(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 019 175***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **15 00631**

(51) Int Cl[8] : ***C 04 B 35/478*** *(2013.01), C 04 B 35/64, 38/00, F 01 N 3/022*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 30.03.15.

(30) **Priorité :** 28.03.14 EP 14290082.8.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 02.10.15 Bulletin 15/40.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :** Polynésie-Fr

(71) **Demandeur(s) :** *IMERYS Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** CORREIA GOMES MARCIA, GONZALES CASTRO MAGDALENA, PREVOT MARC, GARCIA-PEREZ PASCUAL, GIRAUD JEAN PAUL et ALARY JEAN ANDRE.

(73) **Titulaire(s) :** IMERYS Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET FLECHNER.

(54) STRUCTURES CERAMIQUE.

(57) Composition de céramique éventuellement sous la forme d'une structure en nid d'abeilles, composition précurseur de céramique propre au frittage afin de former la composition de céramique, procédé de préparation de la composition de céramique et structure de céramique en nid d'abeilles, filtre pour particules pour moteur diesel comprenant la structure de céramique en nid d'abeilles, et véhicule comprenant le filtre de particules pour moteur diesel.

FR 3 019 175 - A1

Structures de céramique

La présente invention concerne une composition de céramique, éventuellement sous la forme d'une structure en nid d'abeilles, des compositions de céramique précurseurs propres au frittage pour former la composition de céramique, un procédé de préparation de la composition de céramique et de la structure de céramique en nid d'abeilles, un filtre de particules diesel comprenant la structure de céramique en nid d'abeilles et un véhicule comprenant le filtre de particules diesel.

Arrière-plan de l'invention

Les structures de céramique, en particulier les structures de céramique en nid d'abeilles, sont connues dans la technique pour la fabrication de filtres pour des fluides liquides et gazeux. L'application la plus pertinente de nos jours réside dans l'utilisation de ces structures de céramique comme filtres de particules pour l'élimination de particules fines des gazs d'échappement des moteurs diesel de véhicules (particules de moteur diesel), depuis que l'on a montré que ces particules fines ont une influence néfaste sur la santé.

La matière céramique doit satisfaire plusieurs exigences. Premièrement, la matière devrait avoir une efficacité de filtration suffisante, c'est-à-dire que les gazs d'échappement traversant le filtre devraient être sensiblement débarrassés de particules de moteur diesel, mais le filtre ne devrait pas donner une perte de charge substantielle, c'est-à-dire qu'il doit présenter une aptitude suffisante à laisser passer le courant de gaz d'échappement à travers ses parois. Ces paramètres dépendent d'une manière générale des paramètres de paroi

(épaisseur, porosité, dimension des pores, etc…) du filtre.

Deuxièmement, la matière doit présenter une résistance chimique suffisante vis à vis des composés des gazs d'échappement de moteur diesel sur une grande plage de température.

Troisièmement, la matière doit être résistante aux chocs thermiques dûs aux grandes différences de température auxquels elle est soumise pendant son cycle de vie. C'est ainsi que la matière doit avoir un coefficient petit de dilation thermique pour éviter des tensions mécaniques pendant des périodes de chauffage et de refroidissement, en particulier pour des nids d'abeilles monolithiques.

Quatrièmement, la matière doit avoir un point de fusion au-dessus des températures atteintes (typiquement >100°C) au sein du filtre pendant un cycle de régénération.

Cinquièmement, la matière de céramique doit avoir de bonnes propriétés aux températures hautes, puisque pendant son utilisation (comme filtre de moteur diesel) et sa régénération, la matière de céramique sera exposée à des températures hautes.

Si les exigences ci-dessus ne sont pas satisfaites, une tension mécanique et/ou thermique peut provoquer des fissures de la matière de céramique, ce qui se traduit par une diminution de l'efficacité du filtre ou même sa défaillance.

En outre, comme les filtres pour des véhicules sont produits en grande quantité, la matière de céramique devrait être relativement peu coûteuse et son procédé de fabrication devrait être efficace du point de vue du coût.

Un résumé des matières de céramique connues pour cette application se trouve dans l'article de J. Adler, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2005, 2(6), p429-439, dont le contenu est incorporé au présent mémoire en son entier à toutes fins utiles.

On a décrit plusieurs matières de céramique pour la fabrication de filtres de céramique en nid d'abeilles qui conviennent pour cette application particulière.

C'est ainsi par exemple que des nids d'abeilles en matière de céramique à base mullite et de tialite ont été utilisés pour construire des filtres de particules diesel. La mullite est un silicate minéral contenant de l'aluminium et du silicium de composition variable entre les deux phases définies[$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$] (la mullite dite « stoichiometrique » ou « mullite 3.2 ») et [$2Al_2O_3 \cdot 1SiO_2$] (la « mullite dite 2.1 »). La matière est connue pour avoir un point de fusion haut, être réfractaire et avoir de bonnes propriétés mécaniques. La tialite est un titanate d'aluminium de formule [$Al_2Ti_2O_5$]. La matière est connue pour avoir une grande résistance aux chocs thermiques, une petite dilatation thermique et un point de fusion haut.

En raison de ces propriétés, la tialite a été traditionnellement une matière de choix appréciée pour la fabrication de structures en nids d'abeilles. C'est ainsi par exemple que le US-A-20070063398 décrit des corps poreux à utiliser comme filtres de particules comprenant plus de 90% de tialite. De même, le US-A-20100230870 décrit des corps en céramique propres à être utilisés comme filtres de particules ayant une teneur en titanate d'aluminium de plus de 90% en masse.

On s'est efforcé aussi de combiner les propriétés positives de la mullite et de la tialite, par exemple en mettant au point des matières de céramique comprenant les deux phases.

Le WO-A-2009/076985 décrit une structure de céramique en nids d'abeilles comprenant une phase minérale de mullite et une phase minérale de tialite. Les exemples décrivent diverses structures de céramique comprenant typiquement au moins environ 65% en volume de mullite et moins de 15% en volume de tialite.

On a besoin dans la technique de nouvelles matières de céramique pour filtres présentant des propriétés comparables ou améliorées par rapport à celles de la technique antérieure.

Résumé de l'invention

Suivant une première facette de la présente invention, il est prévu une composition de céramique comprenant : d'environ 15 % en poids à moins d'environ 50 % en poids de mullite, d'environ 40 % en poids à environ 75 % en poids de tialite ; et au moins environ 1,0 % en poids d'une phase minérale contenant du Zr ; par exelple environ au moins 1,5% en poids d'une phase minérale contenant du Zr. Le rapport en poids de la tialite à la mullite est supérieur à 1,1 et la composition de céramique a un coefficient de dilatation thermique (CDT) inférieur ou égal à environ $1,5 \times 10^{-6}\,°C^{-1}$ et un paramètre de force thermique (PFT) d'au moins environ 150°C.

Suivant une deuxième facette de la présente invention, il est prévu une composition de céramique suivant la première facette de la présente invention sous la forme d'une structure en nid d'abeilles.

Suivant une troisième facette de la présente invention, il est prévu une composition précurseur de céramique propre au frittage pour former une composition de céramique suivant le premier aspect de la présente invention, la composition précurseur comprenant de la mullite et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant de la mullite, de la tialite et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant de la tialite et une phase minérale contenant du Zr et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant une phase minérale contenant du Zr.

Suivant une quatrième facette de la présente invention, il est prévu un procédé pour fabriquer une structure en nid d'abeilles suivant la deuxième facette de la présente invention, procédé dans lequel : (a) on se procure une structure en nid d'abeilles crue séchée en la composition précurseur de céramique suivant la troisième facette de la présente invention, et (b) on fritte.

Suivant une cinquième facette de la présente invention, il est prévu un filtre de particules diesel comprenant ou fait de la structure de céramique en nid d'abeilles suivant la deuxième facette de l'invention ou pouvant être obtenu par le procédé suivant la quatrième facette de la présente invention.

Suivant une sixième facette de la présente invention, il est prévu un véhicule ayant un moteur diesel et un système de filtration comprenant le filtre de particules diesel suivant la cinquième facette de la présente invention.

Description succincte des dessins

La figure 1 est un graphique résumant une propriété thermomécanique d'une structure de céramique en nid d'abeilles préparée suivant la présente invention et d'une structure de céramique en nid d'abeilles de comparaison.

Description détaillée de l'invention

Les quantités de tialite, de mullite et d'autres phases minérales de la composition de céramique ou de la structure de céramique en nid d'abeilles peuvent être mesurées en utilisant une diffraction qualitative de rayon X (raie Kα de Cu, 40 KV, 30 mA, analyse de Rietveld avec un étalon de ZnO à 30% en poids) ou tout autre procédé de mesure qui donne un résultat équivalent. Comme le comprendra l'homme du métier, dans le procédé de diffraction des rayons X, on broie l'échantillon. Après broyage, on homogénéise la poudre, puis on la met dans le porte échantillon du diffractomètre à rayons X. On presse la poudre dans le porte échantillon et on élimine toute poudre en excès pour avoir une surface aplanie. Après avoir placé le porte échantillon contenant l'échantillon dans le diffractomètre aux rayons X on commence la mesure. Des conditions typiques de mesure sont une largeur de pas de 0,015°, une durée de mesure de 2 secondes par pas et une plage de mesure de 2θ allant de 10 à 60°. Le diagramme de diffraction obtenu est utilisé pour la quantification des diverses phases, dont consiste la matière de l'échantillon, en utilisant un logiciel approprié apte à réaliser un raffinement de Rietveld. Un diffractomètre approprié est un SIEMENS D5000, et un logiciel de Rietveld approprié est le BRUKER AXS DIFFRAC^{plus} TOPAS. On exprime la quantité de chaque phase minérale dans le composition de céramique, par exemple

dans la structure de céramique en nid d'abeilles en % en poids par rapport au poids total des phases minérales.

Sauf indication contraire, les propriétés de dimension des particules mentionnées dans le présent mémoire pour la matière minérale de départ sont telles que mesurées par le procédé classique bien connu employé dans la technique de la diffusion de lumière laser en utilisant une machine Malvern Mastersizer 2000 telle que fournie par Malvern Instruments Ltd (ou par d'autres procédés qui donnent sensiblement le même résultat). Dans la technique de la diffusion de la lumière laser, la dimension des particules en poudres, en suspensions et en émulsions peut être mesurée en utilisant la diffraction d'un faisceau laser reposant sur une application de la théorie de Mie. Une machine de ce genre donne des mesures et une courbe du pourcentage cumulé en volume de particules ayant une dimension désignée dans la technique comme le « diamètre sphérique équivalent » (d.s.e) inférieure à des valeurs données de d.s.e.. La dimension d_{50} moyenne de particules est la valeur déterminée de cette façon du d.s.e. des particules, à laquelle il y a 50% en volume des particules qui ont un diamètre sphérique équivalent inférieur à cette valeur d_{50}. Le d_{10} et d_{90} doivent être compris d'une manière semblable.

Sauf indication contraire, dans chaque cas, la limite inférieure d'une plage est la valeur d_{10} et la valeur supérieure de la plage est la valeur d_{90}.

Dans le cas d'oxyde de titane colloïdal, on mesure la dimension des particules en utilisant une microscopie électronique de transmission.

