

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 103 191**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **19 12787**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 04 B 35/624** (2019.12), **C 04 B 35/505**, 35/44

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 15.11.19.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.05.21 Bulletin 21/20.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① **Demandeur(s)** : *Centre National de la Recherche
Scientifique Etablissement public national à caractères
administratif — FR et Centre National d'Études Spa-
tiales Etablissement public local à caractère industriel
ou commercial — FR.*

⑦② **Inventeur(s)** : ROSSIGNOL Sylvie, VARDELLE
Michel, RÉMONDIÈRE Fabien, SINGLARD Marc,
ORIOU Stéphane et FIORE Giuseppe.

⑦③ **Titulaire(s)** : Centre National de la Recherche Scienti-
fique Etablissement public national à caractères admi-
nistratif, Centre National d'Études Spatiales
Etablissement public local à caractère industriel ou com-
mercial.

⑦④ **Mandataire(s)** : Novagraaf Technologies.

⑫④ **PROCEDE SOL-GEL DE FABRICATION D'UN GEL PRECURSEUR, D'UN XEROGEL ET D'UNE POUDRE DE
GRENAT D'YTTRIUM ET D'ALUMINIUM ET LEUR UTILISATION POUR FORMER DES ARTICLES.**

⑫⑤ L'objet de la présente invention se rapporte à un pro-
cédé sol-gel de fabrication d'un gel humide, d'un xérogel et
d'une poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium. Un autre
objet est une pâte d'extrusion comprenant le gel humide, le
xérogel ou la poudre précité(e). L'invention se rapporte en
outre à l'utilisation d'un gel humide, d'un xérogel, d'une
poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium ou d'une pâte
d'extrusion comprenant un gel humide, un xérogel ou une
poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium pour fabriquer un
article, de préférence par extrusion, micro-extrusion ou im-
pression par dépôt de fil ainsi que ledit article.

FR 3 103 191 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDE SOL-GEL DE FABRICATION D'UN GEL PRECURSEUR, D'UN XEROGEL ET D'UNE POUDRE DE GRENAT D'YTTRIUM ET D'ALUMINIUM ET LEUR UTILISATION POUR FORMER DES ARTICLES

- [0001] L'invention appartient au domaine des céramiques, et plus particulièrement du grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) et d'articles fabriqués à partir de ce matériau.
- [0002] Un objet de la présente invention se rapporte à un procédé sol-gel de fabrication d'un gel humide, d'un xérogel et d'une poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium. Un autre objet est une pâte d'extrusion comprenant le gel humide, le xérogel ou la poudre précitée(e). L'invention se rapporte en outre à l'utilisation d'un gel humide, d'un xérogel, d'une poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium ou d'une pâte d'extrusion comprenant un gel humide, un xérogel ou une poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium pour fabriquer un article, de préférence par extrusion ou impression par dépôt de fil ainsi que ledit article.
- [0003] Le grenat d'yttrium et d'aluminium, ou YAG dans son abréviation anglaise de Yttrium Aluminium Garnet, est, à ce jour, la céramique de type « oxyde pur » la plus résistante aux hautes températures et notamment au fluage. Le YAG a des propriétés supérieures à celle des matériaux de référence actuels tels que l'alumine, la zircone ou bien encore la mullite.
- [0004] Le YAG est un solide cristallin de formule $Y_3Al_5O_{12}$. C'est l'un des cinq composés définis du diagramme binaire Al_2O_3 - Y_2O_3 , les autres étant l'yttrine Y_2O_3 , la structure monoclinique d'yttrium et d'aluminium (YAM, $Y_4Al_2O_9$), la pérovskite d'yttrium et d'aluminium (YAP, $YAlO_3$) et l'alumine Al_2O_3 . Contrairement à d'autres cristaux de type grenat, le YAG n'existe pas sous forme naturelle et doit donc être synthétisé.
- [0005] Le YAG est essentiellement utilisé dans la fabrication des lasers dits « lasers YAG », dont il constitue le milieu amplificateur. Il n'est jamais utilisé pur mais toujours dopé avec des ions appropriés par exemple le néodyme et l'erbium, qui permettent de réaliser des lasers solides notés respectivement Nd:YAG et Er:YAG, ou le cérium (noté Ce:YAG) pour produire un matériau phosphorescent.
- [0006] En dehors de ses propriétés optiques, le YAG possède d'excellentes propriétés mécaniques même en conditions difficiles (température et/ou atmosphère oxydante) et se positionne ainsi en matériau d'avenir pour toute industrie recherchant des propriétés mécaniques élevées, à très hautes températures (jusqu'à environ 1500 °C en fonction de l'application visée) et dans des atmosphères difficiles, notamment oxydantes, telles que par exemple les industries de l'aérospatial, de l'énergie ou du nucléaire (Zhuohao

Xiao, et al., *Materials Science & Engineering R*, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518>). Il possède également une conductivité thermique élevée et un coefficient de dilatation faible, lui octroyant une bonne stabilité dimensionnelle pour des articles subissant des cycles thermiques.

