

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : 2 937 637

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 08 57369

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 04 B 35/599 (2006.01), C 04 B 35/584, 35/597,  
C 25 C 3/06

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.10.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 30.04.10 Bulletin 10/17.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : ROULET FREDERIC et JORGE ERIC.

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

⑦4 Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

⑤4 FOUR DE CUISSON DE BLOCS CARBONES.

⑤7 Four de cuisson de blocs carbonés, notamment pour  
la cuisson de blocs d'anode destinés à la fabrication électro-  
lytique d'aluminium, ledit four comportant au moins une ré-  
gion en un matériau réfractaire fritté formé par un granulat  
lié par une matrice, ledit matériau comportant une phase  
SiAlON de formule  $Si_xAl_yO_uN_v$  constituant au moins une  
partie de la matrice et telle que:

- x est supérieur ou égal à 0,01 et inférieur ou égal à 1;
- y est supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 1;
- u est supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 1;
- v est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 1.

FR 2 937 637 - A1



### **Domaine technique**

L'invention se rapporte à un four de cuisson de blocs carbonés, et notamment de blocs d'anode destinés à l'électrolyse, par exemple de l'aluminium, selon le procédé  
5 Hall-Héroult.

### **Arrière-plan de l'invention**

Classiquement, comme représenté sur la figure 1, un four de cuisson de blocs d'anode 10 présente deux murs longitudinaux 14 et 16 parallèles, généralement de plus de 100 mètres de long et de plusieurs mètres de hauteur. Des murs transversaux  
10 cloisonnent l'espace entre les murs longitudinaux 14 et 16 en une pluralité de chambres sensiblement identiques. Sur la figure 1, des murs transversaux 18 et 20 délimitent ainsi une chambre 22. La chambre 22 est elle-même cloisonnée longitudinalement par des cloisons chauffantes 24 creuses. Les murs transversaux 18 et 20 et les cloisons chauffantes 24 (« flue walls » en anglais) définissent ainsi une succession d'alvéoles 26,  
15 dont la partie supérieure peut être ouverte afin de permettre le chargement et le déchargement des blocs d'anode.

Une cloison chauffante 24 comporte classiquement deux parois latérales 28 et 30 parallèles et verticales, écartées l'une de l'autre de manière à définir un volume intérieur de circulation des gaz. Des chicanes, de préférence en contact avec chacune  
20 des deux parois latérales 28 et 30, sont classiquement prévues pour améliorer les échanges thermiques entre les gaz circulant dans le volume intérieur et les parois latérales 28 et 30. La cloison chauffante 24 peut être constituée par un assemblage de briques 36 ou par un assemblage de panneaux, comme décrit par exemple dans US 5,078,595.

25 FR 2 535 834, EP 0 336 864, US 4,552,530, US 4,629,423, US 5,078,595 ou US 5,030,595 décrivent des exemples de fours de cuisson de blocs d'anode.

L'article « *Refractories for anode bake furnaces* » par Franken, Gouda, dans Aluminium Smelting (81 – 20005 – 3, pages 183-186) décrit des briques silico-alumineuses utilisables dans des fours de cuisson de blocs carbonés.

30 Dans une alvéole, les blocs d'anode crus, classiquement à base de grains carbone et de liant carboné, sont empilés, noyés dans un enrobage de coke afin de maintenir une atmosphère réductrice pendant la cuisson.

Des rampes de brûleurs, généralement mobiles, non représentées, sont positionnées sur des ouvreaux 38 situés au sommet des cloisons chauffantes 24 délimitant les alvéoles 26. Les brûleurs peuvent ainsi injecter des gaz chauds dans les cloisons chauffantes, la circulation des gaz étant entravée par les chicanes des cloisons chauffantes. Les cloisons chauffantes peuvent ainsi cuire les blocs d'anode, typiquement pendant une durée de l'ordre d'une dizaine à une trentaine de jours, à une température maximale de cuisson d'environ 1000°C à 1100°C.

Les cloisons chauffantes sont donc soumises à plusieurs sollicitations :

- 10 - corrosion chimique, notamment du fait des gaz oxydants en provenance des brûleurs des gaz réducteurs, notamment du monoxyde de carbone CO résultant de décomposition du coke et des gaz de combustion du liant des blocs d'anode, et éventuellement des gaz à base de soude ou de vapeurs alcalines et de fluor lorsque les blocs d'anode sont fabriqués à partir de blocs d'anode recyclée ;
- 15 - agression mécanique à froid lors du chargement des blocs d'anode ;
- cyclage thermique ;
- gradient en température élevé, en particulier pour les parois extérieures, qui ne sont pas en contact avec le coke ou les blocs d'anode.

Cet environnement particulier auquel sont soumises les cloisons chauffantes nécessite donc des produits spécifiques, les produits utilisés dans d'autres applications n'étant pas, *a priori*, directement utilisables dans un four de cuisson de blocs carbonés, et notamment de blocs d'anode.

De plus, avec les cloisons chauffantes actuelles, des fissures et des déformations apparaissent, comme cela est notamment décrit dans US 5,078,595 ou US 5,030,595 et les cloisons chauffantes doivent être rénovées régulièrement, classiquement après une durée d'utilisation comprise entre 2 et 15 ans, selon la productivité du four.

Il existe donc un besoin pour des fours, et en particulier pour des cloisons chauffantes, présentant un ou plusieurs des avantages suivants :

- une longue durée de vie ;
- un montage fiable et rapide ;
- 30 - une résistance à la corrosion dans les conditions spécifiques décrites ci-dessus, élevée ;
- un bon rendement énergétique ;
- un coût réduit.

Un but de l'invention est de répondre, au moins partiellement, à ce besoin.

### **Résumé de l'invention**

L'invention propose un four de cuisson de blocs carbonés, notamment pour la cuisson de blocs d'anode destinés à la fabrication électrolytique d'aluminium, ledit four comportant au moins une région en un matériau réfractaire fritté constitué par un granulat  
5 lié par une matrice, ledit matériau comportant une phase SiAlON de formule  $Si_xAl_yO_uN_v$  constituant au moins une partie de la matrice et telle que :

- x est supérieur ou égal à 0,01 et inférieur ou égal à 1 ;
- y est supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 1 ;
- u est supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 1 ;
- 10 - v est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 1,

x, y, u et v étant des proportions massiques.

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, les inventeurs ont découvert que ce matériau, ci-après désigné par « matériau à matrice azotée », présente un excellent comportement dans les conditions d'un four de cuisson  
15 de blocs carbonés.

De préférence, ledit matériau à matrice azotée comporte une teneur totale en métaux résiduels, en particulier en silicium résiduel et/ou en aluminium résiduel, inférieure à 1,8%, en pourcentage massique sur la base du matériau.

De préférence, ledit matériau à matrice azotée présente une perméabilité sous air à 20°C inférieure à 15 mDarcy, voire inférieure à 10 mDarcy, ou encore inférieure à  
20 5 mDarcy.

Un four selon l'invention comporte de préférence une cloison chauffante, notamment du type défini en préambule de la description, comportant un matériau à matrice azotée, notamment sous la forme d'une brique ou d'un panneau.

L'invention concerne également une cloison chauffante apte à être utilisée  
25 dans un four de cuisson de blocs carbonés, ou une partie d'une telle cloison chauffante, ladite cloison chauffante comportant, voire étant constituée par, un matériau à matrice azotée. Une telle cloison chauffante peut en particulier comporter une ou plusieurs chicanes facilitant la répartition des gaz dans le volume intérieur de la cloison chauffante.

### **Définitions**

On appelle « matériau façonné » un matériau structuré, c'est-à-dire conservant sa forme lorsqu'il est manipulé, comme une préforme démoulée ou un produit fritté.

On appelle « frittage » un traitement thermique de consolidation d'une préforme par lequel se forme, par une fusion partielle des constituants, une microstructure constituée d'un granulat dont les grains sont solidarisés au moyen d'une matrice. Une préforme est un produit façonné, à la différence d'une matière liquide en fusion.

Le SiAlON du matériau à matrice azotée peut être obtenu par frittage sous atmosphère non oxydante si de l'azote est apporté par au moins un des constituants de la charge de départ ou par frittage sous atmosphère d'azote, de préférence à une température comprise entre 1300 et 1600°C.

Par « frittage sous azote », on entend un frittage dans un environnement gazeux comportant plus de 90%, de préférence plus de 95% ou, de préférence encore, sensiblement 100% d'azote, en pourcentage volumique. Le frittage sous azote est la technique classiquement utilisée pour former des matrices azotées.

On appelle silicium ou aluminium « résiduel » le silicium ou l'aluminium, respectivement, sous forme métallique présent dans la matrice du matériau fritté.

On appelle « granulat » l'ensemble des grains réfractaires liés par la matrice et qui, lors du frittage, ont sensiblement conservé la forme et la nature chimique qu'ils présentaient dans la charge de départ. En particulier, à la différence des particules à l'origine de la matrice, ou « précurseurs de la matrice », les grains du granulat ne sont, au mieux, que superficiellement fondus pendant le frittage.

