

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 946 337

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

②1 N° d'enregistrement national : 09 53667

⑤1 Int Cl⁸ : C 04 B 35/488 (2006.01), B 02 C 17/20

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.06.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 10.12.10 Bulletin 10/49.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : MONNET EMMANUEL PIERRE MAR-
CEL et BOUSSANT ROUX YVES MARCEL LEON.

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

⑦4 Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

⑤4 PRODUIT FRITTE A BASE D'ALUMINE ET DE ZIRCON.

⑤7 Particule frittée présentant une analyse chimique telle
que, en pourcentages en masse,

ZrO₂ partiellement stabilisée: complément à 100%,
Al₂O₃: 10-60%

additif sélectionné parmi CaO, un oxyde de
manganèse, ZnO, La₂O₃, un oxyde de
praséodyme, SrO, un oxyde de cuivre, Nd₂O₃,
BaO, un oxyde de fer, et leurs mélanges:

0,2 - 6%,

la teneur en CaO étant inférieure à 2%,

impuretés: < 2%,

la zircone étant stabilisée avec CeO₂ et Y₂O₃ présents
en des teneurs molaires, en pourcentages molaires sur la
base de la somme de ZrO₂, CeO₂ et Y₂O₃, telles que

CeO₂: 6 - 11 mol% et

Y₂O₃: 0,5 - 2 mol%,

la particule étant obtenue par frittage à une température
supérieure à 1300°C et supérieure à 1400°C:

(C1) si l'additif est CaO ou

(C2) si la teneur molaire en CeO₂ est comprise entre
10% et 11 %

FR 2 946 337 - A1



Domaine technique

L'invention concerne un produit fritté à base d'alumine et de zircone, en particulier des billes frittées, et leur utilisation dans des broyeurs.

Arrière-plan de l'invention

Parmi les produits réfractaires, on distingue les produits fondus et coulés et les produits frittés.

A la différence des produits frittés, les produits fondus et coulés comportent le plus souvent une phase vitreuse intergranulaire très abondante qui vient remplir un réseau de grains cristallisés. Les problèmes rencontrés dans leurs applications respectives par les produits frittés et par les produits fondus et coulés, et les solutions techniques adoptées pour les résoudre, sont donc généralement différents. Par ailleurs, du fait des différences importantes entre les procédés de fabrication, une composition mise au point pour fabriquer un produit fondu et coulé n'est pas *a priori* utilisable telle quelle pour fabriquer un produit fritté, et réciproquement.

Les produits frittés sont obtenus par mélange de matières premières appropriées puis mise en forme à cru de ce mélange et cuisson de la pièce crue résultante à une température et pendant un temps suffisants pour obtenir le frittage de cette pièce crue.

Les produits frittés, selon leur composition chimique, présentent des propriétés différentes et sont donc destinés à des industries très variées.

Une application très spécifique est l'utilisation de produits frittés, classiquement sous la forme de billes, comme média de broyage, notamment pour broyer finement des matières minérales, inorganiques ou organiques. Dans cette application, les billes sont dispersées dans un milieu aqueux ou un solvant, dont la température peut dépasser 80°C, et subissent des frottements par contact avec la matière à broyer, par contact mutuel et par contact avec les organes du broyeur. La durée de vie des billes dépend alors directement de leur résistance à l'usure dans ce milieu aqueux ou solvant.

US 2009/0036291 divulgue des billes frittées à base de zircone et d'alumine qui comportent environ 9% à 12% d'oxyde de cérium CeO_2 et entre 0,01% et 0,8% de chaux CaO . Il les compare à des billes CeO_2 -TZP (en anglais « CeO_2 -stabilized tetragonal zirconia polycrystals »), mais considère, sur la base de données
 5 historiques, qu'il n'y a pas lieu de la comparer avec des billes Y-TZP, connues pour leurs piètres performances en milieu aqueux.

La modification de la composition d'une bille frittée, notamment par l'incorporation d'un nouvel oxyde, même en quantité réduite, peut avoir des conséquences très sensibles sur ses propriétés. Il est également connu que la
 10 quantité de phase stabilisée d'une zircone peut être modifiée par traitement thermique ou mécanique de cette zircone.

Afin d'augmenter les rendements des opérations de broyage, les particules de broyage doivent être de plus en plus résistantes à l'usure, tout en présentant une résistance élevée à la dégradation dans un milieu liquide chaud, en particulier
 15 lorsqu'elles sont en contact avec une eau à plus de 80°C, ces conditions étant appelées ci-après « conditions hydrothermales ».

Par ailleurs, on cherche en permanence à augmenter le rendement de broyage, c'est-à-dire à obtenir une quantité de broyat maximale pour un coût déterminé.

20 Un but de l'invention est de répondre, au moins partiellement, à ces besoins.

Résumé de l'invention

L'invention propose une particule frittée présentant une analyse chimique telle que, en pourcentages en masse,

25	ZrO_2 partiellement stabilisée avec CeO_2 et Y_2O_3 :	complément à 100%,
	Al_2O_3 :	10 - 60%
	additif sélectionné parmi CaO , un oxyde de manganèse, ZnO , La_2O_3 , un oxyde de praséodyme, SrO , un oxyde de cuivre, Nd_2O_3 , BaO , un oxyde de fer, et leurs mélanges :	
30		0,2 - 6%,
	la teneur en CaO étant inférieure à 2%	
	impuretés :	< 2%,

CeO₂ et Y₂O₃ étant présents en des quantités telles que, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO₂, CeO₂ et Y₂O₃,

CeO ₂ :	6 - 11 mol% et
Y ₂ O ₃ :	0,5 - 2 mol%,

- 5 la particule étant obtenue par frittage à une température de frittage supérieure à 1300°C, la température de frittage étant supérieure à 1400°C, de préférence supérieure à 1425°C :

(C1) si l'additif est CaO, ou

(C2) si la teneur molaire en CeO₂ est comprise entre 10% et 11%.

- 10 Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, de telles particules frittées présentent une excellente résistance à l'usure, y compris en conditions hydrothermales.

Par ailleurs, la densité de ces particules est relativement peu élevée. Or, la masse de particules pouvant être chargée dans un broyeur constitue généralement un facteur limitant. La densité des particules frittées selon l'invention permet
15 avantageusement de charger un grand nombre de ces particules.

En outre, elles présentent des teneurs en zircon et en CeO₂ réduites. Or, la zircon et la cérine sont des matériaux coûteux. Pour un budget déterminé, il est donc possible de fabriquer plus de particules frittées et d'en introduire un nombre élevé
20 dans les broyeurs. Les particules frittées selon l'invention permettent donc d'obtenir un très bon rendement de broyage.

En somme, les particules frittées selon l'invention permettent d'obtenir un excellent compromis entre la résistance à l'usure en conditions hydrothermales et le rendement de broyage.