Sauf indication contraire, on peut effectuer par analyse d'images, la mesure des dimensions des particules de

constituants qui sont présents dans la composition de céramique frittée ou dans la structure en nid d'abeilles sous une forme particulaire.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique, par exemple la structure de céramique en nid d'abeilles, comprend (en % en poids) :

- de 15 à 59%, ou de 19 à 49%, ou de 22 à 49%, ou de 19 à 48%, ou de 25 à 48% ; ou de 30 à 48%, ou de 22 à 47%, ou de 25 à 47%, ou de 30 à 47%, ou de 35 à 47%, ou de 35 à 46%, ou de 35 à 45%, ou de 36 à 45%, ou de 37 à 45%, ou de 37 à 44%, ou de 37 à 43%, ou de 35 à 43%, ou de 35 à 42%, ou de 34 à 41%, ou de 35 à 40%, ou de 40 à 48%, ou de 40 à 45% de mullite ;

- de 40 à 75%, ou de 40 à 72%, ou de 40 à 70%, ou de 40 à 68%, ou de 40 à 66%, ou de 40 à 64%, ou de 40 à 62%, ou de 40 à 60%, ou de 42 à 60%, ou de 44 à 60%, ou de 44 à 58%, ou de 44 à 56%, ou de 44 à 54%, ou de 44 à 52%, ou de 44 à 50%, ou de 45 à 50%, ou de 50 à 65%, ou de 50 à 60%, ou de 55 à 65%, ou de 50 à 55%, ou de 45 à 55% de tialite ;

- 1.0 à 8.0%, ou de 1.5 à 8.0%, ou de 2.0 à 8.0%, ou de 2.5 à 8.0%, ou de 3.0 à 8.0%, ou de 3.0 à 7.0%, ou de 3.5 à 7.0%, ou de 3.5 à 6.5%, ou de 3.05 à 6.0%, ou de 3.5 à 5.5%, ou de 4.0 à 6.0%, ou de 4.0 à 5.0%, de phase minérale contenant du Zr ;

- 0 à 10%, ou de 0 à 5%, ou de 0 à 3%, ou de 0 à 2%, ou de 0 à 1% d'une phase amorphe ;

- 0 à 10%, ou de 5 à 8%, ou de 5 à 7%, ou de 1.0 à 6.0%, ou de 1.5 à 5.5%, ou de 2.0 à 5.0%, ou de 2.5

à 5.0%, ou de 3.0 à 5.0%, ou de 3.5 à 5.0% d'une phase minérale contenant un alcalino-terreux et

- 0 à 10%, ou de 0 à 7%, ou de 0 à 5%, ou de 0 à 4%, ou de 0à 3%, ou de 0 à 2%, ou de 0 à 1% d'alumine.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique, par exemple la structure de céramique en nid d'abeilles comprend (en % en poids) :

- de 15 à 44%, ou de 19 à 42%, ou de 22 à 40%, ou de de 25 à 38% ; ou de 19 à 35%, ou de 25 à 35%, ou de 30 à 40%, ou de 15 à 35%, ou de 15 à 35%, ou de 15 à 30% de mullite ;

- de 56 à 75%, ou de 58 à 72%, ou de 60 à 72%, ou de 60 à 70%, ou de 62 à 72%, ou de 64 à 72%, ou de 64 à 70% de tialite ;

- 1.0 à 8.0%, ou de 1.5 à 8.0%, ou de 1.5 à 7.0%, ou de 2.0 à 6.0%, ou de 2.0 à 5.0%, ou de 2.0 à 4.0%, ou de 2.0 à 3.5%, ou de 2.0 à 3.0% de phase minérale contenant du Zr ;

- 0 à 10%, ou de 0 à 5%, ou de 0 à 3%, ou de 0 à 2%, ou de 0 à 1% d'une phase amorphe ;

- 0 à 10%, ou de 5 à 8%, ou de 5 à 7%, ou de 1.0 à 6.0%, ou de 1.0 à 4.0%, ou de 1.0 à 3.0%, ou de 1.0 à 2.5.0%, ou de 1.0 à 2.0% d'une phase minérale contenant un alcalino-terreux et

- 0 à 10%, ou de 0 à 7%, ou de 0 à 5%, ou de 0 à 4%, ou de 0à 3%, ou de 0 à 2%, ou de 0 à 1% d'alumine.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend jusqu'à environ 45% en poids de

mullite et plus d'environ 45% en poids de tialite, par exemple jusqu'à environ 44% en poids de mullite ou jusqu'à environ 43% en poids de mullite, ou jusqu'à environ 42% en poids de mullite, ou jusqu'à environ 42% en poids de mullite, ou jusqu'à environ 41% en poids de mullite, ou jusqu'à environ 40% en poids de mullite. Dans certains modes de réalisation la composition de céramique comprend environ au moins 46% en poids de tialite, ou au moins environ 47% en poids de tialite, ou au moins environ 48% en poids de tialite, ou au moins environ 49% en poids de tialite ou au moins environ 50% en poids de tialite.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend plus d'environ 45% en poids de tialite.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend une quantité de tialite supérieure ou égale à environ 50% en poids.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend une quantité supérieure ou égale à environ 60% en poids de tialite.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend une quantité supérieure ou égale à environ 65% en poids de tialite.

Dans certains modes de réalisation, le rapport en poids de la tialite à la mullite est supérieur ou égal à environ 1,1 :1, par exemple, supérieur ou égal à environ 1,2 :1, ou supérieur ou égal à environ 1,3 :1, ou supérieur ou égal à environ 1,4 :1, ou supérieur ou égal à environ1,5 :1, ou supérieur ou égal à environ 1,6 :1, ou supérieur ou égal à environ 1,7 :1, ou supérieur ou

égal à environ 1,9 :1, ou supérieur ou égal à environ 2,0 :1, ou supérieur ou égal à environ 2,1 :1, ou supérieur ou égal à environ 2,2 :1, ou supérieur ou égal à environ 2,3 :1, ou supérieur ou égal à environ 2,4 :1, ou supérieur ou égal à environ 2,5 :1. Dans certains modes de réalisation, le rapport en poids de la tialite à la mullite est inférieur à environ 3,8 :1, par exemple, inférieur ou égal à environ 3,6 :1, ou inférieur ou égal à environ 3,4 :1, ou inférieur ou égal à environ 3,2 :1, ou inférieur ou égal à environ3,0 :1, ou inférieur ou égal à environ 2,9 :1, ou inférieur ou égal à environ 2,8 :1, ou inférieur ou égal à environ 2,7 :1, ou inférieur ou égal à environ 2,6 :1. Dans certains modes de réalisation, le rapport en poids de la tialite à la mullite va d'environ de 1,1 :1 à moins d'environ 3,1, par exemple, d'environ 1,1 :1 ou une valeur inférieure ou égale à environ 2,8 :1, ou d'environ 1,1 :1 à une valeur inférieur ou égale à environ 2,6 :1.

Dans certains modes de réalisation, les phases minérales de mullite et de tialite constituent au moins environ 80% en poids du poids total des phases minérales, par exemple au moins environ 85% en poids du poids total des phases minérales, ou au moins environ 88% en poids, ou au moins environ 90% en poids, ou au moins environ 92% en poids, ou au moins environ 94% en poids du poids total des phases minérales. Dans certains modes de réalisation, les phases minérales de mullite et de tialite constituent jusqu'à environ 98,5% en poids des phases minérales par exemple jusqu'à environ 98,0% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 97,5% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 97,0% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 96,5% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 96,0% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 95 ,5% en poids des phases

minérales, ou jusqu'à environ 95,0% en poids des phases minérales.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend d'environ 1,0 à 8,0% en poids de phase minérale contenant du Zr, par exemple, d'environ 1,5 à 8,0%, ou d'environ 2,0 à 8,0%, ou d'environ 2,5 à 8,0%, ou d'environ 3,0 à 8,0%, ou d'environ 3,0 à 7,0%, ou d'environ3,5 à 6,5%, ou d'environ 3,5 à 6,0%, ou d'environ 3,5 à 5,5% ou d'environ 4,0 à 6,0%, ou d'environ 4,0 à 5,0% de la phase minérale contenant du Zr. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre en outre de 0,5 à 3,0% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple d'environ 0,5 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,0% en poids, ou d'environ 1,0 à 1,5% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux.

Dans certains modes de réalisation, par exemple des modes de réalisation dans lesquels la composition de céramique comprend au moins environ 56% en poids de tialite, ou au moins 60,0% en poids de tialite, la composition de céramique comprend d'environ 1,0 à 8,0% en poids de phase minérale contenant du Zr, par exemple d'environ 1,5 à 8,0% en poids, ou d'environ 1,5 à 5,0% en poids, ou d'environ 1,5 à 4,0% en poids, ou d'environ 2,0 à 4,0% en poids, ou d'environ 2,0 à 3,5% en poids, ou d'environ 2,0 à3,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre en outre d'environ 0,5 à 3,0% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple d'environ 0,5 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,5% en poids, ou d'environ1,0 à 2,0% en poids, ou

d'environ 1,0 à 1,5% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend au moins environ 1,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend au moins environ 3,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend au moins environ 3,5% en poids d'une phase minérale contenant du Zr.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend au moins environ 4,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend au moins environ 4,5% en poids d'une phase minérale contenant du Zr.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend au moins environ 4,5% en poids d'une phase minérale contenant du Zr.

Dans les modes de réalisation décrits ci-dessus, la composition de céramique comprend typiquement pas plus d'environ 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, par exemple pas plus d'environ 7,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, ou pas plus d'environ 6,5% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, ou pas plus d'environ 6,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr.

La composition de céramique, par exemple la structure de céramique en nid d'abeilles de n'importe lequel des modes de réalisation ci-dessus a un coefficient de dilatation thermique (CDT) inférieur ou égal à environ 1,5 x 10^{-6}°C^{-1}, tel que mesuré à 800°C par dilatométrie suivant la norme DIN 51045 en utilisant un dilatomètre Adamel Lhomargy - modèle DI-24, et une longueur d'échantillon de 40 mm +/- 5 mm. Dans certains modes de réalisation, le CDT peut être inférieur ou égal à environ 1,4 x 10^{-6}°C^{-1}, par exemple inférieur ou égale à environ 1,3 x 10^{-6}°C^{-1}, ou inférieur ou égale à environ 2,5 x 10^{-6}°C^{-1}, ou inférieur ou égal à environ 1,2 x 10^{-6}°C^{-1}.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique par exemple la structure de céramique en nid d'abeilles a un CDT inférieur ou égal à environ 1,1 x 10^{-6}°C^{-1}, ou inférieur ou égal à environ 1,0 x 10^{-6}°C^{-1}, ou inférieur ou égal à environ 0,9 x 10^{-6}°C^{-1}, ou inférieur ou égal à environ 0,8 x 10^{-6}°C^{-1}, ou inférieur ou égal à 0,7 x 10^{-6}°C^{-1}, ou inférieur ou égal à 0,6 x 10^{-6}°C^{-1}. Typiquement, le CDT sera plus grand qu'environ 0,1 x 10^{-6}°C^{-1}, par exemple plus grand qu'environ 0,2 x 10^{-6}°C^{-1}, ou plus grand qu'environ 0,3 x 10^{-6}°C^{-1}.

Le paramètre de forces thermiques (PFT) pour la composition précurseur de céramique est déterminé selon l'équation suivante :

PFT=[MOR/(CDT x module d'Young)] (1)

MOR est le module de rupture (MOR) de la composition précurseur de céramique, par exemple de la structure de céramique en nid d'abeilles, tel que mesuré suivant la norme ASTM C 1674-08 (Procédé de test normalisé pour la résistance à la flexion de céramique perfectionnée ayant une porosité artificielle (canaux cellulaires en nid

d'abeilles à la température ambiante). On mesure le MOR en suivant la méthode de test B (voir la section 1.3.2 d'ASTM C 1674-08) et c'est un test de courbure à 4 point. Dans la méthode de test, un échantillon de test repose sur deux supports et est chargé au moyen d'un rouleau de chargement à mi-chemin entre les deux supports extérieurs. L'équipement de presse est le modèle MEM-102/M3 que l'on peut se procurer chez Suzpecar.

