**PCT** ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| (51) Classification internationale des brevets 6 : | | (11) Numéro de publication internationale: |
|---|---|---|
| C04B 41/50, C25C 3/12 | A1 | WO 96/23745 |
| | | (43) Date de publication internationale: 8 août 1996 (08.08.96) |

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00164

(22) Date de dépôt international: 31 janvier 1996 (31.01.96)

(30) Données relatives à la priorité:
95/01468 3 février 1995 (03.02.95) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: PECHINEY RECHERCHE [FR/FR]; Immeuble Balzac, 10, place des Vosges - La Défense 5, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: LAURENT, Véronique [FR/FR]; Les Côtes, Pommiers-la-Plassette, F-38340 Voreppe (FR). PAILLET, Denis [FR/FR]; Meyzin, F-38260 La Frette (FR).

(74) Mandataire: MOUGEOT, Jean-Claude; Péchiney, 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cédex 03 (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
*Avec rapport de recherche internationale.*

(54) Title: COATING COMPOSITION FOR A CARBONACEOUS MATERIAL, AND RESULTING COATING

(54) Titre: COMPOSITION POUR UN REVETEMENT DE PRODUITS CARBONES ET CE REVETEMENT

(57) Abstract

A composition for a protective coating on the surface of carbonaceous materials exposed to a hot oxidising medium, e.g. the portions of anodes and edge slabs that are not immersed in the molten salt bath of an aluminium electrolytic cell, and generally the non-immersed portions of carbonaceous refractory elements used in electrolysis performed at under 950 °C in a molten salt bath. The composition comprises a geopolymer, preferably from the fluoro-poly(sialate-disiloxo) family, and its other components are optionally water as well as alumina and/or another refractory such as silica. A coating is also provided for protecting the surface of carbonaceous materials exposed to a hot oxidising medium, e.g. the non-immersed portions of carbonaceous refractory elements used in electrolysis performed at under 950 °C in a molten salt bath. Said coating comprises polysilicates and at least one inorganic polymer from the poly(sialate) family, preferably the fluoro-poly(sialate-disiloxo) family, and optionally alumina or another refractory such as silica. An aluminium electrolytic cell anode provided with said coating is also disclosed.

(57) Abrégé

Composition pour un revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant, tels que les parties non immergées dans le bain de sel fondu des anodes et des dalles de bordure des cuves d'électrolyse de l'aluminium et plus généralement les parties non immergées d'éléments réfractaires carbonés utilisés dans une électrolyse s'effectuant à moins de 950 °C en bain de sel fondu, comportant un géopolymère, de préférence de la famille fluoro-poly(sialate-disiloxo), les autres composants étant éventuellement de l'eau ainsi que de l'alumine et/ou un réfractaire autre tel que la silice. Revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant, tels que les parties non immergées d'éléments réfractaires carbonés utilisés dans une électrolyse s'effectuant à moins de 950 °C en bain de sel fondu, comportant des polysilicates et au moins un polymère minéral de la famille poly(sialate), de préférence fluoro-poly(sialate-disiloxo), ainsi qu'éventuellement de l'alumine ou un autre réfractaire tel que la silice. Anode de cuve d'électrolyse d'aluminium revêtue dudit revêtement.

*UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **AT** | Arménie | **GB** | Royaume-Uni | **MW** | Malawi |
| **AT** | Autriche | **GE** | Géorgie | **MX** | Mexique |
| **AU** | Australie | **GN** | Guinée | **NE** | Niger |
| **BB** | Barbade | **GR** | Grèce | **NL** | Pays-Bas |
| **BE** | Belgique | **HU** | Hongrie | **NO** | Norvège |
| **BF** | Burkina Faso | **IE** | Irlande | **NZ** | Nouvelle-Zélande |
| **BG** | Bulgarie | **IT** | Italie | **PL** | Pologne |
| **BJ** | Bénin | **JP** | Japon | **PT** | Portugal |
| **BR** | Brésil | **KE** | Kenya | **RO** | Roumanie |
| **BY** | Bélarus | **KG** | Kirghizistan | **RU** | Fédération de Russie |
| **CA** | Canada | **KP** | République populaire démocratique de Corée | **SD** | Soudan |
| **CF** | République centrafricaine | | | **SE** | Suède |
| **CG** | Congo | **KR** | République de Corée | **SG** | Singapour |
| **CH** | Suisse | **KZ** | Kazakhstan | **SI** | Slovénie |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **LI** | Liechtenstein | **SK** | Slovaquie |
| **CM** | Cameroun | **LK** | Sri Lanka | **SN** | Sénégal |
| **CN** | Chine | **LR** | Libéria | **SZ** | Swaziland |
| **CS** | Tchécoslovaquie | **LT** | Lituanie | **TD** | Tchad |
| **CZ** | République tchèque | **LU** | Luxembourg | **TG** | Togo |
| **DE** | Allemagne | **LV** | Lettonie | **TJ** | Tadjikistan |
| **DK** | Danemark | **MC** | Monaco | **TT** | Trinité-et-Tobago |
| **EE** | Estonie | **MD** | République de Moldova | **UA** | Ukraine |
| **ES** | Espagne | **MG** | Madagascar | **UG** | Ouganda |
| **FI** | Finlande | **ML** | Mali | **US** | Etats-Unis d'Amérique |
| **FR** | France | **MN** | Mongolie | **UZ** | Ouzbékistan |
| **GA** | Gabon | **MR** | Mauritanie | **VN** | Viet Nam |