- 25 Une particule frittée selon l'invention peut encore présenter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- Ladite teneur molaire en CeO₂ est inférieure à 10,0%, de préférence inférieure 9,5%, et/ou de préférence supérieure à 7,0%, de préférence supérieure à 7,5%, de préférence supérieure à 8,0%, voire supérieure à 8,5%, en pourcentage
30 molaire sur la base de la somme de ZrO₂, CeO₂ et Y₂O₃.
- Ladite teneur molaire en Y₂O₃ est inférieure à 1,9%, inférieure à 1,7%, inférieure à 1,5%, inférieure à 1,2% et/ou supérieure à 0,7%, voire supérieure à 0,8%, en pourcentage molaire sur la base de la somme de ZrO₂, CeO₂ et Y₂O₃.

- Dans un mode de réalisation particulier, ladite teneur molaire en CeO_2 est comprise entre 8,5% et 9,5% et ladite teneur molaire en Y_2O_3 est comprise entre 0,8% et 1,2%, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , CeO_2 et Y_2O_3 .
- 5 - La teneur en alumine Al_2O_3 est supérieure à 15%, voire supérieure à 20% et/ou inférieure à 55%, voire inférieure à 50%, voire inférieure à 40%, voire inférieure à 35%, en pourcentage massique sur la base des oxydes.
- L'oxyde de manganèse est sélectionné parmi MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 et leurs mélanges. De préférence, l'oxyde de manganèse est sélectionné parmi MnO ,
10 Mn_3O_4 et leurs mélanges.
- L'oxyde de praséodyme est Pr_6O_{11} .
- L'oxyde de cuivre est CuO .
- L'oxyde de fer est sélectionné parmi FeO , Fe_2O_3 et leurs mélanges.
- L'additif est choisi parmi CaO , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , ZnO , La_2O_3 , SrO , et
15 leurs mélanges. De préférence, l'additif est choisi parmi CaO , MnO , Mn_3O_4 et leurs mélanges. De préférence encore, l'additif est un mélange de CaO d'une part et de MnO et/ou Mn_3O_4 d'autre part.
- La teneur en additif est supérieure à 0,3%, voire supérieure à 0,5% et/ou inférieure à 5%, voire inférieure à 4%, voire inférieure à 3%, voire inférieure à
20 2,5%, voire inférieure à 2%, voire inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1%, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
La teneur en additif peut être supérieure à 0,4 % et inférieure à 5 %, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
- L'additif comporte CaO , la teneur en CaO étant supérieure à 0,3%, voire
25 supérieure à 0,4%, supérieure à 0,5% et/ou inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1%, voire inférieure à 0,8%, inférieure à 0,6%, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
- L'additif comporte CaO et un deuxième composé d'additif choisi parmi MnO ,
30 MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , ZnO , La_2O_3 , SrO , et leurs mélanges, en particulier un mélange de MnO et de Mn_3O_4 , la teneur dudit deuxième composé d'additif étant de préférence supérieure à 0,1%, supérieure à 0,2% et/ou inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,5%, voire inférieure à 3,0%, voire inférieure à 2,5%, voire inférieure à 2,0%, voire inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1,0%, voire inférieure à 0,8%, inférieure à 0,6%, ou même inférieure à 0,5%, ou inférieure à 0,4%, voire
35 inférieure à 0,3%, en pourcentage en masse sur la base des oxydes.
- La teneur en impuretés est inférieure à 1,0%, de préférence inférieure à 0,8%, de préférence inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,3%, en pourcentage massique

sur la base des oxydes. Dans un mode de réalisation, les impuretés sont constituées d'oxydes.

- La particule est obtenue par frittage à une température supérieure ou égale à 1320°C, supérieure à 1400°C, supérieure à 1425°C et/ou inférieure à 1550°C. En particulier, elle peut être obtenue suivant un procédé selon l'invention, décrit ci-après.
- De préférence, la taille moyenne sur l'ensemble des grains de zirconium partiellement stabilisé et des grains d'alumine d'une particule frittée selon l'invention est inférieure à 3 µm, de préférence inférieure à 2,5 µm, voire inférieure à 2 µm, voire inférieure à 1,5 µm, voire inférieure à 1 µm, voire inférieure à 0,8 µm, et de préférence supérieure à 0,1 µm.
- La particule frittée se présente sous la forme d'une bille, de préférence d'une bille présentant une sphéricité supérieure à 0,7.
- La particule frittée présente des grains de forme allongée.
- Plus de 80%, plus de 90%, voire sensiblement 100% en nombre des grains de forme allongée présentent une forme générale rectiligne.
- Le taux de grains de forme allongée mesuré en diffraction X est de préférence supérieur à 0,05%, de préférence supérieur à 0,10%, de préférence supérieur à 0,15%, de préférence supérieur à 0,20%, de préférence supérieur à 0,25%, de préférence supérieur à 0,3%, voire supérieur à 0,4% et/ou inférieur à 5%, voire inférieur à 3%, de préférence inférieur à 2%, de préférence inférieur à 1%. La mesure du taux de grains de forme allongée est détaillée dans la suite de la présente description.
- Ces grains de forme allongée comportent l'élément Al et les cations métalliques des oxydes ajoutés à titre d'additif (Ca et/ou Mn et/ou Zn et/ou La et/ou Pr et/ou Sr et/ou Cu et/ou Nd et ou Ba et/ou Fe). Ces grains de forme allongée peuvent également comporter l'élément Cérium (Ce). Ainsi, si l'additif comporte CaO et MnO, les grains de forme allongée comportent les éléments Al, Ca, Mn et Ce.
- La densité de la particule frittée est supérieure à 4,8 g/cm³, voire supérieure à 4,9 g/cm³ et/ou inférieure à 5,5 g/cm³, voire inférieure à 5,3 g/cm³.
- La particule frittée est fabriquée par un procédé ne comportant pas une étape de compression isostatique à chaud (HIP : Hot isostatic pressing).
- La particule frittée est fabriquée par un procédé comportant une étape de gélification en goutte à goutte (« Drip casting » en anglais).

L'invention concerne également un ensemble de particules comprenant plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence environ 100%, en pourcentage en masse, de particules frittées selon l'invention.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de particules frittées selon l'invention, notamment de billes frittées, comprenant les étapes successives suivantes :

- a) si nécessaire, broyage d'une ou de plusieurs des poudres de matières premières, de préférence par cobroyage, de manière à obtenir, par mélange desdites poudres, un mélange particulaire présentant une taille médiane inférieure à 1,0 μm ,
- b) préparation d'une suspension à partir desdites poudres, la composition de la suspension étant adaptée de manière à obtenir, à l'issue de l'étape f), des particules frittées présentant une composition conforme à celle d'une particule frittée selon l'invention,
- c) durcissement de gouttes de la suspension sous la forme de particules crues,
- d) lavage,
- e) séchage,
- f) frittage à une température de frittage supérieure à 1300°C de manière à obtenir des particules frittées,

la température de frittage étant supérieure à 1400°C, de préférence supérieure à 1425°C :

- (C'1) si la suspension ne contient pas de composé de Mn, Zn, Cu, Pr, Nd, Sr, La, Ba ou Fe, c'est-à-dire si l'additif dans les particules frittées est CaO, ou
- (C'2) si la suspension est telle que la teneur molaire en CeO_2 des particules frittées obtenues en fin d'étape f), en pourcentage molaire sur la base de la somme de ZrO_2 , CeO_2 et Y_2O_3 , est comprise entre 10% et 11%.