Par extension, on appelle également « granulat » l'ensemble de ces grains tels qu'ils se présentaient dans la charge de départ. La nature du granulat n'est pas limitative, le granulat se caractérisant par sa stabilité structurelle et sa stabilité chimique pendant le frittage.

Par « matrice », on entend une phase cristallisée ou non, assurant une structure continue entre les grains du granulat et obtenue, lors du frittage, à partir des constituants de la charge de départ et éventuellement des constituants de l'environnement gazeux de cette charge de départ pendant le frittage. La « matrice » désigne la phase liante résultant du frittage et doit donc être distinguée de la phase liante éventuellement présente avant frittage, par exemple du fait de l'activation d'un liant hydraulique.

Les compositions chimiques du granulat et de la matrice peuvent être obtenues par une analyse chimique du matériau dans le cas général où le granulat est en

une matière différente de la matrice. Sinon, si le granulat est en une matière identique à certains des constituants de la matrice, il est nécessaire d'analyser séparément le granulat et la matrice, les grains du granulat étant classiquement beaucoup plus gros que les constituants de la matrice.

5 Par « partie cristallisée azotée », on entend l'ensemble des phases azotées d'un matériau, qu'elles soient dans le granulat ou dans la matrice. La partie cristallisée azotée peut être mesurée par une analyse globale du matériau.

10 Par « impuretés », on entend les constituants non désirés du matériau. Les impuretés peuvent être introduites avec les matières premières ou résulter de réactions pendant le procédé de fabrication. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais seulement tolérés. Les métaux résiduels sont considérés comme des impuretés.

15 Par « silice sous forme micronique », on entend une poudre de silice dont les particules, partiellement amorphes, ont une taille médiane comprise entre 0,01 et 4  $\mu\text{m}$ . La "silice sous forme colloïdale" présente une taille médiane de particules pouvant être plus faible, généralement de l'ordre de quelques nanomètres.

20 Par « résine thermodurcissable », on entend un polymère transformable par traitement thermique (chaleur, radiation) ou physico-chimique (catalyse, durcisseur) en matériau infusible et insoluble. Les résines thermodurcissables prennent ainsi leur forme définitive au premier durcissement, la réversibilité étant impossible. Les résines thermodurcissables comprennent notamment les résines phénoliques, à base de silicone ou encore époxydes. Dans un matériau façonné, on appelle « taille » d'une particule ou d'un grain la moyenne entre sa plus grande dimension et sa plus petite dimension, ces dimensions étant mesurées sur une coupe dudit matériau.

25 On appelle « taille médiane » d'un ensemble de particules ou de grains, généralement notée  $D_{50}$ , la taille divisant les grains ou les particules de cet ensemble en première et deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des grains ou particules présentant une taille supérieure, ou inférieure respectivement, à la taille médiane.

30 On appelle « compaction » toute méthode de mise en forme, notamment par pressage, extrusion, coulage, vibration, pilonnage ou par une technologie combinant ces différentes techniques.

Une dimension « hors tout » est une distance mesurée, suivant une direction déterminée, entre les deux points de la surface extérieure d'un bloc qui sont les plus écartés l'un de l'autre. La dimension hors tout est en particulier utile pour évaluer la taille de blocs en forme de « U », ou de blocs présentant des parties creuses ouvertes et/ou fermées, notamment des blocs utilisés pour les parois de four de cuisson de blocs d'anode destinés à l'électrolyse de l'aluminium. La dimension hors tout « transversale » correspond à une dimension mesurée dans un plan transversal, c'est-à-dire sur une section perpendiculaire à l'axe de démoulage du bloc. La longueur et la largeur hors tout transversales sont des dimensions transversales appropriées, par exemple, pour mesurer l'écartement entre les deux faces latérales des branches du « U » qui sont parallèles et orientées vers l'extérieur du « U » (c'est-à-dire qui ne sont pas orientées vers l'âme du « U »).

Sauf mention contraire, tous les pourcentages relatifs à la composition d'un produit ou relatifs à la charge de départ sont des pourcentages massiques.

15

#### **Brève description des figures**

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à la lecture de la description détaillée qui va suivre et à l'examen du dessin annexé dans lequel

- 20
- la figure 1 représente une vue en perspective d'un exemple de four de cuisson de blocs d'anode ;
  - les figures 2 à 6 représentent, en perspective, différentes formes, non limitatives, de blocs ;
  - la figure 7 représente, en perspective, un exemple de produit mince.

25 Sur les figures 2 et 7, l'épaisseur, la longueur et la largeur des blocs et du produit mince ont été référencées « e », « L » et « l », respectivement. La longueur hors tout transversale a été référencée « L' » sur les figures 3 à 6.

#### **Description détaillée**

30 Un four selon l'invention peut être choisi parmi tous les types de fours de cuisson de blocs carbonés utilisés à ce jour, notamment pour la cuisson de blocs d'anode destinés à la fabrication électrolytique d'aluminium, pourvu qu'il comporte un matériau à

matrice azotée et, de préférence, une cloison chauffante dont au moins une région, de préférence au moins une région d'une paroi latérale, de préférence toujours toute une paroi latérale, est en un matériau à matrice azotée.

5 Un four selon l'invention peut en particulier être un four du type de celui décrit dans FR 2 535 834.

Un matériau à matrice azotée, ou « à matrice nitrurée », comporte une matrice résultant de l'opération de frittage et liant un granulats. Des matériaux à matrice à base de SiAlON sont notamment connus de US 4,533,646, US 3,991,166, ou US 4,243,621.

10 La matrice représente de préférence au moins 5%, au moins 10%, au moins 13%, voire au moins 15% de la masse du matériau à matrice azotée et/ou moins de 60%, moins de 40%, moins de 30%, voire moins de 25% de la masse du matériau à matrice azotée. Par définition, le complément à 100% est constitué par le granulats.

Selon l'invention, le matériau à matrice azotée comporte une phase SiAlON de formule  $Si_xAl_yO_uN_v$ , constituant au moins une partie de la matrice.

15 Dans un mode de réalisation, la teneur en SiAlON dans le matériau à matrice azotée est supérieure à 12%, supérieure à 14%, voire supérieure ou égale à 15%, en pourcentage massique sur la base du matériau à matrice azotée.

De préférence, x est supérieur ou égal à 0,1, voire supérieur ou égal à 0,2.

20 De préférence, y est supérieur ou égal à 0,01, supérieur ou égal à 0,05 ou supérieur ou égal à 0,14.

De préférence, u est supérieur ou égal à 0,01, supérieur ou égal à 0,05, voire supérieur ou égal à 0,14.

De préférence, v est supérieur à 0,01, supérieur à 0,1, voire supérieur à 0,3.

25 Dans un mode de réalisation particulier, la phase SiAlON est une phase  $Si_3N_4$ , c'est-à-dire telle que y et u sont égaux à zéro, x est égal à 0,6 et v est égal à 0,4.

On connaît des matériaux à matrice liante de type  $Si_3N_4$  avec ajout à base de phosphore, par exemple de US 3,468,992.

30 Dans un mode de réalisation, la phase SiAlON est une phase de formule  $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ , avec  $0 < z < 4,2$ , dite phase «  $\beta'$ SiAlON », z pouvant notamment être supérieur à 1, voire supérieur à 3 et/ou inférieur à 4, voire inférieur à 3,5.

Dans un mode de réalisation, le granulat comporte moins de 10%, voire moins de 5% ou moins de 1%, en pourcentage massique, du SiAlON du matériau à matrice azotée, voire sensiblement pas de SiAlON. Autrement dit, le SiAlON est majoritairement, voire en totalité, dans la matrice.

5 D'autres phases azotées que des phases SiAlON peuvent être présentes dans le matériau à matrice azotée, l'ensemble des phases azotées représentant « la partie cristallisée azotée » du matériau.

10 La phase SiAlON, et en particulier la phase  $\beta$ 'SiAlON, représente de préférence plus de 60%, ou plus de 70%, voire plus de 75% de la masse de la partie cristallisée azotée. La phase SiAlON peut même représenter plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100% de la partie cristallisée azotée.

La partie cristallisée azotée peut en particulier aussi comporter une phase AlN15R, la phase AlN15R représentant de préférence plus de 5%, voire plus de 10%, plus de 20%, de la masse de la partie cristallisée azotée.

15 Dans un mode de réalisation, la partie cristallisée azotée est constituée, pour plus de 80% en masse, de phase SiAlON, et en particulier de la phase  $\beta$ 'SiAlON et, le cas échéant, de la phase AlN15R, en pourcentage en masse sur la base de la matrice. La phase SiAlON, en particulier la phase  $\beta$ 'SiAlON, et la phase AlN15R éventuelle peuvent représenter ensemble plus de 85%, voire plus de 90%, voire plus de 95%, ou  
20 plus de 99%, voire sensiblement 100% de la masse de la partie cristallisée.