On détermine le module d'Young suivant la norme DIN EN 843-2 :2007 en utilisant l'équipement d'ultra-sons Pundit Plus (Référence E0646) que l'on peut se procurer chez Controlab. L'échantillon de test est un échantillon en nid d'abeilles découpé aux dimensions de 55 mm x 55 mm +/- 10 mm.

On fait la mesure dans la direction des canaux longitudinaux (avec des transducteurs de 82 KHz d'un diamètre de 33 mm) à une résolution supérieure à 0,1 µs.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique, par exemple la structure de céramique en nid d'abeille a un PFT d'au moins environ 175°C, par exemple d'au moins environ 200°C, ou d'au moins environ 210°C, ou d'au moins environ 220°C, ou d'au moins environ 230°c, ou d'au moins environ 240 C, ou d'au moins environ 250°C. Dans certains modes, la composition de céramique, par exemple la structure de céramique en nid d'abeilles a un PFT d'environ 150°C à environ 350°C, par exemple d'environ 150°C à environ 275°c, ou d'environ 175°C à environ 250°C, ou d'environ 200°C à environ 250°C.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique, par exemple la structure de céramique en nid d'abeilles a un MOR d'environ 0,5 MPa à environ 10 Mpa et un module d'Young d'environ 5 Gpa à environ 25 GPz sous

réserve que le MOR et le module d'Young soient tels qu'un PFT calculé suivant l'équation (1) soit d'au moins 150°C.

La composition de céramique et la structure de céramique en nid d'abeilles de n'importe lequel des modes de réalisation ci-dessus peuvent avoir un MOR d'environ 0,5 MPa à environ 8 MPa, ou d'environ 1,0 à environ 6 MPa, ou d'environ 1,25 à environ 5 MPa, ou d'environ 1,5 à environ 5 MPa, ou d'environ 0,5 MPa à environ 4 MPa, ou d'environ 0,5 à environ 3 MPa, ou d'environ 0,5 MPa à environ 2 MPa.

La composition de céramique ou la structure de céramique en nid d'abeilles de l'un quelconque des modes de réalisation ci-dessus peuvent avoir un module d'Young d'au moins environ 5 GPa. Dans certains modes de réalisation, le module d'Young peut être compris entre envion 5 et 25 GPa, par exemple en étant inférieur ou égal à environ 22 GPa, ou inférieur ou égal à environ 20 GPa , ou inférieur ou égal à environ 18 GPa, ou inférieur ou égal à environ 16 GPa, ou inférieur ou égal à environ 14 GPa. Dans certains modes de réalisation, le module d'Young peut aller d'environ 5 GPa à environ 15 GPa, par exemple d'environ 6 GPa à environ 12 GPa, ou d'environ 6 GPa à environ 10 GPa.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend plus qu'environ 45% en poids de tialite, pas plus qu'environ 44% en poids de mullite, d'environ 1,0 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, par exemple environ 1,5 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, a un CDT inférieur ou égal à environ 1,5 x 10^{-6}°C^{-1}, et un PFT supérieur à environ 150°C. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre en outre

d'environ 0,5 à 3,0% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple de 0,5 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,0% en poids, ou d'environ 1,0 à 1,5% en poids d'une phase minérale contenant du métal alcalino-terreux.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend plus qu'environ 46% en poids de tialite, pas plus qu'environ 44% en poids de mullite, d'environ 1,0 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, par exemple 3,0 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, a un CDT inférieur ou égal à environ 1,1 x 10^{-6}°C^{-1} et un PFT plus grand qu'environ 150°C, par exemple un PFT supérieur ou égal à environ de 200°C. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre en outre d'environ 0,5 à 3,0% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple d'environ 0,5 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,0% en poids, ou d'environ 1,0 à 1,5% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend plus qu'environ 47% en poids de tialite, pas plus qu'environ 44% en poids de mullite, d'environ 1,0 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, par exemple d'environ 4,0 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, à un CDT inférieur ou égal à environ 1,0 x 10^{-6}°C^{-1}, et un PFT supérieur ou égal à environ 200°C. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre en outre d'environ 0,5 à 3,0% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple

d'environ 0,5 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,0% en poids, ou d'environ 1,0 à 1,5% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend plus qu'environ 47% en poids de tialite, pas plus qu'environ 44% en poids de mullite, d'environ 5,0 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, a un CDT plus petit qu'environ $1,0 \times 10^{-6}$°C^{-1}, et un PFT supérieur ou égal d'environ 220°C. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre en outre d'environ 0,5 à 3,0% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple d'environ 0,5 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à2,0% en poids, ou d'environ 1,0 à 1,5% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre en outre d'environ 0,5 à 3,0% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple d'environ 0,5 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à2,0% en poids, ou d'environ 1,0 à 1,5% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend plus qu'environ 50% en poids de tialite, pas plus qu'environ 44% en poids de mullite, d'environ 3,0 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, a un CDT plus petit qu'environ $1,5 \times 10^{-6}$°C^{-1}, et un PFT supérieur ou égal à environ 150°C, par exemple un PFT supérieur ou égal à environ 175°C. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre en outre d'environ 0,5 à 3,0% en poids

d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple d'environ 0,5 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,0% en poids, ou d'environ 1,0 à 1,5% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux. Avantageusement, la phase minérale contenant un métal alcalino-terreux est une phase minérale contenant du Mg.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend d'environ 60% en poids à 75% en poids de tialite, par exemple d'environ 60% en poids à environ 70% en poids de tialite, d'environ 1,0 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, par exemple d'environ 1,5 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, a un CDT inférieur ou égal à environ 1,1 x 10^{-6}°C^{-1}, et un PFT plus grand qu'environ 150°C, par exemple un PFT supérieur ou égal à environ 175°C.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend d'environ 65% en poids à 70% en poids de tialite, d'environ 1,5 à 0,5% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, par exemple d'environ 1,5 à 4,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, a un CDT inférieur ou égal à environ 1,0 x 10^{-6}°C^{-1}, et un PFT plus grand qu'environ 150°C, par exemple un PFT supérieur ou égal à environ 175°C.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend d'environ 60% en poids à 75% en poids de tialite, par exemple d'environ 60% en poids à environ 70% en poids de tialite, d'environ 1,5 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, par exemple d'environ 1,5 à 5,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, ou d'environ 1,5 à 3,5% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, a un CDT inférieur ou

égal à environ 1,0 x 10^{-6}°C^{-1}, et un PFT plus grand qu'environ 150°C, par exemple un PFT supérieur ou égal à environ 200°C. Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique a un CDT inférieur ou égal à environ 0,9 x 10^{-6}°C^{-1}, ou inférieur ou égal à environ 0,8 x 10^{-6}°C^{-1}, ou inférieur ou égal à environ 0,7 x 10^{-6}°C^{-1}, inférieur ou égal à environ 0,6 x 10^{-6}°C^{-1}.

Dans certains modes de réalisation, une phase minérale contenant du Zr comprend du ZrO (c'est-à-dire de l'oxyde de zirconium). Dans certains modes réalisation, la phase minérale contenant du Zr comprend du titanate de zirconium. Dans certains modes de réalisation, la phase minérale contenant du Zr comprend du ZrO et du titanate de zirconium. Dans certains modes de réalisation, le titanate de zirconium a la formule chimique $Ti_xZr_{1-x}O_2$, dans laquelle x va de 0,1 à environ 0,9, en étant par exemple plus grand qu'environ 0,5. Dans certains modes de réalisation, la phase minérale contenant du Zr comprend un mélange de ZrO_2 et de $Ti_xZr_{1-x}O_2$.

Dans certains modes de réalisation, au moins environ 10% en poids de la phase minérale contenant du Zr est du titanate de zirconium, comme cela peut être déterminé par la méthode diffractométrie de rayons X décrite ci-dessus. Dans certains modes de réalisation, au moins environ 20% en poids de la phase minérale contenant du Zr est du titanate de zirconium, par exemple au moins environ 30% en poids de la phase minérale contenant du Zr est du titanate de zirconium, ou au moins environ 40% en poids de la phase minérale contenant du Zr est du titanate de zirconium, ou au moins 50% en poids de la phase minérale contenant du Zr est du titanate de zirconium

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique comprend d'environ 1,0 à 6,0% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple d'environ 1,0 à 5,0% en poids, ou d'environ 1,0 à4,0% en poids, ou d'environ 1,0 à 3,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 3,0% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,5% en poids, ou d'environ 1,0 à 2,0% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux. Le métal alcalino-terreux peut être choisi parmi le Mg, le Ca et le Ba, ou leurs mélanges. Dans certains modes de réalisation, le métal alcalino-terreux est le Mg.

Dans certains modes de réalisation dans lesquels le métal alcalino-terreux est le Mg, la phase minérale contenant du Mg peut comprendre du MgO et/ou du titanate de magnésium.

Dans certains modes de réalisation, la quantité totale de phase minérale contenant du Zr et de phase minérale contenant du Mg représente environ 1,0 à 8,0% en poids de la composition de céramique, par exemple d'une structure de céramique en nid d'abeilles, par exemple d'environ 1,5 à 8,0% en poids, d'environ 2,5 à 7,5% en poids, ou d'environ 3,0 à 6,5% en poids, ou d'environ 3,5 à 6,0% en poids, ou d'environ 4,0 à 6,0% en poids, ou d'environ 4,5 à 6,0% en poids, ou d'environ 5,0 à 6,0% en poids de la composition de céramique. Dans ces modes de réalisation, le rapport en poids de la phase minérale contenant du Zr et de la phase minérale contenant du Mg peut être au moins d'environ 1,25 :1, par exemple d'au moins 1,5 :1, ou d'au moins 1,75 :1, ou d'au moins 2 :1. Typiquement, le rapport en poids de la phase minérale contenant du Zr et de la phase minérale contenant du Mg n'est pas plus grand qu'environ 5 :1, par exemple qu'environ 4 :1, ou pas plus grand qu'environ 3 :1.

Le savoir habituel dans la technique est qu'au fur et à mesure que la teneur en tialite d'une céramique de tialite et de mullite augmente, on s'attend à ce que le MOR de la cérémique diminue et ainsi, suivant l'équation (1), il en irait de même du PFT. Mais les présents inventeurs ont trouvé d'une manière surprenante que la présence d'une quantité relativement petite (par rapport à la teneur en tialite et en mullite) d'une phase minérale contenant du Zr et facultativement d'une phase minérale contenant du métal alcalino-terreux peut décaler, au moins en partie, la diminution du MOR et ainsi du PFT. Sans souhaiter être lié par une théorie, on pense que la structure cristalline de la phase minérale contenant du Zr, par exemple du titanate de Zr adoptant une structure de type perovskite, a un effet bénéfique sur les propriétés de résistance de la composition précurseur de céramique. En outre, les présents inventeurs ont trouvé d'une manière surprenante que la présence d'une quantité relativement petite d'une phase minérale contenant du Zr et facultativement d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux a un effet bénéfique en abaissant le CDT d'une composition précurseur de céramique de tialite et de mullite comprenant plus de tialite que de mullite. A nouveau, sans souhaiter être lié par une théorie, on pense que la structure cristalline de la phase minérale contenant du Zr, par exemple du titanate de Zr, adoptant une structure de type perovskite, est à même de « absorber » l'impact de la dilatation structurelle à des températures élevées, ce qui signifie que le CDT de la céramique de tialite et de mullite comprenant la phase minérale comprenant du Zr est plus petit que ce qu'il aurait été sans la phase minérale contenant du Zr. On voit à partir de l'équation (1) qu'un CDT plus petit donne un PFT plus grand.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique est sensiblement exempte de phases minérale d'alumine et/ou de phases minérale d'aluminosilicate et/ou de phases minérale d'oxyde de titane et/ou d'une phase amorphe.

