisé sec est donc rapide.

Classiquement également, une poudre de pisé sec est constituée de particules réfractaires et de particules d'un liant activable à chaud. La température de traitement thermique de consolidation est comprise entre la température de fusion du liant activable à chaud et celle des particules réfractaires. Pendant le traitement thermique de consolidation, le liant activable à chaud peut ainsi passer de l'état solide à un état liquide visqueux permettant une adhésion aux particules réfractaires et une liaison entre ces dernières. Le changement depuis l'état solide vers cet état liquide visqueux est appelé « activation » du liant.

Le liant activable à chaud est également choisi de manière à pouvoir se présenter sous cet état liquide visqueux à une température proche de la température de service du four, en particulier lors de la première montée en température. Cet état liquide visqueux permet ainsi avantageusement de réduire la rigidité du produit consolidé, facilitant sa déformation et augmentant ainsi sa capacité d'adaptation à des contraintes thermomécaniques locales. Lors des montées en température suivantes, cet état liquide peut être modifié, et notamment devenir rigide par un enrichissement en particules fines.

Le produit consolidé est constitué d'un granulat réfractaire lié par une matrice. Son comportement thermomécanique est supérieur à celui des bétons. Par ailleurs, un revêtement en pisé sec peut être avantageusement exempt de joints, à la différence d'un assemblage de briques ou de blocs. Or les joints sont des zones privilégiées d'infiltration de métal. L'absence de joint est particulièrement avantageuse dans un four muni d'un inducteur refroidi à l'eau.

L'article « *Spinel formation in coreless induction furnace linings* », Saikia et Al, Proceedings of the 4th International Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, p 827-840 (2004) décrit des poudres de pisé sec à base d'alumine et/ou de spinelle $MgAl_2O_4$. Les produits frittés obtenus à partir de ces poudres présentent une bonne résistance à la corrosion par les métaux en fusion. Ils présentent cependant une résistance limitée aux chocs thermiques, notamment dans le cas de la fusion d'alliages légers ou d'alliages d'aluminium, à l'origine de chocs thermiques sévères. Or les chocs thermiques créent des fissures à l'origine de phénomènes préjudiciables d'infiltration par les métaux en fusion.

JP 3 183 656 décrit des poudres de pisé sec à base de silice cristallisée. Les produits frittés obtenus à partir de ces poudres présentent l'avantage d'une bonne résistance aux chocs thermiques, notamment lors des montées et descentes en température répétitives. Cependant, ces produits frittés présentent une résistance à la corrosion et à l'infiltration par les métaux en fusion limitée. Ils posent

également des problèmes d'hygiène lors de leur mise en place et de leur démontage, notamment du fait de la présence potentielle de poussières de silice cristallines.

CN101717842 décrit un four à induction de déphosphoration équipé d'un revêtement réfractaire à base d'alumine-magnésic. Ce revêtement peut être avantageusement obtenu par frittage *in situ*, à une température inférieure à 1600°C, d'une charge de départ mise en forme. Cependant, sa résistance à la corrosion est peu satisfaisante.

La déformation thermique permanente est la variation non réversible des dimensions du revêtement résultant de la consolidation de la charge de départ mise en forme, par exemple par frittage, et d'un retour à la température ambiante. Cette déformation peut être mesurée conformément à la recommandation EN-993-10.

Le matériau céramique de CN101717842 présente une déformation thermique permanente très élevée, de +2% à +6%. L'opération initiale de mise en température du four revêtu avec ce type de matériau conduit cependant à des microfissurations et une consolidation imparfaite du revêtement réfractaire.

Par ailleurs, un four de déphosphoration fonctionne classiquement en discontinu, typiquement avec un arrêt hebdomadaire, voire journalier. Notamment lorsque la déformation thermique permanente est supérieure à 3%, la conduite des opérations de chauffe est délicate. En effet, les frittages qui résultent des fusions successives conduisent à un gonflement dans la région non encore consolidée du revêtement. Ce gonflement peut fortement endommager la région préalablement consolidée.

Le revêtement d'un four de déphosphoration, et plus généralement d'un dispositif de déphosphoration, doit donc répondre à de nombreuses contraintes spécifiques : résistance à l'environnement acide du laitier de fusion, résistance à l'environnement très basique du laitier de déphosphoration, résistance aux cycles thermiques, résistance à des températures élevées : typiquement de 1650 °C-1700°C, résistance à l'abrasion et aux impacts, résistance aux chocs thermiques, résistance aux montées en température rapides,...

Il existe donc un besoin pour un dispositif de déphosphoration dont le revêtement réfractaire présente une durée de vie supérieure à celle des revêtements actuels.

Il existe également un besoin pour un dispositif de déphosphoration dont le revêtement réfractaire peut être fritté *in situ* à une température inférieure ou égale à 1600°C.

Un but de l'invention est de répondre à ce besoin.

Résumé de l'invention

L'invention propose un matériau, en particulier sous la forme d'une poudre, dite « poudre selon l'invention », ou d'un produit consolidé, dit « produit consolidé selon l'invention », ledit matériau présentant la composition chimique moyenne suivante, en pourcentages massiques sur la base des oxydes réfractaires et pour un total de 100% :

- plus de 50%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 80%, de préférence plus de 85% d' Al_2O_3 ,
- plus de 4%, de préférence plus de 5%, voire plus de 7% de Cr_2O_3 ,
- moins de 20%, de préférence moins de 15%, de préférence moins de 10%, de préférence moins de 5% de MgO , de préférence moins de 3,0%, de préférence moins de 2,0%, de préférence moins de 1,0%, de préférence moins de 0,5%,
- moins de 5%, de préférence moins de 2,5%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,5% de CaO ,
- moins de 3%, de préférence moins de 2%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,9%, de préférence moins de 0,5% de SiO_2 ,
- moins de 5% de Fe_2O_3 ,
- moins de 30% de ZrO_2 ,
- moins de 10% de TiO_2 ,

les constituants autres que Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 et TiO_2 constituant le complément à 100%,

la somme des oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ représentant plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97% de ladite composition chimique.

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, les inventeurs ont découvert que, de manière surprenante, un tel matériau est particulièrement avantageux pour la fabrication d'un revêtement de dispositif de déphosphoration. Sa composition, qui comporte peu de magnésie, mais nécessairement de l'oxyde de chrome, améliore considérablement la durée de vie du revêtement lorsqu'il est en contact avec un métal ferreux en fusion en cours de déphosphoration.

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

- la teneur massique en Cr_2O_3 est inférieure à 60%, de préférence inférieure à 50%, de préférence inférieure à 25%, de préférence inférieure à 20%, de préférence inférieure à 15%, de préférence inférieure à 12%, de préférence inférieure à 10% ;