Outre les phases AlN15R et SiAlON, en particulier  $\beta$ 'SiAlON, la partie cristallisée azotée peut encore comporter d'autres phases azotées, notamment BN, TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZrN, Si<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>x+1</sub>N<sub>2-x</sub> avec  $2 > x > 0$  ou X SiALON, comme décrit dans US 5,521,129.

25 La teneur totale en azote, sous forme cristallisée ou non, est de préférence supérieure à 3,1%, supérieure à 3,5%, voire supérieure ou égale à 4%, en pourcentage massique sur la base du matériau à matrice azotée.

De préférence, au moins 90%, voire au moins 95%, voire au moins 99%, voire 100% en masse de la partie cristallisée azotée fait partie de la matrice.

30 La partie cristallisée azotée peut représenter au moins 50%, ou au moins 80%, voire au moins 90%, voire au moins 95%, voire sensiblement 100% de la masse de la matrice.

De préférence, ladite matrice comprend plus de 60%, ou plus de 70%, voire plus de 75%, en pourcentage massique, de phase SiAlON telle que déjà définie ci-dessus.

5 La partie de la matrice complémentaire à la partie cristallisée azotée peut comprendre, voire être constituée, d'un liant hydraulique, d'une résine, en particulier une résine thermodurcissable telle que définie ci-dessus, ou d'un mélange de ces constituants. Elle peut également comprendre notamment des oxydes alcalino-terreux, des oxydes de métaux, du phosphore et des impuretés. De préférence, tous ces constituants et la partie cristallisée azotée représentent 100% de la masse de la matrice.

10 Les technologies actuelles ne permettent pas de fabriquer dans des conditions de production industrielle des gros blocs dont l'épaisseur ou la dimension minimale est d'au moins 120 mm. En effet, les blocs obtenus présentent des teneurs à cœur en métaux résiduels élevées, typiquement supérieures à 2%. Ils peuvent également présenter des phases cristallisées hygroscopiques et/ou non réfractaires. Ces blocs  
15 peuvent encore présenter des phases dont l'oxydation est néfaste et des hétérogénéités de porosité ou des gradients internes de propriétés inacceptables, notamment des gradients de couleur et/ou d'aspect. Ces gradients internes peuvent entraîner en effet des gradients thermiques élevés au sein du bloc en service, et donc des contraintes mécaniques qui conduisent notamment à des fissures dans le bloc et à son usure  
20 prématurée.

C'est pourquoi, de préférence, la matrice du matériau à matrice azotée présente une teneur en phosphore supérieure à 0,2%, en pourcentage en masse sur la base de ladite matrice. Les inventeurs ont en effet constaté que cette teneur en phosphore permet notamment, de manière surprenante, d'obtenir une résistance  
25 mécanique, notamment à l'écrasement et à la flexion à froid, une résistance à l'oxydation et une résistance à l'abrasion élevées, même pour des gros blocs.

Dans des modes de réalisation particuliers, la matrice du matériau à matrice azotée peut comporter plus de 0,3%, de préférence plus de 0,4%, de phosphore, en pourcentage en masse sur la base de la matrice. De préférence, la matrice comporte  
30 moins de 2,5%, ou moins de 2%, voire moins de 1,5%, voire moins de 1%, de phosphore, en pourcentage en masse sur la base de la matrice.

De préférence, la teneur en impuretés est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, voire inférieure à 2%, en pourcentage massique sur la base du matériau à matrice azotée. Les impuretés, présentes dans la matrice peuvent comporter

notamment des traces d'alumine, voire de silice, des métaux résiduels, et des oxydes de métaux alcalins.

De préférence, la teneur totale en métaux résiduels, en particulier en silicium, est inférieure à 1,7%, voire inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1%, en pourcentage massique sur la base du matériau à matrice azotée.

Le matériau à matrice azotée présente de préférence, une teneur totale en oxydes de métaux alcalins, notamment  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , inférieure à 1,2% voire inférieure à 0,7%, en pourcentage massique sur la base du produit. De préférence toujours, cette teneur est cependant inférieure à 1%. Cette caractéristique préférée permet d'augmenter la réfractivité et la résistance au fluage du matériau.

Dans un mode de réalisation, la présence d'oxyde alcalino-terreux est souhaitée et résulte de l'ajout d'un liant hydraulique. De préférence, la teneur en oxyde alcalino-terreux est alors supérieure à 0,2% en pourcentage sur la base du matériau à matrice azotée. En l'absence d'un tel ajout, les oxydes alcalino-terreux font de préférence partie des impuretés.

Dans un mode réalisation, le matériau à matrice azotée présente une teneur totale en oxydes alcalino-terreux, en particulier en  $\text{CaO}$ , inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1,5% voire inférieure à 0,8% en pourcentages massiques sur la base du matériau à matrice azotée. Avantagusement, le matériau présente alors une réfractarité et une résistance au fluage améliorées.

De même, des oxydes de métaux, par exemple des oxydes de fer, peuvent avoir été introduits dans la charge de départ pour faciliter la nitruration ou faire partir des impuretés.

Dans un mode de réalisation principal particulier, le matériau à matrice azotée comporte une matrice de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Le matériau peut comporter, en pourcentages en poids, une teneur totale en calcium et en bore, de préférence une teneur en bore, comprise entre 0,03% et 3%, de préférence entre 0,05% et 1,5 %, de préférence d'environ 1,2 %. De préférence, le matériau à matrice azotée comporte au moins 0,05 %, de préférence au moins 0,3 %, de préférence encore au moins 0,5 % de bore et/ou entre 0,05% et 1,2 % de calcium.

De façon surprenante, les inventeurs ont découvert que la présence de bore et/ou de calcium, de préférence de bore, apporte une amélioration notable des propriétés dans l'application visée, en particulier en ce qui concerne la tenue à l'oxydation, les

propriétés de transfert de thermique et la stabilité dimensionnelle dans des conditions d'oxydation.

Dans ledit mode de réalisation particulier, le matériau à matrice azotée comporte encore, de préférence, en pourcentage en poids, moins de 3 % de bore. De préférence encore, le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sous forme bêta représente, en pourcentages en poids, au moins 40 %, de préférence au moins 60 %, de préférence encore au moins 80 %, de l'ensemble du nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sous forme bêta et sous forme alpha. La teneur en  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  en pourcentage en poids est de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 2%. De préférence toujours, le bore n'est pas sous forme  $\text{TiB}_2$ .

10 La nature du granulats n'est pas limitative.

Le granulats peut notamment être composé pour plus de 70%, voire pour plus de 80%, voire plus de 90%, voire même sensiblement 100%, en masse, de grains en un matériau choisi parmi l'alumine, et notamment le corindon, blanc ou noir, ou l'alumine tabulaire, la mullite, les précurseurs de mullite, l'oxyde de chrome, la zircone, le zircon, les nitrures, notamment le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , les carbures, et notamment le carbure de silicium  $\text{SiC}$ , le carbone amorphe ou sous forme au moins partiellement cristallisée, et des mélanges de ces matières, et/ou est composé d'un mélange des grains mentionnés précédemment.

Dans un mode de réalisation, le granulats comporte des grains de carbure de silicium  $\text{SiC}$ , voire est constitué de tels grains. Dans un mode de réalisation, le matériau à matrice azotée comporte plus de 5%, de préférence plus de 30%, plus de 50%, plus de 60%, plus de 70%, voire plus de 90% de  $\text{SiC}$ , en pourcentage en masse sur la base du matériau à matrice azotée.

Dans un mode de réalisation, au moins 90% en masse des grains du granulats ont une taille comprise entre 150  $\mu\text{m}$  et 15 mm.

Notamment pour la fabrication de gros blocs, il est préférable qu'au moins 50%, voire au moins 60% ou au moins 70% en masse, des grains de granulats présentent une taille supérieure à 0,2 mm et/ou au moins 15%, voire au moins 20%, voire même au moins 25% des grains présentent une taille supérieure à 2 mm, voire supérieure à 3 mm ou supérieure à 5 mm, et/ou au moins 90%, voire au moins 95% en masse des grains de granulats présentent une taille inférieure à 20 mm, voire inférieure à 15 mm, voire inférieure à 10 mm ou inférieure à 5 mm. Notamment pour la fabrication de gros blocs, il est également préférable que la taille médiane  $D_{50}$  des grains du granulats est supérieure

à 3 mm, voire supérieure à 4 mm et/ou inférieure à 15 mm, inférieure à 10 mm, ou inférieure à 6 mm.

Notamment pour la fabrication de produits minces, il est préférable que la taille médiane  $D_{50}$  des grains du granulat est supérieure à 5  $\mu\text{m}$ , voire supérieure à 10  $\mu\text{m}$ ,  
5 supérieure à 30  $\mu\text{m}$  ou supérieure à 50  $\mu\text{m}$  et/ou inférieure à 3 mm, inférieure à 2 mm, inférieure à 1 mm, inférieure à 500  $\mu\text{m}$ , voire inférieure à 100  $\mu\text{m}$ .

De préférence, le matériau de base du granulat, c'est-à-dire le constituant majoritaire en masse dans le granulat, la partie cristallisée azotée, le phosphore et les impuretés représentent 100% de la masse du matériau à matrice azotée.