Telle qu'utilisée dans le présente mémoire, l'expression « sensiblement exempte » se réfère à l'absence totale ou à une absence presque totale d'une composition ou d'une phase minérale ou d'un composé précis. C'est ainsi, par exemple, que, lorsque la composition précurseur de céramique est dite comme étant sensiblement exempte d'alumine, il n'y a pas d'alumine dans la composition précurseur de céramique ou il y a seulement des traces d'alumine dans la composition. L'homme du métier comprendra qu'une trace est une quantité qui peut être détectable par le procédé de diffraction de rayons X décrit ci-dessus, mais qui n'est pas quantifiable et en outre, si elle est présente, elle ne porterait pas atteinte aux propriétés de la composition de céramique ou de la structure de céramique en nid d'abeilles.

La phase amorphe peut comprendre ou consister essentiellement ou consister seulement en une phase de silice vitreuse. La phase de silice vitreuse peut être formée par des compositions d'aluminosilicate, par exemple d'andalousite, par mullitisation, typiquement à des températures de frittage entre environ 1300°C et 1600°C.

Dans un mode de réalisation, la quantité de fer dans la composition de céramique ou dans la structure de céramique en nid d'abeilles exprimée en Fe_2O_3, est plus petite que 5% en poids, et par exemple plus petite que 2% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 1% en

poids, ou par exemple qu'environ 0,75% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,50% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,25% en poids. La structure peut être essentiellement exempte de fer, comme cela peut être obtenu par exemple en utilisant des matières premières qui sont essentiellement exemptes de fer. La teneur en fer exprimée en Fe_2O_3 peut être mesurée par fluorescence aux rayons X.

Dans un mode de réalisation, la quantité de strontium exprimée en SrO est plus petite qu'environ 2% en poids et par exemple plus petite que 1% en poids, ou par exemple plus petite que 0,75% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,50% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,25% en poids. La structure peut être essentiellement exempte de strontium comme cela peut être obtenu en utilisant par exemple des matières premières qui sont sensiblement exempte de strontium. On peut mesurer la teneur en strontium exprimée en SrO_2 par fluorescence aux rayons X.

Dans un mode de réalisation, la teneur en chrome exprimée en Cr_2O_3 est plus petite qu'environ 2% en poids, et par exemple plus petite qu'environ 1% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,75% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,50% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,25% en poids. La structure peut être sensiblement exempte de chrome comme cela peut être obtenu, par exemple, en utilisant des matières premières qui sont sensiblement exempte de chrome. On peut mesurer la teneur en chrome exprimée en Cr_2O_3 par fluorescence aux rayons X.

Dans un mode de réalisation, la teneur en tungstène exprimée en W_2O_3 est plus petite qu'environ 2% en poids,

et par exemple plus petite qu'environ 1% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,75% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,50% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,25% en poids. La structure peut être sensiblement exempte de tungstène comme cela peut être obtenu, par exemple, en utilisant des matières premières qui sont sensiblement exempte de tungstène. On peut mesurer la teneur en tungstène exprimée en W_2O_3 par fluorescence aux rayons X.

Dans un mode de réalisation, la quantité d'oxyde d'yttrium exprimée en Y_2O_3 est plus petite qu'environ 2,5% en poids, par exemple plus petite que 2,0% en poids, par exemple plus petite que 1,5% en poids, par exemple plus petite qu'environ 1% en poids, par exemple plus petite qu'environ 0,5% en poids, par exemple dans la plage d'environ 0,3 à 0,4% en poids. Tout oxyde d'yttrium présent peut provenir d'oxyde de zirconium stabilisé par de l'oxyde d'yttrium qui, dans certains modes de réalisation, peut être utilisé comme une source d'oxyde de zirconium. La structure peut être sensiblement exempte d'oxyde d'yttrium, comme cela peut être obtenu par exemple en utilisant des matières premières qui sont sensiblement exemptes d'oxyde d'yttrium. On peut mesurer la teneur en oxyde d'yttrium exprimée en Y_2O_3 par fluorescence aux rayons X.

Dans un mode de réalisation, la quantité de métaux de terre rare exprimée en Ln_2O_3 (Ln représentant un ou plusieurs des éléments de lanthanide La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,Tm, Yb et Lu) est plus petite qu'environ 2% en poids, et par exemple plus petite qu'environ 1% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,75% en poids, ou par exemple plus petite qu'environ 0,50% en poids, ou par exemple plus petite

qu'environ 0,25% en poids. La structure peut être essentiellement exempte de métaux de terre rare comme cela peut être obtenu par exemple en utilisant des matières premières qui sont sensiblement exemptes de métaux de terre rare. On peut mesurer la teneur en terre rare, exprimée en Ln_2O_3 par fluorescence aux rayons X.

La composition de céramique, par exemple la structure de céramique en nid d'abeilles est normalement poreuse en ayant une porosité allant d'environ 30% à environ 70%. Dans un mode de réalisation, la porosité va d'environ 35% à environ 65%, par exemple d'environ 40% à environ 65%, ou d'environ 35% à environ 60%, ou d'environ 40% à environ 60%. Dans un autre mode de réalisation, la porosité va d'environ 35% à environ 50%, par exemple d'environ 35% à environ 45%, ou d'environ 35% à environ 40, ou d'environ 40% à environ 45% (calculé sur la base du volume total des phases minérales et de l'espace des pores). L'espace des pores (par exemple le volume total des pores) peut être déterminé par diffusion du mercure tel que mesuré en utilisant un Thermo Scientific Mercury Porosimiter - Pascal 140, avec un angle de contact de 130 degrés ou tout autre procédé de mesure qui donne un résultat équivalent.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique a une dimension des pores (d50) allant d'environ 8,0 à 25,0 µm, par exemple d'environ 10,0 à 20,0 microns, ou d'environ 12,0 à 20,0 microns, ou d'environ 13,0 à 20,0 µm ou d'environ 14,0 à 20,0 µm. On peut déterminer la dimension des pores par porosimétrie au mercure en utilisant un porosimètre au mercure de la série Pascal 140 de Thermo Scientific (Thermo Fisher). Le logiciel employé est S.O.L.I.D. S/W, version 1.3.3 de

Thermo Scientific. On utilise normalement pour cette mesure un échantillon pesant 1,0g+/-0,5g.

Dans certains modes de réalisation, la composition de céramique, par exemple la structure de céramique en nid d'abeilles, a de bonnes propriétés aux températures hautes. C'est ainsi par exemple, qu'une propriété de résistance mécanique de la composition de céramique, par exemple d'une structure de céramique en nid d'abeilles peut être meilleure à des températures hautes, par exemple à une température d'au moins environ 800°C. Autrement dit, une propriété de résistance mécanique de la composition de céramique, par exemple de la structure de céramique en nid d'abeilles, aux températures hautes (par exemple d'au moins environ 800°C) peut être meilleure que la propriété de résistance mécanique de la composition de céramique à une température plus basse, par exemple la température ambiante (par exemple à 25°C environ).

Dans certains modes de réalisation, la propriété de résistance mécanique est la résistance nominale de poutre S_{NB} (à Mpa) que l'on peut déterminer suivant le test de flexion à trois point décrit dans la norme ASTM C 1674-08, section 11.2. La résistance nominale de poutre dans un test de flexion à trois points peut se calculer en utilisant la formule de poutre élastique de flexion à trois points standard :

$$S_{NB}(3\,pt) = \frac{3PL}{2bd^2} \text{ flexion en trois points}$$

dans laquelle :

P=force de rupture (N),

L=portée extérieure (support)(mm),

b=largeur de l'éprouvette (mm), et

d=épaisseur de l'éprouvette.

Dans certains modes de réalisation, la S_{NB} de la composition de céramique, par exemple de la structure de céramique en nid d'abeilles, augmente à une température haute, par exemple à une température d'au moins environ 800°C par rapport à la S_{NB} à la température ambiante (par exemple à environ 25°C). Dans certains modes de réalisation la S_{NB} augmente d'entre environ 0,5 et 1,5 MPa à environ la température ambiante à entre environ 2,5 et 3 ,5 MPa à environ 800°C. Dans certains modes de réalisation, la S_{NB} a environ 800°C est plus grande d'environ 50% que la S_{NB} à la température ambiante, par exemple plus grande d'au moins environ 100%, ou d'au moins environ 125%, ou d'au moins environ 150%, ou d'au moins environ 175%, ou d'au moins environ 200%, ou d'au moins environ 225%, ou d'au moins environ 250%. Dans certains modes de réalisation, la S_{NB} a environ 800°C est d'environ 50% à environ 250% plus grande que la SNB à la température ambiante, par exemple plus grande d'environ 100% à environ 225%. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre plus qu'environ 46% en poids de tialite, pas plus qu'environ 44% en poids de mullite, d'environ 3,0 à 8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, ayant un CDT inférieur ou égal à environ $1,1 \times 10^{-6}$°C^{-1} et un PFT plus grand qu'environ 150°C, par exemple un PFT supérieur ou égal à environ 175°C ou supérieur ou égal à environ 200°C. Dans ces modes de réalisation, la composition de céramique peut comprendre plus qu'environ 56% en poids de tialite, pas plus qu'environ 40% en poids de mullite, d'environ 1,5 à

8,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, par exemple d'environ 1,5 à 5,0% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, ou d'environ 1,5 à 3,5% en poids d'une phase minérale contenant du Zr, avoir un CDT inférieur ou égal $1,1x10^{-6}°C^{-1}$ et un PFT plus grand qu'environ 150°C, par exemple un PFT supérieur ou égal à environ 175°C ou supérieur ou égal à environ 200°C.

Dans certains modes de réalisation, la S_{NB} augmente d'entre environ 0,5 et 1,5 MPa à environ la température ambiante à entre environ 2,5 et 3,5 MPa à environ 1300°C. Dans certains modes de réalisation, la S_{NB} a environ 1300°C est plus grande d'environ 50% que la S_{NB} à la température ambiante, par exemple plus grande d'au moins environ 100%, ou d'au moins environ 125%, ou d'au moins environ 150%, ou d'au moins environ 175%, ou d'au moins environ 200%, ou d'au moins environ 225%, ou d'au moins environ 250%. Dans certains modes de réalisation, la S_{NB} a environ 1300°C est plus grande d'environ 50% à environ 250% que la S_{NB} à la température ambiante, par exemple plus grande d'environ 100% à environ 225%.

La composition de céramique, par exemple la structure de céramique en nid d'abeilles, est formée en frittant une composition précurseur de céramique comme décrit ci-dessous.

Compositions de céramique précurseur

Sauf indication contraire, les quantités exprimées en % en poids (ou «%pondéral ») ci-dessous reposent sur le poids total de constituants minéraux de chacune des compositions de céramique précurseur, c'est-à-dire à l'exclusion d'un solvant (par exemple de l'eau), d'un liant, d'un adjuvant, d'agents porogènes et de tout autre constituant minéral non inorganique.

Les composés minéraux solides appropriés à être utilisés comme matière première dans la présente invention (aluminosilicate, alumine, oxyde de titane, tialite, mullite, chamotte, etc.) peuvent être utilisés sous la forme de poudres, de suspensions, de dispersions et analogue. Des formulations correspondantes sont disponible dans le commerce et sont connues de l'homme du métier. C'est ainsi par exemple que de l'andalousite en poudre ayant une plage de dimension de particules appropriée à la présente invention est disponible dans le commerce sous la marque Kerphalite (Damrec), de l'alumine en poudre et des dispersions d'alumine sont disponibles chez Evonik GmbH ou Nabaltec, et de l'oxyde de titane en poudre et des dispersions d'oxyde de titane sont disponible chez Cristal Global.