- la teneur en Fe_2O_3 est inférieure à 3 %, de préférence inférieure à 2 %, de préférence inférieure à 1 %, de préférence inférieure à 0,5% ;
- la teneur en TiO_2 est inférieure à 7 %, de préférence inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 % ;
- 5 - la teneur en TiO_2 est supérieure à 0,5%, supérieure à 1%, supérieure à 1,1%, supérieure à 2%, ce qui favorise la formation de la phase alumine-chrome et confère une résistance à la corrosion améliorée ;
- la teneur en ZrO_2 est inférieure à 20 %, de préférence inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, de préférence
- 10 inférieure à 0,5% ;
- le matériau comporte un liant activable à chaud choisi dans le groupe formé par l'oxyde de bore, l'acide borique, les borates, la cryolithe, les sels de fluorure, les composés de silicate, les composés de phosphate, les feldspaths, les chlorures de magnésium, la colémanite, l'argile, le kaolin, la silice cristalline, la silice amorphe, en particulier la fumée de silice, les résines
- 15 organiques, notamment phénoliques, les résines furaniques, les frites céramiques, et leurs mélanges ;
- le matériau est constitué, pour plus de 95 % en pourcentage massique, d'oxydes réfractaires, de liant activable à chaud, optionnellement d'agent anti-poussières, optionnellement d'agent anti-mouillant choisi parmi le carbure de silicium, les SiAlON , et les nitrures, et d'impuretés ;
- 20 - les oxydes réfractaires représentent plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90% de la masse du matériau ;
- de préférence, la quantité des impuretés est inférieure à 2 %, inférieure à 1 %, inférieure à 0,5 %, voire sensiblement nulle, en pourcentages massiques ;
- dans un mode de réalisation, le matériau ne comporte ni liant hydraulique ni liant organique ;
- 25 - le matériau comporte :
 - entre 2 % et 15 % d'un agent anti-mouillant choisi parmi le carbure de silicium, les SiAlON , les nitrures, et/ou
 - entre 0,1 % et 1 % d'un agent anti-poussières choisi dans le groupe formé par les huiles, en particulier les huiles minérales, le kérosène, les polymères organiques et
 - 30 leurs mélanges ;
- le matériau se présente sous la forme d'une poudre, l'ensemble des particules réfractaires représentant plus de 70 %, de préférence plus de 80 %, plus de 90 % de la masse du matériau ;
- le matériau se présente sous la forme d'un produit consolidé, obtenu par un traitement thermique de consolidation d'une poudre selon l'invention, en particulier sous la forme d'un
- 35 bloc ou d'un revêtement, de préférence sous la forme d'un revêtement ;

- le produit consolidé présente une porosité ouverte de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 15%, et/ou inférieure à 30%, de préférence inférieure à 25%, de préférence inférieure à 20%.

Dans un mode de réalisation, le matériau comporte plus de 60% d' Al_2O_3 , moins de 1% de silice, et, dans un mode de réalisation spécifique, plus de 1% de TiO_2 .

L'invention concerne encore dispositif de déphosphoration, de préférence un four de déphosphoration, de préférence un four à induction de déphosphoration, d'un métal ferreux en fusion, ledit dispositif comportant un revêtement réfractaire dont au moins une région est constituée en matériau selon l'invention.

- 10 Un dispositif de déphosphoration peut être en particulier un équipement de transformation métallurgique capable de porter ou de maintenir en fusion le métal à déphosphorer.

Il est de préférence choisi dans le groupe formé par une poche de traitement, notamment d'acier ou de fonte, et un four de déphosphoration, de préférence un four intermittent, en particulier un four à puits, un four à creuset, un four à sole fixe, un four à sole mobile ou un four à induction, de préférence un four à induction.

Quel que soit le dispositif, on apporte des agents déphosphorant au métal en fusion, ce qui conduit à la formation d'un laitier de déphosphoration.

Un dispositif, et en particulier un four, selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- 20 - le matériau se présente de préférence sous la forme d'un produit consolidé obtenu par consolidation d'une poudre selon l'invention, en particulier lorsqu'il est dans une région destinée à être en contact avec ledit métal ferreux en fusion ;
- de préférence, le revêtement recouvre, au moins en partie, un creuset du dispositif ;
 - le revêtement comporte une couche en un matériau consolidé, en contact avec le métal ferreux en fusion et/ou avec un laitier de déphosphoration, et/ou un matériau en poudre, lesdits
- 25 matériaux consolidé et en poudre étant conformes à l'invention ;
- de préférence, le matériau recouvre la région du revêtement en contact ou susceptible d'être en contact avec le laitier de déphosphoration ;
 - le revêtement est exempt de joints.

30 Brève description des figures

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à l'examen de la description qui va suivre et au regard du dessin annexé dans lequel la figure 1 représente schématiquement, en coupe transversale, la structure d'un four à induction de déphosphoration.

Définitions

- Par « poudre », on entend un mélange particulaire sec.
- On appelle « particules » les éléments solides constitutifs d'une poudre. Les particules de la fraction matricielle sont appelées « particules fines » et les particules du granulat sont appelées « grains ».
- La « taille » d'une particule est donnée classiquement par une caractérisation de distribution granulométrique. Un granulomètre laser permet par exemple la mesure des tailles inférieures ou égale à 5 mm.
- 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 croissant. Par exemple, 10 %, en masse, des particules de la poudre ont une taille inférieure à D_{10} et 90 % des particules en masse ont une taille supérieure à D_{10} . Les percentiles peuvent être déterminés 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.
- On appelle « taille médiane » le percentile D_{50} , c'est-à-dire la taille divisant les particules en première et deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure, ou inférieure respectivement, à la taille médiane.
- Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits involontairement et nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais seulement tolérés.
- Par « réfractaire », on entend « présentant une température de fusion supérieure à 1500°C ». Cette définition est communément employée par l'homme du métier et citée dans « *Matériaux réfractaires et céramiques techniques (éléments de céramurgie et de technologie)* », G. Aliprandi, éditions Septima Paris, 1979. Cet ouvrage donne également en pages 297 à 301 des exemples de matériaux réfractaires, notamment oxydes, carbures et nitrures.
- Par « consolidation », on entend un traitement thermique, par exemple un frittage et/ou une activation d'un liant activable à chaud, conduisant à une rigidification d'une charge de départ, classiquement d'une poudre mise en forme.
- Par « liant activable à chaud », on entend un constituant qui, sous l'effet d'une augmentation de la température, va se liquéfier sous une forme visqueuse adaptée pour

agglomérer les particules d'une poudre réfractaire dans laquelle il est mélangé. A titre d'exemples, l'acide borique, le tétrafluoroborate de potassium et la cryolithe fondent à des températures de fusion comprises entre 150 et 300°C, d'environ 530°C et de 1010°C, respectivement, en donnant des phases visqueuses capables d'agglomérer les particules d'une poudre selon l'invention, c'est-à-dire capables de conduire à un produit structuré (autoportant).

- Par « borate », on entend un composé d'oxoanions à base de bore et d'éléments électropositifs. L'oxoanion à base de bore peut être l'oxoanion borate BO_2^- , l'oxoanion diborate $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, l'oxoanion triborate B_3O_5^- , l'oxoanion tétraborate $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. Le tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, le triborate de lithium LiB_3O_5 , le diborate de magnésium $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ sont des exemples de borates. Les borates peuvent également être hydratés, comme par exemple le borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

- Par « temporaire », on entend « éliminé du produit pendant le traitement thermique de consolidation ».

- Par « + », on entend classiquement « et/ou ». Par exemple, « $\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ » signifie « MgO et/ou Cr_2O_3 ».

- Une phase est dite « minoritaire » lorsqu'une autre phase présentant une teneur massique plus élevée est présente.

- Tous les pourcentages sont exprimés en masse du matériau, sauf indication contraire.

- Classiquement, les caractéristiques relatives à un état de la matière (température de fusion, viscosité, ...) sont fournies à une pression de 1 bar, sauf indication contraire.

Description détaillée

Poudre selon l'invention

Une poudre selon l'invention comporte de préférence plus de 70 %, de préférence plus de 80 %, plus de 90 %, de préférence sensiblement 100% de particules réfractaires, une particule de ladite poudre étant classée dans la fraction appelée «fraction matricielle» ou dans la fraction appelée «granulat» selon qu'elle présente une taille inférieure ou égale à 200 μm , ou supérieure à 200 μm , respectivement.

Une poudre selon l'invention peut être fabriquée par mélange de matières premières présentant des granulométries et compositions adaptées.

Les particules réfractaires peuvent être en particulier des particules frittées ou fondues.

- Granulométrie

De préférence, la fraction matricielle représente plus de 10 %, plus de 15 %, de préférence plus de 20 %, et/ou moins de 40 %, de préférence moins de 35 % de la masse de la poudre, le complément à 100 % étant, par définition, constitué par le granulat.

5 De préférence, la poudre comporte plus de 10 %, plus de 20 %, voire plus de 30 % et/ou moins de 50 %, voire moins de 40 % de particules présentant une taille supérieure à 1 mm.

De préférence encore, la poudre comporte plus de 10 %, plus de 20 %, voire plus de 30 %, et/ou moins de 50 %, voire moins de 40 % de particules présentant une taille comprise entre 0,1 mm et 1 mm.