# COMPOSITION POUR UN REVÊTEMENT DE PRODUITS CARBONÉS ET CE REVÊTEMENT

## DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne la protection contre l'oxydation de produits carbonés soumis à un milieu chaud et oxydant, dont la température ne dépasse pas 950°C. Ce sont par exemple les parties non immergées dans le bain de sel fondu des anodes et des dalles de bordure des cuves d'électrolyse de l'aluminium et plus généralement les parties non immergées d'éléments réfractaires carbonés utilisés dans une électrolyse s'effectuant à moins de 950°C en bain de sel fondu. L'électrolyse concernée par la présente invention est donc par exemple l'une de celles effectuées pour la fabrication de l'aluminium, du magnésium, du calcium, du strontium ou encore d'alliages tels que le fer-néodyme ou le lanthane-nickel. Il peut s'agir également de la protection des parties chaudes émergentes de la charge des électrodes en carbone ou en graphite des fours électriques utilisées notamment pour l'élaboration des aciers et des ferro-alliages, dans la mesure où ces électrodes sont longtemps exposées à une atmosphère oxydante et dont la température reste inférieure à 950°C.

## ETAT DE LA TECHNIQUE

En général, les anodes et les dalles de bordure d'une cuve d'électrolyse d'aluminium ne sont pas totalement protégées contre l'oxydation. Dans les cuves à piquage ponctuel, les anodes ne sont protégées que par une "couche de couverture" pulvérulente, constituée de poudre d'alumine et de bain solidifié broyé, plus ou moins épaisse et perméable à l'air. Les dalles de bordure sont imprégnées de produits retardants efficaces à moins de 600°C.

En ce qui concerne les anodes, on constate que c'est plus particulièrement au niveau des trous de coulée et des trous d'alimentation en alumine, c'est-à-dire aux endroits où la "couche de couverture" est nettement moins épaisse, voire inexistante, que la protection fait le plus défaut. En ce qui concerne les dalles de bordure, on constate que la protection anti-oxydation devient un problème important pour des cuves de plus de 200 000 ampères

On peut estimer à une soixantaine de kilogrammes par tonne d'aluminium produite la quantité de carbone consommée inutilement c'est-à-dire en dehors de l'incontournable réaction de dépolarisation spécifique de l'électrolyse. Cette surconsommation est due pour moitié à la

carboxyréactivité de l'anode dans le bain de sel fondu et pour l'autre moitié à la combustion des parties non immergées des faces de l'anode. On voit qu'ainsi une trentaine de kilogrammes du carbone des anodes pourrait être économisée par tonne d'aluminium produite si ces anodes étaient plus efficacement protégées contre l'oxydation. Au delà de l'économie de matière, le gain se traduit avantageusement par une diminution du nombre des interventions dans la cuve, due à l'allongement de la durée de vie des éléments carbonés ainsi protégés.

Il est bien connu d'employer des revêtements pour protéger des surfaces carbonées mais ces revêtements sont mal adaptés au problème posé, car ils sont généralement destinés à être utilisés à plus haute température, coûteux à mettre en œuvre et polluants.

Ainsi, la demande de brevet WO-A-93/20026 révèle un revêtement protégeant l'ensemble des éléments de cuve, cathodes comprises, contre la corrosion dans le bain de sel et l'oxydation à chaud. Mais son application impose une phase de séchage puis de frittage particulièrement coûteuse et difficile à mettre en œuvre en raison du poids et de la taille des anodes. D'autre part les nombreux éléments contenus dans ce revêtement (borures, carbures, silice colloïdale, etc.) présentent l'inconvénient de polluer l'aluminium produit par l'intermédiaire du bain de sel et des "mégots" d'anode recyclés. Le recyclage du bain et des mégots étant un facteur déterminant dans le rendement économique de l'électrolyse, une solution qui condamne ce dernier perd beaucoup de son intérêt.

Par ailleurs, la demande EP-A-0 269 534 revendique un revêtement protégeant les rondins d'anodes et la partie émergente des anodes utilisées dans les cuves de production d'aluminium par électrolyse d'alumine dissoute dans de la cryolithe fondue selon le procédé Hall-Héroult. On s'aperçoit que le revêtement selon EP-A-0 269 534 joue bien son rôle protecteur sur le scellement en fonte des anodes mais ne protège pas efficacement le carbone des anodes contre l'oxydation, notamment dans les zones plus proches du bain où la température dépasse 550°C.

Enfin, d'autres solutions, telles que celle de la demande EP-A- 0 609 160, visent des protections stables à une température nettement supérieure à 950°C. Elles imposent un traitement de vitrification à 600°C-700°C qui nécessite une mise en œuvre difficile et coûteuse, notamment en raison du volume et du poids des anodes à traiter.

