

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 143 596

②1 N° d'enregistrement national : **22 13444**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 04 B 35/66 (2023.01), C 04 B 35/63, C 21 B 7/04,
F 27 D 1/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.12.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.06.24 Bulletin 24/25.

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 :

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 Inventeur(s) : BOUMAHDJ Najih, CHAMPION Thi-
bault et ROUMIGUIER Léna.

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

⑦4 Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤4 DVC pour revêtement d'un four de fonderie.

⑤7 L'invention concerne un mélange pulvérulent destiné
à la fabrication d'un revêtement de protection d'un four de
fonderie de métaux, le mélange étant constitué, pour un total
de 100% et en pourcentages massiques sur la base de
la masse du mélange, de :- moins de 5% en masse de li-
quide, et- d'un ensemble de particules distribuées entre
- une fraction de granulats et - une fraction
matricielle, l'ensemble de la fraction matricielle et du dit li-
quide comportant un liant activable à chaud, le liant acti-
vable à chaud comportant, de préférence étant constitué en
un phosphate choisi parmi les phosphates dépourvus de so-
dium, de potassium et de lithium, dit « phosphate non
alcalin » la composition chimique de l'ensemble de la frac-
tion matricielle et du liquide étant telle que 0,5%
< P₂O₅ < 5% et Na₂O + K₂O + Li₂O < 1,0%, en
pourcentages massiques sur la base de la masse dudit mé-
lange.

FR 3 143 596 - A1



Description

Titre de l'invention : DVC pour revêtement d'un four de fonderie

Domaine technique

[0001] L'invention se rapporte à un mélange pulvérulent sec du type pisé sec, ci-après « DVC » (en anglais « dry vibratable mix » ou « dry refractory »). Un DVC selon l'invention est notamment destiné à la fabrication d'un revêtement de four, par exemple d'un four à induction ou d'un four à arc, en particulier pour la fusion de métaux.

[0002] L'invention se rapporte également à un produit consolidé obtenu à partir d'un DVC selon l'invention et à un procédé de fabrication d'un tel produit.

Etat de la technique

[0003] Un revêtement de protection est classiquement prévu à la surface intérieure de l'enceinte de chauffage des fours utilisés pour la fusion de métaux, au moins dans la partie de cette surface en contact avec du métal en fusion. Il doit notamment présenter :

- une bonne résistance à la corrosion vis-à-vis du métal en fusion ;
- une bonne résistance à la fissuration ;
- une bonne résistance à l'infiltration par le métal en fusion ; et
- une bonne résistance aux chocs thermiques.

[0004] A cet effet, on utilise des produits obtenus par consolidation thermique d'un mélange pulvérulent du type DVC, tels que décrits par exemple dans EP 1 224 153.

[0005] Un DVC est un mélange qui, à la différence d'un béton, peut être mis en œuvre « à sec », c'est-à-dire sans ajout d'eau ou de liant liquide, ou, rarement, avec une quantité d'eau ou de liant liquide très réduite, typiquement inférieure à 5% de préférence inférieure à 3%, ou même inférieure à 2%. C'est pourquoi, contrairement à un béton, un DVC ne comporte classiquement aucun liant apte à prendre en masse par ajout d'eau. Les éventuels enseignements qui pourraient être tirés de l'étude de documents portant sur des bétons ne sont donc pas, *a priori*, transposables à un DVC.

[0006] La mise en forme d'un DVC résulte classiquement d'une simple compaction à température ambiante (20°C), la consolidation résultant d'un traitement thermique ultérieur.

[0007] Classiquement également, un DVC est constitué de particules réfractaires et de particules d'un liant activable à chaud. La température du traitement thermique de consolidation est comprise entre la température de fusion du liant activable à chaud et celle des particules réfractaires. Pendant le traitement thermique de consolidation, le liant activable à chaud peut ainsi passer de l'état solide à un état liquide visqueux permettant une adhésion aux particules réfractaires et une liaison entre ces dernières.

Le changement depuis l'état solide vers cet état liquide visqueux est appelé « activation » du liant. Le produit ainsi obtenu est appelé « produit consolidé ».

[0008] Le liant activable à chaud est également choisi de manière à pouvoir se présenter sous cet état liquide visqueux à une température proche de la température de service du four, en particulier lors de la première montée en température. Cet état liquide visqueux permet ainsi avantageusement de réduire la rigidité du produit consolidé, facilitant sa déformation et augmentant ainsi sa capacité d'adaptation aux contraintes thermomécaniques locales. Lors des montées en température suivantes, le produit consolidé peut se rigidifier par un enrichissement en particules fines. EP 1 224 153 indique qu'un liant activable à chaud tel que l'oxyde de bore ou l'acide borique est préférable car il est efficace et peu cher.

[0009] Classiquement, le revêtement d'un four est obtenu par un procédé comportant les étapes successives suivantes :

- a') préparation d'une charge de départ à partir d'un DVC ;
- b') mise en forme de ladite charge de départ, notamment par pressage, damage ou vibration, sous la forme d'une couche ;
- c') traitement thermique d'au moins une partie de la charge de départ mise en forme afin
 - d'activer le liant activable à chaud dans ladite partie, et ainsi obtenir un produit consolidé dans ladite partie,
 - voire lorsque la température atteinte est suffisante, typiquement supérieure à 1000°C, voire même supérieure à 1300°C, de décomposer le liant activable à chaud et de fritter, par formation d'une liaison directe entre les particules réfractaires (par fusion partielle des particules réfractaires) ou formation d'au moins une phase liante céramique par réaction d'au moins une partie desdites particules réfractaires entre elles.

[0010] Le frittage peut notamment résulter de la température dans l'enceinte du four lors de son utilisation, la chaleur étant apportée par le système de chauffe du four, ou par une source de chaleur supplémentaire, par exemple par un brûleur d'appoint.

[0011] A l'issue de ce procédé, le revêtement obtenu comporte ainsi, successivement, depuis une face froide opposée à la face chaude en contact avec l'enceinte chauffée du four :

- une couche arrière, non consolidée, c'est-à-dire restée à l'état initial pulvérulent, représentant typiquement entre 10% et 40% de l'épaisseur du revêtement ;
- une couche constituée de produit consolidé et/ou de produit fritté, représentant typiquement entre 60% et 90% de l'épaisseur du revêtement.

[0012] Dans cette dernière couche, on peut distinguer une couche frontale fortement liée, qui sera exposée au métal en fusion, et, derrière cette couche frontale, une couche intermédiaire présentant une liaison plus faible et moins résistante mécaniquement.

[0013] La couche intermédiaire est cependant suffisamment liée pour être autoportante (ou « autosupportée »).

[0014] Si la couche frontale est frittée, elle est sensiblement dépourvue de liant activable à chaud, le liant activable à chaud ayant été décomposé. La couche intermédiaire présente alors classiquement une structure consolidée par l'action du liant activable à chaud, la température dans cette couche n'ayant pas été assez élevée pour détruire la liaison formée par le liant activable à chaud.

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

[0015] WO2018/00002068A1 décrit un DVC comprenant un liant phosphatique et un feldspath. Le feldspath permet de ménager une couche arrière non frittée d'épaisseur suffisante pour stopper les infiltrations éventuelles de métal en fusion. La présence de feldspath facilite également le démantèlement du four. Le liant de préférence de type phosphate de sodium ou de potassium permet, en synergie avec le feldspath, d'améliorer la résistance à l'infiltration et à l'usure. Les exemples réalisés avec ce DVC nécessitent une charge de quartz dont la fraction fine peut poser des problèmes d'hygiène et sécurité. Des essais ont par ailleurs montré que le revêtement réalisé avec un tel DVC s'érode progressivement en service, ce qui limite sa durée de vie. Enfin, en cas de réparation du revêtement, il est difficile de fixer régulièrement le matériau de réparation, ce qui affecte la durée de vie de la réparation.

[0016] Il existe un besoin permanent pour améliorer la durée de vie d'un revêtement d'un four de fusion de métaux, en particulier un four de fonderie, plus particulièrement un four à induction, notamment en cas de réparation.

[0017] Un but de l'invention est de fournir un DVC permettant de répondre, au moins partiellement, à ce besoin.