Dans un mode de réalisation préféré, la poudre présente les caractéristiques suivantes :

- 10
- la taille maximale des particules est inférieure à 5 mm, et
 - la quantité de particules de taille supérieure à 300 μm est supérieure à 50 % et inférieure à 70 %, et
 - la quantité de fraction matricielle est supérieure à 15 %, de préférence supérieure à 20 %, et inférieure à 40 %, et
- 15
- la quantité de particules de taille inférieure à 75 μm est supérieure à 10 % et inférieure à 35 %.

De préférence, la distribution granulométrique d'une poudre selon l'invention est adaptée pour favoriser sa compaction. Des modèles de compaction comme le modèle de Fuller-Bolomey ou le modèle d'Andreassen peuvent être utilisés pour déterminer la distribution granulométrique la plus adaptée.

20

- Composition

De préférence, les particules réfractaires et les particules du liant activable à chaud représentent ensemble plus de 81 %, plus de 85 %, plus de 90 %, plus de 93 %, voire plus de 95 %, voire plus de 98 % de la masse de la poudre. De préférence, une poudre selon l'invention est formée par le seul mélange de particules réfractaires et de particules de liant activable à chaud.

25

Toutes les particules réfractaires utilisées selon la technique antérieure peuvent être envisagées, pour la fraction matricielle comme pour le granulat, pourvu que la poudre présente une composition chimique selon l'invention.

Dans un mode de réalisation préféré, le matériau, de préférence sous forme de poudre, comporte :

30

- plus de 85% d' Al_2O_3 , et
- moins de 15% de Cr_2O_3 , et

- moins de 2% de MgO, et
- moins de 2% de Fe₂O₃, et
- moins de 5% de TiO₂, et
- moins de 10% de ZrO₂, et
- 5 - moins de 0,5% de P₂O₅, et
- moins de 0,5% d'oxydes alcalins K₂O + Na₂O.

Dans un mode de réalisation, plus de 80%, plus de 90%, de préférence sensiblement 100% en nombre des particules réfractaires sont sensiblement pures, c'est-à-dire sont chacune constituée, pour plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, plus de 99%, voire sensiblement 100% de leur masse, d'un même oxyde réfractaire.

De préférence, pour limiter le risque de pollution du bain de métal en fusion, la teneur en P₂O₅ et/ou en oxydes alcalins K₂O + Na₂O est inférieure à 1 %, de préférence inférieure à 0,5 %. De préférence ces oxydes sont des impuretés.

Le liant activable à chaud doit être choisi pour être activable à une température inférieure à la température de service.

Le liant activable à chaud doit être également choisi de manière à présenter une température de fusion inférieure à celle des particules réfractaires. Pendant le traitement thermique de consolidation, le liant activable à chaud peut ainsi passer de l'état solide à un état liquide visqueux permettant une adhésion aux particules réfractaires et une liaison entre ces dernières.

Dans un mode de réalisation, la poudre comporte plus de 0,1 %, et/ou moins de 5%, de préférence moins de 3 %, voire moins de 1% de liant activable à chaud.

De préférence, plus de 80 %, plus de 90 %, voire sensiblement 100 % des particules du liant activable à chaud sont dans la fraction matricielle, en pourcentage massique sur la base de la masse du liant activable à chaud.

Dans un mode de réalisation, le liant activable à chaud présente une température de fusion supérieure à 5°C, de préférence supérieure à 15°C, de préférence supérieure à 20°C, voire supérieure à 30°C, supérieure à 50°C, supérieure à 70°C, supérieure à 80°C, supérieure à 150°C, et/ou inférieure à 1500°C, inférieure à 1300°C, ou inférieure à 1200°C.

De préférence, le liant activable à chaud présente une température de fusion comprise entre 150°C et 1200°C.

De préférence, le liant activable à chaud n'est pas un métal.

Le liant activable à chaud est de préférence sélectionné dans le groupe formé par l'oxyde de bore, l'acide borique, les borates, la cryolithe, les sels de fluorure, les composés de silicate, les composés de phosphate, les feldspaths, les chlorures de magnésium, la colémanite, l'argile, le kaolin, la silice cristalline, la silice amorphe, en particulier la fumée de silice, les résines, les frites céramiques, et leurs mélanges. La résine peut être en particulier choisie parmi les résines phénoliques, les résines furaniques, les résines acryliques, les résines de polyester, les résines époxydes, les résines silicones, les résines siloxanes, les résines alkydes, les résines polyvinyliques, et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation particulier, la résine est choisie parmi les produits particuliers transformables en un polymère lors du traitement thermique de consolidation.

10 De préférence, le liant activable à chaud est sélectionné dans le groupe formé par les borates de sodium, les borates de potassium, les borates de calcium, l'acide borique, l'oxyde de bore, l'argile, les sels de fluorure, et leurs mélanges. De préférence, le liant activable à chaud est sélectionné dans le groupe formé par l'acide borique, l'oxyde de bore, l'argile, les sels de fluorure, et leurs mélanges.

15 De préférence, le liant activable à chaud est inorganique.

La poudre peut en particulier comporter plus de 0,1 %, et/ou moins de 5%, de préférence moins de 3 %, voire moins de 1% de liant activable à chaud, et en particulier d'argile et/ou d'acide borique.

Dans un mode de réalisation, la poudre contient un agent permettant de réduire, voire de supprimer, les poussières lors de la mise en place de la poudre. Cet « agent anti-poussières » peut être choisi
20 dans le groupe formé par les huiles, en particulier les huiles minérales, le kérosène, les polymères organiques et leurs mélanges. De préférence cet agent est du kérosène. De préférence, la quantité d'agent anti-poussières est comprise entre 0,1 % et 1 %.

Dans un mode de réalisation, la poudre contient au moins un agent permettant de réduire la mouillabilité aux métaux en fusion de ladite poudre et/ou du produit consolidé obtenu à partir de
25 ladite poudre. De préférence, cet « agent anti-mouillant » est choisi parmi le carbure de silicium, les SiAlON, les nitrures. De préférence, cet agent est choisi parmi le carbure de silicium. De préférence, l'agent anti-mouillant est introduit sous la forme de particules présentant une taille inférieure ou égale à 100 µm. De préférence, la quantité d'agent anti-mouillant est comprise entre 5 % et 15 %, de préférence entre 5 % et 10 %.

30 De préférence, la poudre est constituée pour plus de 95 %, voire plus de 98 %, voire sensiblement 100 %, de particules réfractaires, de particules de liant activable à chaud, optionnellement de particules d'agent anti-poussières et optionnellement de particules d'agent anti-mouillant, le

complément éventuel à 100 % étant constitué d'impuretés, par exemple de fer provenant d'une étape de broyage.

De préférence, la poudre ne contient pas de liant hydraulique ou de liant organique excepté, éventuellement, une résine. Dans un mode réalisation, la poudre ne contient ni liant hydraulique, ni liant organique. Dans un premier mode réalisation, la poudre ne contient ni liant hydraulique, ni liant organique excepté, éventuellement, une résine. Dans un deuxième mode de réalisation, la poudre ne contient ni liant hydraulique ni liant organique.

Les particules réfractaires sont de préférence choisies de manière à pouvoir être consolidées, de préférence frittées, à une température d'au moins 1000°C en l'absence de liant activable à chaud.

10 • Spécificités du granulat

Le granulat, dont les particules sont appelées « grains », peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

La quantité de grains de taille supérieure à 300 µm est de préférence supérieure à 30 %, supérieure à 40 %, voire supérieure à 50 %, et/ou inférieure à 70 %.

15 De préférence encore, le granulat comporte, voire est constitué, de grains réfractaires en un matériau choisi dans le groupe formé par les alumines, la magnésie, l'oxyde de chrome, les magnésie-chromites, la bauxite, la zircone, la zircone partiellement stabilisée, la zircone stabilisée, l'alumine-zircone, le spinelle magnésie-alumine, le zircon, la cordiérite, le titanate d'aluminium, les matériaux alumine-zircone-silice-oxyde de chrome (ou « AZS-Cr »), la bauxite, les zircons
20 renforcées par alumine, et leurs mélanges.