Il reste donc à trouver un revêtement peu coûteux qui protège contre l'oxydation les faces de produits carbonés jusqu'à 950°C, température habituelle relevée au-dessus du bain de sel fondu d'une cuve d'électrolyse de l'aluminium. Ce revêtement ne doit par ailleurs pas polluer le métal produit.

DESCRIPTION DE L'INVENTION:

Nous désignerons par la suite " barbotine ", un ensemble de composants qui, après mélange, constituent une suspension de particules micrométriques dans un solvant aqueux, destiné à être déposé sur une surface à protéger. Jusqu'au séchage, la structure de cette barbotine évolue de telle sorte que la couche déposée devient un revêtement de la surface à protéger.

Un premier objet de l'invention est l'utilisation d'un géopolymère entrant dans la composition d'une barbotine employée pour un revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant, tels que les parties non immergées dans le bain de sel fondu des anodes et des dalles de bordure des cuves d'électrolyse de l'aluminium et plus généralement les parties non immergées d'éléments réfractaires carbonés utilisés dans une électrolyse s'effectuant à moins de 950°C en bain de sel fondu.

Un géopolymère est un liant aluminosilicate réactif obtenu par mélange de deux constituants qui restent inertes s'ils sont pris séparément. Lesdits constituants sont d'une part un durcisseur liquide et d'autre part un polymère minéral, sous forme de poudre, comportant des groupements sialate $M_n$ (-Si-O-Al-O)$_n$, où M désigne des cations alcalins ou alcalino-terreux tels que $Na^+$, $K^+$, $Ca^{++}$. Le durcisseur est une solution aqueuse de polymères minéraux à base de polysilicates très fortement alcaline, ce qui favorise la polycondensation, réaction qui se produit après mélange avec la poudre et qui est une expulsion de l'eau à l'extérieur du réseau cristallin du géopolymère formé.

Parmi les liants aluminosilicates réactifs ( durcisseur liquide + poudre ) entrant dans les compositions revendiquées, on peut citer ceux commercialisés sous la marque déposée Géopolymite®.

De préférence, on choisit des poudres comportant parmi lesdits sialates ceux de la famille des poly(sialate-disiloxo) $M_n$ (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)$_n$.

De manière avantageuse, on vise encore plus précisément ceux de la famille des fluoro-poly(sialate-disiloxo), F,$M_n$ (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)$_n$.

La demanderesse a eu en effet la surprise de constater que les géopolymères, et en particulier ceux de la famille des poly(sialate-disiloxo) et surtout de la famille des fluoro-poly(sialate-disiloxo), présentent de remarquables propriétés filmogènes, c'est-à-dire qu'ils facilitent le

dépôt du revêtement sous la forme d'une pellicule continue adhérente, protégeant efficacement contre l'oxydation à chaud.

La demanderesse a constaté que le revêtement donne une protection améliorée lorsque le géopolymère, de préférence appartenant à la famille des fluoro-poly(sialate-disiloxo), entre dans la composition de la barbotine dans une proportion supérieure à 60% en poids.

Selon l'invention, les composants de ladite composition se présentent sous deux états différents: un état solide, sous forme de poudre, et comportant au moins la poudre dudit géopolymère et un état liquide, comportant au moins le durcisseur dudit géopolymère.

Ladite poudre et ledit liquide, mélangés en vue de préparer une barbotine, ont des concentrations pondérales telles que la barbotine obtenue est suffisamment fluide pour pouvoir être étalée facilement sur la surface et suffisamment chargée en particules solides pour avoir une bonne consistance et éviter les coulures lors du dépôt. De préférence, la somme des concentrations pondérales des constituants solides est supérieure à 1,2 fois et est inférieure à 2 fois la somme des concentrations pondérales des constituants liquides.

Selon une modalité de l'invention, un ajout d'alumine permet avantageusement de diminuer l'apport en géopolymère, donc le coût du revêtement, les risques de pollution du bain de sel et même les risques, faibles, de faïençage du revêtement. Ce dernier devient par contre inacceptable lorsque l'apport d'alumine est trop important: la teneur en alumine est ainsi limitée à 15 % en poids.

Tout en restant dans le cadre de l'invention, il est possible également d'ajouter un élément réfractaire autre que l'alumine sous forme de poudre. Ledit réfractaire autre que l'alumine appartient de préférence au groupe regroupant les carbures, borures, nitrures, siliciures et oxydes, ainsi que tout mélange de ces divers composants. En ce qui concerne l'électrolyse de l'aluminium, on choisira de préférence ces éléments combinés à l'aluminium ou au silicium de façon à ne pas polluer le métal produit. Le silicium réagit en effet au contact du bain en donnant un composé gazeux SiF6 qui s'élimine du bain et ne pollue donc pas le métal. Une modalité particulièrement avantageuse de l'invention, indiquée dans l'exemple 2, montre qu'un apport de silice jusqu'à 30% donne de bons résultats.