Résumé de l'invention

[0018] L'invention concerne un mélange pulvérulent, ou DVC, destiné à la fabrication d'un revêtement de protection d'un four de fonderie de métaux, le DVC étant constitué, pour un total de 100% et en pourcentages massiques sur la base de la masse du DVC, de :

- moins de 5% en masse d'un liquide, et
- d'un ensemble de particules, la taille de particule maximale dudit ensemble de particules étant inférieure à 10 mm, plus de 70%, de préférence plus de 80%, de préférence plus de 90% desdites particules étant en un matériau réfractaire, en pourcentage massique sur la base dudit ensemble de particules, lesdites particules étant distribuées entre
- une fraction de granulats constituée desdites particules présentant une taille supérieure ou égale à 200 micromètres, appelées « grains », plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 99%, de préférence 100% des grains étant de préférence en un matériau réfractaire, en pourcentage massique sur la base desdits grains, et
- une fraction matricielle constituée desdites particules présentant une taille inférieure à 200 micromètres, appelées « particules fines », représentant entre 5% et 40% de la masse dudit DVC,

l'ensemble de la fraction matricielle et du dit liquide (optionnel) comportant un liant activable à chaud, le liant activable à chaud comportant, de préférence étant constitué en un phosphate choisi parmi les phosphates dépourvus de sodium, de potassium et de lithium, dit « phosphate non alcalin », ledit phosphate non alcalin représentant plus de 0,5%, en pourcentages massiques sur la base de la masse du DVC, et la composition chimique de l'ensemble de la fraction matricielle et du liquide étant telle que

$$0,5\% < P_2O_5 < 5\% \text{ et}$$

$$Na_2O + K_2O + Li_2O < 1,0\%,$$

en pourcentages massiques sur la base de la masse du DVC.

[0019] La condition $P_2O_5 < 5\%$ impose indirectement une teneur maximale en dit phosphate non alcalin.

[0020] Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, les inventeurs ont découvert qu'un DVC selon l'invention conduit à un revêtement qui présente une durée de vie améliorée, y compris en cas de réparation. En particulier, il résiste très bien à la corrosion et aux chocs thermiques.

[0021] Les inventeurs ont constaté, sans pouvoir l'expliquer de manière théorique, que la couche intermédiaire, entre la couche frontale et la couche arrière, présentait une homogénéité remarquable, notamment en termes de résistance mécanique et de taille de pores.

[0022] En particulier, des essais réalisés par les présents inventeurs ont montré que la couche intermédiaire obtenue avec le mélange de liant phosphatique et de feldspath décrit dans WO2018/00002068A1 est beaucoup plus hétérogène que celle d'un produit consolidé fabriqué dans les mêmes conditions (en particulier dans des conditions de vibration ou de damage identiques et avec un même lot de matières premières pour les

particules réfractaires), mais avec un DVC selon l'invention. Le revêtement obtenu suivant l'enseignement de WO2018/00002068A1 s'érode plus rapidement en service selon les sollicitations du four dans un contexte où l'utilisateur recherche une durée maximale de service. Les réparations réalisées avec un DVC selon l'invention sont également de meilleure qualité, prolongeant ainsi la durée de vie du four. Avantageusement, ces performances sont obtenues sans qu'il soit nécessaire d'ajouter du feldspath, préjudiciable à la résistance à la corrosion.

- [0023] L'homogénéité spécifique d'un produit consolidé selon l'invention expliquerait donc les résultats obtenus.
- [0024] Dans un mode de réalisation préféré, plus de 90%, plus de 95%, de préférence plus de 99% du liant activable à chaud, en pourcentage massique, est dans la fraction matricielle. De préférence, 100% du liant activable à chaud est dans la fraction matricielle, c'est-à-dire que le liquide ne contient pas de liant activable à chaud. De préférence, la composition du liquide ne comporte ni P_2O_5 , ni Na_2O , ni K_2O , ni Li_2O . La teneur en dit liquide, de préférence de l'eau, est de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%, en pourcentage massique sur la base de la masse du DVC.
- [0025] Un DVC selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :
- le DVC comporte, en pourcentage massique sur la base de la masse du DVC, moins de 5%, de préférence moins de 4%, de préférence moins de 3%, de préférence moins de 2%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,5%, en masse de liquide, ce qui est particulièrement avantageux pour éviter des réactions préjudiciables dans les applications à un four de fonderie ;
 - le DVC, de préférence ledit liant activable à chaud comporte moins de 5%, moins de 3%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,9%, de préférence moins de 0,5%, en pourcentage massique sur la base du DVC, de préférence ne comporte pas un phosphate comportant du sodium et/ou du potassium et/ou du lithium, dit « phosphate alcalin » ;
 - le DVC comporte moins de 5%, moins de 3%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,9%, de préférence moins de 0,5%, de préférence ne comporte pas d'autre liant activable à chaud contenant du phosphore que ledit phosphate non alcalin, de préférence ne comporte que ledit phosphate non alcalin comme liant activable à chaud, en pourcentages massiques sur la base du DVC ;
 - ledit phosphate non alcalin est un phosphate, préférence un monophosphate, d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le zirconium, le calcium, le magnésium, le strontium, le baryum, le bore, le zinc, et le cuivre ;
 - le liant activable à chaud est un monophosphate non alcalin d'un élément choisi

parmi l'aluminium, le zirconium, le calcium, le magnésium, le strontium, le baryum, le bore, le zinc, et le cuivre ;

- la fraction matricielle comporte, comme constituant principal, des particules en un oxyde d'un dit élément, le liant activable à chaud étant un phosphate non alcalin dudit l'élément ;
- la teneur massique en SiO₂ libre est inférieure à 10% ;
- de préférence, la teneur massique en feldspath dans le liant activable à chaud est inférieure à 0,9%, de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,2%, en pourcentage massique sur la base de la masse du liant activable à chaud, de préférence nulle ; avantageusement le risque de créer un verre à bas point de fusion en est réduit ;
- de préférence, la teneur massique en feldspath dans le DVC est de préférence nulle ; avantageusement le risque de créer un verre à bas point de fusion en est réduit ;
- plus de 90% desdites particules et/ou des particules fines et/ou des grains sont en un matériau réfractaire, en pourcentage massique sur la base dudit ensemble de particules, des particules fines ou des grains, respectivement, ledit matériau réfractaire étant choisi dans le groupe formé par l'alumine, la magnésie, l'oxyde de chrome, la silice, la bauxite, la mullite, la zircone, la zircone partiellement stabilisée, la zircone stabilisée, la mullite-zircone, l'alumine-zircone, le spinelle magnésie-alumine, le zircon, la cordiérite, le titanate d'aluminium, les chamottes argileuses contenant entre 30 et 50% d'alumine, la wollastonite, les matériaux alumine-zircone-silice, les matériaux alumine-zircone-silice-oxyde de chrome, la bauxite, les zircons renforcés par de l'alumine, les matériaux alumine-oxyde de titane-zircone, et leurs mélanges ;
- le DVC comporte un additif de consolidation choisi dans le groupe formé par les borates, en particulier les fluoroborates, la cryolithe, les sels de fluorure, les composés de silicate, les chlorures de magnésium, la colémanite, l'argile, le kaolin, la silice amorphe, en particulier la fumée de silice, les résines phénoliques, les résines furaniques, les frites céramiques, et leurs mélanges ;
- la fraction matricielle comporte un précurseur de mullite choisi parmi la cyanite, l'andalousite, l'argile, la silice en présence d'alumine ;
- au moins 50% en masse des particules de la fraction de granulats sont en un matériau identique à celui des particules de la fraction matricielle ;
- le DVC ne comporte ni liant hydraulique ni liant organique temporaire ;
- la quantité totale de grains réfractaires, de particules fines réfractaires, de particules de liant activable à chaud, de particules d'agent anti-poussières et de particules d'agent anti-mouillant est supérieure à 95%, en pourcentage massique sur la base du mélange.

[0026] L'invention concerne encore un procédé de fabrication d'un produit consolidé selon l'invention comportant les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une charge de départ à partir d'un DVC selon l'invention ;

b) mise en forme de ladite charge de départ, notamment par pressage, damage ou vibration ;

c) traitement thermique d'au moins une partie de la charge de départ mise en forme à une température adaptée pour activer le liant activable à chaud, voire pour fritter les particules réfractaires (c'est-à-dire en un matériau réfractaire).

[0027] Le traitement thermique est de préférence réalisé à une température comprise entre 400°C et 1600°C, de préférence entre 500°C et 1500°C.

[0028] L'invention concerne également un produit consolidé dans lequel les particules réfractaires sont liées par ledit liant activable à chaud, et un produit fritté dans lequel les particules réfractaires sont liées par frittage, le produit consolidé et la produit fritté étant de préférence obtenus par un procédé selon l'invention.