De préférence, lesdits grains réfractaires sont en un matériau choisi dans le groupe formé par le corindon blanc, l'alumine tabulaire, le corindon brun et le corindon noir, de préférence dans le groupe formé par le corindon blanc et l'alumine tabulaire.

La taille maximale des grains est inférieure ou égale à 10 mm, de préférence inférieure ou égale à 8 mm, de préférence inférieure ou égale à 6 mm, voire inférieure ou égale à 4 mm.

Le granulat comporte de préférence moins de 20 %, moins de 10 %, voire moins de 5 %, voire sensiblement pas de particules dudit liant activable à chaud, dites « grains de liant », en pourcentages massiques sur la base de la poudre.

• Spécificités de la fraction matricielle

30 La fraction matricielle, dont les particules sont appelées « particules fines », peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- La quantité de particules fines et qui présentent une taille inférieure à 75 μm est comprise entre 10 % et 35 %, sur la base de la masse du matériau.
- La fraction matricielle contient des particules fines réfractaires en un matériau réfractaire choisi dans le groupe formé par l'alumine, la magnésie, l'oxyde de chrome, la bauxite, la zircon, la zircon partiellement stabilisée, la zircon stabilisée, la mullite-zircon, l'alumine-zircon, le spinelle magnésie-alumine, le zircon, le titanate d'aluminium, les matériaux alumine-zircon-silice-oxyde de chrome (ou « AZS-Cr »), la bauxite, les zircons renforcés par alumine et leurs mélanges. De préférence, lesdites particules fines réfractaires sont en un matériau réfractaire choisi dans le groupe formé par l'alumine, la mullite, les chamottes argileuses contenant entre 30 % et 50 % d'alumine, de préférence entre 35 % et 45 % d'alumine, la bauxite, et leurs mélanges. De préférence encore, lesdites particules fines réfractaires sont chacune en alumine ou en chrome. De préférence, les particules fines réfractaires susmentionnées représentent ensemble plus de 80 %, plus de 90 %, voire sensiblement 100 % des particules fines réfractaires de la fraction matricielle.
- Plus de 80 %, voire plus de 90 %, voire sensiblement 100 % du liant activable à chaud appartient à la fraction matricielle, en pourcentage sur la base de la masse du liant activable à chaud.
- La quantité de particules fines de liant activable à chaud est de préférence supérieure à 0,1 %, et/ou de préférence inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 %, de préférence inférieure à 1 %, sur la base de la masse du matériau.

Procédé de fabrication d'un produit consolidé

L'invention concerne encore un procédé de fabrication d'un produit consolidé selon l'invention comportant les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une charge de départ à partir d'une poudre selon l'invention ;
 - (1) la charge de départ comportant une poudre selon l'invention comportant optionnellement un liant activable à chaud, la phase liquide dans ladite charge de départ représentant moins de 3 %, de préférence moins de 2 %, de préférence encore sensiblement 0 % de la masse de la charge de départ ; ou
 - (2) la charge de départ étant constituée d'un mélange comportant une poudre selon l'invention comportant optionnellement un liant activable à chaud, et de l'eau et/ou un liant temporaire, tel que décrit ci-dessous ;
- b) mise en forme de ladite charge de départ, notamment par pressage, damage, ou vibration ;

- c) traitement thermique de consolidation de la charge de départ mise en forme à une température supérieure à la température de fusion du liant activable à chaud et inférieure à la température de fusion des particules réfractaires.

Ce procédé peut être mis en œuvre pour la fabrication d'un revêtement de la paroi latérale et/ou du fond d'un creuset d'un four à induction.

Dans le cas (1), l'eau, voire la phase liquide dans ladite charge de départ, représente de préférence moins de 2 % de la masse de la charge de départ. De préférence encore, et en particulier pour un revêtement de four à induction à creuset, la charge de départ ne comporte pas d'eau, ni de liant temporaire.

- 10 A l'étape b), la mise en forme résulte de préférence de la mise en œuvre d'un procédé conventionnel tel que décrit en introduction de la présente description. En particulier, une poudre selon l'invention est de préférence versée entre un moule d'une part et la surface définie par des couches d'isolant thermique et électrique et à la surface de la sole d'autre part.

- 15 Une montée en température permet ensuite une activation du liant activable à chaud, c'est-à-dire permet aux particules de liant activable à chaud de fondre sous une forme visqueuse, et ainsi d'assurer la cohésion des particules réfractaires.

- A l'étape c), le traitement thermique de consolidation est de préférence effectué à une température supérieure à température de service. La durée du palier à la température maximale atteinte lors du traitement thermique de consolidation est de préférence supérieure à 30 minutes, de préférence supérieure à 1 heure, et/ou inférieure à 10 heures, de préférence inférieure à 3 heures.

Le traitement thermique de consolidation peut conduire à un frittage des particules réfractaires.

- 25 Le traitement thermique conduit à l'activation du liant activable à chaud lorsqu'il est présent et/ou à un frittage qui génère(nt) une phase liante entre les particules réfractaires. On obtient ainsi un produit dit « consolidé ». Typiquement, la porosité ouverte d'un tel produit consolidé est comprise entre 10 % et 30 %.

Si la température d'activation n'a pas été atteinte sur toute l'épaisseur de la paroi latérale et du fond du creuset, une partie du creuset, en particulier à proximité de l'inducteur du four, peut ne pas être consolidée.

- 30 Après l'étape de traitement thermique de consolidation, le moule peut être retiré ou fondu. Le creuset est alors prêt à servir à la fusion de métal.

Ce procédé de fabrication d'un produit consolidé peut être également mis en œuvre pour la fabrication de blocs unitaires préfabriqués ou préformés, notamment destinés à être servir de région consolidée ou à être assemblés à d'autres blocs.

Dans un mode de réalisation, un tel bloc unitaire est un creuset préformé.

- 5 Pour la fabrication de blocs, il est préférable, suivant l'option (2), d'ajouter à la poudre un liant temporaire, et/ou un liant hydraulique et de l'eau. On obtient alors un mélange pouvant être versé dans un moule et permettant, après l'étape b), l'obtention d'une préforme présentant, à température ambiante, une tenue, dite « à froid ».

L'invention porte aussi sur un tel mélange.

- 10 De préférence, la quantité de liant temporaire dans ce mélange est supérieure à 0,5 % et/ou inférieure à 6 %, et la quantité d'eau est supérieure à 2 % et/ou inférieure à 6 %, voire inférieure à 5 %, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la poudre avant addition du liant temporaire et de l'eau.

- 15 Les liants temporaires classiquement utilisés pour la fabrication de blocs céramiques frittés peuvent être mis en œuvre, par exemple la dextrine, un lignosulfonate de calcium, la CMC, ou un PEG.

Produit consolidé

De préférence, dans un produit consolidé selon l'invention,

- la teneur massique en Cr_2O_3 est inférieure à 60%, voire inférieure à 50%, ou même inférieure à 20%, voire inférieure à 15% ; et/ou
- 20 - la teneur en Fe_2O_3 est inférieure à 5 %, inférieure à 2 %, inférieure à 1 %, voire inférieure à 0,5% ; et/ou
- la teneur en TiO_2 est inférieure à 10 %, inférieure à 5 % ; et/ou
- la teneur en ZrO_2 est inférieure à 30 %, inférieure à 10 %, inférieure à 5%, voire inférieure à 2%.

- 25 Avantageusement, les variations dilatométriques en sont réduites.

Les principales phases (c'est-à-dire majoritaires en volume) présentes observées sont des phases de corindon (alumine alpha) et de spinelle (MgAl_2O_4 ; MgCr_2O_4 ; FeCr_2O_4 ; FeAl_2O_4). L'oxyde de chrome est de préférence principalement présent sous forme d'une solution solide $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$.