La composition précurseur de céramique appropriée pour un frittage afin de former une composition de céramique suivant une première facette de l'invention comprend : de la mullite et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant de la mullite ; de la tialite et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant de la tialite et une phase minérale contenant du Zr et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant une phase minérale contenant du Zr. La composition précurseur de céramique peut comprendre en outre une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux et/ou des composés ou des compositions formant une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux.

Les quantités relatives de mullite et/ou d'un ou plusieurs composés ou compositions formant de la mullite ; de tialite et/ou d'un ou de plusieurs composés ou compositions formant de la tialite et phase minérale contenant du Zr et/ou d'un ou de plusieurs composés ou

compositions formant une phase minérale contenant du Zr (par exemple aluminosilicate, oxyde de titane, alumine et oxyde de zirconium) sont choisis de manière à ce qu'après avoir fritté la composition précurseur de céramique précurseur à une température appropriée, par exemple au-dessus d'environ 1400°C, ou au-dessus d'environ 1500°C, on obtienne une composition de céramique ou une structure de céramique en nid d'abeilles suivant la première facette et la deuxième facette de la présente invention.

La mullite et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant de la mullite, et la tialite et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant de la tialite peuvent être choisis parmi la mullite, la tialite, un aluminosilicate, de l'oxyde de titane et de l'alumine.

On peut choisir l'aluminosilicate parmi un ou plusieurs de l'andalousite, de la kyanite, de la sillimanite, de la mullite, de la molochite, d'une argile hydratée de candite tel que le kaolin, l'hallosyte ou l'argile plastique ou d'une argile de candite anhydre (calcinée) tel que du métakaolin ou du kaolin entièrement calciné. Dans d'autres modes de réalisation, on choisit l'aluminosilicate parmi un ou plusieurs de l'andalousite et du kaolin. Dans un autre mode de réalisation, l'aluminosilicate est de l'andalousite.

Dans un autre mode de réalisation, l'aluminosilicate, par exemple l'andalousite, est présent dans la composition précurseur de céramique sous la forme de particules présentes en une dimension dans la plage comprise entre 0,1µm et 55µm, ou entre 0,1µm et 80µm, ou entre 10µm et 55µm, ou entre 10µm et 75µm, ou entre 15µm et 55µm, ou entre 15µm et 75µm, ou entre 20µm et 55µm, ou entre 20µm et 75µm. Dans un autre mode de réalisation,

l'aluminosilicate, par exemple l'andalousite, est sous la forme de particules ayant dimension dans la plage comprise entre 01µm et 125µm, ou entre 0,1µm et 100µm, ou entre 0,1µm et 75µm, ou entre 25µm et 100µm, ou entre 25µm et 75µm.

On peut choisir l'oxyde de titane parmi l'un ou plusieurs du rutile, de l'anatase et de la brookite.

On peut choisir l'oxyde de zirconium parmi un ou plusieurs de ZrO_2 et $Ti_xZr_{1-x}O_2$ (comme décrit ci-dessus). Outre les effets avantageux que la présence d'une phase minérale contenant du Zr dans la composition de céramique peut avoir sur les propriétés thermomécaniques de la composition de céramique frittée, l'inclusion de ZrO_2 dans la composition précurseur de céramique semble augmenter la réactivité de l'alumine de sorte que la teneur en alumine de la céramique finale frittée peut être réduite ou éliminée. En outre, l'inclusion de ZrO_2 peut faciliter une mullitisation primaire et secondaire à des températures de réaction assez basses.

Dans certains modes de réalisation, on choisi l'alumine parmi un ou plusieurs de l'alumine fondue (par exemple corundum), de l'alumine frittée, de l'alumine calcinée, de l'alumine réactive ou semi-réactive et de la bauxite.

Dans un autre mode de réalisation l'alumine est présente sous la forme de particules ayant une dimension dans la plage comprise entre 0,1 et 150 µm, ou dans la plage comprise entre 0,1 et 100 µm ou dans la plage comprise entre 0,1 et 75 µm, ou dans la plage comprise entre 0,1 et 50 µm, ou dans la plage comprise entre 0,1 et 25 µm, ou dans la plage comprise entre 0,1 et 10 µm, ou dans la plage comprise entre 03 et 0,6 µm. Dans un autre mode de

réalisation, on utilise l'alumine sous la forme de solutions colloïdale/nanométrique.

Dans tous les modes de réalisation ci-dessus comprenant l'utilisation d'alumine (Al_2O_3), d'oxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de zirconium (ZrO_2), l'alumine, l'oxyde de titane et/ou l'oxyde de zirconium peuvent être remplacés en tout ou partie par des composés précurseurs d'alumine, d'oxyde de titane et/ou d'oxyde de zirconium. Par l'expression « composés précurseurs d'alumine », on entend des composés qui peuvent comprendre un ou plusieurs constituants supplémentaires à l'aluminium (Al) et à l'oxygène (O), lesquels constituants supplémentaires sont éliminés pendant que le composé précurseur d'alumine est soumis à des conditions de frittage, les constituants supplémentaires étant volatils dans des conditions de frittage. Ainsi, bien que le composé précurseur d'alumine puisse avoir une formule brute différente d'Al_2O_3,seul un constituant ayant une formule Al_2O_3 (ou son produit de réaction avec d'autres phases solides) reste après le frittage. La quantité de composés précurseurs d'alumine présente dans un mélange extrudable ou dans une structure crue en nid d'abeilles suivant l'invention peut ainsi être recalculée facilement pour représenter un équivalent précis d'alumine (Al_2O_3). Les expressions « composé précurseur d'oxyde de titane » et « composé précurseur d'oxyde de zirconium » doivent être comprises de la même façon.

Comme exemples de composés précurseurs d'alumine, on peut citer mais sans limitation des sels d'aluminium, tels que des phosphates d'aluminium et des sulfates d'aluminium, ou des hydroxydes d'aluminium, tels que la boéhmite (AlO(OH), la gibbsite ($Al(OH)_3$). Les constituants supplémentaires hydrogène et oxygène présents dans ces

composés sont libérés pendant le frittage sous la forme d'eau. Habituellement, les composés précurseurs d'alumine sont plus réactifs dans les réactions en phase solide se produisant dans les condition de frittage que l'alumine (Al_2O_3) soi-même. En outre, plusieurs des composés précurseurs d'alumine sont disponibles dans des préparations ayant des dimensions de particules très petites, ce qui donne aussi une réactivité accrue des particules dans des conditions de frittage.

L'aluminosilicate et (en partie) l'alumine sont les constituants principaux formant de la mullite de la composition précurseur de céramique. Pendant une mullitisation primaire, l'aluminosilicate se décompose et il se forme de la mullite. Dans la mullitisation secondaire, de la silice en excès provenant de l'aluminosilicate réagit sur de l'alumine restante en formant encore de la mullite. Comme décrit ci-dessous la composition précurseur de céramique peut être frittée à une température élevée d'une manière appropriée, par exemple entre environ 1500°C et 1600°C, par exemple entre environ 1525°C et 1575°C, de manière à ce que sensiblement tout l'aluminosilicate et l'alumine soit consommé dans les stades de mullitisation primaire et secondaire.

L'alumine et l'oxyde de titane sont les constituants principaux formant de la tialite de la composition précurseur de céramique. Dans certains modes de réalisation, l'alumine est présente sous la forme de particules ayant une dimension dans la plage comprise entre 0,1 et 150 µm, ou dans la plage comprise entre 0,1 et 100 µm ou dans la plage comprise entre 0,1 et 75 µm, ou dans la plage comprise entre 0,1 et 50 µm, ou dans la plage comprise entre 0,1 et 25 µm, ou dans la plage

comprise entre 0,1 et 10 µm, ou entre 0,1 et 1 µm, ou entre 0,3 et 0,6 µm. Dans un autre mode de réalisation, on utilise l'alumine sous la forme de solutions colloïdale/nanométrique. Dans un autre mode de réalisation, l'oxyde de titane est présent sous la forme de particules ayant une dimension dans la plage comprise entre 0,1 et 100 µm, ou dans la plage comprise entre 0,1 et 50 µm, ou dans la plage comprise entre 0,1 et 10 µm, ou entre 0,1 et 1 µm, ou entre 0,3 et 50 µm, ou entre 0,3 et 1 µm, ou entre 0,3 et 0,6 µm. Dans un autre mode de réalisation, l'oxyde de titane est présent sous la forme de particules ayant une dimension dans la plage comprise entre 0,1 et µm, ou entre 0,2 et 1 µm, ou entre 0,2 et 0,5 µm, ou entre 0,3 et 0,6 µm. Dans un autre mode de réalisation, on utilise l'oxyde de titane sous la forme de solutions colloïdale/nanométrique. Lorsque l'on utilise de l'oxyde de titane colloïdale, on peut l'employer ensemble avec une forme non-colloïdale d'oxyde de titane, par exemple une forme ayant un d_{50} plus petit que 1 µm, par exemple un d_{50} plus petit que 0,5 µm. Dans un autre mode de réalisation, la dimension des particules d'oxyde de titane est plus grande que la dimension des particules d'alumine. Dans un autre mode de réalisation, la quantité de l'alumine dans la composition précurseur de céramique est plus grande que la quantité d'oxyde de titane.

Comme les constituants de la composition précurseur de céramique peuvent avoir des plages de dimensions de particules différentes, la composition précurseur de céramique peut avoir une distribution bimodale ou multimodale de dimension de particules. Dans d'autres modes de réalisation, on peut choisir des plages de dimensions de particules des constituants de manière à ce que la composition précurseur de céramique ait une

distribution monomodale de dimension de particules. Dans d'autres modes de réalisation, on peut soumettre la composition précurseur de céramique a un stade de classification de dimensions, par exemple en broyant ou en tamisant avant un stade de formation (par exemple, d'extrusion) pour homogénéiser la distribution de dimension de particules du mélange, par exemple pour obtenir une composition précurseur de céramique ayant une distribution monomodale de dimension de particules.

Dans certains modes de réalisation, la composition précurseur de céramique comprend une certaine quantité d'oxyde de métal alcalino-terreux ou de précurseur d'oxyde de métal alcalino-terreux ou de leurs combinaisons. L'oxyde de métal alcalino-terreux peut être de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de calcium, de l'oxyde de barium ou leurs combinaisons. Le précurseur d'oxyde de métal alcalino-terreux peut être un sel de métal alcalino-terreux, par exemple un sulfure de métal alcalino-terreux, un sulfate de métal d'alcalino-terreux, un chlorure de métal alcalino-terreux, un nitrate de métal alcalino-terreux ou un carbonate de métal alcalino-terreux dans lesquels le métal alcalino-terreux peut être le magnésium, le strontium, le calcium, le baryum ou leurs combinaisons. Dans certains modes de réalisation, le précurseur d'oxyde de métal alcalino-terreux est un carbonate de métal alcalino-terreux qui peut être le carbonate de magnésium, le carbonate de strontium, le carbonate de calcium, le carbonate de baryum ou leurs mélanges. Dans certains modes de réalisation, le carbonate est un carbonate de magnésium ou un carbonate de calcium ou leurs combinaisons. Dans un mode de réalisation avantageux, le carbonate est un carbonate de magnésium. La quantité d'oxyde de métal alcalino-terreux et/ou de précurseur d'oxyde de métal alcalino-terreux

peut représenter d'environ 1 à 4% du poids total de la composition précurseur de céramique.