10 Le matériau à matrice azotée peut constituer tout ou partie d'un bloc.

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

La forme du bloc n'est pas limitative.

15 Le bloc peut présenter au moins une dimension (épaisseur, longueur, ou largeur) d'au moins 120 mm, de préférence d'au moins 150 mm, voire d'au moins 200 mm, voire d'au moins 300 mm, voire d'au moins 400 mm, voire d'au moins 600 mm ou même d'au moins 800 mm, voire encore d'au moins 1000 mm.

20 Dans un mode de réalisation avantageux, l'épaisseur, la longueur et la largeur du bloc sont d'au moins 120 mm, voire d'au moins 150 mm, voire d'au moins 300 mm, voire d'au moins 400 mm, d'au moins 600 mm ou même d'au moins 800 mm, voire encore d'au moins 1000 mm.

25 De préférence toujours, au moins une dimension hors tout du bloc, en particulier une dimension hors tout transversale, et notamment une longueur et/ou une largeur hors tout transversale, est supérieure à 150 mm, 300 mm, 600 mm, voire 900 mm.

30 La forme de la surface extérieure du bloc n'est pas limitative. En particulier, le bloc peut présenter une surface extérieure de forme générale convexe, par exemple une forme parallélépipédique, ou une surface extérieure de forme générale présentant des concavités. Autrement dit, la surface extérieure du bloc peut comporter des concavités modifiant sa forme générale. Par exemple le bloc peut être de section transversale en forme de « U », de « + », ou de « X ». Le bloc peut aussi présenter, localement, un ou plusieurs trous, traversants ou non traversants, par exemple en forme d'alvéole ou de

trou tubulaire, rectiligne ou non, par exemple prévus pour faciliter le passage éventuel d'un fluide (liquide ou gaz) ou augmenter les surfaces d'échange thermique.

Sur les figures 3 à 6, le bloc 10 présente des renforcements 14 ou des canaux de passage 16 pour des gaz. Des blocs 10 en forme de « X », de « U », de cylindre, ou de « + », sont représentés sur les figures 3 à 6, respectivement.

Quelle que soit leur forme générale, les blocs peuvent présenter localement des reliefs, des trous 15 ou des alvéoles, ouvertes ou fermées. Leur surface extérieure 13 peut être lisse (figures 4 à 7) ou porter des corrugations 17 (figure 3), notamment afin d'augmenter la surface d'échange thermique.

10 De préférence, le bloc fait partie ou constitue une paroi du four.

Dans un mode de réalisation, le bloc présente la forme d'un panneau d'une cloison chauffante, et en particulier d'un panneau latéral d'une cloison chauffante. Dans un mode de réalisation, ce panneau comporte au moins une protubérance destinée, éventuellement en coopération avec un autre panneau, à former une chicane pour un flux de gaz circulant dans la cloison chauffante. Le panneau peut en particulier être conforme aux panneaux décrits dans US 5,078,595, incorporé par référence.

15 Le bloc peut aussi présenter la forme d'une brique.

Le matériau à matrice azotée peut être également utilisé sous la forme d'un produit mince, c'est-à-dire présentant une épaisseur "e" comprise entre de 3 à 120 mm, comme représenté sur la figure 7.

Un produit mince fritté peut en particulier présenter une épaisseur « e » inférieure à 100 mm, inférieure à 50 mm, voire inférieure à 25 mm. Il peut en particulier présenter la forme d'un revêtement, et notamment d'un revêtement d'une cloison chauffante.

25 Il peut notamment se présenter sous la forme d'une plaque ou d'une paroi mince, par exemple d'une paroi d'un tube, ou sous la forme d'une tuile.

Au moins un agent anti-poussières choisi parmi le calcium et le bore peut être présent dans une couche superficielle du matériau réfractaire fritté, le taux massique de l'ensemble desdits agents anti-poussières dans ladite couche superficielle étant supérieur à celui mesuré sous ladite couche.

30 Par « sous la couche superficielle », on entend une région du matériau s'étendant immédiatement sous la couche superficielle. De préférence cette région s'étend au plus jusqu'à 5 cm, de préférence au plus jusqu'à 500 µm sous la couche superficielle. Autrement dit, pour déterminer si le taux massique d'agents anti-poussières

sous la couche superficielle est inférieur à celui dans cette couche, on compare les taux moyens d'agents anti-poussières dans la couche superficielle et dans une couche d'une épaisseur d'au plus 5 cm, de préférence d'au plus 500  $\mu\text{m}$  s'étendant immédiatement sous la couche superficielle.

5 Dans un mode de réalisation, le taux en agent anti-poussières de la couche superficielle est supérieur à celui mesuré en un point quelconque du produit situé sous cette couche superficielle, c'est-à-dire que la région « sous la couche superficielle » comprend tout le produit, sauf la couche superficielle.

10 La frontière entre la « couche superficielle » d'un produit et la région « sous la couche superficielle » est déterminée par la profondeur à partir de laquelle, en pénétrant depuis la surface vers le centre du matériau, le taux en agent(s) anti-poussières reste sensiblement constant en fonction de la profondeur, ce taux devant être maintenu constant pendant au moins 500  $\mu\text{m}$  après la frontière. Le taux d'agent(s) anti-poussières se stabilise alors à une valeur inférieure à celle mesurée, en moyenne, dans la couche  
15 superficielle.

On appelle donc « couche superficielle » d'un matériau la partie périphérique de ce matériau s'étendant depuis sa surface jusqu'à cette frontière. Dans le cas où les agents anti-poussières sont déposés sur la pièce crue, la couche superficielle correspond à la région s'étendant depuis la surface du produit jusqu'à la fin de la zone de diffusion  
20 possible des agents anti-poussières déposés.

Avantageusement, un brossage du produit fritté n'est donc plus nécessaire, notamment pour assurer une bonne accroche du ciment de jointolement au montage des blocs pour constituer les parois du four.

25 La couche superficielle s'étend de préférence à toute la surface du produit, mais peut également s'étendre à une portion seulement de celui-ci.

De préférence, la couche superficielle présente un taux massique en agents anti-poussières (bore+calcium) supérieur ou égal à 0,25%. De préférence la couche superficielle présente un taux en calcium ou en bore supérieur au taux en calcium ou en bore, respectivement, du matériau sous cette couche superficielle.

30 Le calcium et/ou le bore peut être présent sous la forme d'au moins un composé de calcium et/ou au moins un composé de bore, respectivement, ces composés étant de préférence des composés non oxydes, c'est-à-dire dépourvus d'oxygène.

Le composé de calcium est choisi de préférence dans le groupe formé par les oxydes, les carbures, les nitrures, les fluorures, les alliages métalliques, les composés organométalliques contenant du calcium et, de préférence encore, parmi  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{CaSiO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$  et le composé de bore est de préférence choisi dans le groupe formé par les oxydes, les carbures, les nitrures, les fluorures, les alliages métalliques, les composés organométalliques contenant du bore, en particulier  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{TiB}_2$  ou  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , de préférence dans le groupe formé par  $\text{B}_4\text{C}$  et  $\text{CaB}_6$ , de préférence encore le composé de bore est  $\text{CaB}_6$ .

Ladite couche superficielle présente de préférence une épaisseur inférieure à 1000  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 500  $\mu\text{m}$ .

Dans ladite couche superficielle du matériau, le taux de bore est supérieur à 0,05% et/ou le taux de calcium est supérieur à 0,2% et, sous ladite couche le taux de bore est inférieur à 0,05% et/ou le taux de calcium est inférieur à 0,2%, respectivement, en pourcentages massiques.

Le taux massique d'agent(s) anti-poussières dans la couche superficielle est de préférence, en moyenne, supérieur d'au moins 10%, de préférence d'au moins 20%, à celui mesuré sous la couche superficielle, sur la base du taux mesuré dans la couche superficielle.

Par ailleurs, le matériau peut présenter, en surface, une réduction de sa porosité, par exemple du fait d'un traitement de grésage ou d'oxydation. La réduction de la porosité peut s'étendre sur une profondeur supérieure à 500  $\mu\text{m}$ , voire supérieure à 1 mm, et généralement inférieure à 10 mm.

Un matériau fritté à matrice azotée, lorsqu'il est sous la forme d'un bloc, peut être fabriqué suivant un procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) préparation d'une charge de départ comportant un granulats réfractaire, des précurseurs de  $\text{SiAlON}$  ;
- b) versement de ladite charge de départ dans un moule ;
- c) mise en forme de la charge de départ à l'intérieur du moule, par compaction, de manière à former une préforme ;
- d) démoulage de ladite préforme ;
- e) séchage de la préforme, de préférence de manière jusqu'à ce que l'humidité résiduelle soit comprise entre 0 et 0,5% ;

f) frittage de la préforme sous atmosphère non-oxydante si de l'azote est apporté par la charge de départ ou sous atmosphère réductrice d'azote, de préférence à une température comprise entre 1300 et 1600°C.