- 30 Une phase titanate d'aluminium peut être présente. Une phase anatase ou rutil n'a été observée que dans une région dans laquelle le matériau n'a pas été non consolidé.

Un produit consolidé selon l'invention comporte de préférence plus de 0,1 %, et/ou moins de 5 %, moins de 3 %, moins de 1 %, de liant activable à chaud et/ou de produit de transformation dudit liant activable à chaud résultant dudit traitement thermique de consolidation.

5 Un produit consolidé selon l'invention comporte de préférence plus de 80%, plus de 85%, plus de 90% d'oxydes.

La masse volumique d'un produit consolidé selon l'invention est de préférence supérieure à 3,0 g/cm³, et/ou inférieure à 3,7 g/cm³, de préférence inférieure à 3,5 g/cm³.

10 La déformation thermique permanente, mesurée comme selon les exemples ci-dessous, d'un produit consolidé selon l'invention est de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,5%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%.

La résistance à la compression à froid, mesurée comme selon les exemples ci-dessous, d'un produit consolidé selon l'invention est de préférence supérieure à 18 MPa, de préférence supérieure à 25 MPa, de préférence supérieure à 30 MPa, de préférence supérieure à 40 MPa, de préférence supérieure à 50 MPa.

15 Dispositif de déphosphoration

De préférence, le dispositif selon l'invention est du type « à creuset », ou « *coreless* » en anglais, comme décrit en introduction de la présente description.

20 Le rapport du diamètre supérieur du creuset sur la hauteur du métal en fusion est de préférence supérieur à 0,4, voire supérieur à 0,5 ou même supérieur à 0,6, afin de maximiser la déphosphoration.

De préférence, la couche non consolidée présente la même composition chimique que la couche consolidée.

L'épaisseur totale du revêtement réfractaire est de préférence supérieure à 5 cm, voire supérieure à 6 cm, ou supérieure à 8 cm, et/ou inférieure à 30 cm, voire inférieure à 25 cm.

25 La couche consolidée définit la surface du creuset en contact avec le métal en fusion.

L'épaisseur de la couche consolidée est de préférence supérieure à 5mm, voire supérieure à 1cm, voire supérieure à 2cm.

L'épaisseur de la couche consolidée est de préférence inférieure à la moitié de celle du revêtement réfractaire.

La composition et/ou la structure du revêtement réfractaire peuvent être variables selon la direction verticale.

De préférence, la partie inférieure du revêtement réfractaire du creuset, qui s'étend depuis le fond du creuset jusqu'à la hauteur supérieure au tiers de la hauteur du creuset, voire jusqu'à la hauteur médiane du creuset, est en un matériau réfractaire de type DVC ou pisé, par exemple à base d'alumine-spinelle de magnésium.

De préférence, la partie intermédiaire du revêtement réfractaire du creuset, qui s'étend depuis la partie inférieure jusqu'à une hauteur supérieure au niveau du laitier de déphosphoration, et qui est en contact avec le métal en fusion et/ou avec le laitier, est en un produit consolidé selon l'invention.

De préférence, la partie supérieure du revêtement réfractaire du creuset, qui s'étend depuis la partie intermédiaire jusqu'au sommet du creuset, est en un matériau monolithique de type béton, DVC ou masse plastique. La consolidation de ce matériau peut avantageusement être effectuée à une température inférieure à celle des autres zones qui sont au contact permanent du métal et du laitier en fusion.

Procédé de fabrication du revêtement

La fabrication d'un revêtement d'un creuset d'un dispositif selon l'invention, et en particulier d'un four à induction de déphosphoration selon l'invention, est conventionnelle, comme décrit en préambule de la présente description.

De préférence, avant introduction du métal non ferreux, le dispositif est chauffé à une température supérieure à 1450°C, de préférence supérieure à 1500°C, pour assurer un frittage de la région consolidée.

De préférence, le revêtement réfractaire s'étend de manière à définir une surface intérieure du creuset dépourvue de joint.

Le métal ferreux en fusion dans le creuset peut être un acier ou une fonte. La fonte peut être en particulier obtenue par réduction directe ou à partir de minerai de fer pré-réduit.

Exemples

Les matières premières suivantes ont été utilisées :

- poudre de corindon blanc présentant une taille médiane de 1 mm, une taille minimale de 75 µm et une taille maximale de 4 mm, présentant une teneur en alumine supérieure à 99,6 %, la densité du matériau constitutif des particules étant égale à 3,95 g/cm³ ;

- poudre de corindon blanc présentant une taille inférieure à 200 μm et une taille médiane de 30 μm ;
 - poudre de l'alumine calcinée AC44B6, de taille médiane de 6 μm environ et présentant une teneur en alumine supérieure à 99 %, commercialisée par ALTEO ;
 - 5 - du sable de quartz fin de taille médiane de 20 μm fourni par Sibelco ;
 - de l'oxyde de chrome pigmentaire contenant typiquement 98% en masse de Cr_2O_3 , présentant une taille médiane D_{50} de 0,3 μm et une densité sur grains de 5,0, commercialisé par BAYFERROX ;
 - 10 - poudre de magnésie (oxyde de magnésium) calcinée, contenant 97% en masse de MgO , la taille des particules étant comprise entre 500 μm et 4 mm, commercialisée par MAF Magnesite ;
 - poudre de magnésie calcinée, contenant 97% en masse de MgO , la taille maximale des particules étant de 200 μm , la taille médiane étant de 90 μm , commercialisée par MAF Magnesite.
- 15 Les différentes matières premières particulières sont introduites dans un malaxeur, et mélangées à sec pendant 5 minutes.
- Pour l'exemple 1, on a mélangé la magnésie avec de l'alumine calcinée et du sable de quartz dans les proportions adaptées pour obtenir la composition chimique minérale présentée dans le tableau 1.
- L'exemple 2 est obtenu en substituant par du corindon blanc une grande partie de la magnésie et la
- 20 totalité de la silice cristalline apportée sous forme de sable de quartz fin utilisés dans le mélange de l'exemple 1.
- Dans l'exemple 3, à la différence du mélange de l'exemple 2, une partie de l'alumine calcinée et de la magnésie calcinée fine a été substituée par une masse équivalente d'oxyde de chrome pigmentaire.
- 25 Dans l'exemple 4 selon l'invention, le taux d'oxyde de chrome est multiplié par plus de 2,5 par rapport à l'exemple 3 par remplacement d'une partie de l'alumine calcinée.
- Dans l'exemple 5 selon l'invention, par différence avec l'exemple 3, la magnésie a été totalement substituée par de l'oxyde de chrome pigmentaire.
- L'exemple 6 comparatif présente une teneur d'oxyde de chrome encore plus élevée. Ceci a été
- 30 réalisé en mélangeant une fraction de 0,2 à 2 mm obtenue par concassage-broyage d'un produit réfractaire connu, appelé Zirchrom 90®, à 18% d'alumine, 5% d'oxyde de chrome pigmentaire et 3% de sable de quartz.

Après homogénéisation des poudres minérales, on ajoute dans un malaxeur également 1 % de poudre de dextrine, ce pourcentage étant par rapport à la masse de ladite poudre. Après 5 minutes de malaxage, on ajoute progressivement 3 % d'eau, en pourcentage par rapport à la masse de la poudre initiale (donc hors poudre de dextrine), sans arrêter le malaxeur. Après introduction de toute l'eau, le malaxage est poursuivi pendant 5 minutes.

L'ajout d'un liant temporaire comme la dextrine et de l'eau sont nécessaires pour la fabrication de petits échantillons, mais ne le sont pas en application industrielle, en particulier pour former un revêtement d'un four.

Les mélanges humides sont ensuite versés dans des moules appropriés pour la fabrication des pièces suivantes :

- un cylindre de diamètre 50 mm et de hauteur 60 mm percé en son centre d'un trou de diamètre 12 mm, destiné aux mesures de la déformation thermique permanente,
- 3 cylindres de mêmes dimensions, sans trou, pour les mesures de résistance à la compression à froid,
- un cylindre de 70 mm de diamètre et de 380 mm de hauteur destiné au test de corrosion.