La demanderesse a aussi observé qu'il pouvait être avantageux d'ajouter de l'eau pour obtenir une viscosité du mélange plus favorable à sa pulvérisation. Ledit ajout d'eau améliore également le pouvoir recouvrant du mélange. Par contre, la proportion de l' eau ainsi ajoutée,

dite eau additionnelle, est limitée à 25% en poids pour éviter la formation d'un revêtement poreux non protecteur.

Un avantage de l'invention est la possibilité de déposer directement la barbotine obtenue par le mélange de ladite composition sur la surface à protéger. Une préparation particulière de ladite surface n'est pas indispensable mais, dans le cas des anodes, il est préférable d'enlever, par brossage par exemple, le poussier, c'est-à-dire la poussière de carbone qui reste collée sur leurs faces.

La préparation de la barbotine consiste à mélanger à froid, c'est-à- dire à une température voisine de la température ambiante, les composants de la composition selon l'invention, de préférence avec agitation magnétique. La barbotine ainsi obtenue est ensuite déposée sur la surface à protéger avec des moyens très simples voire rudimentaires, tels que des dépôts locaux effectués manuellement par engobe au pinceau ou par pulvérisation au pistolet. On cherche à recouvrir continûment ladite surface sur une épaisseur donnée. L'épaisseur est ici exprimée en terme de quantité de matière déposée par unité de surface, mesurée après séchage. Elle est comprise entre 40 mg/cm$^2$ et 100 mg/cm$^2$, et de préférence comprise entre 55 mg/cm$^2$ et 65 mg/cm$^2$.

Un autre avantage de l'invention est que l'on obtient le revêtement par séchage de ladite barbotine à la température ambiante. Au cours du séchage, le dépôt se durcit par polycondensation, c'est-à-dire par expulsion de l'eau hors du réseau cristallin. Ce durcissement peut être très rapide, de l'ordre d'une heure, à une température voisine de 80°C. Mais il est préférable de laisser durcir pendant une trentaine d'heures à la température ambiante pour ne pas avoir à recourir à des moyens lourds et coûteux de manutention et de chauffage.

Un deuxième objet de l'invention est ce revêtement obtenu, c'est-à-dire un revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant, tels que les parties non immergées dans le bain de sel fondu des anodes et des dalles de bordure des cuves d'électrolyse de l'aluminium et plus généralement les parties non immergées d'éléments réfractaires carbonés utilisés dans une électrolyse s'effectuant à moins de 950°C en bain de sel fondu, caractérisé en ce qu'il contient des polysilicates et au moins un polymère minéral alcalin comportant des groupements sialates.

Selon une modalité de l'invention, ledit revêtement de protection contre l'oxydation contient au moins un polymère minéral de la famille poly(sialate-disiloxo). De manière avantageuse, ledit polymère minéral est de la famille fluoro-poly(sialate-disiloxo).

Selon une modalité de l'invention, ledit revêtement de protection contre l'oxydation contient également de l'alumine et éventuellement un autre composant réfractaire. Ledit autre réfractaire appartient de préférence au groupe regroupant les carbures, borures, nitrures, siliciures et oxydes, ainsi que tout mélange de ces divers composants.

De préférence, ledit revêtement de protection contre l'oxydation à chaud des éléments carbonés recouvre continûment la surface à protéger sur une épaisseur découlant d'un apport de matière par unité de surface compris entre 40 et 100 $mg/cm^2$, de préférence compris entre 55 $mg/cm^2$ et 65 $mg/cm^2$.

Un avantage de l'invention tient en ce que ledit revêtement, composé d'alumine et aluminosilicates, pollue peu le bain de l'électrolyse d'aluminium même après recyclage des bouts d'anode non consommés (les "mégots") et du bain de sel car le silicium, nous l'avons déjà signalé, est éliminé en majeure partie par formation du composé gazeux $SiF_6$.

Un autre avantage de l'invention tient en ce que les éléments de cuve ainsi revêtus ont une plus grande résistance aux perturbations de fonctionnement de la cuve, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de la "couche de couverture", donc de moduler le calorifugeage de la cuve pour assurer le meilleur équilibre thermique souhaité.

Enfin la protection due à ce revêtement améliore globalement la tenue mécanique des anodes et des dalles de bordure, auxquelles s'accroche fréquemment une voûte de bain solidifié. Cette dernière se forme dans la "couche de couverture" mais elle peut se détacher brutalement en raison de la dégradation par oxydation de la partie supérieure des anodes et des dalles de bordure. Les accidents d'exploitation liés à ces effondrements de voûte sont donc moins fréquents et la production est de ce fait moins pénalisée.

Un troisième objet de l'invention est une anode de cellule d'électrolyse de l'aluminium revêtue dudit revêtement. Il suffit qu'elle soit revêtue sur sa partie exposée à l'action oxydante de l'atmosphère qui règne au dessus du bain d'électrolyse.