[0029] L'invention concerne aussi l'utilisation d'un produit consolidé ou fritté selon l'invention dans une application dans laquelle au moins une partie dudit produit est soumise à une température de service T_{service} inférieure à la température maximale dudit traitement thermique.

[0030] L'invention concerne également un four de fusion de métaux comportant au moins une région constituée, au moins en partie, en un produit consolidé selon l'invention et/ou en un produit fritté selon l'invention, en particulier fabriqué selon un procédé selon l'invention, en particulier une région destinée à être en contact avec un métal en fusion.

[0031] Le four peut en particulier être un four de fusion d'aluminium, d'alliages d'aluminium, comme par exemple l'alliage de référence 42200 selon la norme NF EN 1706, d'alliages de magnésium, d'alliages de zinc ou d'alliages de cuivre.

[0032] Bien entendu, la nature des grains réfractaires, de préférence la nature des particules réfractaires du DVD, est déterminée de manière que la température de fusion desdits grains, de préférence desdites particules respectivement, soit supérieure à la température à laquelle il est prévu de les soumettre lors de la fabrication et l'exploitation du four.

[0033] L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un four, en particulier d'un four de fusion de métaux, dans lequel on fabrique un creuset comportant un produit selon l'invention, en particulier dans une région destinée à entrer en contact avec du métal en fusion.

Brève description des figures

[0034] 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 :

- la [Fig.1] illustre un montage sur une porte de four utilisé dans les exemples ;
- la [Fig.2] représente la vue en coupe d'un four équipé avec une porte et un coffrage tel que décrits dans les exemples ; et

- la [Fig.3] illustre un procédé de fabrication selon l'invention.

[0035] Ce montage permet de réaliser le frittage d'un revêtement réfractaire sous gradient thermique représentatif des conditions d'exploitation d'un four de fusion. Il permet d'évaluer le niveau d'hétérogénéité d'un revêtement de manière beaucoup plus fine que dans un four de fonderie.

Définitions

- [0036] – Par « DVC », on entend un mélange particulaire sec, ou « mélange pulvéré » . Par « sec », on entend que la teneur en liquide est inférieure à 5%. De préférence, la teneur en eau, mesurée par un humidimètre, est inférieure à 1%.
- Par « liant activable à chaud », on entend un constituant qui, sous l'effet d'une augmentation de la température, va former une phase capable de lier ou d'agglomérer les particules d'un DVC c'est-à-dire capable de conduire à un produit structuré (autoportant).
- On appelle « particules » les éléments solides d'un DVC. Les particules de la fraction matricielle sont appelées « particules fines » et les particules du granulats sont appelées « grains ».
- La « taille » d'une particule est donnée classiquement par une caractérisation de distribution granulométrique. Pour déterminer la distribution granulométrique d'un DVC selon l'invention, on peut le tamiser à travers un tamis de mailles carrées adapté pour ne retenir que des grains, par exemple de mailles carrées de 1 mm. La distribution de la fraction ayant traversé le tamis peut être déterminée avec un granulomètre laser. Un granulomètre laser permet en effet la mesure des tailles inférieures ou égale à 5 mm.
- Les percentiles ou « centiles » 10 (D_{10}), 50 (D_{50}), 90 (D_{90}) et 99,5 ($D_{99,5}$) de l'ensemble des particules d'un DVC sont les tailles de particules correspondant aux pourcentages, en masse, de 10%, 50%, 90% et 99,5 % respectivement, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des particules du DVC, les tailles de particules étant classées par ordre croissant. Par exemple, 10 %, en masse, des particules du DVC ont une taille inférieure à D_{10} et 90 % des particules en masse ont une taille supérieure à D_{10} . Les percentiles peuvent être déterminés à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.
- On appelle « taille maximale » le percentile 99,5 ($D_{99,5}$) du DVC.
- On appelle « taille médiane » le percentile D_{50} , c'est-à-dire la taille divisant les particules en première et deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure, ou inférieure respectivement, à la taille médiane.

- Les techniques classiques connues de l’homme du métier permettent de déterminer les compositions chimiques typiquement par analyse de fluorescence X ou par ICP, et les compositions cristallographique, typiquement par analyse de diffraction aux rayons X.
- La silice « libre » désigne classiquement une phase de SiO_2 dont les molécules ne sont pas associées à d’autres molécules, par exemple sous forme de silicate réfractaire, notamment du zircon ou de la mullite. Il peut s’agir de silice cristallisée sous forme de quartz par exemple. La mesure de la silice libre est effectuée selon les méthodes bien connues.
- Pour déterminer la composition chimique de la fraction matricielle, l’homme du métier sait extraire par tamisage le passant à 200 μm sur lequel faire les analyses citées précédemment.
- Par « valeur de dilatation thermique » mesurée à 700°C, on entend le rapport $100 \cdot (L_{700^\circ\text{C}} - L_0) / L_0$, où $L_{700^\circ\text{C}}$ et L_0 désignent la longueur d’un échantillon du produit à 700°C et à température ambiante respectivement. Les valeurs de dilatation thermiques peuvent être notamment mesurées comme décrit dans les exemples.
- Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits involontairement et nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais seulement tolérés. De préférence la quantité massique des impuretés est inférieure à 2%, inférieure à 1%, inférieure à 0,5%, voire sensiblement nulle.
- Par « matériau réfractaire », on entend un matériau présentant une température de fusion supérieure à 1500°C. Cette définition est communément employée par l’homme du métier et citée dans « *Matériaux réfractaires et céramiques techniques (éléments de céramurgie et de technologie)* », G. Aliprandi, éditions Septima Paris, 1979. Cet ouvrage donne également en pages 297 à 301 des exemples de matériaux réfractaires, notamment oxydes, carbures et nitrures, possibles pour un DVC selon l’invention. Pour la présente invention, le carbone C et le carbure de silicium SiC ne sont cependant pas considérés comme des matériaux réfractaires.
- Par « temporaire », on entend « éliminé du produit pendant le traitement thermique de consolidation ».
- Sauf indication contraire, tous les pourcentages massiques sont exprimés par rapport à la masse du DVC.
- Une somme d’oxydes, par exemple $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$, représente la teneur totale de ces oxydes, mais n’implique pas que chacun des oxydes est présent.

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

Description détaillée

- [0037] *DVC*
- [0038] Un DVC est constitué d'un ensemble de particules et optionnellement d'un liquide. Il comporte de préférence moins de 5%, de préférence moins de 4%, de préférence moins de 3%, de préférence moins de 2%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,5%, de préférence moins de 0,1%, de liquide, en pourcentage massique.
- [0039] Le liquide, et en particulier l'eau, provient classiquement des additifs, voire du liant activable à chaud.
- [0040] En particulier, il comporte moins de 1%, de préférence moins de 0,5%, de préférence moins de 0,1%, d'eau, en pourcentage massique.
- [0041] De préférence, l'ensemble de particules est de préférence constitué du seul mélange de particules réfractaires, de particules de liant activable à chaud et, optionnellement, d'additifs optionnels, tels qu'un additif de consolidation, un agent anti-poussière ou un agent anti-mouillant.
- [0042] De préférence, le DVC est constitué pour plus de 95%, voire plus de 98%, voire sensiblement 100%, de particules réfractaires, de particules de liant activable à chaud, de particules d'agent anti-poussières et de particules d'agent anti-mouillant, le complément éventuel à 100% étant constitué d'impuretés, par exemple de fer provenant d'une étape de broyage, voire de traces d'humidité.
- Toutes les particules réfractaires utilisées selon la technique antérieure peuvent être envisagées, pour la fraction matricielle comme pour la fraction de granulats. Les particules réfractaires peuvent être en particulier en un produit céramique fondu ou en un produit céramique fritté.
- [0043] La nature des particules réfractaires est de préférence identique dans la fraction matricielle et dans la fraction de granulats.
- [0044] Cependant, la teneur massique en SiO₂ libre est de préférence inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, de manière plus préférée inférieure à 2% en pourcentage massique sur la base du DVC, ce qui favorise la résistance à la corrosion par les métaux en fusion.
- [0045] Dans un mode de réalisation, le DVC comporte plus de 0,1% et/ou moins de 2%, voire moins de 1,5% de fluoroborate de potassium (KBF₄). KBF₄ agit avantageusement comme un agent de consolidation permettant de consolider le matériau à basse température.
- [0046] Les impuretés représentent de préférence moins de 3 %, moins de 2 %, voire moins

de 1 %, en pourcentage massique sur la base du DVC. De préférence la teneur massique en fer et/ou la teneur massique en titane est/sont inférieure(s) à 2%, de préférence inférieure(s) à 1%, de préférence inférieure(s) à 0,5%.