A cet effet, le mélange humide versé dans les moules subit un pressage uniaxial, à une pression de 90 MPa. Les préformes ainsi obtenues sont démoulées puis séchées pendant 24 heures à 110°C.

Le cylindre destiné aux mesures de la déformation thermique permanente n'est pas traité thermiquement.

Les autres cylindres sont consolidés suivant le cycle thermique suivant :

- montée en température, de 20°C à 1600°C, à 150°C/h ;
- palier de 2 heures à 1600°C ;
- descente à 150°C/h jusqu'à 20°C.

Caractérisation

L'analyse chimique est effectuée par spectroscopie de fluorescence X pour les éléments dont la teneur est supérieure à 0,1 % massique. Si la teneur en un élément est inférieure à 0,1 % massique, elle est déterminée par ICP (« *Induction Coupled Plasma* »), sur un modèle Vista AX (commercialisé par la société Varian).

Les mesures de la masse volumique apparente et de la porosité ouverte après traitement thermique de consolidation sont effectuées selon la méthode suivante : les cylindres mentionnés ci-dessus sont d'abord pesés secs pour déterminer leur masse sèche M_s . Ils sont ensuite placés dans une cloche sous vide d'air pendant 30 minutes. On remplit ensuite la cloche d'eau, de manière à ce que les barreaux soient totalement immergés. Après immersion, on maintient le vide pendant 30 minutes.

On rétablit ensuite la pression atmosphérique dans la cloche et on laisse reposer à nouveau pendant 30 minutes. Les échantillons sont ensuite soumis à une pesée hydrostatique, donnant une masse M_i . Ils sont ensuite essuyés avec un chiffon humide et on mesure leur masse humide M_h .

5 La masse volumique apparente est donnée par le rapport $\rho \cdot M_s / (M_h - M_i)$, en g/cm^3 , avec ρ étant la masse volumique de l'eau, prise égale à 1 g/cm^3 .

La porosité ouverte est donnée par la rapport $100(M_h - M_s) / (M_h - M_i)$, en %.

10 La mesure de la déformation thermique permanente est réalisée, selon la norme EN993- 10, par comparaison des dimensions du cylindre entre l'état « cru sec », c'est-à-dire précédent un traitement thermique, et celui postérieur audit traitement thermique à 1600°C pendant 2 heures et retour à la température ambiante.

Les mesures de résistance mécanique à la compression à froid sont réalisées selon la norme EN 993-5.

15 La résistance à la corrosion est évaluée dans un four à induction de laboratoire de 250 kg de capacité en métal ferreux. Le cylindre, introduit dans le four, est mis en rotation axiale à une vitesse linéaire de 10 cm par seconde (30 tours/min), puis immergé pendant 20 minutes dans un bain de métal ferreux en fusion à une température de 1580°C , à une profondeur comprise entre 10 et 15 cm sous la surface du bain. La composition massique initiale du métal ferreux en fusion métal est la suivante : 0,2% de C ; 0,3% de Si ; 0,7% de Mn et 0,08% de P. La composition massique initiale du laitier de déphosphoration est la suivante : 58,8% de CaO , 10,6% de CaF_2 et 30,3% de FeO .

20 Résultats

Le tableau 1 suivant résume les compositions et les résultats obtenus.

Exemples	1*	2*	3*	4	5	6*
composition chimique minérale, en pourcentages massiques du matériau fritté						
Al ₂ O ₃	12	85	83	82	90	21
Cr ₂ O ₃	<0,5	<0,5	2	5	8	68
ZrO ₂	<0,5	<0,5	?	<0,5	<0,5	5
Fe ₂ O ₃	<0,5	<0,5	?	<0,5	<0,5	<0,5
TiO ₂	<1,0	<1,0	?	<1,0	<1,0	2
Al ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃ +ZrO ₂ +Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	<15	#86	#87	#88	#98	#98
MgO	85	12,5	12	11	<0,5	<0,5
CaO	<0,5	<0,5	?	<0,5	<0,5	<0,5
SiO ₂	1,5	<0,5	?	<0,5	<0,5	4
P ₂ O ₅	<1,0	<1,0	?	<1,0	<1,0	<1,0
composition chimique minérale de la fraction matricielle, en pourcentages massiques du matériau fritté						
Fraction matricielle <200µm en % massique du produit	33	40	40	40	40	28
Al ₂ O ₃	6	30	29	29	31	20
MgO	26	10	9	6	<0,5	<0,5
Cr ₂ O ₃	<0,5	<0,5	2	5	8	5
SiO ₂	1,0	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,0
Température de frittage	1200°C	1200°C	1200°C	1300°C	1350°C	1500°C
Température maximale d'utilisation	1750°C	1750°C	1750°C	1750°C	1800°C	1800°C
Déformation thermique permanente en %	>5,0	5,0	5,0	<3,0	<0,5	<3,0
Masse volumique apparente, en g/cm ³	2,70	2,90	2,90	3,10	3,30	na
Porosité ouverte (% vol)	28,0	26,0	25,0	23,0	17,0	na
Résistance mécanique à la compression à froid (MPa)	8	10	15	20	60	5 - 10
Corrosion observée	Très élevée	élevée	élevée	Quelques piqures	Très faible	na

Na : non mesuré

* : exemple comparatif

Les produits de type alumine-magnésie comme ceux des exemples comparatifs 1 à 3 présentent une déformation thermique permanente trop élevée ou une résistance à la corrosion faible. Les produits à forte teneur en oxyde de chrome, comme l'exemple 6, présentent le désavantage d'une résistance mécanique faible.

Les essais montrent que la déformation thermique permanente est beaucoup plus faible avec les exemples selon l'invention. Le risque de fissuration en est réduit et la durée de vie du revêtement augmentée. L'épaisseur du revêtement peut être également réduite.

Les essais montrent également que la résistance à la corrosion, pour l'application visée est améliorée avec les exemples selon l'invention.

L'exemple 5 est l'exemple préféré entre tous. Comme cela apparaît clairement à présent, l'invention fournit un matériau présentant une bonne résistance à la corrosion, une résistance
5 mécanique élevée et une déformation thermique permanente inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3%.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation fournis à titre d'exemples.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de déphosphoration d'un métal ferreux en fusion, ledit dispositif comportant un revêtement réfractaire dont au moins une région, en particulier une région destinée à être en contact avec ledit métal ferreux en fusion, est constituée en un matériau présentant la composition chimique moyenne suivante, en pourcentages massiques sur la base des oxydes réfractaires et pour un total de 100% :
- plus de 50% d' Al_2O_3 ,
 - plus de 4% de Cr_2O_3 ,
 - moins de 20% de MgO ,
 - moins de 5% de CaO ,
 - moins de 3% de SiO_2 ,
 - moins de 5% de Fe_2O_3 ,
 - moins de 30% de ZrO_2 ,
 - moins de 10% de TiO_2 ,
- les constituants autres que Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 et TiO_2 constituant le complément à 100%,
la somme des oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ représentant plus de 80% de ladite composition chimique.
2. Dispositif de déphosphoration selon la revendication précédente, ledit matériau comportant :
- plus de 60% d' Al_2O_3 , et/ou
 - plus de 5% de Cr_2O_3 , et/ou
 - moins de 15% de MgO , et/ou
 - moins de 2,5% de CaO , et/ou
 - moins de 2% de SiO_2 , et/ou
 - plus de 0,5% de TiO_2 , et/ou
- dans lequel la somme des oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ représente plus de 90% de ladite composition chimique.
3. Dispositif de déphosphoration selon la revendication immédiatement précédente, ledit matériau comportant :
- plus de 70% d' Al_2O_3 , et/ou
 - plus de 7% de Cr_2O_3 , et/ou
 - moins de 10% de MgO , et/ou
 - moins de 1% de CaO , et/ou

- moins de 1% de SiO_2 , et/ou
- plus de 1% de TiO_2 , et/ou

dans lequel la somme des oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ représente plus de 95% de ladite composition chimique.