Un avantage de l'invention tient en ce que l'anode ainsi revêtue a une durée de vie prolongée, du fait de la combinaison de deux phénomènes: la moindre oxydation de la surface d'une part et la régularité de la cinétique de consommation d'autre part. Ceci permet de mieux maîtriser les hauteurs d'anode sous bouchon de scellement non consommées et il en résulte une diminution de la hauteur résiduelle sous bouchon du mégot d'anode, qui est une réserve obligatoire destinée à éviter un éventuel contact entre le bain et la fonte ou l'acier du

scellement, donc la pollution du bain en fer qui en résulterait. La demanderesse a constaté que des anodes revêtues du revêtement selon l'invention avaient ainsi une durée de vie améliorée de l'ordre de 5%, ce qui diminue avantageusement le nombre des interventions nécessaires pour remplacer une anode.

**EXEMPLES**

**EXEMPLE 1 :**

Plus de 150 échantillons ont été testés pour observer la qualité de la protection anti-oxydation d'une vingtaine de revêtements obtenus à partir de géopolymères. Les compositions ont été obtenues à partir de deux poudres référencées HT600 et HT615 dans la gamme offerte sous la marque GEOPOLYMITE® et appartenant toutes deux à la familles des fluoro-poly(sialate-disiloxo).

Chacune de ces poudres à été mélangée avec le durcisseur liquide référencé GP 70/AN utilisé tel quel ou mélangé à parts égales avec le liquide référencé GP 20/A. Le liquide GP 70/AN est riche en ions $K^+$ tandis que le liquide GP 20/A est riche en ions $Na^+$. Des charges d'alumine ont été ajoutées dans certains mélanges. Il s'agit d'une alumine "propre", pauvre en phosphore, plus précisément une alumine calcinée de la marque ALTECH® référencée AC34B6. L'analyse granulométrique a donné un diamètre moyen voisin de 5,8 microns. Certaines charges comportent également de la silice.

Toutes les compositions ont été obtenues après mélange et agitation magnétique. Chaque préparation obtenue a été déposée par pulvérisation sous pression d'air sur un échantillon de carbone sur une épaisseur variant de 0 à 100 mg/cm2; les échantillons, après séchage, ont été exposés 16 heures à différentes températures dans une atmosphère oxydante (air statique).

La qualité du revêtement a été évaluée en fonction de deux critères:

1) sa tendance au faïençage, avant et après l'exposition en atmosphère chaude oxydante.
   Une appréciation visuelle de la surface est traduite par une note allant de 0 (pas de faïençage) à 10 (faïençage très important). Les résultats donnant des notes allant de 0 à 6 sont jugés acceptables.
2) la résistance à l'oxydation de la surface qu'il recouvre.
   Les échantillons ont été exposés à l'air libre statique pendant 16 heures à différentes températures: 500°C, 750°C et 950°C.

L'oxydation se traduit par une perte en poids par unité de surface. Elle est ainsi exprimée en mg/h/cm2.

En absence de revêtement, l'oxydation de la surface de la portion d'anode se traduit par une consommation de #80 mg/h/cm$^2$ à 500°C, #180 mg/h/cm$^2$ à 750°C et #210 mg/h/cm$^2$ à 950°C.

Le tableau 1 révèle des compositions, toutes rapportées à 100 grammes de poudre du géopolymère employé, ayant conduit à des revêtements déposés sur une épaisseur de 100 mg/cm$^2$ et qui ont tous protégé efficacement contre l'oxydation à 500°C. Même s'ils se révèlent bons, ce ne sont pas les géopolymères employés "purs", c'est-à-dire sans eau additionnelle ni alumine ni silice, qui donnent les meilleurs résultats. La concentration en alumine est obligatoirement limitée à cause du faïençage. Par contre la silice peut être assez abondante, par exemple dans l'essai n°18 où sa concentration atteint 30%, tout en conférant au revêtement de bonnes propriétés.