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

- On effectue une étape a) de broyage d'une ou de plusieurs des poudres de matières premières, de préférence par cobroyage, de manière à obtenir, par mélange desdites poudres, un mélange particulaire présentant une taille médiane

inférieure à 0,6 μm , de préférence inférieure à 0,5 μm , de préférence inférieure à 0,3 μm , de préférence inférieure à 0,2 μm .

- Le procédé ne comporte pas une étape de compression isostatique, en particulier à chaud (HIP : Hot isostatic pressing), au moins avant la fin de l'étape de frittage.
- 5 - La température de frittage est inférieure à 1550°C.
- La température de frittage est supérieure ou égale à 1320°C, supérieure à 1400°C, supérieure à 1425°C.

L'invention concerne également l'utilisation de particules frittées selon
10 l'invention ou fabriquées ou pouvant être fabriquées suivant un procédé selon l'invention comme média de broyage, en particulier pour du microbroyage. L'invention concerne encore un broyeur contenant des particules frittées selon l'invention.

L'invention concerne aussi un mélange particulaire comportant des particules de ZrO_2 , de Al_2O_3 , de CeO_2 , et de Y_2O_3 , et éventuellement des particules de CaO ,
15 et/ou d'un oxyde de manganèse et/ou de ZnO et/ou de La_2O_3 et/ou d'un oxyde de praséodyme et/ou de SrO et/ou d'un oxyde de cuivre et/ou de Nd_2O_3 et/ou de BaO et/ou d'un oxyde de fer et/ou des particules de précurseurs de ces oxydes dans des proportions telles que, par frittage dudit mélange particulaire, on peut obtenir une particule frittée selon l'invention.

20 Avantageusement, un tel mélange particulaire est prêt à l'emploi. Il peut notamment servir à l'étape b) pour fabriquer la suspension.

Un mélange particulaire selon l'invention peut en particulier être conditionné dans des sacs.

De préférence, la taille médiane dudit mélange particulaire est inférieure à 1
25 μm , de préférence inférieure à 0,6 μm , de préférence inférieure à 0,5 μm , de préférence inférieure à 0,3 μm , voire inférieure à 0,2 μm .

Définitions

- Par « particule », on entend un produit solide individualisé dans une poudre.
- On appelle « frittage » la consolidation par traitement thermique à plus de 1100°C
30 d'un agglomérat granulaire, avec éventuellement une fusion, partiellement ou totale, de certains de ses constituants (mais pas de tous ses constituants).

- Par « bille », on entend une particule présentant une sphéricité, c'est-à-dire un rapport entre son plus petit diamètre et son plus grand diamètre, supérieure à 0,6, quelle que soit la façon par laquelle cette sphéricité a été obtenue.
- On appelle « taille médiane » d'un ensemble de particules, généralement notée D_{50} , la taille divisant les particules de cet ensemble en première et deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure, ou inférieure respectivement, à la taille médiane. La taille médiane peut par exemple être mesurée à l'aide d'un granulomètre laser.
- 10 - On appelle « taille moyenne » des grains d'une particule frittée, la dimension mesurée selon une méthode de « Mean Linear Intercept ». Une méthode de mesure de ce type est décrite dans la méthode ASTM E1382, un coefficient correcteur dépendant de la distribution des grains étant également appliqué.
- Par « un oxyde de manganèse », on entend un ou plusieurs oxydes de manganèse. On peut citer notamment MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 et Mn_3O_4 .
- 15 - Par « un oxyde de fer », on entend un ou plusieurs oxydes de fer. On peut citer notamment FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .
- Par « un oxyde de praséodyme », on entend un ou plusieurs oxydes de praséodyme. On peut citer notamment Pr_2O_3 .
- 20 - Par « un oxyde de cuivre », on entend un ou plusieurs oxydes de cuivre. On peut citer notamment CuO et Cu_2O .
- Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits nécessairement avec les matières premières. En particulier les composés faisant partie du groupe des oxydes, nitrures, oxynitrures, carbures, oxycarbures, carbonitrures et espèces métalliques de sodium et autres alcalins, vanadium et chrome sont des impuretés. A titre d'exemples, on peut citer Na_2O ou MgO . En revanche, l'oxyde d'hafnium n'est pas considéré comme une impureté.
- 25 - HfO_2 n'est pas chimiquement dissociable de ZrO_2 . Dans la composition chimique d'un produit comportant de la zircone, ZrO_2 désigne donc la teneur totale de ces deux oxydes. Cependant, selon la présente invention, HfO_2 n'est pas ajouté volontairement dans la charge de départ. HfO_2 ne désigne donc que les traces d'oxyde d'hafnium, cet oxyde étant toujours naturellement présent dans les sources de zircone à des teneurs généralement inférieures à 2%. Par souci de clarté, on peut donc désigner indifféremment la teneur en zircone et en traces
- 30

d'oxyde d'hafnium par ZrO_2+HfO_2 ou par ZrO_2 , on encore par « teneur en zircon ».

- Par « précurseur » d'un oxyde, on entend un constituant apte à fournir ledit oxyde lors de la fabrication d'une particule frittée selon l'invention. Par exemple, le carbonate de baryum $BaCO_3$ est un précurseur possible de BaO .
- On appelle « facteur de forme d'un grain », noté « F », l'inverse du rapport entre la plus grande dimension « Ga » du grain et la plus grande dimension mesurée perpendiculairement à la direction de la dimension Ga, notée « Pa » : $F = Pa/Ga$. Ces dimensions sont mesurées dans un plan d'observation d'une coupe polie de la particule frittée, classiquement sur des clichés photographiques de cette coupe (voir Figure 1).
- On appelle « grain de forme allongée », un grain présentant un facteur de forme F inférieur à 0,4.
- Les inventeurs ont constaté qu'un produit selon l'invention comporte, en fonction de l'additif, une phase de type hibonite et/ou une phase de type magnéto-plombite et que ces phases ne sont sensiblement présentes que dans les grains de forme allongée. La mesure de la quantité de ces phases peut donc être utilisée pour évaluer la quantité de grains de forme allongée. Ainsi, on définit le « taux de grains de forme allongée », en %, selon la formule (1) suivante :

$$T = 100 * (A_{\text{Grains allongés}}) / (A_{\text{Grains allongés}} + A_{Al_2O_3} + A_{ZrO_2}) \quad (1)$$

où

- $A_{\text{Grains allongés}}$ est la somme des aires mesurées sur un diagramme de diffraction X
 - du pic correspondant à la réflexion <110> de la phase de type hibonite (fiche ICDD n°38-0470), et
 - du pic correspondant à la réflexion <107> de la phase de type magnéto-plombite (fiche ICDD n°04-0704) ;
- $A_{Al_2O_3}$ est l'aire, mesurée sur le même diagramme, du pic correspondant à la réflexion <012> de la phase Al_2O_3 (fiche ICDD n°43-1484), mesurée dans le domaine angulaire 2θ compris entre $24,5^\circ$ et $26,5^\circ$, théoriquement centré sur un angle 2θ de $25,58^\circ$;