- [0047] De préférence, le DVC ne contient pas de liant hydraulique ou de liant organique excepté, éventuellement, une résine.
- [0048] Dans un premier mode réalisation, le DVC ne contient ni liant hydraulique, ni liant organique excepté, éventuellement, une résine ; dans un deuxième mode de réalisation, le DVC ne contient ni liant hydraulique, ni liant organique.
- [0049] De préférence, la distribution granulométrique d'un DVC selon l'invention est adaptée pour favoriser sa compaction. Des modèles de compaction comme le modèle de Fuller-Bolomey ou le modèle d'Andréasen peuvent être utilisés pour déterminer la distribution granulométrique la plus adaptée.
- [0050] De préférence, la taille de particule maximale $D_{99,5}$ dudit ensemble de particules est inférieure ou égale à 10 mm, de préférence inférieure ou égale à 8 mm, de préférence inférieure ou égale à 6 mm, de préférence inférieure à 5 mm, de préférence inférieure à 4 mm, de préférence inférieure à 2 mm, de préférence inférieure à 1 mm.
- [0051] La quantité de particules de taille supérieure à 300 μm est de préférence supérieure à 50% et/ou inférieure à 70%, en pourcentage massiques sur la base de l'ensemble des particules du DVC.
- [0052] De préférence, les particules réfractaires et les particules du liant activable à chaud représentent ensemble plus de 81 %, plus de 85 %, plus de 90 %, plus de 93 %, voire plus de 95%, voire plus de 98 % de la masse dudit DVC.

Fraction matricielle

- [0053] De préférence, la fraction matricielle représente plus de 15%, de préférence plus de 20%, de préférence plus de 20% et/ou moins de 38%, de préférence moins de 35% de la masse dudit ensemble de particules.
- [0054] Les particules de taille inférieure à 75 μm représentent de préférence plus de 10% et moins de 35% de la masse dudit ensemble de particules.
- [0055] De préférence, plus de 80%, de préférence plus de 90% des particules fines sont en un matériau réfractaire. De préférence, toutes les particules fines, à l'exception des particules fines de liant activable à chaud et des particules fines d'additif éventuel, sont des particules réfractaires (c'est-à-dire en un matériau réfractaire). La quantité de particules fines réfractaires est de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 15%, et/ou inférieure à 27%, inférieure à 25%, en pourcentage massique sur la base du DVC.
- [0056] Ledit matériau réfractaire est choisi dans le groupe formé par l'alumine, la magnésie, l'oxyde de chrome, la silice, la bauxite, la mullite, la zircone, la zircone partiellement stabilisée, la zircone stabilisée, la mullite-zircone, l'alumine-zircone, le spinelle

magnésie-alumine, le zircon, la cordiérite, le titanate d'aluminium, les chamottes argileuses contenant entre 30% et 50% d'alumine, de préférence entre 35% et 45% d'alumine, la wollastonite, les matériaux alumine-zircone-silice (ou « AZS »), les matériaux alumine-zircone-silice-oxyde de chrome (ou « AZS-Cr »), la bauxite, les zircons renforcés par de l'alumine, les matériaux alumine-oxyde de titane-zircone, et leurs mélanges.

- [0057] De préférence, ledit matériau réfractaire est choisi dans le groupe formé par l'alumine, la mullite, les chamottes argileuses contenant entre 30% et 50% d'alumine, de préférence entre 35% et 45% d'alumine, la bauxite, et leurs mélanges. De préférence encore, ledit matériau réfractaire est choisi dans le groupe formé de l'alumine, la mullite, et leurs mélanges.
- [0058] De préférence, la teneur massique en Al_2O_3 de la fraction matricielle est supérieure à 50%.
- De préférence encore, le rapport massique $\text{P}_2\text{O}_5 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ de la fraction matricielle est supérieur à 5, de préférence supérieur à 5,5 et/ou inférieur à 10, de préférence inférieur à 7,5.
- [0059] Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, la fraction matricielle comporte, sur la masse du DVC, plus de 0,1%, de préférence plus de 0,5%, de manière préférée plus de 1%, voire plus de 2% et/ou moins de 20%, de préférence moins de 15%, de préférence encore moins de 10%, voire moins de 5% d'un précurseur de mullite choisi parmi la cyanite, de préférence crue, l'andalousite, l'argile, la silice en présence d'alumine. Avec ledit phosphate non-alcalin, de préférence le phosphate de mono élément non alcalin, un tel précurseur permet, après traitement thermique de consolidation du DVC, d'obtenir une phase liante encore mieux répartie dans le produit consolidé, en particulier dans ladite couche intermédiaire. De préférence le ratio massique de $\text{P}_2\text{O}_5 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ de la fraction matricielle est compris entre 0,05 et 0,25, de préférence compris entre 0,05 et 0,15.
- [0060] Liant activable à chaud
- Le DVC comporte plus de 0,5%, de préférence plus de 1%, plus de 1,5%, plus de 1,8%, et moins de 20%, de préférence moins de 10%, moins de 5%, moins de 3%, voire moins de 2,5% de phosphate non alcalin, en pourcentage massique sur la base du DVC.
- [0061] Le DVC comporte plus de 0,5%, de préférence plus de 1%, plus de 1,5%, plus de 1,8%, et moins de 20%, de préférence moins de 10%, moins de 5%, moins de 3%, voire moins de 2,5% de liant activable à chaud, en pourcentage massique sur la base du DVC.
- [0062] De préférence, le phosphate non alcalin, de préférence le liant activable à chaud présente une perte au feu mesurée à 900°C inférieure à 20%.

Le phosphate non alcalin, de préférence le liant activable à chaud peut être liquide ou solide, sous forme particulaire. De préférence, le phosphate non alcalin, de préférence le liant activable à chaud, est sous forme d'une poudre de particules, de préférence de particules fines, c'est à dire d'une poudre dont le diamètre médian de particules est inférieur à 200 micromètres

[0063] La fraction de granulats comporte moins de 20%, moins de 10%, voire moins de 5% de particules en ledit liant activable à chaud, dites « grains de liant », en pourcentage massique sur la base de la quantité totale de liant activable à chaud, voire sensiblement pas de grains de liant.

[0064] De préférence, la quantité de particules fines de phosphate non alcalin, de préférence de liant activable à chaud, est de préférence supérieure à 1%, supérieure à 1,5%, et/ou de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, voire inférieure à 3,5%, en pourcentage massique sur la base du DVC.

[0065] Selon l'invention, le phosphate non alcalin comporte, de préférence est constitué par un phosphate d'au moins un élément non alcalin, de préférence choisi parmi l'aluminium, le zirconium, le calcium, le magnésium, le strontium, le baryum, le bore, le zinc, et le cuivre, de préférence choisi parmi l'aluminium, le zirconium, le calcium, le magnésium et le strontium. Ledit phosphate non alcalin comporte, de préférence est un monophosphate dudit élément (parmi ceux cités précédemment), c'est-à-dire que les chaînes phosphatées sont indépendantes, c'est à dire non liées entre elles.

Dans un mode de réalisation, la fraction matricielle comporte, comme constituant principal, c'est-à-dire dont la teneur massique est la plus élevée, des particules en un oxyde d'un élément, et le liant activable à chaud comporte, de préférence est un phosphate, de préférence un monophosphate, dudit l'élément. Par exemple si la fraction matricielle est constituée majoritairement (c'est-à-dire pour plus de 50% en masse) de particules d'alumine et/ou d'un composé minéral contenant majoritairement l'élément aluminium (hormis l'oxygène), tel que de la mullite ou de la cyanite par exemple, le liant activable à chaud est de préférence du phosphate d'aluminium, de préférence un monophosphate d'aluminium.

Additifs

[0066] Le DVC peut contenir un additif de consolidation, notamment en fonction de la température de service du four (température lors de son exploitation). A titre d'exemple, on peut utiliser de la cryolithe pour une application dans laquelle la température de service est supérieure à 950°C.

[0067] La teneur en additif de consolidation est de préférence supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,3%, de manière plus préférée supérieure à 0,5% et/ou inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,3%, de préférence inférieure à 1,1%, en pourcentage massique sur la base du DVC.