| | COMPOSITION | | | | | | | | | | | FAIENCAGE | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N°ESSAI | HT600 | HT615 | GP70/AN | GP20/AN | alumine | silice | eau | pourcentage | | | ratio solide/ liquide | avant | après | OXYDATION |
| | g | g | g | g | g | g | g | géopolymère | alumine | eau | | | | mg/h/cm2 |
| 1 | 0 | 100 | 75,5 | 0,0 | 17,7 | 0,0 | 0,0 | 91% | 9% | 0% | 1,56 | 4 | 4 | 4,9 |
| 2 | 0 | 100 | 66,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100% | 0% | 0% | 1,50 | | 5 | 8,0 |
| 3 | 0 | 100 | 51,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 11,3 | 93% | 0% | 7% | 1,60 | 0 | 0-3 | 3,0 |
| 4 | 0 | 100 | 51,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 5,1 | 97% | 0% | 3% | 1,77 | 0 | 0 | 3,2 |
| 5 | 0 | 100 | 51,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100% | 0% | 0% | 1,95 | | 1 | 15,6 |
| 6 | 0 | 100 | 51,0 | 0,0 | 0,0 | 40,8 | 20,4 | 71% | 0% | 10% | 1,97 | 6 | 1 | 10,0 |
| 7 | 0 | 100 | 51,0 | 0,0 | 17,7 | 0,0 | 12,7 | 83% | 10% | 7% | 1,85 | | 3 | 9,9 |
| 8 | 0 | 100 | 37,8 | 37,8 | 17,7 | 0,0 | 0,0 | 91% | 9% | 0% | 1,56 | 5 | 5 | 9,7 |
| 9 | 0 | 100 | 25,6 | 25,6 | 0,0 | 0,0 | 21,0 | 88% | 0% | 12% | 1,38 | 5 | 5 | 6,4 |
| 10 | 0 | 100 | 25,6 | 25,6 | 0,0 | 0,0 | 11,3 | 93% | 0% | 7% | 1,60 | 5 | 4 | 6,4 |
| 11 | 0 | 100 | 25,5 | 25,5 | 0,0 | 40,8 | 20,4 | 71% | 0% | 10% | 1,97 | 6 | 6 | 15,8 |
| 12 | 0 | 100 | 25,5 | 25,5 | 17,7 | 0,0 | 20,4 | 80% | 9% | 11% | 1,65 | 6 | 6 | 21,3 |
| 13 | 100 | 0 | 77,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,3 | 98% | 0% | 2% | 1,23 | 2 | 5 | 4,9 |
| 14 | 100 | 0 | 77,7 | 0,0 | 17,7 | 0,0 | 0,0 | 91% | 9% | 0% | 1,51 | | 4 | 4,6 |
| 15 | 100 | 0 | 77,7 | 0,0 | 17,7 | 0,0 | 6,7 | 88% | 9% | 3% | 1,40 | 3 | 5 | 3,7 |
| 16 | 100 | 0 | 77,7 | 0,0 | 17,7 | 0,0 | 20,5 | 82% | 8% | 9% | 1,20 | | 4 | 4,0 |
| 17 | 100 | 0 | 38,8 | 38,8 | 0,0 | 26,7 | 20,5 | 79% | 0% | 9% | 1,29 | 3-4 | 6 | 3,9 |
| 18 | 100 | 0 | 38,8 | 38,8 | 0,0 | 83,0 | 20,5 | 63% | 0% | 7% | 1,86 | 3 | 4 | 4,9 |
| 19 | 100 | 0 | 38,8 | 38,8 | 0,0 | 33,3 | 20,5 | 77% | 0% | 9% | 1,36 | 3 | 6 | 5,0 |
| 20 | 100 | 0 | 38,8 | 38,8 | 17,7 | 0,0 | 20,5 | 82% | 8% | 9% | 1,20 | 3 | 5 | 3,4 |

Tableau 1

D'autres essais ont montré que l'efficacité de plusieurs de ces revêtements contre l'oxydation était très bonne à partir d'une épaisseur de 60 mg/cm$^2$.

D'autres résultats enfin ont été obtenus à des températures plus élevées: on a constaté un oxydation de l'ordre de 18 mg/h/cm$^2$ à 750°C, soit dix fois plus faible que celle de la surface non revêtue et une oxydation de l'ordre de 48 mg/h/cm à 950°C soit le quart de la perte de la surface non revêtue constatée à cette température. Dans tous les cas, le revêtement présente une protection efficace contre l'oxydation.

**EXEMPLE 2:**

36 anodes revêtues ont été suivies dans le cycle complet du changement de toutes les anodes d'une cuve d'électrolyse.

Le mélange choisi pour le revêtement a été le suivant:

| | |
|---|---|
| eau | 400 g |
| GÉOPOLYMITE® GP 140/A | 1024 g, appartenant à la famille des poly(sialate-disiloxo) |
| GÉOPOLYMITE® GP 20 AN | 1024 g, durcisseur contenant des ions $K^+$ |
| GÉOPOLYMITE® HT 600 | 2636 g, appartenant à la famille des fluoro-poly(sialate-disiloxo) |
| alumine ALTECH® AC34B6 | 466g |

La barbotine obtenue après mélange à la température ambiante est pulvérisée avec un pistolet de type "Airless", qui utilise une pression hydraulique et qui permet de revêtir rapidement et correctement les anodes, au rythme de 8 par demi-journée.

L'exploitation de l'essai réside principalement dans la pesée des anodes avant et après utilisation. Un traitement statistique des consommations de carbone établit que le revêtement permet de gagner sur les anodes les plus exposées une dizaine de kilogrammes de carbone par tonne d'aluminium produite.

Des relevés dimensionnels en partie haute des anodes ont montré une diminution de l'ordre de 30% de l'usure des anodes.

Par ailleurs un relevé des teneurs en Si, K et Na a été effectué dans le bain de sel et dans le métal: aucune pollution par le revêtement n'a été constatée.

**REVENDICATIONS:**

1) Utilisation d'un géopolymère caractérisée en ce que ledit géopolymère entre dans la composition d'une barbotine employée pour un revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant, tels que les parties non immergées dans le bain de sel fondu des anodes et des dalles de bordure des cuves d'électrolyse de l'aluminium et plus généralement les parties non immergées d'éléments réfractaires carbonés utilisés dans une électrolyse s'effectuant à moins de 950°C en bain de sel fondu.