5 A l'étape a), les matières particulières sont classiquement mélangées jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

La nature et les quantités de matières premières sont déterminées de manière à ce que le bloc en matériau réfractaire obtenu à l'issue de l'étape f) soit un « matériau à matrice azotée » tel que décrit ci-dessus. La façon de déterminer les proportions des constituants de la charge de départ est parfaitement connue de l'homme du métier. Par exemple, l'homme du métier sait que le carbure de silicium présent dans la charge de départ se retrouve dans le matériau fritté. Il sait également déterminer quels constituants vont se transformer pour constituer la matrice.

10 Certains oxydes peuvent être apportés par les additifs classiquement utilisés pour fabriquer des produits, par exemple les agents de frittage, des agents de nitruration, par exemple de l'oxyde de fer, les dispersants comme les polyphosphates de métaux alcalins ou les dérivés méthacrylates. La composition de la charge de départ peut donc varier, notamment en fonction des quantités et de la nature des additifs présents, ainsi que du degré de pureté des matières premières utilisées.

20 Le granulats peut être constitué de grains à base d'oxydes réfractaires ou de réfractaires non oxydes, ou de grains à base de carbone, notamment d'antracite ou de graphite, ou à base de carbures comme le carbure de silicium. Le granulats peut en particulier être constitué de grains dont la composition comporte les éléments aluminium (Al) et/ou silicium (Si). De préférence, le granulats ne comporte pas d'aluminium ou de silicium sous forme métallique.

25 De préférence, le granulats est composé pour plus de 70%, voire pour plus de 80%, voire plus de 90%, voire même pour sensiblement 100%, en masse, de grains d'alumine, et notamment de corindon, blanc ou noir, ou d'alumine tubulaire, et/ou de mullite ou de précurseurs de mullite, et/ou d'oxyde de chrome, et/ou de zircone, et/ou de zircon et/ou de nitrures, et notamment de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , et/ou de carbures, et notamment de carbure de silicium  $\text{SiC}$ . Il peut aussi être formé par des grains constitués d'un mélange des constituants précédents. Enfin, il peut être formé d'un mélange des grains mentionnés précédemment.

De préférence, le granulat comporte des grains de carbure de silicium SiC, voire est constitué de tels grains. Le matériau peut alors comporter plus de 5% de SiC, en pourcentage en masse sur la base du produit.

Le matériau peut alors présenter une excellente conductivité thermique.

5            Outre le granulat, la charge de départ doit comporter une source de silicium, et une source d'oxygène, voire une source d'azote, et optionnellement une source d'aluminium et/ou une source de phosphore, dans des proportions et sous une forme adaptées pour former du SiAlON par frittage réactif sous azote, ou par frittage sous atmosphère non-oxydante si de l'azote est présent en quantité suffisante dans la charge  
10 de départ.

De préférence l'élément silicium pour fabriquer le SiAlON de la matrice est apporté par de la silice, notamment sous forme de silice micronique (par exemple sous forme de fumée de silice ou de silice micronisée) ou de silice colloïdale, notamment pour fabriquer des blocs d'au moins 50 kilos, voire d'au moins 150 kilos et/ou présentant des  
15 dimensions d'au moins 120 mm et/ou une dimension hors tout supérieure à 120 mm.

De préférence, la charge de départ comporte plus de 1%, plus de 5%, voire plus de 8%, et/ou moins de 15%, voire moins de 10% de silice, en pourcentage en masse sur la base de la matière sèche de la charge de départ.

Le silicium du SiAlON de la matrice peut également être apporté, au moins en  
20 partie, par une poudre de silicium métal.

De préférence, la charge de départ comporte plus de 0,5% et/ou moins de 5%, voire moins de 2% de silicium métal, en pourcentages massiques sur la base de la matière sèche de la charge de départ, la taille médiane du silicium métal étant de préférence inférieure à 200 µm, voire inférieure à 60 µm.

25            La source d'aluminium pour fabriquer le SiAlON de la matrice peut inclure une poudre comportant de l'aluminium métal. Avantagement, la mise en œuvre d'aluminium métal permet d'obtenir, après frittage, une matrice stable et entourant bien les grains du granulat. De préférence, la charge de départ comporte plus de 1%, voire plus de 2%, voire plus de 5%, et/ou moins de 15%, voire moins de 10% d'aluminium  
30 métal, en pourcentages en masse sur la base de la matière sèche de la charge de départ, la taille médiane de l'aluminium métal étant de préférence inférieure à 200 µm, voire inférieure à 60 µm.

De préférence, les sources d'aluminium pour le SiAlON de la matrice incluent également des poudres d'alumine, notamment d'alumine calcinée. De préférence, la charge de départ comporte plus de 0,5%, plus de 1%, et/ou moins de 10%, moins de 8%, voire moins de 5% d'alumine calcinée, en pourcentages en masse sur la base de la matière sèche de la charge de départ, la taille médiane de l'alumine calcinée étant de préférence inférieure à 10 µm, voire inférieure à 5 µm.

Des alliages mixtes contenant les éléments silicium et aluminium peuvent également être utilisés.

De préférence, la source de silicium est de la silice en poudre et/ou la source d'aluminium est de l'aluminium en poudre et/ou un alliage d'aluminium ;

La charge de départ à l'étape a) peut comporter un composé, liquide ou solide, contenant du phosphore.

Le rapport massique R du phosphore sur l'aluminium métal contenu dans le mélange particulaire est alors de préférence supérieur à  $5 \cdot 10^{-5}$  et/ou inférieur à  $5 \cdot 10^{-2}$ .

Le phosphore peut être apporté, par exemple sous forme liquide ou sous forme de solide sous la forme d'une poudre. Il peut être en particulier apporté sous forme d'un composé contenant du phosphore choisi parmi les phosphates, et notamment les hydrogénophosphates, les polyphosphates, et notamment l'aluminophosphate ou les polyphosphates de métaux alcalins, par exemple l'héxamétaphosphate de sodium, les composés organophosphorés, les polymères organophosphorés, et les mélanges de ces composés. L'utilisation d'une poudre d'aluminophosphate, qui permet d'amener simultanément l'élément phosphore et en partie l'élément aluminium, est préférée.

De préférence, la charge de départ comporte entre 0,1% et 2%, de préférence moins de 0,5% d'un dispersant, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la charge de départ sèche. Le dispersant peut par exemple être choisi parmi les polyphosphates de métaux alcalins ou les dérivés méthacrylates. Tous les dispersants connus sont envisageables, ioniques purs, stériques purs, par exemple de type polyméthacrylate de sodium, ou à la fois ioniques et stériques. L'ajout d'un dispersant permet de mieux répartir les particules fines, de taille inférieure à 150 microns, et favorise ainsi la résistance mécanique de la matrice.

Le cas échéant, l'ajout d'un dispersant phosphaté doit être pris en compte pour déterminer la quantité de phosphore restant à éventuellement ajouter dans la charge de départ.

Un liant peut encore être ajouté à la charge de départ. La fonction du liant est de permettre au mélange particulaire de la charge de départ de conserver sa forme jusqu'au frittage. Le choix du liant est dépendant de la forme souhaitée. Un liant hydraulique de type ciment à base de chaux peut être avantageux pour assurer le durcissement de la préforme et conférer une bonne résistance mécanique au matériau fritté.

La teneur totale en oxydes alcalino-terreux, et notamment en CaO, dans la charge de départ peut être supérieure à 0,2%, en pourcentage en masse par rapport à la masse minérale de la charge de départ sèche.

Cependant, de préférence, et notamment pour les gros blocs, la teneur totale en oxydes alcalino-terreux dans la charge de départ est inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1%, en pourcentage en masse par rapport à la masse minérale de la charge de départ sèche. Ces oxydes sont en effet préjudiciables à la réfractarité et à la déformation sous charge. En outre, ces oxydes peuvent nuire à la nitruration.

La charge de départ sèche est malaxée à sec suffisamment pour obtenir un mélange homogène. Ensuite de l'eau est classiquement ajoutée à la charge de départ. Dans un mode de réalisation, on ajoute au moins 2%, de préférence au moins 2,5%, et/ou moins de 10%, ou moins de 8%, ou encore moins 5%, d'eau, en pourcentages en masse par rapport à la masse minérale de la charge de départ sèche. L'eau est ajoutée progressivement dans le malaxeur en fonctionnement jusqu'à obtention d'un mélange humide sensiblement homogène.

Le malaxage de la charge de départ est poursuivi jusqu'à obtention d'un mélange humide sensiblement homogène.

A l'étape b), le mélange humide est coulé dans un moule conformé pour la fabrication d'un bloc aux dimensions souhaitées, par exemple 1,0 x 0,8 x 0,25 m<sup>3</sup>. Dans un mode de réalisation, au moins une des dimensions du bloc, voire toutes les dimensions du bloc, est supérieure à 0,15 m, ou supérieure à 0,25 m, voire supérieure à 0,4 m.

L'utilisation de gros blocs permet avantageusement de réduire le nombre de joints par rapport à un assemblage de briques réfractaires. Les attaques corrosives par l'intermédiaire des joints sont ainsi limitées. L'utilisation de gros blocs permet également une installation rapide.