- [0068] De préférence il présente une forme particulaire et, de préférence, il est constitué pour plus de 90%, plus de 95, de préférence sensiblement 100% en masse de particules fines.
- [0069] L'additif de consolidation est choisi de manière à présenter une température de fusion inférieure à celle des particules réfractaires. Pendant le traitement thermique de consolidation, le liant activable à chaud peut ainsi former une phase liant particules réfractaires à une température plus faible.
- [0070] L'additif de consolidation est de préférence choisi dans le groupe formé par la cryolithe, les borates, en particulier le fluoroborate, plus particulièrement le fluoborate de potassium, les sels de fluorure, les composés de silicate, les chlorures de magnésium, la colémanite, l'argile, le kaolin, la silice amorphe, en particulier la fumée de silice, les résines, les frites céramiques, et leurs mélanges.
- [0071] De préférence, l'additif de consolidation comporte une résine choisie parmi les résines phénoliques, les résines furaniques, les résines acryliques, les résines de polyester, les résines époxydes, les résines silicones, les résines siloxanes, les résines alkydes, les résines polyvinyliques, et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation particulier, la résine est choisie parmi les produits particuliers transformables en un polymère lors du traitement thermique de consolidation.
- [0072] Le DVC contient de préférence un agent anti-poussières permettant de réduire, voire de supprimer, les poussières lors de la mise en place du DVC. L'agent anti-poussières est de préférence sélectionné dans le groupe formé par les huiles, en particulier les huiles minérales, le kérosène, les polymères organiques et leurs mélanges. De préférence l'agent anti-poussières est du kérosène.
- [0073] De préférence, la quantité d'agent anti-poussières est comprise entre 0,1% et 1%, en pourcentage massique sur la base du DVC.
- [0074] Le DVC contient de préférence un agent « anti-mouillant » permettant de réduire la mouillabilité aux métaux en fusion, du produit fritté et/ou du produit consolidé obtenu à partir du DVC. De préférence, l'agent anti-mouillant est choisi parmi le carbure de silicium, le sulfate de baryum, les SiAlON, les nitrures. De préférence, l'agent anti-mouillant est choisi parmi le carbure de silicium et le sulfate de baryum. De préférence encore, l'agent anti-mouillant est le sulfate de baryum.
- [0075] De préférence, l'agent anti-mouillant est introduit sous la forme de particules présentant une taille inférieure ou égale à 100 µm.
- [0076] De préférence, la quantité d'agent anti-mouillant est comprise entre 3 et 15%, de préférence entre 4% et 10%, en pourcentage massique sur la base du DVC.
- Fraction de granulat*
- [0077] De préférence plus de 80%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence sensiblement 100% des particules de la fraction de granulat, dites

"grains", sont en un matériau réfractaire.

[0078] De préférence, plus de 50%, plus de 70%, plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100% en masse des grains réfractaires (c'est-à-dire en un matériau réfractaire) sont en un matériau identique à celui des particules réfractaires de la fraction matricielle.

[0079] Les grains réfractaires sont de préférence en un matériau choisi dans le groupe formé par l'alumine, la magnésie, l'oxyde de chrome, la silice, la bauxite, la mullite, la zircon, la zircon partiellement stabilisée, la zircon stabilisée, la mullite-zircon, l'alumine-zircon, le spinelle magnésie-alumine, le zircon, la cordiérite, le titanate d'aluminium, les chamottes argileuses contenant entre 30 et 50% d'alumine, de préférence entre 35% et 45% d'alumine, la wollastonite, les matériaux alumine-zircon-silice (ou « AZS »), les matériaux alumine-zircon-silice-oxyde de chrome (ou « AZS-Cr »), la bauxite, les zircons renforcés par de l'alumine, les matériaux alumine-oxyde de titane-zircon, et leurs mélanges. De préférence, les grains réfractaires sont en un matériau choisi dans le groupe formé par l'alumine, la mullite, les chamottes argileuses contenant entre 30 et 50% d'alumine, de préférence entre 35% et 45% d'alumine, la bauxite et leurs mélanges. De préférence encore, les grains réfractaires sont en un matériau choisi dans le groupe formé de l'alumine, la mullite, et leurs mélanges.

[0080] De préférence, au moins 50% en masse des particules de la fraction de granulats est constitué d'alumine (Al_2O_3).

Procédé de fabrication du DVC

[0081] Un DVC selon l'invention peut être fabriqué par simple mélange de matières premières présentant des granulométries, cristallisations et compositions adaptées.

[0082] *Procédé de fabrication du produit selon l'invention*

[0083] Le procédé de fabrication du produit comporte les étapes a) à c) susmentionnées.

[0084] Ce procédé est décrit ci-dessous, de manière non limitative, pour la fabrication d'un revêtement de la paroi latérale et/ou du fond d'un creuset, en particulier d'un creuset d'un four à induction.

[0085] **A l'étape a)**, on prépare une charge de départ avec un DVC selon l'invention.

[0086] De préférence, à l'étape a), on n'ajoute pas d'eau, ni de liant temporaire au DVC, afin de limiter la création de porosité pendant l'étape c).

[0087] De préférence, le DVC est utilisé tel quel, c'est-à-dire que l'étape a) est optionnelle, la charge de départ étant le DVC.

[0088] **A l'étape b)**, la charge est mise en forme.

[0089] Le fond du creuset, ou « sole », est classiquement réalisé en versant la charge de départ, de préférence constituée d'un DVC selon l'invention, sur le sol de l'enceinte du four. La couche ainsi constituée est alors compactée.

- [0090] Tous les moyens connus pour compacter un DVC selon l'invention sont possibles, notamment le pressage, le damage, le coulage ou la vibration.
- [0091] De préférence, le DVC compacté est ensuite nivelé. Cette mise à niveau permet également d'éliminer la partie supérieure de la couche damée ou vibrée, plus faiblement densifiée. Un moule destiné à la fabrication de la paroi latérale est ensuite provisoirement disposé sur la couche nivelée.
- [0092] Pour réaliser la paroi latérale du creuset, de la charge de départ est alors entre l'enceinte du four, par exemple constituée avec des matériaux d'isolation, et le moule disposé dans ladite enceinte, de préférence jusqu'à ce que la charge de départ ceinture le moule sur toute sa hauteur.
- [0093] De préférence, la charge de départ est compactée par vibration. La compaction peut être réalisée au fur et à mesure du versement de la charge de départ.
- [0094] **A l'étape c)**, une montée en température permet une activation du liant activable à chaud, et ainsi de former une phase liant les particules réfractaires entre elles, de manière à obtenir un produit « consolidé » selon l'invention.
- [0095] Le traitement thermique peut conduire à un frittage, total ou partiel, des particules réfractaires du DVC, de manière à obtenir un produit « fritté » selon l'invention dans lequel ladite phase liante a été décomposée.
- [0096] Le traitement thermique est de préférence effectué à une température supérieure à température de service T_{service} à laquelle le four fonctionne en exploitation. La durée du palier à la température maximale atteinte lors du traitement thermique est de préférence supérieure à 30 minutes, de préférence supérieure à 1 heure et/ou inférieure à 10 heures, de préférence inférieure à 3 heures.
- [0097] Le produit consolidé par activation du liant activable à chaud ou fritté obtenu à l'issue de l'étape c) présente typiquement une porosité ouverte comprise entre 10% et 30%, de préférence entre 15% et 25%.
- [0098] A l'étape c), la température d'activation n'est pas toujours atteinte sur toute l'épaisseur du DVC destiné à la paroi latérale et au fond du creuset, de sorte qu'une partie du creuset, en particulier à proximité de l'inducteur du four, peut ne pas être consolidée ni frittée (couche arrière).
- [0099] Après l'étape de traitement thermique, le moule est retiré ou éliminé et le creuset est prêt à servir à la fusion de métal.

Exemples

- [0100] L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation fournis à titre d'exemples et décrits ci-dessous.