- o A_{ZrO_2} est l'aire, mesurée sur le même diagramme, du pic correspondant à la réflexion $\langle 111 \rangle$ de la phase tétragonale de ZrO_2 (fiche ICDD n°17-0923) mesurée dans le domaine angulaire 2θ compris entre $26,5^\circ$ et $31,3^\circ$, théoriquement centré sur un angle 2θ de $30,19^\circ$.

5

Les mesures des aires $A_{\text{Grains allongés}}$, $A_{Al_2O_3}$ et A_{ZrO_2} sont effectuées sur un même diagramme de diffraction X, obtenu à partir d'un appareil du type diffractomètre X'pert de la société PANalytical pourvu d'un tube DX en cuivre. Le pas est réglé à $0,008^\circ$ et 600 s/pas dans les plages d'angle 2θ de $24,5^\circ$ à $26,5^\circ$ et $31,3^\circ$ à $33,6^\circ$, à $0,033^\circ$ et 300s/pas dans la plage d'angle 2θ $26,5^\circ$ à $31,3^\circ$. Un traitement de déconvolution utilisant la fonction pseudo Voigt est effectué à l'aide du logiciel TOPAS de la société BRUKER sur les amplitudes des pics exprimés en coups par seconde.

10

On appelle « pic correspondant à la réflexion $\langle 110 \rangle$ de la phase de type hibonite » et « pic correspondant à la réflexion $\langle 107 \rangle$ de la phase de type magnéto-plombite », le pic le plus élevé dans une plage d'angles 2θ comprise entre $31,19^\circ$ et $33,19^\circ$, et entre $31,29^\circ$ et $33,29^\circ$, respectivement. Ces plages sont centrées sur les angles 2θ de $32,19^\circ$ et $32,29^\circ$, correspondant au pic d'une phase purement hibonite (fiche ICDD n°38-0470) et au pic d'une phase purement magnéto-plombite (fiche ICDD n°04-0704)), respectivement. Le décalage par rapport à ces valeurs d'angle 2θ est fonction de la nature de l'additif utilisé. La nature de l'additif détermine également la présence d'un pic correspondant à la réflexion $\langle 110 \rangle$ d'une phase de type hibonite et/ou d'un pic correspondant à la réflexion $\langle 107 \rangle$ d'une phase de type magnéto-plombite.

15

20

25

Sauf mention contraire, tous les pourcentages relatifs à la composition d'un produit ou relatifs à une charge de départ sont des pourcentages massiques sur la base des oxydes et tous les pourcentages de CeO_2 et Y_2O_3 sont des pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , CeO_2 et Y_2O_3 .

Brève description des figures

30

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à la lecture de la description détaillée qui va suivre et à l'examen du dessin annexé dans lequel la figure 1 représente une photographie d'une coupe polie d'une particule frittée de l'exemple 2, selon l'invention, obtenue après frittage à une température de

1375°C, cette particule ayant subi, après polissage, une attaque thermique à 1275°C pendant 30 minutes pour révéler les joints de grains.

Description détaillée

5 Pour fabriquer des particules frittées selon l'invention, on peut procéder suivant les étapes a) à f) décrites ci-dessus et détaillées ci-dessous.

De préférence, les poudres utilisées, notamment les poudres de ZrO_2 , d'alumine Al_2O_3 , de Y_2O_3 , de CeO_2 , et d'additif présentent chacune une taille médiane inférieure à 5 μm , voire inférieure à 3 μm , inférieure à 1 μm , inférieure à 0,7 μm , de préférence inférieure à 0,6 μm , de préférence inférieure à 0,5 μm , de préférence
10 inférieure à 0,3 μm , voire inférieure à 0,2 μm . Avantagement, lorsque que chacune de ces poudres présente une taille médiane inférieure à 1 μm , de préférence inférieure à 0,6 μm , de préférence inférieure à 0,5 μm , de préférence inférieure à 0,3 μm , voire inférieure à 0,2 μm , l'étape a) est optionnelle.

De préférence, la poudre de zircone utilisée présente une aire spécifique,
15 calculée par la méthode BET, supérieure à 5 m^2/g , de préférence supérieure à 8 m^2/g , de préférence supérieure à 10 m^2/g et inférieure à 30 m^2/g . Avantagement, la température de frittage à l'étape f) est réduite, et le broyage à l'étape a), généralement en suspension, et la mise en suspension à l'étape b) en sont facilitées.

A l'étape a), les poudres de matières premières peuvent être broyées
20 individuellement ou, de préférence, cobroyées, si elles ne respectent pas la distribution granulométrique souhaitée, et en particulier si elles présentent une taille médiane supérieure à 1 μm , supérieure à 0,6 μm , supérieure à 0,5 μm , supérieure à 0,3 μm ou supérieure à 0,2 μm .

A l'étape b), on prépare à température ambiante une suspension à base
25 d'eau ou d'un solvant, dite « barbotine », comportant des poudres de ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , et Y_2O_3 et, le cas échéant, une ou plusieurs poudres de CaO , et/ou d'un oxyde de manganèse, et/ou de ZnO , et/ou de La_2O_3 , et/ou d'un oxyde de praséodyme, et/ou de SrO , et/ou d'un oxyde de cuivre, et/ou de Nd_2O_3 , et/ou de BaO et/ou d'un oxyde de fer.

30 Ces poudres peuvent également être remplacées, au moins partiellement, par des poudres de précurseurs de ces oxydes, introduits dans des quantités équivalentes.

Les inventeurs ont découvert que l'ajout de CaO et/ou d'un oxyde de manganèse, et/ou de ZnO, et/ou de La₂O₃, et/ou d'un oxyde de praséodyme, et/ou de SrO, et/ou d'un oxyde de cuivre, et/ou de Nd₂O₃, et/ou de BaO, et/ou d'un oxyde de fer et/ou de précurseurs de ces oxydes permet d'augmenter la quantité de grains de
5 forme allongée contenues dans les particules frittées et d'améliorer les performances mécaniques.