Ainsi dans certains modes de réalisation, la composition précurseur de céramique comprend (en % en poids) :

- 15 à 55%, ou 20 à 50%, ou 20 à 45%, ou 20 à 40%, ou 30 à 50%, ou 25 à 35%, ou 30 à 40%, ou 40 à 50%, ou 35 à 45% d'aluminosilicate ;
- 15 à 35%, ou 20 à 30%, ou 22 à 27% d'oxyde de titane ;
- 25 à 45%, ou 30 à 45%, ou 30 à 40%, ou 35 à 45%, ou 37 à 45%, ou 40 à 45% d'alumine ;
- 1,0 à 8,0%, ou 1,5 à 8,0%, ou 2,0 à 8,0%, ou 2,5 à 8,0%, ou 3,0 à 8,0%, 3,0 à 7,0%, ou 3,5 à 7,0%, ou 3,5 à 6,0%, ou 3,5 à 5,5%, ou 4,0 à 6,0%, ou 4,0 à 5,0% d'oxyde de zirconium et/ou de titanate de zirconium ; et
- 0 à 10%, ou 0,5 à 8%, ou 0,5 à 7%, ou 1,0 à 6,0%, ou 1,5 à 5,5%, ou 2,0 à 5,0%, ou 2,5 à 5,0%, ou 3,0 à 5,0%, ou 3,5 à 5,0% d'oxyde métal alcalino-terreux et/ou le précurseur d'oxyde de métal alcalino-terreux.

Dans un autre mode de réalisation, les compositions précurseurs de céramique suivant la présente invention, comprennent un agent porogène par exemple un constituant de graphite. L'agent porogène, par exemple du graphite, peut être présent en une quantité allant jusqu'à environ 55% (par rapport au poids total des constituants minéraux inorganiques), par exemple d'environ 1 à environ 40% en poids, ou d'environ 1 à environ 25% en poids, ou d'environ 5 à environ 20% en poids, ou d'environ 5 à 15%

en poids, ou d'environ5 à 10% en poids, ou d'environ 10 à environ 20% en poids, ou d'environ 10 à 15% en poids. L'agent porogène, par exemple du graphite, peut être utilisé sous la forme de particules, les particules ayant une dimension inférieur 200 µm, ou inférieur à 150 µm, ou inférieur à 100 µm. Dans un autre mode de réalisation, les particules de graphite ont un diamètre (d_{50}) moyen compris entre 0 et 100 µm, ou entre 5 µm et 50 µm, ou entre 7 µm et 30 µm, ou entre 20 µm et 30 µm. On peut incorporer le graphite comme agent porogène comme décrit ci-dessous.

Dans certains modes de réalisation, la composition précurseur de céramique comprend de la mullite préformée, par exemple une chamotte contenant de la mullite et des constituants précurseurs formant de la tialite, par exemple de l'oxyde de titane et de l'alumine, et le précurseur d'oxyde de zirconium , et facultativement, un ou plusieurs d'aluminosilicate et de carbonate de métal alcalino-terreux. Dans un mode de réalisation, la mullite préformée est une chamotte contenant de la mullite, par exemple une chamotte comprenant au moins 90% en poids de mullite, ou au moins 95% en poids de mullite, ou au moins 99% en poids de mullite ou consistant essentiellement en 100% en poids de mullite.

Ainsi dans certains modes de réalisation, la composition précurseur de céramique comprend (en % en poids) :

- d'environ 15% à moins d'environ 50%, ou de 25 à 49%, ou de 30 à 18%, ou de 35 à 47%, ou de 35à 46%, ou de 35 à 45%, ou de 36 à 45%, ou de 37 à 45%, ou de 37 à 44%, ou de 37 à 43%, ou de 35 à 43%, ou de 35 à 42%, ou de 35 à 41%, ou de 35 à 40%, ou de 40 à 48%, ou

de 401 à 45% d'une chamotte contenant de la mullite ;

- d'environ 15 à 35%, ou de 20 à 35%, ou de 18 à 30%, ou de 20 à 28, ou de 20 à 25 d'oxyde de titane ou de précurseur d'oxyde de titane ;

- d'environ 15 à 35%, ou de 20 à 35%, ou de 20 à 30%, ou de 22 à 30%, ou de 22 à 28% d'alumine ;

- de1,0 à 8,0%, ou de 1,5 à 8,0%, ou de 2,0 à 8,0%, ou de 2,5% à 8,0%, ou de 3,0 à 8,0%, ou de 3,0 à 7,0%, ou de 3,5 à 7%, ou de 3,5 à 6,5%, ou de 3,5 à 6,0%, ou de 3,5 à 5,5%, ou de 4,0 à 6,0%, ou de 4,0 à 5,0% d'oxyde de zirconium et/ou de titane de zirconium ; et

- de 0 à 10%, ou de 0,5 à 8%, ou de 0,5 à 7%, ou de 1,0 à 6,0%, ou de 1,5 à 5,5%, ou de 2,0 à 5,0%, ou de 2,5 à 5,0%, ou de 3,0 à 5,0%, ou de 3,5 à 5,0% d'un oxyde de métal alcalino-terreux et/ou d'un précurseur d'oxyde de métal alcalino-terreux.

En général, la quantité d'oxyde de titane sera telle qu'après frittage à une température appropriée, par exemple au-dessus d'environ 1400°C, ou au-dessus d'environ 1500°c, l'oxyde de titane et l'alumine et (toute alumine supplémentaire présente dans chamotte contenant de la mullite) forme une phase minérale de tialite qui constitue d'environ 40% en poids à moins d'environ 75% en poids, par exemple d'environ 45% en poids à environ 60% en poids, de la composition de céramique ou de la structure de céramique en nid d'abeilles obtenue après le frittage. L'homme du métier sera à même de déterminer des matières premières, des quantités et une température de frittage appropriées

suivant la composition souhaitée de la chamotte contenant de la mullite. Les matières premières appropriées comprennent de l'aluminosilicate (y compris les types décrits ci-dessus), de l'alumine (y compris les types décrits ci-dessus), de l'oxyde de titane (y compris les types décrits ci-dessus), de l'oxyde de zirconium (y compris les types décrits ci-dessus) et un oxyde de métal alcalino-terreux et/ou un précurseur d'oxyde de métal alcalino-terreux (y compris les types décrits ci-dessus).

Dans certains modes de réalisation, les quantités relatives de mullite, par exemple de chamotte contenant de la mullite, d'oxyde de titane et d'alumine, d'oxyde de zirconium et facultativement d'aluminosilicate et d'oxyde de métal alcalino-terreux/carbonate sont choisies de manière qu'après avoir fritté la composition précurseur de céramique à une température appropriée, par exemple au-dessus de 1400°C, ou au-dessus d'environ 1500°C, on obtienne une composition de céramique ou une structure de céramique en nid d'abeilles suivant la première facette et la deuxième facette de la présente invention.

Les agents liants et les adjuvants qui peuvent être utilisés dans la présente invention sont tous disponibles dans le commerce de diverses sources connues de l'homme du métier. La fonction de l'agent liant est de donner une stabilité mécanique suffisante de la structure crue en nid d'abeilles dans les stades de processus avant le chauffage ou le frittage. Les adjuvant supplémentaires donnent à la matière première, c'est-à-dire à la composition précurseur de céramique des propriétés avantageuses dans le stade d'extrusion (par exemple plastifiants, agents de glissement, lubrifiants et analogues).

Dans des modes de réalisation, la composition précurseur de céramique (ou le mélange extrudable ou la structure crue en nid d'abeilles qui en est formée) comprend un ou plusieurs agents liants choisis dans le groupe consistant en la méthylecellulose, l'hydroxyméthylpropylcellulose, des polyvinyl butyrals, des acrylates émulsionnées, des alcools polyvinyliques, des polyvinyl pyrrolidones, des polyacryliques, de l'amidon, des liants au silicone, des polyacrylates, des silicates, de la polyéthylène imine, des lignosulfonates et des alginates.

Dans un autre mode de réalisation, la composition précurseur de céramique (ou le mélange extrudable ou la structure crue en nid d'abeilles qui en est formé) comprend un ou plusieurs liants minéraux. Un liant minéral approprié peut être choisi dans le groupe comprenant, mais sans y être limité, un ou plusieurs de la bentonite, du phosphate d'aluminium, de la boehmite, des silicates de sodium, des silicates de bore ou de leurs mélanges.

Les agents liants peuvent être présents dans une quantité totale comprise entre environ 0,5 à 20%, par exemple entre environ 0,5 à 15%, ou entre environ 2% et 9% (par rapport au poids total de constituant minéral inorganique dans la composition précurseur de céramique ou dans le mélange extrudable de la structure crue en nid d'abeilles).

Dans un autre mode de réalisation, la composition précurseur de céramique (ou le mélange extrudable ou la structure en nid d'abeilles crue qui en est formé) comprend un ou plusieurs adjuvants (par exemple des plastifiants ou des lubrifiants) choisis dans des groupes consistant en des polyéthylène glycols (PEGs), le

glycérol, l'éthylène glycol, des phtalates d'octyle, des stéarates d'ammonium, des émulsions de cire, de l'acide oléique, de l'huile de poisson de Manhattan, de l'acide stéarique, de la cire, de l'acide palmitique, de l'acide linoléique, de l'acide myristique et de l'acide laurique.

Les adjuvants peuvent être présents en une quantité totale comprise entre environ 0,5% et environ 40%, par exemple entre environ 0,5% et environ 30%, ou entre environ 0,5% et environ 25%, ou entre environ 0,5% et environ 15%, ou environ 2% et 9% (par rapport au poids total des constituants minéraux inorganiques de la composition précurseur de céramique ou des mélanges extrudables ou de la structure crue en nid d'abeilles.

On peut combiner chacune des compositions précurseurs de céramique à un solvant. Le solvant peut être liquide ou organique ou aqueux. Dans certains modes de réalisation, le solvant est de l'eau. Le solvant, par exemple de l'eau, peut être présent en une quantité allant d'environ 1 à 55% en poids, par rapport au poids total des constituants minéraux inorganiques de la composition précurseur de céramique, par exemple d'environ 5 à environ 40% en poids, ou d'environ 10 à environ 35% en poids, ou d'environ 15 à environ 30% en poids, ou d'environ 20 à environ 30% en poids, ou d'environ 22 à environ 28% en poids.

Chacune des compositions précurseurs de céramique suivant la présente invention peut comprendre en outre une certaine quantité d'agent porogène. L'agent porogène est toute entité chimique qui, lorsqu'elle est incluse dans la composition précurseur de céramique, induit ou sinon facilite la création d'une porosité dans la composition de céramique formée en frittant la composition précurseur

de céramique. Des agents porogènes appropriés comprennent du graphite (comme décrit ci-dessus) ou d'autres formes de carbone, de la cellulose et des dérivés de cellulose, de l'amidon, des polymères organiques et leurs mélanges. L'agent porogène peut être présent en une quantité représentant d'environ 1 à 70% du poids total des constituants minéraux inorganiques de la composition précurseur de céramique, par exemple d'environ 1 à environ 60% en poids, ou d'environ 1 à environ 50% en poids, ou d'environ 1 à environ 40% en poids, ou d'environ 1 à environ 30% en poids, ou d'environ 2 à environ 25% en poids, ou d'environ 2 à environ 20% en poids, ou d'environ 2 à environ 15% en poids, ou d'environ 4 à environ 12% en poids, ou d'environ 4 à environ 10% en poids, ou d'environ 5 à environ 8% e poids.