Préparation des DVC

- [0101] Les poudres de particules réfractaires et les additifs suivants ont été utilisés :

- poudre de mullite frittée de grade 3-5 mm comportant 70-73% d'Al₂O₃ et 22-27% de SiO₂.
- poudre de mullite frittée de grade 1-3mm comportant 70-73% d'Al₂O₃ et 22-27% de SiO₂.
- poudre de mullite frittée de grade 0-1mm comportant 70-73% d'Al₂O₃ et 22-27% de SiO₂;
- poudre de mullite frittée de grade 0-0.09 mm comportant 70-73% d'Al₂O₃ et 22-27% de SiO₂. ;
- poudre de l'alumine calcinée de taille médiane de 4,5 µm environ et présentant une teneur en alumine supérieure à 99 % ;
- poudre de cyanite crue KYANITE® -100 mesh ;
- de l'acide borique sous forme de poudre présentant un équivalent H₃BO₃ supérieur à 99,9% et une taille médiane D₅₀ égale à 100 µm ;
- une poudre de fluoroborate de potassium contenant typiquement 96% en masse de KBF₄ et présentant une taille inférieure à 100 µm.

[0102] Les différentes matières premières particulières ont été introduites dans un malaxeur, et mélangées à sec pendant 5 minutes.

- Pour l'exemple 1 comparatif, on a mélangé les poudres réfractaires de mullite, cyanite crue et d'alumine calcinée dans les proportions adaptées pour obtenir la composition chimique minérale présentée dans le tableau 1. Le liant activable à chaud est la poudre d'acide borique auquel a été ajouté du tétrafluoborate de potassium.
- L'exemple 2 comparatif a été fabriqué comme l'exemple 1, mais le liant activable à chaud était un orthophosphate de dihydrogène de potassium sous forme d'une poudre de marque FFB393® fournie par Budenheim tel que celui utilisé dans WO2018/002068A1.
- L'exemple 3 selon l'invention a été fabriqué comme l'exemple 1, mais le liant activable à chaud était une poudre de monophosphate d'aluminium de marque FFB716®, fournie également par Budenheim.
- L'exemple 4 comparatif a été fabriqué comme l'exemple 3 selon l'invention mais sans la poudre de monophosphate d'aluminium de marque FFB716®.

[0103] Pour chaque exemple, comme illustré sur la [Fig.1], le DVC 10 a été compacté par vibration (flèche verticale sur le premier schéma de la [Fig.1]) dans un coffrage de béton réfractaire alumineux 12 auquel a été ajouté du côté destiné à être exposé vers l'intérieur du four 14 une plaque de carbure de silicium 16 afin de faciliter la conduction thermique. Le coffrage présentait intérieurement les dimensions suivantes : 445 mm de longueur, 425 mm de hauteur et 150 mm d'épaisseur.

Essai porte de four

- [0104] Afin de solliciter un DVC sous gradient thermique, le coffrage contenant le DVC compacté a été fixé à la porte 18 d'un four de laboratoire 14 équipé d'un dispositif de refroidissement 15 ([Fig.2]). Des thermocouples 20 branchés à un appareil de mesure 22 ont également été disposés tous les 2 cm dans le sens de l'épaisseur afin de suivre l'évolution de la température dans différentes régions du DVC compacté, dans le sens de l'épaisseur (depuis la face chaude (du côté de la résistance du four) jusqu'à la face froide). La porte 18 a ensuite été refermée de manière que le DVC compacté soit placé en face de résistances électriques verticales du four. Puis la température à l'intérieur du four a été augmentée jusqu'à une température de palier de 1500°C, avec une rampe de 150°C/h. Un gradient thermique apparaît alors entre la face chaude du DVC compacté exposée aux résistances électriques et la face froide opposée, du côté de la porte refroidie par de l'eau à 25 °C (cf [Fig.2]).
- [0105] Le four a été maintenu à la température de palier pendant 48 heures. Puis la température a été réduite, à une vitesse inférieure à 200°C/h., jusqu'à la température ambiante (20°C).
- [0106] Le coffrage a ensuite été démonté et des éprouvettes du matériau consolidé obtenu ont été extraites afin de caractériser des régions de ce matériau ayant été soumises, pendant le palier, à des températures
- inférieure à 400°C, la région correspondante étant considérée comme la couche arrière,
 - entre 400°C et 800°C et entre 800°C et 1200°C, la région correspondante étant considérée comme la couche intermédiaire, et
 - au-delà de 1200°C, la région correspondante étant considérée comme la couche frontale (définissant la face chaude).
- [0107] Caractérisation
Les DVC caractérisés ne comportaient pas d'eau.
- [0108] **La distribution granulométrique** des DVC avant mise en forme peut être déterminée comme décrit dans le chapitre « Définitions » ci-dessus.
- [0109] **L'analyse chimique** est déterminée par spectroscopie de fluorescence X pour les éléments dont la teneur est supérieure à 0,1% massique. Si la teneur en un élément est inférieure à 0,1% massique, elle est déterminée par ICP (Induction Coupled Plasma), sur un modèle Vista AX (commercialisé par la société Varian).
- [0110] **La masse volumique apparente et la porosité ouverte après traitement thermique de consolidation** sont mesurées selon la méthode suivante :
- [0111] Des éprouvettes présentant la forme de barrettes de 100 mm de longueur et de section carrée de 20 mm de largeur ont été prélevées dans les différentes couches du produit consolidé obtenu après traitement thermique. Elles sont d'abord pesées sèches pour déterminer leur masse sèche Ms. Elles sont ensuite placées dans une cloche sous vide

d'air pendant 30 minutes. On remplit ensuite la cloche d'eau, de manière à ce que les éprouvettes soient totalement immergées. Après immersion, on maintient le vide pendant 30 minutes. On rétablit ensuite la pression atmosphérique dans la cloche et on laisse reposer à nouveau pendant 30 minutes. Les éprouvettes sont ensuite soumises à une pesée hydrostatique, donnant une masse M_i . Elles sont ensuite essuyées avec un chiffon humide et on mesure leur masse humide M_h . La masse volumique apparente est donnée par le rapport $\rho \cdot M_s / (M_h - M_i)$, en g/cm^3 , ρ étant la masse volumique de l'eau, prise égale à 1 g/cm^3 . La porosité ouverte est donnée par le rapport $100(M_h - M_s) / (M_h - M_i)$, en %.

- [0112] **La résistance à la compression à froid** a été mesurée, selon la norme EN 993-5, sur des éprouvettes cylindriques du produit consolidé, de 30 mm de hauteur et 30 mm de diamètre, préalablement étuvées à 110°C pendant 12 heures.
- [0113] Le diamètre médian des pores a été mesuré à l'aide d'un porosimètre à mercure conformément à la norme ISO 15901-1.2005 part 1.
- [0114] Le niveau d'hétérogénéité dans la couche intermédiaire entre 400 et 1200°C a été évalué par observation visuelle de l'aspect du matériau et en particulier de sa structure macroscopique. Une note comprise entre H0 (homogénéité maximale) et H4 (hétérogénéité maximale) a été attribuée.

Résultats

- [0115] Le tableau 1 suivant résume les résultats obtenus.

Exemple		1*	2*	3	4*
Composition du DVC (pourcentages massiques sur la base du DVC)					
Mullite frittée	3-5 mm	21	21	21	21
Mullite frittée	1-3 mm	26	26	26	26
Mullite frittée	0-1 mm	33	33	33	33
Mullite frittée	0-0,09 mm	7	7	7	7
Particules fines d'alumine calcinée		10	6	6	6
Particules fines de cyanite		0	4	4	4
Acide borique		2	0	0	0
Tetrafluoroborate de potassium		1	1	1	1
FFB393® de perte au feu de 13% à 900°C		0	2	0	0
FFB716® de perte au feu de 17% à 900°C		0	0	2	0
Caractérisation du DVC avant mise en forme (pourcentages massiques sur la base du DVC)					

Fraction de granulat	67	67	67	67
Fraction matricielle	33	33	33	33
Teneur massique de SiO ₂ libre du DVC	<2	<2	<2	<2
Teneur massique d'Al ₂ O ₃ **	22	20	20	22
Teneur massique en P ₂ O ₅ **	<0,5	1,0	1,3	1,3
Teneur massique (Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O) **	<0,7	1,3	<0,8	<0,8
Ratio massique P ₂ O ₅ / (Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +CaO+MgO+SrO+BaO) **	<0,5	4,9	6,2	<0,5
Propriétés du produit après essai porte				
Couche arrière (Zone non consolidée) (<400°C)				
Epaisseur, en mm	8	15	17	58
Masse volumique apparente (g/cm ³)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Porosité ouverte (%)	N. M	N. M	N. M	N. M
Diamètre médian de pores (µm)	N. M	N. M	N. M	N. M
Résistance mécanique à la compression (MPa)	N. M	N. M	N. M	N. M
Couche intermédiaire, première partie (400°C-800°C)				
Masse volumique apparente (g/cm ³)	2,31	2,29	2,32	2,21
Porosité ouverte (%)	24,6	26,0	24,5	30,1
Diamètre médian de pores (µm)	4,8	N.M	6,5	10,2
Résistance mécanique compression (MPa)	2	5	7	1
Couche intermédiaire, deuxième partie (800°C-1200°C)				
Masse volumique apparente (g/cm ³)	2,29	2,33	2,34	2,38
Porosité ouverte (%)	25,2	23,9	23,5	23,6
Diamètre médian de pores (µm)	3,1	N.M	7,6	4,0
Résistance mécanique compression (MPa)	11	10	13	N.M.E
Homogénéité dans la couche intermédiaire	H2	H3	H1	H4
Couche frontale (>1200°C)				
Masse volumique apparente (g/cm ³)	2,26	2,33	2,35	2,36