A l'étape suivante de compaction c), le contenu du moule peut par exemple subir une étape de vibration et/ou de damage et/ou de pilonnage et/ou de pressage. Pour améliorer la mise en place du mélange dans le moule, on peut notamment utiliser classiquement une aiguille vibrante comme celles utilisées dans le génie civil. La vibration de l'aiguille au sein du mélange humide est de préférence maintenue pendant une durée comprise entre 3 et 20 minutes, en fonction de la taille du bloc.

A l'issue de l'étape de compaction, le moule est de préférence recouvert d'une bâche afin de réduire le séchage superficiel.

Pour faciliter le durcissement, le moule est de préférence immédiatement placé en étuve, dès la fin de la compaction, à une température de préférence supérieure à 40°C et, de préférence, inférieure à 60°C, et pendant une durée variable en fonction des dimensions du bloc, en général de quelques heures à 24 heures.

La préforme est ensuite démoulée (étape d)), puis mise à sécher (étape e)). Le séchage peut être effectué à une température modérément élevée. De préférence, il est effectué à une température comprise entre 110 et 200°C, de préférence sous air ou atmosphère contrôlée en humidité. Il dure classiquement entre 10 heures et une semaine selon le format de la préforme, de préférence jusqu'à ce que l'humidité résiduelle de la préforme soit inférieure à 0,5%.

La préforme démoulée présente avantageusement une résistance mécanique suffisante pour pouvoir être manipulée, transportée et éventuellement assemblée.

La préforme séchée est alors mise à cuire (étape f)). La durée de la cuisson, généralement comprise entre 3 et 15 jours environ de froid à froid, est variable en fonction des matériaux mais aussi de la taille et de la forme du bloc. Selon l'invention, la cuisson s'effectue de préférence sous azote. Une cuisson sous atmosphère neutre, par exemple sous argon, est également possible si l'azote est apporté par les matières premières.

Le cycle de cuisson est de préférence effectué sous une pression d'azote voisine de 1 bar, mais une pression plus forte pourrait aussi convenir, et à une température comprise de préférence entre 1300°C et 1600°C.

Pendant la cuisson, l'azote réagit (« frittage réactif ») avec certains des constituants de la préforme, en particulier avec l'alumine calcinée et la silice sous forme micronique et les poudres métalliques, pour former la matrice et ainsi lier les grains du granulat. La matrice comporte une phase cristallisée de SiAlON.

La fixation d'azote dans la préforme en cours de cuisson entraîne une prise de poids de cette dernière. La prise de poids constitue un indicateur de la qualité de la cuisson pour un procédé de cuisson déterminé. A l'issue de l'étape de cuisson, on obtient un bloc fritté. En variante, et bien que cela puisse s'avérer délicat en pratique, la  
5 préforme peut être mise en place dans sa position de service sans avoir été frittée, le frittage étant effectué *in situ*.

A la fin du frittage, on obtient un bloc fritté présentant une porosité ouverte réduite et des résistances à l'écrasement à froid et à la flexion à froid remarquables. Plus précisément, le produit présente une résistance à l'écrasement à froid supérieure ou  
10 égale à 50 MPa, voire supérieure à 100 MPa.

Sans être liés par une explication théorique, les inventeurs expliquent ces performances remarquables par une nitruration très homogène et permettant d'obtenir une teneur élevée en phase AlN<sub>15R</sub> et un matériau dépourvu de fissures.

L'homogénéité de la nitruration est illustrée par la faible teneur en métaux résiduels, en particulier en silicium. Cette teneur est en effet inférieure à 1,8%, inférieure  
15 à 1,5%, voire inférieure à 1%, en pourcentage massique sur la base du produit, même au cœur des blocs.

En outre, typiquement, la phase AlN<sub>15R</sub>, qui est une phase bien connue du type  $[4(\text{AlN})](\text{SiO}_2)$ , représente plus de 5% voire plus de 10% des phases cristallisées  
20 azotées de la matrice, en pourcentages massiques.

Le bloc fabriqué peut ensuite être assemblé afin de constituer une partie d'un four selon l'invention. En particulier il peut constituer une partie d'une cloison chauffante de ce four, notamment une partie en contact avec le volume intérieur d'une cloison  
chauffante à travers lequel circulent les gaz de chauffage.

25

### **Exemples de matériaux à matrice azotée**

Les exemples suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent aucunement l'invention.

Pour ces exemples, différents blocs ont été fabriqués suivant les étapes a) à  
30 f) du procédé décrit précédemment.

Pour les exemples du tableau 1, une charge de départ a été fabriquée par malaxage à sec des différents constituants ajoutés sous forme de poudres. L'eau a été

ensuite progressivement ajoutée dans le malaxeur en fonctionnement afin d'obtenir un mélange d'une consistance adaptée pour le coulage dans le moule. Le moule était conformé à la fabrication de blocs de dimensions 300mm x 300mm x 75mm pour les exemples 1 et 3, et de dimensions 300mm x 300mm x 250mm pour les exemples 2 et 4.

- 5 Après coulage de la charge de départ dans le moule, une étape de vibration a été réalisée au moyen d'une aiguille vibrante du type génie civil pendant une durée comprise entre 1 et 5 minutes.

Le moule a ensuite été recouvert d'une bâche afin de limiter le séchage superficiel, puis immédiatement placé en étuve à une température d'environ 40 à 60°C, pendant une durée d'environ 10 heures afin de faciliter le durcissement du produit. Le bloc a ensuite été démoulé puis soumis à un séchage à 110°C sous air de manière à ce que l'humidité résiduelle soit inférieure à 0,5%. Enfin, le bloc séché a subi une cuisson sous azote à 1500°C pendant au moins 10 heures.

Les matières suivantes ont été mises en œuvre :

- 15 - mélange de grains de corindon brun électrofondu commercialisé par la Société Alcan, moins de 20% des grains, en masse, présentant une taille comprise entre 7 et 15 mm, 60%, en masse, présentant une taille comprise entre 0,2 et 7 mm, et 20%, en masse, présentant une taille inférieure à 0,2 mm,
- poudre de carbure de silicium (SiC) présentant sensiblement la distribution granulométrique suivante, en pourcentages massiques :
- 20 - 2-5 mm : 25%
- 0,2-2 mm : 50%
- 0-0,2 mm : 25%.
- fumée de silice du type 983 U, commercialisée par la Société Elkem,
- 25 - poudre d'alumine calcinée AC 44B4 présentant une taille médiane d'environ 4 microns, commercialisée par la Société Alcan,
- HMPNa (hexametaphosphate de soude) en poudre, commercialisé par la Société Rhodia,
- ciment à base d'aluminate de chaux CA 270, commercialisé par la Société Alcoa.

30 Les produits ont été comparés à un produit de référence "Réf" commercialisé par NUOVA SIRMA sous le nom SIRMA 147 et comportant environ 50% d'alumine ( $Al_2O_3$ ) et 46% de silice ( $SiO_2$ ).

Afin de caractériser les produits réalisés pour ces différents exemples, les méthodes suivantes ont été mises en œuvre :

- La porosité ouverte et la masse volumique apparente ont été mesurées selon la norme ISO 5017.
- Les mesures de résistance mécanique à l'écrasement à froid ont été réalisées sur des éprouvettes cylindriques de 50 mm de diamètre et 50 mm de hauteur taillées à cœur des blocs, selon la norme NFB 40322.
- Les teneurs en azote (N) dans les produits ont été mesurées au moyen d'analyseurs de type LECO (LECO TC 436DR ; LECO CS 300). Les valeurs sont fournies en pourcentages massiques. Les teneurs en phosphore ont été classiquement mesurées par fluorescence X. Les phases cristallisées ont été mesurées par diffraction aux rayons X. Les phases sont exprimées en pourcentage massique des phases cristallisées présentes dans le produit.
- La conductivité thermique a été mesurée par la méthode flash laser selon la recommandation EN821-2.
- La résistance au CO a été mesurée conformément à la norme ASTM C288. Dans le tableau, la lettre A correspond à une absence de dégradation visible après essai au CO.
- Pour mesurer la résistance à la corrosion, des éprouvettes de  $150 * 25 * 25 \text{ mm}^3$  sont placées dans un mélange de carbonate de potassium et de coke. Le mélange est chauffé jusqu'à  $925^\circ\text{C}$  puis maintenu à cette température pendant 6 heures. Après retour à la température ambiante, on mesure la longueur L des éprouvettes. Si  $L_0$  désigne la longueur initiale de l'éprouvette (150 mm), la diminution relative de la longueur pendant le test  $(L-L_0)/L_0$  est une indication sur la résistance à la corrosion. Plus cette diminution est grande, moins le produit est résistant à la corrosion. Le tableau 1 fournit les valeurs  $(L-L_0)/L_0$ .
- La résistance de fluage a été évaluée par la perte de hauteur, en pourcentage, lors d'un traitement sous air, à  $1350^\circ\text{C}$ , sous une pression de 2 bars pendant 20 heures, selon la norme ISO3187. Plus la perte de hauteur des éprouvettes testées est grande, plus faible est la résistance au fluage.
- La résistance à l'affaissement sous charge a été réalisée selon la norme ISO1893, sous air, sous une pression de 2 bars. Le tableau précise la température, en  $^\circ\text{C}$ , correspondant à une diminution de hauteur de l'éprouvette testée de 0,5%. Plus cette température est élevée, mieux le produit résiste à l'affaissement.
- Le coefficient de dilatation thermique a été mesuré selon la norme NFB40-308.
- La perméabilité à froid a été mesurée à température ambiante selon la norme ISO8841 sur un cylindre de 50 mm de diamètre et de hauteur.