Procédés de préparation

La préparation d'un mélange extrudable à partir des composés minéraux, c'est-à-dire de la composition précurseur de céramique (facultativement en combinaison avec un ou plusieurs agents liants, un ou des liants minéraux et/ou un ou des adjuvants) s'effectue par des procédés et techniques connus dans la technique. C'est ainsi par exemple que l'on peut mélanger les constituants de la composition précurseur de céramique dans une machine classique de malaxage avec l'addition d'une quantité appropriée d'une phase liquide appropriée, comme il en est besoin (normalement de l'eau), pour donner une suspension ou une pâte propre à être extrudée. En outre, un équipement classique d'extrusion (tel que par exemple une extrudeuse à vis) et des filières pour l'extrusion de structure en nid d'abeilles connue dans la technique peuvent être utilisées. On trouvera un résumé de la

technologie dans le manuel de W. Kollenberg (ed.) Technische Keramik, Vulkan-Verlag, Essen, Allemagne, 2004 qui est incorporé au présent mémoire par renvoi.

On peut déterminer le diamètre des structures crues en nid d'abeilles en sélectionnant des filières d'extrudeuses de dimensions et formes souhaitées. Après extrusion, la masse extrudée est découpée en morceaux de longueur appropriée pour obtenir des structures crues en nid d'abeilles d'un format souhaité. Des moyens de coupe appropriés pour ce stade (tel que des couteaux à fils) sont connus de l'homme du métier.

On peut sécher la structure crue en nid d'abeilles extrudée par des procédés connus dans la technique (par exemple séchage micro-ondes, séchage par air chaud) avant un frittage.

On chauffe ensuite la structure crue en nid d'abeilles séchée dans un four ou une étuve classique pour préparer des matières céramiques. D'une manière générale, tout four ou étuve qui convient pour soumettre les objets chauffés à une température définie à l'avance est approprié au processus de l'invention.

Dans certains modes de réalisation, on peut boucher la structure crue en nid d'abeilles avant le frittage. Dans d'autres modes de réalisation, le bouchage peut s'effectuer après le frittage. On décrira ci-dessous d'autres détails du processus de bouchage.

Lorsque la structure crue en nid d'abeilles comprend un composé organique liant et/ou des adjuvants organiques, habituellement on porte la structure à une température comprise entre 200°C et 400°C, par exemple comprise entre 200°C et 300°C, avant de porter la structure à la

température finale de frittage, et on maintient cette température pendant une durée qui est suffisante pour éliminer le liant organique et les composés adjuvants à l'aide d'une combustion (par exemple entre une et trois heures). Un programme de chauffage pour la fabrication de structure de céramique en nid d'abeilles suivant la présente invention est par exemple le suivant l

- chauffage de la température ambiante à 250°C à une vitesse de chauffage de 0,5°C/min ;
- maintien de la température de 250°C pendant jusqu'à environ deux heures ;
- chauffage jusqu'à la température finale de frittage à une vitesse de chauffage de 2,0°C/min ; et
- maintien de la température finale de frittage pendant environ 1 heure à environ quatre heures.

On peut fritter la structure en nid d'abeilles à une température comprise entre 1200°C et 1700°C, ou entre environ 1250°C et 1650°C, ou entre environ 1350°C et 1650°C, ou entre 1400°C et 1600°C. Dans certains modes de réalisation, on effectue le stade de frittage à une température comprise entre environ 1520°C et 1600°C, ou entre environ 1530°C et 1600°C, ou entre environ 1540°C et 1600°C, ou entre environ 1550°C et 1600°C, ou entre environ 1525°C et environ 1575°C. Dans certains modes de réalisation, la température de frittage est plus basse qu'environ 1575°C.

Pour des modes de réalisation de l'invention dans lesquels la composition précurseur de céramique comprend une quantité prépondérante de constituants/compositions formant de la mullite et de constituants/compositions

formant de la tialite, par exemple pour une composition précurseur de céramique suivant la troisième facette de l'invention, les constituants/compositions ci-dessus subissent des réactions chimiques se traduisant par la formation de mullite et de tialite. Ces réactions, ainsi que les conditions réactionnelles requises sont connues de l'homme du métier. Un résumé en est donné dans le manuel de W. Kollenberg (ed.), Technische Keramik, Vulkan-Verlag, Essen, Allemagne, 2004, qui est incorporé au présent mémoire par renvoi.

Pour des modes de réalisation dans lesquels au moins une partie de la mullite et de la tialite sont formées déjà dans la composition précurseur de céramique, le nombre de réactions en compétition pendant le frittage est réduit et comprend substantiellement seulement une mullitisation primaire et secondaire. Un autre avantage à utiliser une composition précurseur comprenant de la mullite et de la tialite déjà formées est qu'on peut mieux se rendre maître des quantités de ces phases minérales dans la composition céramique frittée ou dans la structure en nid d'abeilles frittée.

On peut effectuer une frittage pendant une durée approprié à une température appropriée de manière à ce que les phases minérales de mullite et de tialite constituent au moins environ 80% du poids total des phases minérales, par exemple au moins environ 85% du poids total des phase minérales, ou au moins environ 90% du poids total des phases minérales, ou au moins environ 92% du poids total des phases minérales, ou au moins environ 94%, ou au moins environ 96%, ou au moins environ 97%, ou au moins environ 98%, ou au moins environ 99% du poids total des phases minérales, ou jusqu'à environ 98,5% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ

98,0% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 97,5% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 97,0% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 98,5% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 96,0% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 95,5% en poids des phases minérales, ou jusqu'à environ 95,0% des phases minérales.

Structures de céramique en nid d'abeilles :

Dans les structures de céramiques en nid d'abeilles décrites dans les modes de réalisation ci-dessus, le diamètre optimal des pores est compris entre 5 et 30 µm, ou entre 10 et 25 µm. Suivant l'usage envisagé des nids d'abeilles en céramique, en particulier en ce qui concerne la question du point de savoir si la structure de céramique en nid d'abeilles est imprégnée ensuite, par exemple d'un catalyseur, les valeurs mentionnées ci-dessus peuvent varier. Pour des structures de céramique en nid d'abeilles qui ne sont pas imprégnées, le diamètre des pores est habituellement compris entre 7 et 15 µm, tandis que pour des structures imprégnées la plage est habituellement comprise entre 10 et 25 µm avant imprégnation, par exemple entre 15 et 25 µm, ou entre environ 20 et 25 µm avant imprégnation. La matière du catalyseur déposée dans l'espace des pores donnera une réduction du diamètre d'origine des pores.

La structure en nid d'abeilles suivant l'invention peut comprendre typiquement une pluralité de cellules côte à côte dans une direction longitudinale, qui sont séparées par des cloisons poreuses et bouchées d'une façon en alternance (par exemple comme un échiquier). Dans un mode de réalisation, les cellules de la structure en nid d'abeilles sont disposées suivant un motif répétitif. Les

cellules peuvent être carrées, circulaires, rectangulaires, octogonales, polygonales ou avoir toute autre forme ou combinaison de formes qui conviennent pour être disposées suivant un motif répétitif. Eventuellement, la surface d'ouverture à une face d'extrémité du corps de structure en nid d'abeilles peut être différente d'une surface d'ouverture à son autre face d'extrémité. C'est ainsi par exemple, que le corps de structure en nid d'abeilles peut avoir un groupe de trous traversant d'un grand volume bouchés de manière à donner une somme relativement grande de surface ouverte sur son côté d'entrée du gaz et un groupe de trous traversant de volume petit bouchés de manière à donner une somme relativement petite de surface d'ouverture sur son côté de sortie des gaz.

Dans certains modes de réalisation, les cellules de structure en nid d'abeilles sont disposées conformément aux structures décrites dans WO-A-2011/117385, dont tout le contenu est incorporé au présent mémoire par renvoi.

Une densité moyenne de cellules de structure en nid d'abeilles n'est pas limitée. La structure de céramique en nid d'abeilles peut avoir une densité de cellules comprise entre 6 et 2000 cellules/pouce carré (0,9 à 311 cellules/cm^2), ou entre 50 et 1000 cellules/pouce carré (7,8 à 155 cellules/cm^2), ou entre 100 et 400 cellules/pouce carré (15,5 à 62,0 cellules/cm^2).

L'épaisseur de la paroi de cloisonnement séparant des cellules voisines dans la présente invention n'est pas limitée. L'épaisseur de la cloison de séparation peut aller de 100 à 500 microns, ou de 200 à 450 microns.

En outre, la paroi périphérique extérieure de la structure est de préférence plus épaisse que les parois

de cloisonnement, et son épaisseur peut aller de 100 à 700 microns, ou de 200 à 400 microns. La paroi périphérique extérieure peut être non seulement une paroi formée d'un seul tenant avec la paroi de cloisonnement au moment de la formation, mais aussi une paroi revêtue de cément formé en meulant une périphérie extérieure à la forme déterminée à l'avance.

Dans certains modes de réalisation, la structure de céramique en nid d'abeilles est de forme modulaire, dans laquelle une série de structures de céramique en nid d'abeilles sont préparées suivant la présente invention, puis sont combinées pour former une structure de céramique en nid d'abeilles composite. Les séries de structure en nid d'abeilles peuvent être combinées alors qu'elles sont à l'état cru avant le frittage, ou en variante peuvent être frittées individuellement puis être combinées. Dans certains modes de réalisation, la structure de céramique en nid d'abeilles composite peut comprendre une série de structures céramique en nid d'abeilles préparées suivant la présente invention et des structures de céramique en nid d'abeilles qui ne sont pas suivant la présente invention.

Pour l'utilisation comme filtre de particules pour un moteur diesel, les structures de céramique en nid d'abeilles suivant la présente invention ou les structures de céramique en nid d'abeilles crues suivant la présente invention peuvent être traitées davantage en les bouchant, par exemple en fermant certaines structures ouvertes du nid d'abeilles en des positions définies à l'avance par une masse de céramique supplémentaire. Des procédés de bouchage englobent ainsi la préparation d'une masse de bouchage appropriée, l'application de la masse de bouchage aux positions souhaitées de la structure de

céramique en nid d'abeilles ou de la structure crue en nid d'abeilles et de soumettre la structure bouchée en nid d'abeilles à un stade supplémentaire de frittage ou de fritter la structure crue en nid d'abeilles bouchée en un seul stade, la masse de bouchage étant transformée en une masse de céramique de bouchage ayant des propriétés appropriées en vue de l'utilisation dans des filtres de particules pour moteur diesel. Il n'est pas nécessaire que la masse de céramique de bouchage ait la même composition que la masse de céramique du corps en nid d'abeilles. D'une manière générale, les procédés et les matières de bouchage connus de l'homme du métier peuvent être appliqués pour boucher des nids d'abeilles suivant la présente invention. Dans un processus donné à titre d'exemple, environ 50 % des canaux d'entrée sont bouchés d'un côté de la pièce en nid d'abeilles et du côté opposé encore 50% des canaux sont bouchés afin qu'en utilisation du gaz d'échappement soit forcé de passer dans des parois de la structure en nid d'abeilles.

La structure de céramique en nid d'abeilles bouchée peut ensuite être fixée dans une boîte appropriée pour monter la structure dans la ligne de gaz d'échappement d'un moteur diesel, par exemple d'un moteur diesel d'un véhicule (par exemple d'une automobile, d'un camion, d'une camionnette, d'une motocyclette, d'un excavateur, d'un bélier niveleur, d'un camion benne, etc.).

EXEMPLES

Exemple 1

On obtient une série de structures de céramique en nid d'abeilles à partir des compositions précurseurs de céramiques décrites aux tableaux 1 et 2 ci-dessous. On en détermine les analyses et les propriétés thermomécaniques

par les procédés décrits ci-dessus. Les résultats obtenus sont résumés aux tableaux 3 à 6.