Les inventeurs ont également découvert que l'ajout d'un oxyde de manganèse, et/ou de ZnO, et/ou de La₂O₃, et/ou d'un oxyde de praséodyme, et/ou de SrO, et/ou d'un oxyde de cuivre, et/ou de Nd₂O₃, et/ou de BaO, et/ou d'un oxyde de
10 fer et/ou de précurseurs de ces oxydes permet de diminuer la température de frittage en dessous de 1400°C, en dessous de 1350°C, et même jusqu'à 1300°C si la teneur molaire en CeO₂ des particules frittées selon l'invention est comprise entre 7% et 10%.

Les poudres apportant les oxydes ou les précurseurs sont de préférence
15 choisies de manière que la teneur totale en impuretés soit inférieure à 2%, en pourcentage massique sur la base des oxydes.

Dans un mode de réalisation particulier, Y₂O₃ est introduit sous la forme d'une zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium.

En revanche, de préférence, CeO₂ n'est pas introduit sous la forme d'une
20 zircone partiellement stabilisée à l'oxyde de cérium, ou seulement en partie.

La barbotine présente de préférence une teneur massique en matière sèche comprise entre 50 et 70%.

Comme cela est bien connu de l'homme du métier, la suspension peut encore contenir les constituants suivants :

- 25 - un dispersant, à raison de 0 à 10%, en pourcentage massique sur la base de la matière sèche ;
- un stabilisant de la viscosité, ou défloculant, à raison de 0 à 3%, en pourcentage massique sur la base de la matière sèche ;
- un modificateur de tension de surface, à raison de 0 à 3%, en pourcentage
30 massique sur la base de la matière sèche ;
- un agent gélifiant, ou « agent de gélification », à raison de 0 à 2%, en pourcentage massique sur la base de la matière sèche.

Les dispersants ou défloculants, modificateurs de tension de surface, et agents gélifiants sont bien connus de l'homme du métier. Il en est de même des électrolytes adaptés pour réagir avec un agent gélifiant déterminé.

A titre d'exemples, on peut citer,

- 5 - comme dispersant ou défloculant, la famille des polyméthacrylates de sodium ou d'ammonium, la famille des polyacrylates de sodium ou d'ammonium, la famille des acides polyacryliques (sels de sodium ou d'ammonium), ou autres polyélectrolytes, la famille des citrates, par exemple d'ammonium, la famille des phosphates de sodium, et la famille des esters de l'acide carbonique ;
- 10 - comme modificateur de tension de surface, les solvants organiques tels que certains alcools aliphatiques ;
- comme agents gélifiants, certains éléments de la famille des polysaccharides naturels.

Tous ces éléments disparaissent pendant les étapes de fabrication ultérieures, en pouvant laisser toutefois subsister quelques traces.

De préférence, les poudres d'oxydes et/ou de précurseurs sont ajoutées dans un mélange d'eau et de dispersants/défloculants dans un broyeur à boulets. Après agitation, on ajoute de l'eau dans laquelle a été préalablement dissout un agent gélifiant de manière à obtenir la suspension.

20 A l'étape c), des gouttes de la suspension sont ensuite obtenues par écoulement de la suspension à travers un orifice calibré. Les gouttes sortant de l'orifice tombent dans un bain d'une solution de gélification (électrolyte réactif avec l'agent gélifiant) où elles durcissent après avoir recouvert une forme sensiblement sphérique.

25 A l'étape d), les particules crues ainsi obtenues sont extraites du bain, lavées à l'eau, puis, à l'étape e), séchées à l'étuve.

A l'étape f), les particules crues, lavées et séchées, sont frittées. Le frittage peut s'effectuer sous atmosphère réductrice, neutre ou oxydante. De préférence, le frittage s'effectue sous air, dans un four électrique, à pression atmosphérique.

30 De préférence, la durée de frittage est comprise entre 2 et 5 heures.

Le frittage à l'étape f) est effectué à une température supérieure à 1300°C et de préférence inférieure 1550°C.

Si la suspension ne contient pas de composé de Mn, Zn, Cu, Pr, Nd, Sr, La, Ba ou Fe, c'est-à-dire si l'additif dans les particules frittées est CaO, la température de frittage est supérieure à 1400°C, de préférence supérieure à 1425°C.

Si la suspension est telle que la teneur molaire en CeO₂ des particules frittées obtenues en fin d'étape f) est comprise entre 10% et 11%, la température de frittage est supérieure à 1400°C.

La température de frittage est de préférence d'autant plus élevée que la quantité d'alumine est importante.

Les particules frittées obtenues se présentent de préférence sous la forme de billes présentant un plus petit diamètre compris entre 0,4 mm et 10 mm.

De manière surprenante, les inventeurs ont relevé la présence d'une microstructure particulière dans les particules frittées selon l'invention. Comme représentée sur la figure 1, lesdites particules frittées comportent des grains de zircone partiellement stabilisée 1, des grains d'alumine 2, des grains de forme allongée 3, qui peuvent se présenter sous la forme de baguettes sensiblement rectilignes, ainsi que des pores 4.

Le facteur de forme F des grains de forme allongée peut être inférieur à 0,3, voire inférieur à 0,25.

La figure 1 montre qu'il n'existe sensiblement pas de grains présentant des formes intermédiaires entre les grains de forme allongée 3 et les autres grains, de forme générale sensiblement sphérique. Sur une courbe représentant le nombre de grains en fonction du facteur de forme de ces grains, les grains étant regroupés dans des classes de facteurs de forme d'amplitude de 0,05, il existe donc une plage de facteurs de forme d'amplitude supérieure à 0,1, voire supérieure à 0,2, voire supérieure à 0,3, peu représentée, cette plage séparant la plage correspondant aux grains de forme allongée et la plage correspondant aux autres grains. L'amplitude d'une classe ou d'une plage de facteurs de forme est la différence entre les bornes supérieure et inférieure de cette classe ou de cette plage. Par « peu représentée », on entend « ne comportant aucun pic dépassant 30%, 20%, voire 10% du pic principal de la plage correspondant aux grains de forme allongée ». Dans un mode de réalisation, les grains de forme allongée sont ainsi représentés par un pic principal isolé sur ladite courbe.

Le taux de grains de forme allongée, mesuré suivant la méthode décrite précédemment, est supérieur à 0,05%, de préférence supérieur à 0,10%, de préférence supérieur à 0,15%, de préférence supérieur à 0,20%, de préférence supérieur à 0,25%, de préférence supérieur à 0,3%, voire supérieur à 0,4% et/ou
5 inférieur à 5%, voire inférieur à 3%, de préférence inférieur à 2%, de préférence inférieur à 1%.

Une analyse a montré que ces grains de forme allongée comportent l'élément Al et les cations métalliques des oxydes ajoutés à titre d'additif (Ca et/ou Mn et/ou Zn et/ou La et/ou Pr et/ou Sr et/ou Cu et/ou Nd et/ou Ba et/ou Fe). Ces grains
10 de forme allongée peuvent également contenir l'élément Ce.