Le tableau 1 suivant résume les essais effectués et les résultats obtenus.

Tableau 1

	Réf	1	2	3	4
<b>Charge de départ sèche (en pourcentages massiques sur la base de la matière minérale sèche)</b>					
Granulat : Mélange de grains de corindon brun électrofondu		80	80		
Granulat : Mélange de grains de carbure de silicium				80	80
Fumée de Silice		9	9	9	9
Poudre d'alumine calcinée (D50 # 4µm)		2	2	2	2
Silicium métal (<200 microns)		1	1	1	1
Aluminium métal (<200 microns)		8	8	8	8
Total poudres de nature minérale		100	100	100	100
Ajout à base de phosphate type HMPNa			+0,2		+0,2
Ciment à base d'aluminate de CaO CA270		+0,5	+0,5	+0,5	+0,5
Eau		+3,4	+3,5	+4,5	+4,5
<b>Composition élémentaire du produit final à cœur (en pourcentages massiques)</b>					
Carbone (%)		<1,0	<1,0	22,8	22,9
Aluminium (%)	26,5	47,9	47,7	8,5	8,6
Azote (%)		3,8	4,0	4,6	4,5
Silicium (%)	20,0	4,9	5,0	58,5	58,5
Oxygène (%)	51,5	41,9	41,7	5,3	5,2
Phosphore (%)		<0,02	0,07	<0,02	0,07
Impuretés (%)	2	≈ 1,5	≈ 1,5	≈ 0,3	≈ 0,3
<b>Analyse quantitative par diffraction X à cœur (en pourcentages massiques)</b>					
Corindon alpha (%)		79,7	79,3	4,7	4,8
Mullite + cristobalite (%)	>90%				
SiC (%)	ND	ND	ND	74,5	75
β'SiAlON (%)	ND	15	16	16	15
AlN15R (%)	ND	4	4	5	5
Silicium résiduel (%)	ND	<1	<1	<1	<1
<b>Caractéristiques mesurées à cœur</b>					
Masse volumique apparente	2,35	3,15	3,20	2,58	2,60
Porosité ouverte (%)	16	17	15	18	16
Résistance à l'écrasement à froid (MPa)	60	80	120	100	130
Perméabilité sous air à 20°C (mDarcy)	180	9	7	6	3
Resistance au fluage : perte de hauteur en%	0,3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Resistance à l'affaissement sous charge : Température (°C)	1390	>1650	>1650	>1650	>1650
Résistance au CO	A	A	A	A	A
(L-L <sub>0</sub> )/L <sub>0</sub> au test corrosion (%)	0,3	<0,2	<0,2	<0,1	<0,1
Coefficient de dilatation thermique entre 20°C et 1000°C (10 <sup>-6</sup> /°C)	7	5,2	5,1	4,7	4,6
Conductivité thermique en W/m.K à 600°C	1,5	4	5	20	22
<b>Analyse de la matrice</b>					
AlN15R / (AlN15R + β'SiAlON) (%)	ND	16,6	20	27	25
Mullite (% massique)	>80				
Teneur en P (% massique de la matrice)	<0,2	<0,2	0,44	<0,2	0,47

ND : non détectable

Le tableau 1 montre que les exemples 1 à 4 présentent des caractéristiques qui les rendent particulièrement adaptés à une application dans un four de cuisson de blocs carbonés :

- 5 - La variation dimensionnelle des exemples 1 à 4 face à l'attaque corrosive par les alcalins est plus faible (inférieure à 0,2) que celle de l'exemple de référence (0,3).
- Cette variation est encore réduite par la présence d'un granulat à base de SiC (exemples 3 et 4).
- Le coefficient de dilatation thermique des exemples 1 à 4 est plus faible que celui de l'exemple de référence.
- 10 - Les exemples 1 à 4 présentent une forte résistance au fluage et une très forte résistance à l'affaissement sous charge.
- Les exemples 1 à 4 présentent une résistance à l'écrasement à froid élevée qui leur permet de bien résister aux agressions mécaniques lors du chargement de blocs carbonés, et notamment à l'abrasion.
- 15 - Les exemples 1 à 4 présentent une très faible perméabilité, ce qui, avantageusement, contribue à renforcer l'étanchéité des parois chauffantes vis-à-vis des gaz chauds.
- Les exemples 1 à 4 présentent une conductivité thermique améliorée, c'est-à-dire multipliée par trois environ par rapport de celle de l'exemple de référence, voire par plus de 10 si le granulat est du SiC. Cette conductivité thermique plus élevée est favorable à un meilleur transfert thermique des parois chauffantes. Elle contribue aussi, en combinaison avec la résistance mécanique élevée et le coefficient d'expansion thermique modéré, à améliorer la résistance aux gradients thermiques, et donc au cyclage thermique.
- 20 - Une comparaison des exemples 2 et 4 avec les exemples 1 et 3, respectivement, montre enfin que les matériaux à matrice azotée dont la matrice incorpore plus de 0,2% de phosphore présentent une résistance à l'écrasement à froid tout à fait remarquable malgré la forte épaisseur des pièces ainsi réalisées.

30 Comme cela apparaît clairement à présent, les propriétés des matériaux à matrice azotée les rendent particulièrement bien adaptés aux conditions rencontrées dans un four de cuisson de blocs carbonés.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, fournis à titre illustratif et non limitatif.

## REVENDEICATIONS

1. Four de cuisson de blocs carbonés, notamment pour la cuisson de blocs d'anode destinés à la fabrication électrolytique d'aluminium, ledit four comportant au moins  
5 une région en un matériau réfractaire fritté formé par un granulat lié par une matrice, ledit matériau comportant une phase SiAlON de formule  $Si_xAl_yO_uN_v$  constituant au moins une partie de la matrice et telle que :
  - x est supérieur ou égal à 0,01 et inférieur ou égal à 1 ;
  - y est supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 1 ;
  - 10 - u est supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 1 ;
  - v est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 1,x, y, u et v étant des proportions massiques.
2. Four selon la revendication précédente, dans lequel ladite phase SiAlON constitue plus de 60%, en pourcentage massique, de ladite matrice.
- 15 3. Four selon la revendication précédente, dans lequel ledit matériau présente une teneur totale en métaux résiduels inférieure à 1,8% en pourcentage massique sur la base dudit matériau.
4. Four selon la revendication précédente, dans lequel ladite teneur totale en métaux résiduels est inférieure à 1%.
- 20 5. Four selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel le ou les métaux résiduels sont le silicium et/ou l'aluminium.
6. Four selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel x est supérieur ou égal à 0,1 et/ou y est supérieur ou égal à 0,01 et/ou u est supérieur ou égal à 0,01 et/ou v est supérieur à 0,01.
- 25 7. Four selon la revendication précédente, dans lequel x est supérieur ou égal à 0,2 et/ou y est supérieur ou égal à 0,14 et/ou u est supérieur ou égal à 0,14 et/ou v est supérieur à 0,3.
8. Four selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit SiAlON est une phase de formule  $Si_{6-z}Al_2O_2N_{8-z}$ , avec  $0 < z < 4,2$ .
- 30 9. Four selon la revendication précédente, dans lequel z est supérieur à 1 et inférieur à 3,5.

10. Four selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel  $z$  est supérieur à 3.
11. Four selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit matériau présente une teneur totale en oxydes alcalino-terreux supérieure à 0,2% et inférieure à 2%, et/ou une teneur totale en oxydes de métaux alcalins inférieure à 1%, en pourcentages massiques sur la base du matériau.
12. Four selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit matériau comporte plus de 0,2% et moins de 2,5% de phosphore, en pourcentages massiques sur la base de la matrice du matériau.
- 10 13. Four selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit matériau comporte une phase AlN<sub>15</sub>R, la phase AlN<sub>15</sub>R représentant plus de 5% de la masse de la partie cristallisée azotée dudit matériau.
14. Four selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la partie cristallisée azotée dudit matériau est constituée, pour plus de 95% en masse, de ladite phase SiAlON et, le cas échéant, d'une phase AlN<sub>15</sub>R, en pourcentage massique sur la base de la partie cristallisée azotée dudit matériau.
- 15 15. Four selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le granulats comporte plus de 60% de SiC.
16. Four selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit matériau se présente sous la forme d'au moins un bloc d'une masse de plus de 20 kg ou d'un produit mince d'une épaisseur comprise entre 3 et 120 mm.
- 20 17. Cloison chauffante apte à être utilisée dans un four de cuisson de blocs carbonés, ladite cloison chauffante comportant un matériau réfractaire fritté tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes.