2) Utilisation d'un géopolymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit géopolymère est de la famille fluoro-poly(sialate-disiloxo) $F,M_n$ $(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n$, M désignant des cations alcalins ou alcalins tels que $Na^+$, $K^+$, $Ca^{++}$.

3) Utilisation d'un géopolymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit géopolymère entre dans la composition de la barbotine dans une proportion supérieure à 60% en poids.

4) Barbotine destinée à un revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant, caractérisée en ce qu'un géopolymère entre dans sa composition dans une proportion supérieure à 60% en poids et en ce que la somme des concentrations pondérales des constituant solides est supérieure à 1,2 fois et est inférieure à 2 fois la somme des concentrations pondérales des constituants liquides..

5) Barbotine selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comporte jusqu'à 15% en poids d'alumine.

6) Barbotine selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce qu'elle comporte également, sous forme de poudre, un réfractaire autre que l'alumine.

7) Barbotine selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit réfractaire appartient au groupe regroupant les carbures, borures, nitrures, siliciures et oxydes, ainsi que tout mélange de ces divers composants.

8) Barbotine selon l'une quelconque des revendication 4 à 7, caractérisée en ce qu'elle comporte jusqu'à 25% en poids d'eau additionnelle.

9) Procédé de dépôt d'un revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

a) Préparation de la surface à protéger par brossage du poussier;

b) Mélange à froid et avec agitation magnétique des composants de la barbotine selon les revendications 4 à 8;

c) Dépôt de la barbotine par engobe au pinceau ou par pulvérisation au pistolet sur une épaisseur comprise entre 40 et 100 mg/cm$^2$;

d) Séchage de la barbotine, de préférence à la température ambiante pendant une trentaine d'heures.

10) Revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant, tels que les parties non immergées dans le bain de sel fondu des anodes et des dalles de bordure des cuves d'électrolyse de l'aluminium et plus généralement les parties non immergées d'éléments réfractaires carbonés utilisés dans une électrolyse s'effectuant à moins de 950°C en bain de sel fondu, caractérisé en ce qu'il contient des polysilicates et au moins un polymère minéral alcalin comportant des groupements sialates.

11) Revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il contient au moins un polymère minéral alcalin comportant des groupements de la famille poly(sialate-disiloxo).

12) Revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce qu'il contient au moins un polymère minéral comportant des groupements de la famille fluoro-poly(sialate-disiloxo).

13) Revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'il contient également de l'alumine.

14) Revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'il contient un composant réfractaire autre que l'alumine.

15) Revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit réfractaire autre que l'alumine appartient au groupe regroupant les carbures, borures, nitrures, siliciures et oxydes, ainsi que tout mélange de ces divers composants.

16) Revêtement protégeant la surface de produits carbonés exposée à un milieu chaud et oxydant selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisé en ce qu'il recouvre la surface à protéger sur une épaisseur comprise entre 40 et 100 mg/cm$^2$.

17) Anode de cellule d'électrolyse de l'aluminium revêtue, au moins sur sa partie exposée à l'action oxydante de l'atmosphère qui règne au dessus du bain d'électrolyse, d'un revêtement suivant l'une quelconque des revendications 10 à 16.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/FR 96/00164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C04B41/50 C25C3/12

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)
IPC 6 C04B C25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | EP,A,0 489 667 (PECHINEY RECHERCHE) 10 June 1992<br>see page 2, line 12 - line 18; claims<br>--- | 1,10,11 |
| A | EP,A,0 399 786 (ALCAN INTERNATIONAL LTD) 28 November 1990<br>see page 2, line 1 - line 10; claims 1-15<br>--- | 1,10,17 |
| A | GEOPOLYMER '88 ,FIRST EUROPEAN CONFERENCE ON SOFT MINERALURGY,<br>vol. 2, 1 - 3 June 1988, COMPIEGNE, FRANCE,<br>pages 315-324, XP000566220<br>J.ORLINSKI: "Composites à matrices minérales de type géopolymère"<br>see page 321, paragraph 22.4.1<br>---<br>-/-- | 1 |

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 13 May 1996 | 24.05.95 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Theodoridou, E |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. ial Application No
PCT/FR 96/00164

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO,A,88 01721 (OXYTUBEN AB) 10 March 1988<br>see claims | 1,10 |
| A | WO,A,91 13840 (J.DAVIDOVITS ET AL) 19 September 1991 | 1,2,<br>10-12 |
| A | FR,A,2 659 963 (CORDI-GEOPOLYMERE) 27 September 1991 | |
| A | WO,A,93 13033 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 8 July 1993<br>see page 2, line 35 - page 3, line 24 | 9 |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern ial Application No
PCT/FR 96/00164