Les inventeurs ont également relevé que plus de 60%, de préférence plus de 80%, de préférence encore plus de 90% du volume de la zircone des particules frittées selon l'invention se présente sous la phase tétragonale.

CeO₂ et Y₂O₃ servent à stabiliser la zircone mais peuvent aussi être présents
15 en dehors de celle –ci.

Exemples

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

Des billes frittées ont été préparées à partir d'une source de zircone (aire
20 spécifique de l'ordre de 8 m²/g ; taille médiane < 5µm), d'une source de CeO₂ (taille médiane < 10µm), d'une source de Y₂O₃ (taille médiane <20µm), d'une source d'alumine (taille médiane < 5µm) et, en fonction des exemples réalisés, d'une source d'oxydes de manganèse, principalement sous la forme Mn₃O₄ (D₉₀ inférieur à 44 µm) et contenant également MnO. La pureté des sources de zircone et de CeO₂ était
25 supérieure à 99%. La pureté de la source d'oxydes de manganèse, exprimée sous la forme MnO, était supérieure à 88%. Ces poudres ont été mélangées puis cobroyées en milieu humide jusqu'à obtention d'un mélange présentant une granulométrie fine (taille médiane < 0,3 µm). Le mélange a ensuite été séché.

Une suspension aqueuse comportant, en pourcentages en poids de la
30 matière sèche, 7,5% d'un dispersant de type acide polyacrylique, 1% d'un défloculant de type ester d'acide carbonique (stabilisant de la viscosité), et 1% d'un agent

gélifiant, à savoir un polysaccharide de la famille des alginates, a ensuite été préparée à partir de ce mélange.

Un broyeur à boulets a été utilisé pour cette préparation de manière à obtenir une bonne homogénéité de la suspension : Une solution contenant l'agent gélifiant a d'abord été formée. Successivement on a ajouté dans de l'eau, optionnellement la sources d'oxyde de manganèse, la poudre d'alumine, la poudre de ZrO_2 , la poudre de CeO_2 , la poudre d' Y_2O_3 , et le dispersant. La solution contenant l'agent gélifiant a ensuite été ajoutée. Le mélange ainsi obtenu a été agité pendant 8 heures. Puis le défloculant a été ajouté et le mélange a été agité pendant 0,5 heure. La taille des particules a été contrôlée par sédigraphie à l'aide d'un sédigraphe Sedigraph 5100 commercialisé par la société Micromeritics® (taille médiane $<0,5\mu m$), et de l'eau a été ajoutée en une quantité déterminée pour obtenir une suspension aqueuse à 61% en matière sèche et une viscosité, mesurée au viscosimètre Brookfield, inférieure à 8500 centipoises. Le pH de la suspension était alors d'environ 9.

La suspension a été forcée à travers un trou calibré et à un débit permettant d'obtenir après frittage des billes d'environ 1,2 mm à 1,4 mm dans le cadre de cet exemple. Les gouttes de suspension tombaient dans un bain de gélification à base d'un électrolyte, sel de cation divalent ou trivalent, réactif avec l'agent gélifiant. Les billes crues ont été collectées, lavées pour éliminer l'excédent de réactifs, puis séchées à $90^\circ C$ pour éliminer l'humidité. Les billes ont ensuite été transférées dans un four de frittage où elles ont été portées, à une vitesse de $100^\circ C/h$, jusqu'à la température de frittage voulue. A la fin d'un palier de 4 heures à la température de frittage voulue, la descente en température a été effectuée par refroidissement naturel.

Deux séries de tests ont été effectuées sur des billes frittées présentant différentes compositions et obtenues selon le procédé qui vient d'être décrit. Dans la première série de tests, la température de frittage a été maintenue constante à $1375^\circ C$ et on a observé l'influence de la composition des billes sur leur résistance à l'usure, indépendamment de la température de frittage. Dans la deuxième série de tests, la température de frittage a été modifiée de façon à observer son influence sur la résistance à l'usure des différentes compositions utilisées.

Protocoles de mesure

La densité des particules frittées est mesurée au moyen d'un pycnomètre hélium (AccuPyc 1330 de la société Micromeritics®).

Pour déterminer la résistance à l'usure dite « planétaire », 20 ml (volume mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée) de particules frittées à tester de taille comprise entre 1,25 mm et 1,4 mm (sélectionnées par tamisage) sont pesées (masse m_0) et introduites dans un des 4 bols revêtus d'alumine frittée dense, de contenance de 125 ml d'un broyeur planétaire rapide du type PM400 de marque RETSCH. Sont ajoutés dans un des bols, 2,2 g de carbure de silicium de marque Presi (présentant une taille médiane D50 de 23 μm) et 40 ml d'eau. Le bol est refermé et mis en rotation (mouvement planétaire) à 400 tr/min avec inversion du sens de rotation toutes les minutes pendant 1h30. Le contenu du bol est ensuite lavé sur un tamis de 100 μm de manière à enlever le carbure de silicium résiduel ainsi que les arrachements de matière dus à l'usure lors du broyage. Après un tamisage sur un tamis de 100 μm , les particules frittées sont ensuite séchées à l'étuve à 100 °C pendant 3 heures, puis pesées (masse m).

L'usure planétaire, exprimée en pourcentage, est donnée par la formule suivante :

$$100(m_0 - m) / m_0$$

20

La taille moyenne des grains des particules frittées a été mesurée par la méthode de « Mean Linear Intercept ». Une méthode de ce type est décrite dans la norme ASTM E1382. Suivant cette norme, on trace des lignes d'analyse sur des images des particules, puis, le long de chaque ligne d'analyse, on mesure les longueurs, dites « intercepts », entre deux joints de grains consécutifs coupant ladite ligne d'analyse.

25

On détermine ensuite la longueur moyenne « l » des intercepts « l ».

Pour les tests ci-dessous, les intercepts ont été mesurés sur des images, obtenues par microscopie électronique à balayage, de sections de particules, lesdites sections ayant préalablement été polies jusqu'à obtention d'une qualité miroir puis attaquées thermiquement, à une température inférieure de 100°C à la température de frittage, pour révéler les joints de grains. Le grossissement utilisé pour la prise des images est choisi de façon à visualiser environ 100 grains sur une image. 5 images par particule ont été réalisées.

30

La taille moyenne « d » des grains d'une particule frittée est donnée par la relation : $d = 1,56.l'$. Cette formule est issue de la formule (13) de « Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics » M. I. Mendelson, J. Am. Cerm. Soc. Vol. 52, No.8, pp443-446.

- 5 L'aire spécifique est mesurée par la méthode BET (Brunauer Emmet Teller) telle que décrite dans Journal of American Chemical Society 60 (1938), pages 309 à 316.

Les tableaux 1 et 2 suivants résument les résultats obtenus.