Porosité ouverte (%)	26,8	23,5	23,4	24,5
Diamètre médian de pores (μm)	8,9	N.M	7,3	3,5
Résistance mécanique compression (MPa)	15	15	16	17

[0116] [Tableau 1]

[0117] *hors invention N.M = non mesurable (aspect poudreux) N.ME =non mesuré ** de la fraction matricielle

[0118] Comme cela apparaît clairement à présent, un DVC selon l'invention conduit à une homogénéité remarquable dans la couche intermédiaire. En particulier, une comparaison de l'exemple 3 selon l'invention avec l'exemple 2 comparatif montre que l'ajout d'un additif de phosphate non alcalin, en particulier d'un monophosphate non alcalin, permet d'obtenir une couche intermédiaire plus homogène et des propriétés plus régulières et relativement plus proches de celles la couche frontale. Un revêtement obtenu à partir d'un DVC selon l'invention a ainsi un comportement plus prévisible au fur et à mesure de l'usure du revêtement par sa face chaude.

[0119] La comparaison de l'exemple 3 selon l'invention avec l'exemple 4 comparatif montre l'intérêt d'utiliser le phosphate non alcalin en association avec un précurseur de mullite comme par exemple de la cyanite. En effet, le mélange de l'exemple 4 comportant uniquement de la cyanite sans phosphate non alcalin présente de très bonnes propriétés dans la couche frontale et une partie de la couche intermédiaire. Mais la couche intermédiaire est très hétérogène, ce qui en service, signifie une durée de vie inférieure pour le revêtement consolidé.

[0120] Par ailleurs, l'exemple 3 selon l'invention présente une structure moins poreuse dans sa couche frontale par rapport à l'exemple 1 comparatif.

[0121] Enfin, le produit consolidé obtenu à partir d'un DVC selon l'invention présente de bonnes propriétés mécaniques et une microstructure stable entre 500 et 1000°C, c'est-à-dire dans la gamme de températures à laquelle il est soumis au démarrage du four dans la couche intermédiaire.

Revendications

- [Revendication 1] Mélange pulvérulent destiné à la fabrication d'un revêtement de protection d'un four de fonderie de métaux, le mélange étant constitué, pour un total de 100% et en pourcentages massiques sur la base de la masse du mélange, de :
- moins de 5% en masse d'un liquide, et
 - d'un ensemble de particules, la taille de particule maximale dudit ensemble de particules étant inférieure à 10 mm, plus de 70% desdites particules étant en un matériau réfractaire, en pourcentage massique sur la base dudit ensemble de particules, lesdites particules étant distribuées entre
 - une fraction de granulats constituée desdites particules présentant une taille supérieure ou égale à 200 micromètres, appelées « grains », et
 - une fraction matricielle constituée desdites particules présentant une taille inférieure à 200 micromètres, appelées « particules fines », représentant entre 5% et 40% de la masse dudit mélange,
 l'ensemble de la fraction matricielle et du dit liquide comportant un liant activable à chaud, le liant activable à chaud comportant, de préférence étant constitué en un phosphate choisi parmi les phosphates dépourvus de sodium, de potassium et de lithium, dit « phosphate non alcalin », ledit phosphate non alcalin représentant plus de 0,5%, en pourcentages massiques sur la base de la masse du DVC, la composition chimique de l'ensemble de la fraction matricielle et du liquide étant telle que

$$0,5\% < P_2O_5 < 5\%$$
 et

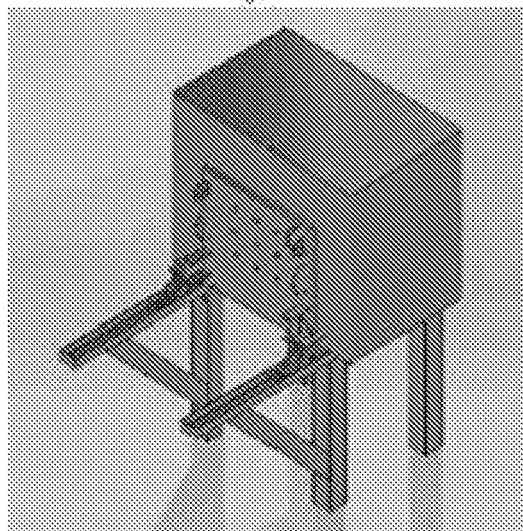
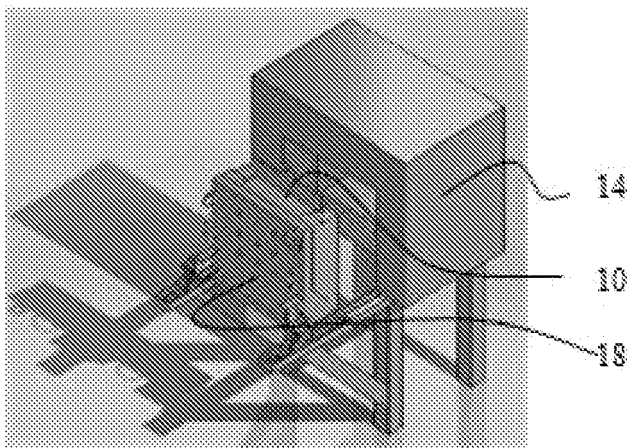
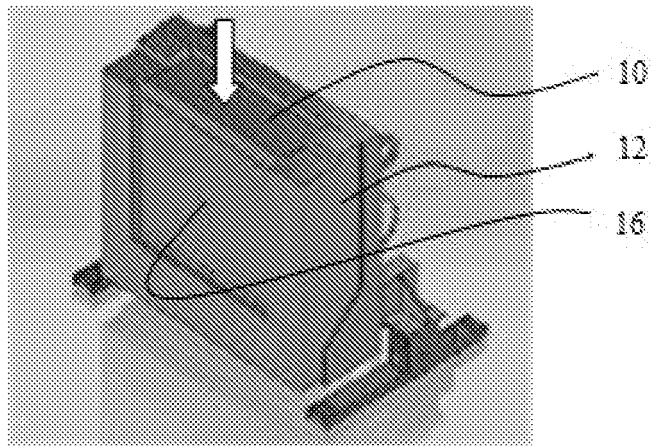
$$Na_2O + K_2O + Li_2O < 1,0\%$$
 en pourcentages massiques sur la base de la masse dudit mélange.
- [Revendication 2] Mélange selon la revendication précédente, dans lequel le phosphate non alcalin, de préférence le liant activable à chaud est un phosphate d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le zirconium, le calcium, le magnésium, le strontium, le baryum, le bore, le zinc, et le cuivre.
- [Revendication 3] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le phosphate non alcalin, de préférence le liant activable à chaud est un monophosphate d'un élément choisi parmi l'aluminium, le zirconium, le calcium, le magnésium, le strontium, le baryum, le bore, le zinc, et le cuivre.