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---|---|---|
| EP-A-489667 | 10-06-92 | FR-A- | 2669920 | 05-06-92 |
| | | AU-B- | 648840 | 05-05-94 |
| | | AU-B- | 8817191 | 11-06-92 |
| | | CA-A- | 2056857 | 05-06-92 |
| | | JP-A- | 4321551 | 11-11-92 |
| | | US-A- | 5206191 | 27-04-93 |
| EP-A-399786 | 28-11-90 | AU-B- | 633918 | 11-02-93 |
| | | AU-B- | 5582490 | 29-11-90 |
| WO-A-8801721 | 10-03-88 | SE-B- | 455533 | 18-07-88 |
| | | AU-B- | 7878087 | 24-03-88 |
| | | EP-A- | 0281599 | 14-09-88 |
| | | JP-T- | 1501165 | 20-04-89 |
| | | JP-B- | 2056585 | 30-11-90 |
| | | SE-A- | 8603698 | 04-03-88 |
| | | US-A- | 4901983 | 20-02-90 |
| WO-A-9113840 | 19-09-91 | FR-A- | 2659320 | 13-09-91 |
| | | DE-D- | 69105957 | 26-01-95 |
| | | DE-T- | 69105957 | 10-08-95 |
| | | EP-A- | 0518962 | 23-12-92 |
| | | US-A- | 5352427 | 04-10-94 |
| FR-A-2659963 | 27-09-91 | NONE | | |
| WO-A-9313033 | 08-07-93 | FR-A- | 2685694 | 02-07-93 |
| | | CA-A- | 2127243 | 08-07-93 |
| | | DE-D- | 69205013 | 26-10-95 |
| | | DE-T- | 69205013 | 14-03-96 |
| | | EP-A- | 0619801 | 19-10-94 |
| | | JP-T- | 7502249 | 09-03-95 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. .nternationale No
PCT/FR 96/00164

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C04B41/50 C25C3/12

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)
CIB 6 C04B C25C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| A | EP,A,0 489 667 (PECHINEY RECHERCHE) 10 Juin 1992<br>voir page 2, ligne 12 - ligne 18;<br>revendications<br>--- | 1,10,11 |
| A | EP,A,0 399 786 (ALCAN INTERNATIONAL LTD) 28 Novembre 1990<br>voir page 2, ligne 1 - ligne 10;<br>revendications 1-15<br>--- | 1,10,17 |
| A | GEOPOLYMER '88 ,FIRST EUROPEAN CONFERENCE ON SOFT MINERALURGY,<br>vol. 2, 1 - 3 Juin 1988, COMPIEGNE, FRANCE,<br>pages 315-324, XP000566220<br>J.ORLINSKI: "Composites à matrices minérales de type géopolymère"<br>voir page 321, alinéa 22.4.1<br>---<br>-/-- | 1 |

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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

1

| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
|---|---|
| 13 Mai 1996 | 24.05.95 |

| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé |
|---|---|
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Theodoridou, E |

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No
PCT/FR 96/00164

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| A | WO,A,88 01721 (OXYTUBEN AB) 10 Mars 1988<br>voir revendications | 1,10 |
| A | WO,A,91 13840 (J.DAVIDOVITS ET AL) 19 Septembre 1991 | 1,2,<br>10-12 |
| A | FR,A,2 659 963 (CORDI-GEOPOLYMERE) 27 Septembre 1991 | |
| A | WO,A,93 13033 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) 8 Juillet 1993<br>voir page 2, ligne 35 - page 3, ligne 24 | 9 |

1

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Dema Internationale No
PCT/FR 96/00164

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---|---|---|---|
| EP-A-489667 | 10-06-92 | FR-A- | 2669920 | 05-06-92 |
| | | AU-B- | 648840 | 05-05-94 |
| | | AU-B- | 8817191 | 11-06-92 |
| | | CA-A- | 2056857 | 05-06-92 |
| | | JP-A- | 4321551 | 11-11-92 |
| | | US-A- | 5206191 | 27-04-93 |
| EP-A-399786 | 28-11-90 | AU-B- | 633918 | 11-02-93 |
| | | AU-B- | 5582490 | 29-11-90 |
| WO-A-8801721 | 10-03-88 | SE-B- | 455533 | 18-07-88 |
| | | AU-B- | 7878087 | 24-03-88 |
| | | EP-A- | 0281599 | 14-09-88 |
| | | JP-T- | 1501165 | 20-04-89 |
| | | JP-B- | 2056585 | 30-11-90 |
| | | SE-A- | 8603698 | 04-03-88 |
| | | US-A- | 4901983 | 20-02-90 |
| WO-A-9113840 | 19-09-91 | FR-A- | 2659320 | 13-09-91 |
| | | DE-D- | 69105957 | 26-01-95 |
| | | DE-T- | 69105957 | 10-08-95 |
| | | EP-A- | 0518962 | 23-12-92 |
| | | US-A- | 5352427 | 04-10-94 |
| FR-A-2659963 | 27-09-91 | AUCUN | | |
| WO-A-9313033 | 08-07-93 | FR-A- | 2685694 | 02-07-93 |
| | | CA-A- | 2127243 | 08-07-93 |
| | | DE-D- | 69205013 | 26-10-95 |
| | | DE-T- | 69205013 | 14-03-96 |
| | | EP-A- | 0619801 | 19-10-94 |
| | | JP-T- | 7502249 | 09-03-95 |