- 5 4. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau comportant :
- plus de 80% d' Al_2O_3 , et/ou
 - moins de 25% de Cr_2O_3 , et/ou
 - moins de 5% de MgO , et/ou
 - 10 - moins de 0,5% de CaO , et/ou
 - moins de 0,5% de SiO_2 , et/ou
 - moins de 5% de Fe_2O_3 , et/ou
 - moins de 10% de TiO_2 , et/ou
 - moins de 30% de ZrO_2 , et/ou
 - 15 - moins de 1% de P_2O_5 , et/ou
 - moins de 1% d'oxydes alcalins $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$; et/ou
- dans lequel la somme des oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ représente plus de 97% de ladite composition chimique.
- 20 5. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau comportant :
- plus de 85% d' Al_2O_3 , et/ou
 - moins de 20% de Cr_2O_3 , et/ou
 - moins de 2% de MgO , et/ou
 - moins de 2% de Fe_2O_3 , et/ou
 - 25 - moins de 5% de TiO_2 , et/ou
 - moins de 10% de ZrO_2 , et/ou
 - moins de 0,5% de P_2O_5 , et/ou
 - moins de 0,5% d'oxydes alcalins $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$.
- 30 6. Dispositif de déphosphoration selon la revendication immédiatement précédente, ledit matériau comportant :
- moins de 15% de Cr_2O_3 , et/ou
 - moins de 1% de MgO , et/ou
 - moins de 1% de Fe_2O_3 , et/ou

- moins de 3% de TiO_2 , et/ou
- moins de 5% de ZrO_2 .

- 5 7. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau se présentant sous la forme d'une poudre, l'ensemble des particules réfractaires de ladite poudre représentant plus de 70 %, de préférence plus de 80 %, plus de 90 % de la masse de ladite poudre.
- 10 8. Dispositif de déphosphoration selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel le granulats est constitué de grains réfractaires en un matériau choisi dans le groupe formé par les alumines, la magnésie, l'oxyde de chrome, les magnésie-chromites, la bauxite, la zircone, la zircone partiellement stabilisée, la zircone stabilisée, l'alumine-zircone, le spinelle magnésie-alumine, le zircon, la cordiérite, le titanate d'aluminium, les matériaux alumine-zircone-silice-oxyde de chrome, la bauxite, les zircons renforcées par alumine, et leurs mélanges.
- 15 9. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau comportant un liant activable à chaud choisi dans le groupe formé par l'oxyde de bore, l'acide borique, les borates, la cryolithe, les sels de fluorure, les composés de silicate, les composés de phosphate, les feldspaths, les chlorures de magnésium, la colémanite, l'argile, le kaolin, la silice cristalline, la silice amorphe, en particulier la fumée de silice, les résines phénoliques, les résines organiques, notamment furaniques, les frites céramiques, et leurs
- 20 mélanges.
10. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit matériau ne comportant pas de liant activable à chaud.
- 25 11. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau étant constitué, pour plus de 95 % en pourcentage massique, d'oxydes réfractaires, optionnellement de liant activable à chaud, optionnellement d'agent anti-poussières, optionnellement d'agent anti-mouillant choisi parmi le carbure de silicium, les SiAlON, et les nitrures, et d'impuretés.
- 30 12. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau ne comportant ni liant hydraulique ni liant organique.
13. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau comportant

- entre 2 % et 15 % d'un agent anti-mouillant choisi parmi le carbure de silicium, les SiAlON, les nitrures, et/ou
- entre 0,1 % et 1 % d'un agent anti-poussières choisi dans le groupe formé par les huiles, en particulier les huiles minérales, le kérosène, les polymères organiques et leurs mélanges.

- 5 14. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau étant sous la forme d'une poudre ou d'un produit consolidé.
15. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le revêtement comporte une couche en ledit matériau, sous forme consolidée, en contact avec le métal ferreux en fusion et/ou avec un laitier de déphosphoration, et/ou sous forme de
- 10 poudre.
16. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le revêtement est exempt de joints.
17. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, choisi dans le groupe formé par une poche de traitement et un four de déphosphoration, de préférence
- 15 un four intermittent.
18. Dispositif de déphosphoration selon l'une quelconque des revendications précédentes, constitué d'un four à induction.
19. Procédé de fabrication d'un revêtement d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou 11 à 18, ledit procédé comportant les étapes successives suivantes :
- 20 a) préparation d'une charge de départ,
- (1) la charge de départ comportant une poudre présentant une composition conforme à celle dudit matériau dudit dispositif et comportant un liant activable à chaud, la phase liquide dans ladite charge de départ représentant moins de 3 % de la masse de la charge de départ ; ou
- 25 (2) la charge de départ étant constituée d'un mélange comportant une poudre présentant une composition conforme à celle dudit matériau dudit dispositif et comportant un liant activable à chaud, d'une part et
- un liant temporaire en une quantité supérieure à 0,5 % et inférieure à 6 %, et/ou
- 30 - de l'eau en une quantité supérieure à 2 % et inférieure à 6 %, d'autre part

en pourcentages en masse par rapport à la masse de la poudre avant addition du liant temporaire et de l'eau,

- b) mise en forme de ladite charge de départ par pressage, damage ou vibration ;
- c) traitement thermique de consolidation de la charge de départ mise en forme à une température supérieure à la température de fusion du liant activable à chaud.

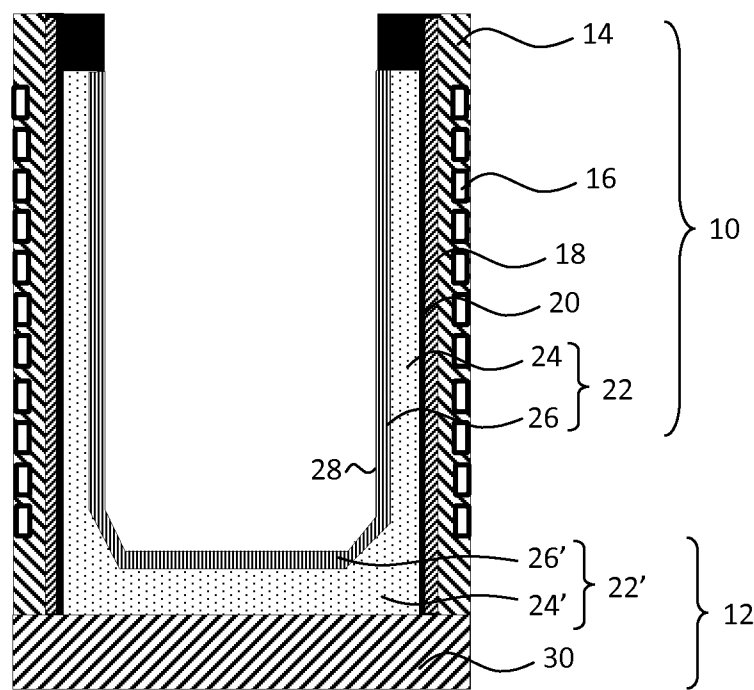


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/055358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/10 C04B35/101 C04B35/626 C04B35/66 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 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, INSPEC, 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	WO 2011/077411 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; JORGE ERIC [FR]; FRANCY OLIVIER [FR]) 30 June 2011 (2011-06-30) Voir Les Exemples; claims 1-20	1-19
X	FR 2 937 636 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 30 April 2010 (2010-04-30) the whole document	1-19
X	CN 101 717 842 A (UNIV JIANGSU) 2 June 2010 (2010-06-02) the whole document	1-19
	----- -/-	