Ex	base somme ZrO ₂ + CeO ₂ + Y ₂ O ₃ (% molaire)		Analyse chimique (% massique)					Usure planétaire (%)				Densité (g/cm ³)					
	ZrO ₂	CeO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂ en partie stabilisée	Al ₂ O ₃	Additifs		Température de frittage (°C)				Température de frittage (°C)					
						Oxydes de manganèse : exprimé en MnO	CaO	Impur.	1320 °C	1350 °C	1375 °C	1425 °C	1320 °C	1350 °C	1375 °C	1425 °C	
1	88	12	-	98	0,6	0,6	0,4	0,4									
(*)									1,55				6,20				
2	90	9	1	73,86	24,50	0,24	0,42	0,98	2,7	1,5	0,9	0,8	5,44	5,34	4,98	5,14	
3	90	9	1	74,35	24,50	-	0,34	0,81	28,2	11,6	5,6	1,4	5,49	5,49	5,46	5,03	
4	90	9	1	74,14	24,30	0,48	0,31	0,77	-	2,0	1,0	0,9	-	5,40	5,01	5,19	
5	88,62	10,79	0,59	74,32	24,30	0,40	0,35	0,63	-	-	-	0,9	-	5,47	5,48	5,07	
6	88,62	10,79	0,59	74,35	24,00	0,40	0,86	0,39	-	-	-	0,9	-	-	5,44	-	

(*) : exemple hors invention

Tableau 1

Ex	Taux de grains de forme allongée (%)			
	Température de frittage (°C)			
	1320 °C	1350 °C	1375 °C	1425 °C
1 (*)	Nd(**)			
2	0,05	-	0,27	0,38
3	Nd(**)	0,07	0,08	0,14
4	-	-	0,29	0,42
5	-	-	0,30	0,45
6	-	-	0,34	-

(*) : exemple hors invention

(**) : Nd : non détectable

Tableau 2

5 Les inventeurs considèrent qu'il existe un bon compromis entre le rendement de broyage et l'usure planétaire lorsque :

- l'usure planétaire est inférieure ou égale à 3%, et
- la densité est comprise entre 4,5 et 5,9 g/cm³.

De préférence, l'usure planétaire est inférieure à 2,5%, de préférence inférieure à 2%, voire inférieure à 1,5%, voire même inférieure à 1,0%, et/ou la
10 densité est comprise entre 4,8 et 5,5 g/cm³, voire comprise entre 4,9 et 5,3 g/cm³.

Pour l'exemple 3, ne contenant pas d'autre composé d'additif que CaO, une température de frittage supérieure à 1400°C est nécessaire pour atteindre une résistance à l'usure satisfaisant les conditions du compromis. L'ajout d'un autre
15 composé d'additif que CaO est donc avantageux, éventuellement en plus de CaO.

Une comparaison des exemples 3 et 4 montre en particulier l'intérêt de la présence d'oxydes de manganèse pour une teneur en CaO donnée.

Les exemples 5 et 6, présentant une teneur molaire en CeO₂ supérieure à 10%, montrent la nécessité d'une température de frittage supérieure à 1400°C pour
20 atteindre une résistance à l'usure satisfaisant les conditions du compromis. Les plages préférées en CeO₂ selon l'invention permettent avantageusement de limiter la température de frittage. Ces exemples montrent également l'effet positif d'une augmentation limitée de la teneur en CaO.

L'exemple 2 est l'exemple préféré d'entre tous.

25 Le tableau 2 montre par ailleurs une corrélation entre les performances obtenues et le taux de grains de forme allongée.

Comme cela apparaît clairement à présent, l'invention fournit une particule frittée présentant un bon compromis entre résistance à l'usure planétaire et densité.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples et modes de réalisation décrits ci-dessus. En particulier, d'autres systèmes de gélification
5 conviennent pour fabriquer une bille céramique selon l'invention. Ainsi, US 5,466,400, FR 2 84 24 38 et US 4,063,856 décrivent des procédés sol-gel applicables. FR 2 84 24 38 et US 4,063,856 utilisent un système de gélification proche de celui décrit ci-dessus (à base d'alginate) alors que US 5,466,400 décrit un système de gélification très différent.

10 Le procédé décrit dans US 2009/0036291 et les procédés de formation de billes par pressage ou par granulation sont également envisageables.

REVENDEICATIONS

1. Particule frittée présentant une analyse chimique telle que, en pourcentages en masse,

ZrO_2 partiellement stabilisée avec CeO_2 et Y_2O_3 : complément à 100%,

Al_2O_3 : 10 - 60%

additif sélectionné parmi CaO, un oxyde de manganèse, ZnO, La_2O_3 , un oxyde de praséodyme, SrO, un oxyde de cuivre, Nd_2O_3 , BaO, un oxyde de fer, et leurs mélanges :

0,2 - 6%,

la teneur en CaO étant inférieure à 2%,

impuretés : < 2%,

la zircone étant stabilisée avec CeO_2 et Y_2O_3 , présents en des teneurs molaires, en pourcentages molaires sur la base de la somme de ZrO_2 , CeO_2 et Y_2O_3 , telles que

CeO_2 : 6 - 11 mol% et

Y_2O_3 : 0,5 - 2 mol%,

la particule étant obtenue par frittage à une température de frittage supérieure à 1300°C, la température de frittage étant supérieure à 1400°C :

(C1) si l'additif est CaO ou

(C2) si la teneur molaire en CeO_2 est comprise entre 10% et 11%.

2. Particule frittée selon la revendication 1, dans laquelle ladite teneur molaire en CeO_2 est inférieure 10% et supérieure à 7%.
3. Particule frittée selon la revendication 2, dans laquelle ladite teneur molaire en CeO_2 est inférieure 9,5% et supérieure à 8,5%.
4. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite teneur molaire en Y_2O_3 est inférieure à 1,2% et supérieure à 0,8%.
5. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en alumine Al_2O_3 est supérieure à 15% et inférieure à 55%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes.

6. Particule frittée selon la revendication précédente, dans laquelle la teneur en alumine Al_2O_3 est supérieure à 20% et inférieure à 40%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes.
7. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'additif est choisi parmi CaO , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , ZnO , La_2O_3 , SrO , et leurs mélanges.
8. Particule frittée selon la revendication précédente, dans laquelle l'additif est choisi parmi CaO , MnO , Mn_3O_4 et leurs mélanges.
9. Particule frittée selon la revendication précédente, dans laquelle l'additif est un mélange de CaO d'une part et de MnO et/ou Mn_3O_4 d'autre part.
10. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en additif est supérieure à 0,4% et inférieure à 5%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
11. Particule frittée selon la revendication précédente, dans laquelle la teneur en additif est supérieure à 0,5% et inférieure à 1%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
12. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'additif comporte CaO , la teneur en CaO étant supérieure à 0,3% et inférieure à 1,5%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes.
13. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en impuretés est inférieure à 1%.
14. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'une bille présentant une sphéricité supérieure à 0,7.
15. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant des grains de forme allongée, le taux de grains de forme allongée, mesuré en diffraction X, étant compris entre 0,05% et 5%.
16. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont la zircone se présente pour plus de 80% de son volume sous la phase tétragonale.

17. Particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, fabriquée par un procédé comportant une étape de gélification en goutte à goutte.
18. Mélange particulaire comportant des particules de ZrO_2 , de Al_2O_3 , de CeO_2 , de Y_2O_3 , et d'un additif choisi parmi CaO , et/ou un oxyde de manganèse et/ou ZnO et/ou La_2O_3 et/ou un oxyde de praséodyme et/ou SrO et/ou un oxyde de cuivre et/ou Nd_2O_3 et/ou BaO et/ou un oxyde de fer et/ou des particules de précurseurs de ces oxydes, dans des proportions telles que, par frittage dudit mélange particulaire, on obtient une particule frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes.
19. Mélange particulaire selon la revendication précédente, dont la taille médiane est inférieure à $1\ \mu m$.
20. Mélange particulaire selon la revendication précédente, dont la taille médiane est inférieure à $0,3\ \mu m$.
21. Broyeur contenant des particules frittées selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou fabriquées à partir d'un mélange particulaire selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes.
22. Utilisation de particules frittées selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou fabriquées à partir d'un mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, comme média de broyage.

1/1

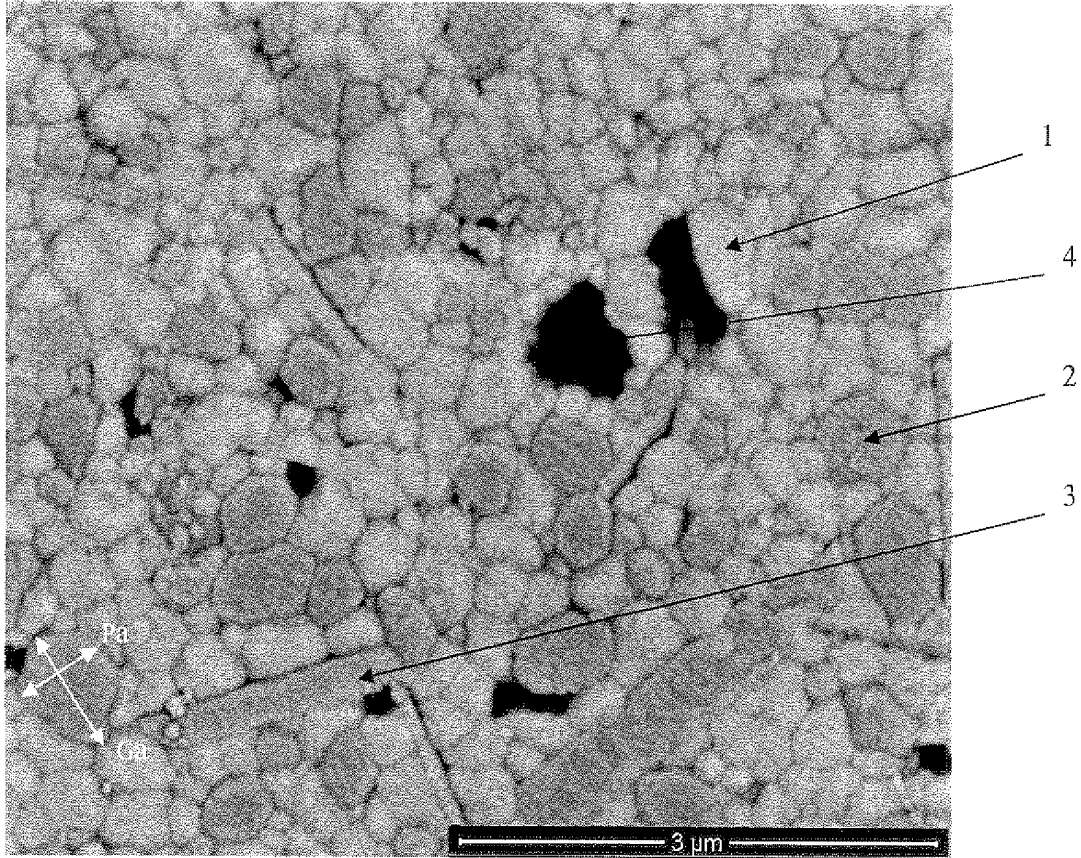


Fig. 1



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 724210
FR 0953667

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,Y	WO 2009/018024 A (ZIRCOA INC [US]) 5 février 2009 (2009-02-05) * abrégé * * alinéas [0002], [0003], [0015], [0018], [0025], [0026] * * revendications 1-6 *	1-22	C04B35/488 B02C17/20
Y	FR 2 579 199 A (NORITAKE CO LTD [JP]) 26 septembre 1986 (1986-09-26) * abrégé * * page 3, ligne 26 - page 4, ligne 35 * * exemples 56,57 * * revendication 1 * * tableaux 5-1,5-2 * * page 6, ligne 17-22 *	1-22	
A	AU 592 823 B2 (NIPPON SODA CO) 25 janvier 1990 (1990-01-25) * le document en entier *	1,2,5-9, 15,16, 18-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 4 316 964 A (LANGE FREDERICK F) 23 février 1982 (1982-02-23) * colonne 2, ligne 15-46 * * tableaux I-III * * colonne 5, ligne 15-19 * * colonne 6, ligne 55-58 * * colonne 7, ligne 8-10 * * revendications 1-9 *	1-7,10, 11,15, 16,18-22	C04B C09K
A	JP 06 183833 A (TOSOH CORP) 5 juillet 1994 (1994-07-05) * abrégé * * revendications 1,2 * * alinéas [0006], [0007], [0010] *	1-22	
			-/--
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 décembre 2009		Sow, Eve	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 724210
FR 0953667

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	JP 01 083566 A (RIKEN KK; AGENCY IND SCIENCE TECHN) 29 mars 1989 (1989-03-29) * le document en entier * -----	1-13, 16-22	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		9 décembre 2009	Sow, Eve
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0953667 FA 724210**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-12-2009

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009018024	A	05-02-2009	US 2009036291 A1	05-02-2009

FR 2579199	A	26-09-1986	DE 3610041 A1	16-10-1986
			GB 2174690 A	12-11-1986
			US 4820666 A	11-04-1989

AU 592823	B2	25-01-1990	JP 1864562 C	08-08-1994
			JP 5053751 B	10-08-1993
			JP 62007667 A	14-01-1987

US 4316964	A	23-02-1982	AUCUN	

JP 6183833	A	05-07-1994	JP 3265518 B2	11-03-2002

JP 1083566	A	29-03-1989	JP 2810922 B2	15-10-1998