1/2

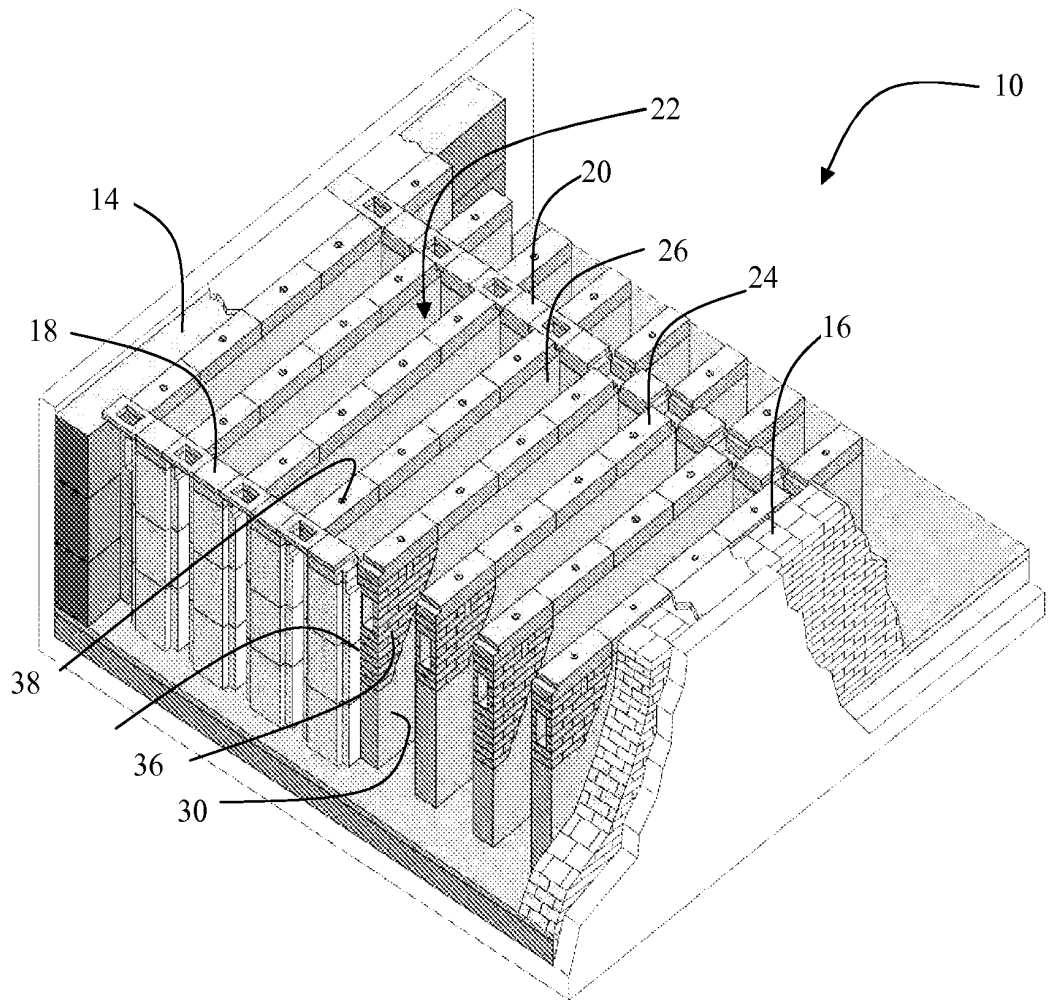
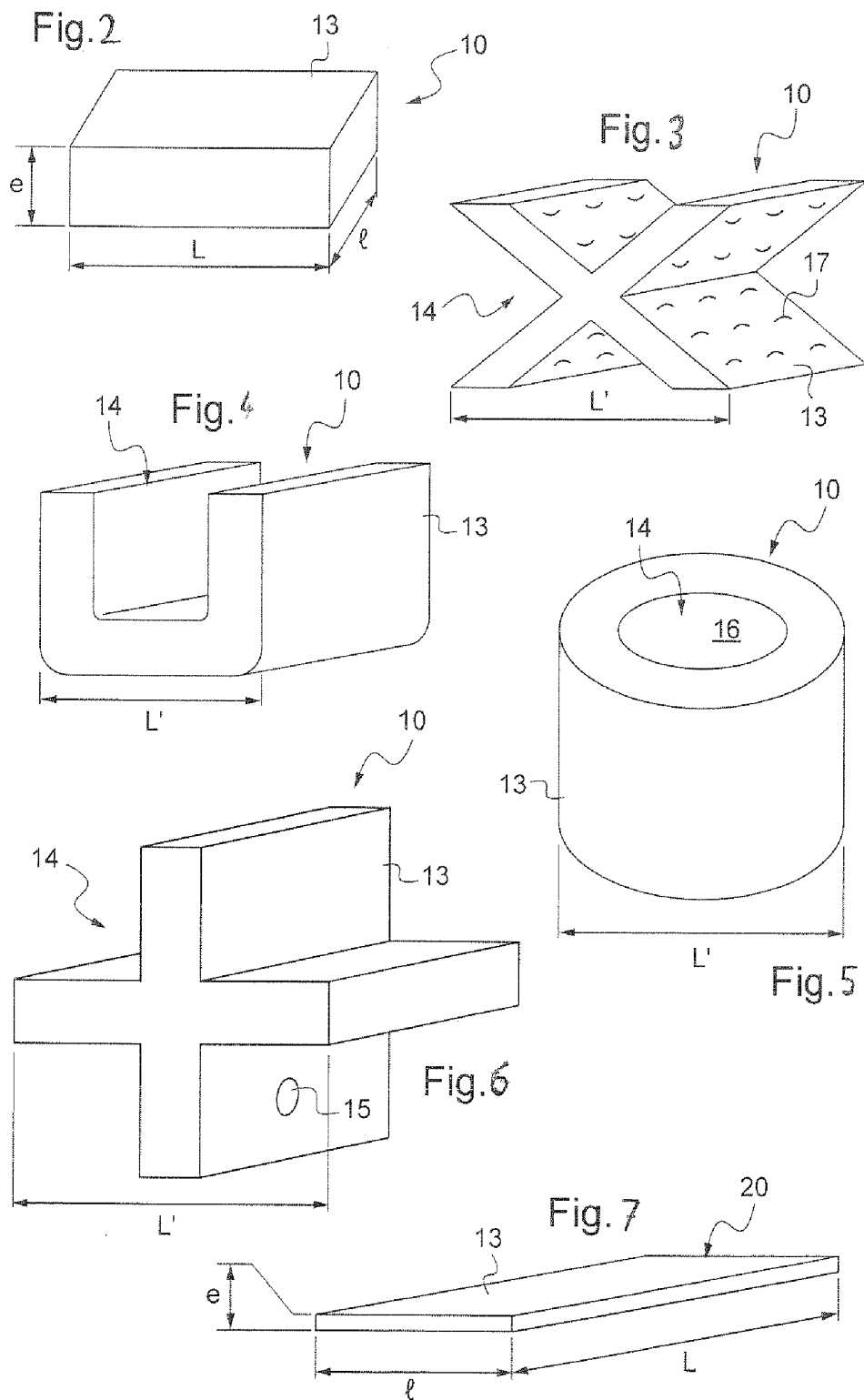


Fig. 1

2/2





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 715222  
FR 0857369

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,Y	US 5 078 595 A (ROENIGK HOWARD L [US] ET AL) 7 janvier 1992 (1992-01-07) * colonne 1, ligne 19 - ligne 30 * * colonne 1, ligne 58 - ligne 68 * * colonne 2, ligne 22 - ligne 31 * * colonne 2, ligne 64 - colonne 3, ligne 7 * * * colonne 3, ligne 39 - ligne 60 *	1-17	C04B35/599 C04B35/584 C04B35/597 C25C3/06
Y	EP 0 242 849 A (VESUVIUS CRUCIBLE CO [US]) 28 octobre 1987 (1987-10-28) * page 1, ligne 21 - ligne 31 * * page 3, ligne 19 - ligne 34 * * page 6, ligne 12 - ligne 21 *	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  F27B F27D C04B
Y	JP 07 126072 A (HITACHI METALS LTD) 16 mai 1995 (1995-05-16) * abrégé *	1-17	
Y	JP 07 069744 A (HITACHI METALS LTD) 14 mars 1995 (1995-03-14) * abrégé *	1-17	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 juin 2009		Peis, Stefano	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0857369 FA 715222**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-06-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5078595	A	07-01-1992	AUCUN	
-----				
EP 0242849	A	28-10-1987	BR 8701887 A	02-02-1988
			CA 1267660 A1	10-04-1990
			DE 242849 T1	05-01-1989
			JP 62297264 A	24-12-1987
-----				
JP 7126072	A	16-05-1995	AUCUN	
-----				
JP 7069744	A	14-03-1995	AUCUN	
-----				