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

24 April 2017

Date of mailing of the international search report

08/05/2017

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

Fortunati, Taddiano

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/055358

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/077382 A2 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES; JORGE ERIC [FR]; FRANCY OLIVIER JEAN [FR]) 30 June 2011 (2011-06-30) Voir les Exemples; claims 1-22 -----	1-19
X	FR 2 891 271 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 30 March 2007 (2007-03-30) claims 1-8; tables 1, 2 -----	1-19
X	WO 2012/020344 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; LINNOT CYRIL [FR]; MOITRIER LIONEL [F]) 16 February 2012 (2012-02-16) claims 1-18; tables 1, 2 -----	1-19
X	US 2005/137076 A1 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US] ET AL) 23 June 2005 (2005-06-23) claims 1-18; example 1 -----	1-19
X	FR 2 963 785 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 17 February 2012 (2012-02-17) Voir les exemples; claims 1-19; tables 1, 2 -----	1-19
X	WO 2014/097219 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 26 June 2014 (2014-06-26) claims 1-19; table 1 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/055358

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011077411 A1	30-06-2011	CN 102686534 A EP 2516350 A1 FR 2954765 A1 US 2012309608 A1 WO 2011077411 A1	19-09-2012 31-10-2012 01-07-2011 06-12-2012 30-06-2011
FR 2937636 A1	30-04-2010	BR PI0920011 A2 CN 102203029 A CN 105060798 A EP 2358650 A1 FR 2937636 A1 JP 5511833 B2 JP 2012507460 A RU 2011115371 A TW 201029949 A US 2011219987 A1 WO 2010049872 A1	15-12-2015 28-09-2011 18-11-2015 24-08-2011 30-04-2010 04-06-2014 29-03-2012 10-12-2012 16-08-2010 15-09-2011 06-05-2010
CN 101717842 A	02-06-2010	NONE	
WO 2011077382 A2	30-06-2011	CN 102712541 A EP 2516349 A2 FR 2954768 A1 US 2012316053 A1 WO 2011077382 A2	03-10-2012 31-10-2012 01-07-2011 13-12-2012 30-06-2011
FR 2891271 A1	30-03-2007	AU 2006293837 A1 BR PI0616343 A2 CA 2623510 A1 CN 101300207 A EA 200800644 A1 EP 1928805 A1 FR 2891271 A1 JP 5879414 B2 JP 2009509898 A JP 2015038031 A KR 20080058353 A UA 91236 C2 US 2009221415 A1 WO 2007034092 A1 ZA 200802686 B	29-03-2007 14-06-2011 29-03-2007 05-11-2008 29-08-2008 11-06-2008 30-03-2007 08-03-2016 12-03-2009 26-02-2015 25-06-2008 12-07-2010 03-09-2009 29-03-2007 26-08-2009
WO 2012020344 A1	16-02-2012	BR 112013002435 A2 BR 112013002436 A2 CN 103068749 A CN 103080027 A EA 201390089 A1 EA 201390091 A1 EP 2603465 A1 EP 2603466 A1 JP 2013533204 A JP 2013533205 A KR 20130093608 A KR 20130093609 A US 2013167592 A1 US 2013174612 A1 WO 2012020344 A1 WO 2012020345 A1	24-05-2016 24-05-2016 24-04-2013 01-05-2013 30-05-2013 30-05-2013 19-06-2013 19-06-2013 22-08-2013 22-08-2013 22-08-2013 22-08-2013 04-07-2013 11-07-2013 16-02-2012 16-02-2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/055358

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005137076 A1	23-06-2005	US 2005137076 A1	23-06-2005
		WO 2005066096 A1	21-07-2005
FR 2963785 A1	17-02-2012	NONE	
WO 2014097219 A1	26-06-2014	CA 2895465 A1	26-06-2014
		CN 105143147 A	09-12-2015
		EP 2935150 A1	28-10-2015
		FR 2999566 A1	20-06-2014
		US 2015353427 A1	10-12-2015
		WO 2014097219 A1	26-06-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/055358

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B35/10 C04B35/101 C04B35/626 C04B35/66 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 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, INSPEC, 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	WO 2011/077411 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; JORGE ERIC [FR]; FRANCY OLIVIER [FR]) 30 juin 2011 (2011-06-30) Voir Les Exemples; revendications 1-20 -----	1-19
X	FR 2 937 636 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 30 avril 2010 (2010-04-30) le document en entier -----	1-19
X	CN 101 717 842 A (UNIV JIANGSU) 2 juin 2010 (2010-06-02) le document en entier -----	1-19
	-/-	
☒ 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 24 avril 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 08/05/2017
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 Fortunati, Taddiano

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2011/077382 A2 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES; JORGE ERIC [FR]; FRANCY OLIVIER JEAN [FR]) 30 juin 2011 (2011-06-30) Voir les Exemples; revendications 1-22 -----	1-19
X	FR 2 891 271 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 30 mars 2007 (2007-03-30) revendications 1-8; tableaux 1, 2 -----	1-19
X	WO 2012/020344 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; LINNOT CYRIL [FR]; MOITRIER LIONEL [F]) 16 février 2012 (2012-02-16) revendications 1-18; tableaux 1, 2 -----	1-19
X	US 2005/137076 A1 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US] ET AL) 23 juin 2005 (2005-06-23) revendications 1-18; exemple 1 -----	1-19
X	FR 2 963 785 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 17 février 2012 (2012-02-17) Voir les exemples; revendications 1-19; tableaux 1, 2 -----	1-19
X	WO 2014/097219 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 26 juin 2014 (2014-06-26) revendications 1-19; tableau 1 -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/055358

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011077411	A1	30-06-2011	CN 102686534 A	19-09-2012
			EP 2516350 A1	31-10-2012
			FR 2954765 A1	01-07-2011
			US 2012309608 A1	06-12-2012
			WO 2011077411 A1	30-06-2011

FR 2937636	A1	30-04-2010	BR PI0920011 A2	15-12-2015
			CN 102203029 A	28-09-2011
			CN 105060798 A	18-11-2015
			EP 2358650 A1	24-08-2011
			FR 2937636 A1	30-04-2010
			JP 5511833 B2	04-06-2014
			JP 2012507460 A	29-03-2012
			RU 2011115371 A	10-12-2012
			TW 201029949 A	16-08-2010
			US 2011219987 A1	15-09-2011
			WO 2010049872 A1	06-05-2010

CN 101717842	A	02-06-2010	AUCUN	

WO 2011077382	A2	30-06-2011	CN 102712541 A	03-10-2012
			EP 2516349 A2	31-10-2012
			FR 2954768 A1	01-07-2011
			US 2012316053 A1	13-12-2012
			WO 2011077382 A2	30-06-2011

FR 2891271	A1	30-03-2007	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 5879414 B2	08-03-2016
			JP 2009509898 A	12-03-2009
			JP 2015038031 A	26-02-2015
			KR 20080058353 A	25-06-2008
			UA 91236 C2	12-07-2010
			US 2009221415 A1	03-09-2009
			WO 2007034092 A1	29-03-2007
			ZA 200802686 B	26-08-2009

WO 2012020344	A1	16-02-2012	BR 112013002435 A2	24-05-2016
			BR 112013002436 A2	24-05-2016
			CN 103068749 A	24-04-2013
			CN 103080027 A	01-05-2013
			EA 201390089 A1	30-05-2013
			EA 201390091 A1	30-05-2013
			EP 2603465 A1	19-06-2013
			EP 2603466 A1	19-06-2013
			JP 2013533204 A	22-08-2013
			JP 2013533205 A	22-08-2013
			KR 20130093608 A	22-08-2013
			KR 20130093609 A	22-08-2013
			US 2013167592 A1	04-07-2013
			US 2013174612 A1	11-07-2013
			WO 2012020344 A1	16-02-2012
			WO 2012020345 A1	16-02-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/055358

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005137076	A1	23-06-2005	US 2005137076 A1	23-06-2005
			WO 2005066096 A1	21-07-2005
FR 2963785	A1	17-02-2012	AUCUN	
WO 2014097219	A1	26-06-2014	CA 2895465 A1	26-06-2014
			CN 105143147 A	09-12-2015
			EP 2935150 A1	28-10-2015
			FR 2999566 A1	20-06-2014
			US 2015353427 A1	10-12-2015
			WO 2014097219 A1	26-06-2014