- [Revendication 4] Mélange selon l'une quelconque des revendications 2 à 3, dans lequel la fraction matricielle comporte, comme constituant principal, des particules en un oxyde d'un dit élément, et dans lequel le phosphate non alcalin est un phosphate dudit l'élément.
- [Revendication 5] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont la teneur massique en SiO₂ libre est inférieure à 10%.
- [Revendication 6] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel plus de 90% desdites particules et/ou des particules fines et/ou des grains sont en un matériau réfractaire, en pourcentage massique sur la base dudit ensemble de particules, des particules fines ou des grains, respectivement, ledit matériau réfractaire étant choisi dans le groupe formé par l'alumine, la magnésie, l'oxyde de chrome, la silice, la bauxite, la mullite, la zircone, la zircone partiellement stabilisée, la zircone stabilisée, la mullite-zircone, l'alumine-zircone, le spinelle magnésie-alumine, le zircon, la cordiérite, le titanate d'aluminium, les chamottes argileuses contenant entre 30 et 50% d'alumine, la wollastonite, les matériaux alumine-zircone-silice, les matériaux alumine-zircone-silice-oxyde de chrome, la bauxite, les zircons renforcés par de l'alumine, les matériaux alumine-oxyde de titane-zircone, et leurs mélanges.
- [Revendication 7] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant un additif de consolidation choisi dans le groupe formé par les borates, en particulier les fluoroborates, la cryolithe, les sels de fluorure, les composés de silicate, les chlorures de magnésium, la colémanite, l'argile, le kaolin, la silice amorphe, en particulier la fumée de silice, les résines phénoliques, les résines furaniques, les frites céramiques, et leurs mélanges.
- [Revendication 8] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction matricielle comporte un précurseur de mullite choisi parmi la cyanite, l'andalousite, l'argile, la silice en présence d'alumine.
- [Revendication 9] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel au moins 50% en masse des particules de la fraction de granulat sont en un matériau identique à celui des particules de la fraction matricielle.
- [Revendication 10] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, ne comportant ni liant hydraulique ni liant organique temporaire.
- [Revendication 11] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité totale de grains réfractaires, de particules fines ré-

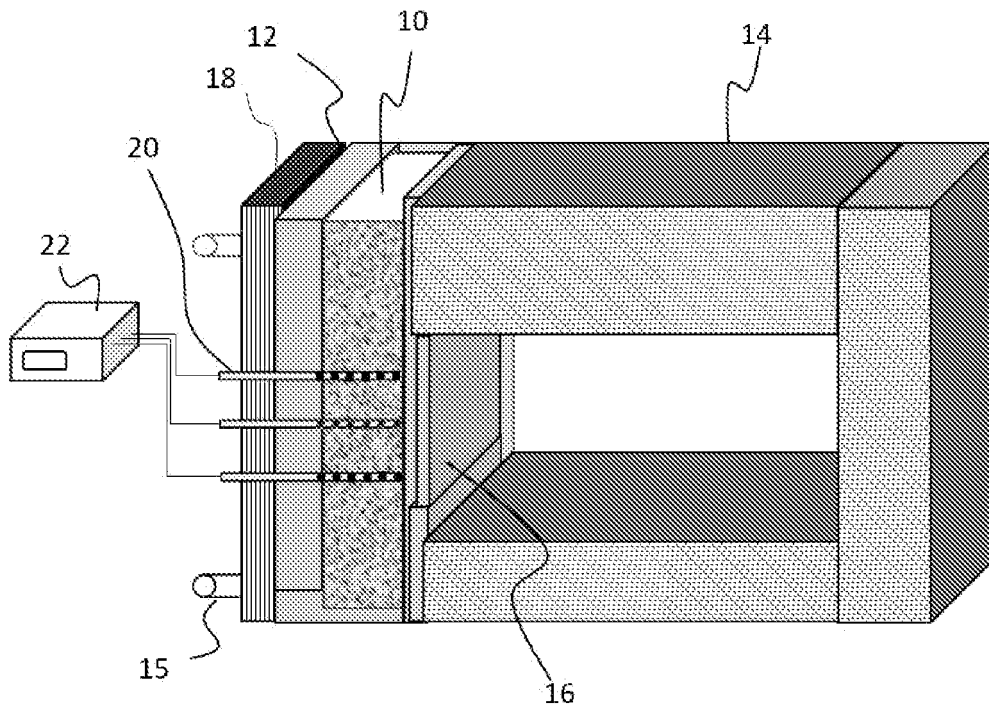
fractaires, de particules de liant activable à chaud, de particules d'agent anti-poussières et de particules d'agent anti-mouillant est supérieure à 95%, en pourcentage massique sur la base du mélange.

- [Revendication 12] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit phosphate non alcalin est dans la fraction matricielle, la composition chimique de la fraction matricielle étant telle que $0,5\% < P_2O_5 < 5\%$ et $Na_2O + K_2O + Li_2O < 1,0\%$, en pourcentages massiques sur la base de la masse dudit mélange.
- [Revendication 13] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le phosphate non alcalin, de préférence le liant activable à chaud est sous forme particulaire et dans lequel la teneur massique en liquide est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3%, voire inférieure à 1%.
- [Revendication 14] Mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le liant activable à chaud ne comporte pas de feldspath et/ou comporte moins de 1% d'un phosphate comportant du sodium et/ou du potassium et/ou du lithium, en pourcentage massique sur la base du mélange.
- [Revendication 15] Procédé de fabrication d'un produit consolidé comportant les étapes successives suivantes :
- b) compaction d'un mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes ;
 - c) traitement thermique d'au moins une partie de la charge de départ mise en forme à une température adaptée pour activer le liant activable à chaud, voire pour fritter les particules en un matériau réfractaire.
- [Revendication 16] Four de fusion de métaux comportant au moins une région destinée à être en contact avec un métal en fusion, ladite région étant constituée, au moins en partie, en un produit consolidé et/ou en un produit fritté fabriqué selon un procédé selon la revendication immédiatement précédente.

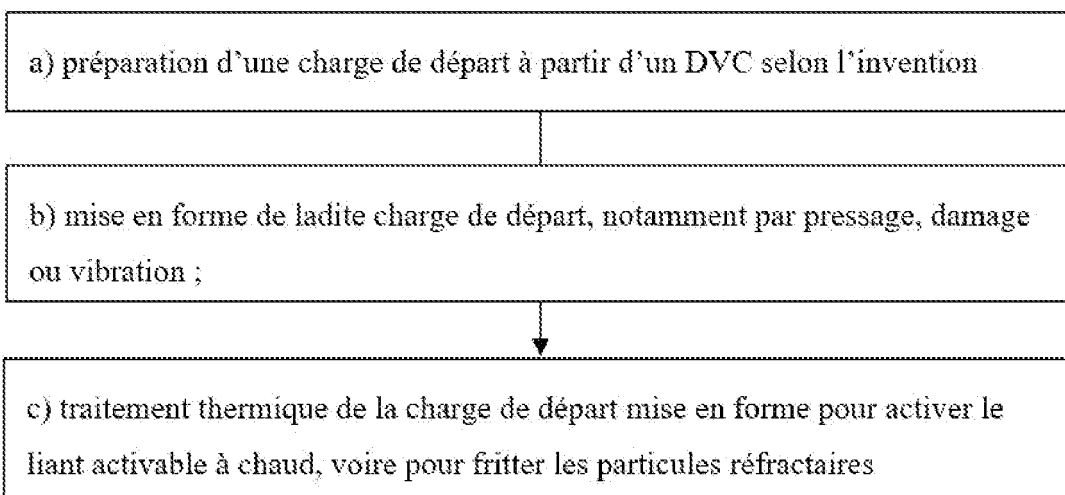
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 914211
FR 2213444

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2019/008270 A1 (SARP IND [FR] ET AL.) 10 janvier 2019 (2019-01-10) * exemples; tableaux * -----	1-16	C04B35/66 C04B35/63 C21B7/04 F27D1/00
X	DE 10 2020 208242 A1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 5 janvier 2022 (2022-01-05) * tableaux 2, 3 * -----	1-16	
X,D	WO 2018/002068 A1 (CALDERYS FRANCE [FR]) 4 janvier 2018 (2018-01-04) * le document en entier * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C04B F27D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 juin 2023		Munro, Brian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213444 FA 914211**

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 **30-06-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019008270 A1	10-01-2019	FR 3068351 A1	04-01-2019
		WO 2019008270 A1	10-01-2019

DE 102020208242 A1	05-01-2022	BR 112022026967 A2	24-01-2023
		CA 3180701 A1	06-01-2022
		DE 102020208242 A1	05-01-2022
		EP 4149910 A1	22-03-2023
		WO 2022003132 A1	06-01-2022

WO 2018002068 A1	04-01-2018	BR 112018076352 A2	26-03-2019
		CN 109689592 A	26-04-2019
		EP 3478644 A1	08-05-2019
		FR 3053327 A1	05-01-2018
		JP 7136704 B2	13-09-2022
		JP 2019527184 A	26-09-2019
		KR 20190029624 A	20-03-2019
		US 2019218148 A1	18-07-2019
WO 2018002068 A1	04-01-2018		