On extrude des échantillons RMT1 à RMT4 sous la forme de fûts carrés et on les cuit dans un four électrique de laboratoire à une température maximum de 1550°C (temps de maintien 1 heure). On extrude des échantillons RMT5 à RMT9 sous la forme de prototypes complets en nid d'abeilles et on les cuit dans un four à gaz industriel à une température maximum de 1550°C (temps de maintien 2 heures).

Tableau 1

Matières premières	RMT1 (% en poids)	RMT2 (% en poids)	RMT3 (% en poids)	RMT4 (% en poids)	RMT5 (% en poids)
Précurseur d'aluminosilicate	33,2%	33,3%	33,5%	33,7%	33,1%
Precurseur de tialite	24,2%	24,4%	24,5%	24,6%	24,2%
Alumine	36,3%	36,5%	36,7%	36,8%	36,2%
Precurseur d'oxyde de zirconiumr	5,0%	4,6%	4,0%	3,6%	5,2%
Precurseur de Mg	1,2%	1,3%	1,3%	1,3%	1,2%
Teneur totale en solide	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Eau et liants	37,3%	37,3%	37,3%	37,3%	42,2%
Total	137,3%	137,3%	137,3%	137,3%	142,2%

Tableau 2

Matière premières	RMT 6 (% en poids)	RMT 7 (% en poids)	RMT 8 (% en poids)	RMT 9 (% en poids)
Précurseur aluminosilicate	25,44%	22,55%	19,10%	26,61
Précurseur de tialite	28,52%	30,37%	32,72%	27,69
Alumine	42,2%	43,2%	44,3%	41,9
Précurseur d'oxyde de zirconium	2,60%	2,60%	2,60%	2,60
Précurseur de Mg	1,24%	1,24%	1,24%	1,25
Teneur totale en solide	100,0%	100,0%	100,0%	100,0
Eau et liants	39,84%	39,84%	39,84%	40,06
Total	139,8%	139,8%	139,8%	140,1

Tableau 3

Recette		RMT1	RMT2	RMT3	RMT4	RMT5
Précurseur d'oxyde de zirconium (% en poids)		5,0%	4,6%	4,0%	3,6%	5,2%
Diffractométrie de rayons X (mesurée)	% tialite	51%	50%	55%	50%	52%
Porosité	(%)	48,2%	47,5%	46,2%	47,4%	37,2%
CDT (800°C)	(10E-6°C^{-1})	0,9	1	1,3	1,4	0,9

Tableau 4

Recette		RMT 6	RMT 7	RMT 8	RMT 9
Précurseur deTiO_2 (% weight)		25,4%	22,6%	19,1%	27,7%
Diffractométrie de rayons X (mesurée)	% tialite	61%	66%	72%	60%
Porosité	(%)	42%	43%	43%	47%
CDT (800°C)	(10E-6°C^{-1})	1,1	0,8	0,7	1,0

Tableau 5

Recette		RMT5
Précurseur d'oxyde de Zirconium (% en poids)		5,2%
Porosité	(%)	37,2%
Dimension des pores (d50)	(microns)	17,9
MOR* (S_{NB})	(MPa)	1,9
CDT (800°C)	(10E-6°C^{-1})	0,9
Module d'Young	(GPa)	9,6
PFT	°C	220

* test à 4 points

Tableau 6

Recette		RMT6	RMT7	RMT8	RMT 9
Précurseur de tialite (% en poids)		28,5%	30,4%	32,7%	27,7%
Porosité	(%)	41,5%	42,9%	43,0%	47%
Dimensions des pores (d50)	(microns)	14,7	12,4	13,4	17,7
MOR (S_{NB})	(MPa)	1,5	1,2	0,9	0,6
CDT (800°C)	(10E-6°C^{-1})	1,1	0,8	0,7	1,0
Module d'Young	(GPa)	7,8	7,9	6,3	3,0
PFT	°C	175	190	204	200

Exemple 2

La résistance nominale de poutre S_{NB} (en MPa) de l'échantillon RMT6 est déterminée suivant le test de flexion à trois points décrit dans la norme ASTM C 1674-08, section 11.2 (comme décrit ci-dessus) entre 25°C et 1300°C. On analyse de la même façon un échantillon comparatif formé de tialite. Les résultats obtenus sont résumés à la figure 1. On voit que la S_{NB} pour RMT-6 augment significativement à des températures hautes. Tandis qu'il y a peu de variations de la S_{NB} du nid d'abeilles en tialite.

REVENDICATIONS

1. Composition de céramique comprenant :

d'environ 15 % en poids à moins d'environ 50 % en poids de mullite ;

d'environ 40 % en poids à environ 75 % en poids de tialite ; et

au moins environ 1,0 % en poids d'une phase minérale contenant du Zr ;

dans laquelle le rapport en poids de la tialite à la mullite est supérieur à 1,1 et

dans laquelle la composition de céramique a un coefficient de dilatation thermique (CDT) inférieur ou égal à environ 1,5 x 10^{-6}°C^{-1} et un paramètre de force thermique (PFT) d'au moins environ 150°C.

2. Composition de céramique suivant la revendication 1, comprenant :

(1) d'environ 40 % en poids à environ 55% en poids de tialite ; ou (2) d'environ 56% en poids à environ 75% en poids de tialite par exemple, d'environ 60% en poids à environ 70% en poids de tialite.

3. Composition de céramique suivant la revendication 1 ou 2 ayant un CDT d'au moins environ 1,5 x 10^{-6}°C^{-1} et un PFT d'au moins environ 170°C, par exemple d'au moins environ 200°C.

4. Composition de céramique suivant la revendication 1, 2 ou 3, comprenant d'environ 1,0% en poids à environ 8% en poids de la phase minérale contenant du Zr, par exemple d'environ 1,5% en poids à environ 8% en poids de

la phase minérale contenant du Zr, ou d'environ 2% en poids à environ 6% en poids de la phase minérale contenant du Zr.

5. Composition de céramique suivant la revendication 4, dans laquelle : (1) la composition comprend d'environ 45% en poids à environ 55% en poids de tialite et d'environ 3,0% en poids à environ 8,0% en poids de la phase minérale contenant du Zr ; ou (2) la composition comprend d'environ 56% en poids à environ 75% en poids de tialite et d'environ 1,5% en poids à environ 5,0% en poids de la phase minérale contenant du Zr.

6. Composition de céramique suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la phase contenant du Zr comprend environ au moins 20% en poids de titanate de zirconium, par exemple au moins 50% en poids de titanate de zirconium.

7. Composition de céramique suivant l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre d'environ 0,5% en poids à environ 8% en poids d'une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux, par exemple une phase minérale contenant du Mg.

8. Composition de céramique suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle : (i) la force nominale de poutre S_{NB} de la composition de céramique augmente aux températures hautes, par exemple à une température d'au moins environ 800°C ; et/ou (ii) la S_{NB} de la composition de céramique aux températures hautes (par exemple d'au moins environ 800°C) est plus grande que la S_{NB} de la composition céramique à la température ambiante (par exemple à environ 25°C).

9. Composition de céramique suivant l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant d'environ 55% en poids à environ 70% en poids de tialite.

10. Composition de céramique suivant l'une quelconque des revendications précédentes sous la forme d'une structure en nid d'abeilles.

11. Composition précurseur de céramique, propre au frittage, pour former une composition de céramique suivant la revendication 1, la composition précurseur comprenant :

de la mullite et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant de la mullite

de la tialite et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant de la tialite, et

une phase minérale contenant du Zr et/ou un ou plusieurs composés ou compositions formant une phase minérale contenant du Zr.

12. Composition précurseur de céramique suivant la revendication 11, comprenant en outre une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux et/ou des composés ou compositions formant une phase minérale contenant un métal alcalino-terreux.

13. Composition précurseur de céramique suivant la revendication 11 ou 12, comprenant en outre :

(i) un ou plusieurs agents liants ;

(ii) un ou plusieurs liants minéraux ;

(iii) un ou plusieurs agents porogènes ;

(iv) un ou plusieurs adjuvants et/ou

(v) de l'eau.

14. Procédé pour faire une structure en nid d'abeilles suivant la revendication 11, procédé dans lequel :

(a) on se procure une structure en nid d'abeilles séchée formée de la composition précurseur de céramique suivant l'une quelconque des revendications 11 à 13, et

(b) on fritte.

15. Procédé suivant la revendication 14, comprenant les stades dans lesquels :

(a)(i) on se procure un mélange extrudable en la composition précurseur suivant l'une quelconque des revendications 11 à 13,

(a)(ii) on extrude le mélange pour former une structure crue en nid d'abeilles,

(a)(iii) on sèche la structure crue en nid d'abeilles et

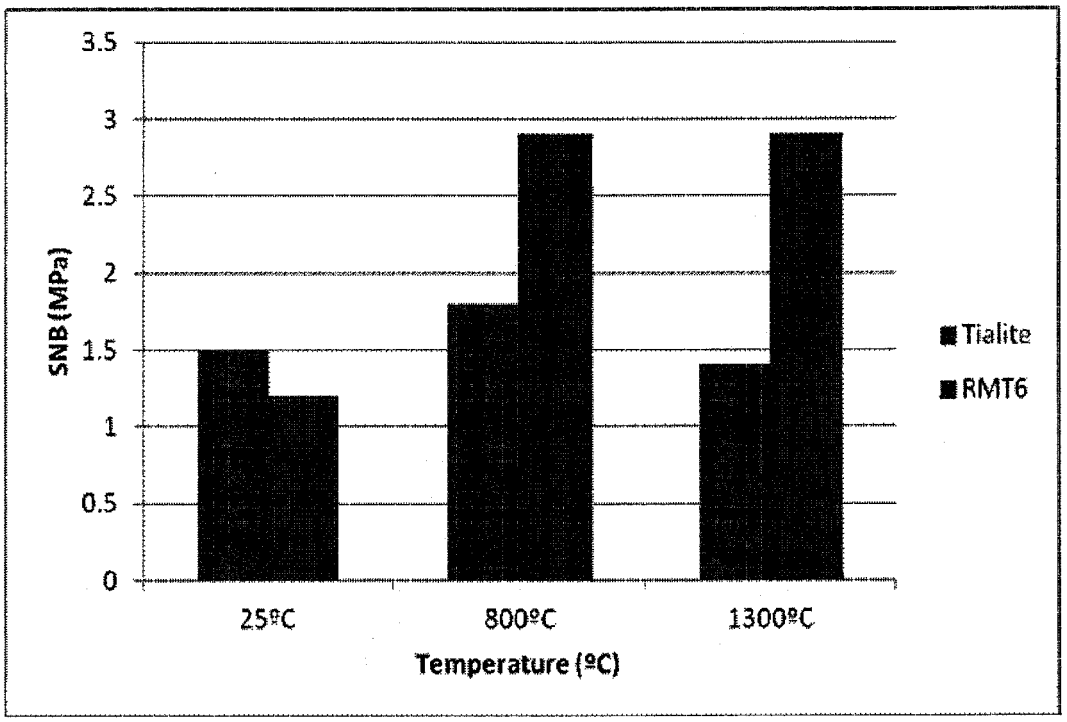
(b) on fritte, par exemple à une température d'environ 1200°C à environ 1700°C.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 14 ou 15, comprenant en outre le bouchage de la structure crue en nid d'abeilles ou de la structure frittée en nid d'abeilles.

17. Filtre de particules pour moteur diesel comprenant ou fait d'une structure de céramique en nid d'abeilles suivant la revendication 10 ou pouvant être obtenu par le procédé suivant la revendication 14, 15 ou 16.

18. Véhicule ayant un moteur diesel et un système de filtration comprenant le filtre de particules pour moteur diesel suivant la revendication 17.

FIGURE 1


3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
SNB (MPa)
25ºC
800ºC
1300ºC
Temperature (ºC)
Tialite
RMT6