- [0007] Etant donné ses propriétés exceptionnelles à haute température, le YAG peut par exemple être utilisé dans des pièces de parties chaudes des turbomachines en aéronautique par exemple ou dans des turbines à gaz, dans des éléments destinés à être utilisés dans l'espace ou bien dans des chaudières. Il peut être utilisé sous forme de pièce massive ou sous forme de fibres pour la réalisation de matériaux composites, notamment pour remplacer les fibres en alumine ou en mullite actuellement utilisées.
- [0008] Il existe des procédés de fabrication de YAG mais ces derniers ne permettent pas de produire facilement de grandes quantités de gel humide de YAG (Gangadharan *et al* (2004). Spectroscopic and Stimulated Emission Characteristics of Nd³⁺ in Transparent YAG Ceramics. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*. 40. 747 - 758. 10.1109/JQE.2004.828263). Le YAG cristallisé peut être produit par réaction à l'état solide de poudres d'alumine Al₂O₃ et d'yttrine Y₂O₃ à très haute température (> 1600 °C) pendant une longue durée (plusieurs heures). Cette technique permet la production de grandes quantités de YAG mais il n'est pas possible de contrôler à la fois la microstructure de la poudre, sa stœchiométrie et sa pureté du fait des coefficients de diffusion des éléments très faibles à l'état solide. Des méthodes par chimie douce ont été développées, telles que la co-précipitation, les méthodes solvothermale ou glycothermale et le sol-gel. Ces méthodes permettent un contrôle de la stœchiométrie mais présentent l'inconvénient d'être complexes à mettre en œuvre et d'être limitées à la production de petites quantités.
- [0009] A ce jour, le YAG reste donc un produit très onéreux et donc difficile d'accès.
- [0010] Il est du mérite de la demanderesse d'avoir mis au point un nouveau procédé de fabrication du YAG qui pallie les inconvénients observés dans l'état de la technique. Le procédé selon l'invention permet ainsi d'obtenir facilement du YAG, de manière moins énergivores et en grandes quantité.
- [0011] Le procédé selon l'invention présente en outre l'avantage de permettre l'obtention d'un gel humide qui peut être mis en forme et traité thermiquement par la suite. Il est ainsi possible d'obtenir des articles en 3D directement à partir dudit gel, sans nécessairement passer par les étapes de séchage et de calcination.
- [0012] L'invention se rapporte ainsi en premier lieu à un procédé sol-gel de fabrication d'un gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium comprenant les étapes :
- a) mise en solution d'un précurseur d'aluminium, d'un précurseur d'yttrium, le ratio molaire Y/Al étant compris dans un intervalle allant de 0,5 à 0,7 et éventuellement d'un précurseur de métal dopant, dans au moins un solvant organique et agitation ;

b) hydrolyse-condensation de la solution obtenue à l'étape a), comprenant l'introduction d'une solution aqueuse basique, le ratio molaire H_2O/Al allant de 3 à 70, de préférence à une température comprise dans un intervalle allant de 20 °C à 80 °C, c) extraction du au moins un solvant organique, et obtention du gel humide.

- [0013] Dans la présente demande, lorsqu'un intervalle de valeur est indiqué, les bornes sont comprises. Par exemple, dans un « intervalle allant de 0,5 à 0,7 », les bornes 0,5 et 0,7 sont comprises.
- [0014] Dans le cadre de la présente demande, on entend par procédé « sol-gel » correspondant à l'abréviation « solution-gélification », un procédé permettant la production de matériaux vitreux, éventuellement microporeux à macroporeux par polymérisation inorganique sans recourir à la fusion.
- [0015] On entend par hydrolyse-condensation, une succession de réaction d'hydrolyse et de condensation conduisant dans un premier temps à la formation de molécules M-OH (dans lesquelles M représente un cation métallique) puis à la formation de ponts M-O-M à partir des molécules M-OH et M-L ($M-OH + M-L \rightarrow M-O-M + LH$ avec L un ligand, qui peut être OH, un anion d'un précurseur ou tout autre élément formé *in situ* entre le solvant et un des éléments introduits à l'étape a)).
- [0016] On entend par « gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium », le gel obtenu après hydrolyse et condensation du mélange de précurseurs et lavage de ce dernier. Ce gel possède les liaisons M-O-M (dans lesquelles M représente un atome d'aluminium, d'yttrium et/ou de dopant) désorganisées qui pourront, par un traitement thermique adéquat, former un réseau cristallin de type grenat, avec ou sans métal dopant. Ce gel possède en outre de l'eau issue des procédés d'extraction des solvants organiques de synthèse ainsi que des résidus desdits solvants organiques et des résidus des précurseurs d'aluminium, d'yttrium et éventuellement de métal dopant.
- [0017] On entend par « précurseur d'aluminium », « précurseur d'yttrium » ou « précurseur de métal dopant », un composé chimique qui contient respectivement au moins un atome d'aluminium, d'yttrium ou de métal dopant, et qui est capable de se combiner en trois dimensions avec lui-même ou des précurseurs d'autres métaux afin de former un oxyde d'une taille supérieure à 1 nm, en milieu liquide et avec ou sans l'aide de catalyseurs ou de source d'énergie externe (température par exemple). Il peut s'agir d'un composé inorganique (par exemple nitrate, halogénure ou hydroxyde), ou d'un composé organométallique (acétate ou alcoolate, par exemple butanolate ou propanolate).
- [0018] Avantagusement, le précurseur d'aluminium peut être un composé organométallique choisi dans le groupe des alcoolates métalliques, de préférence dans le groupe comprenant le propanolate et le butanolate d'aluminium.

- [0019] Avantageusement, le précurseur d'aluminium peut être un composé inorganique choisi dans le groupe comprenant le nitrate, le chlorure et l'hydroxyde d'aluminium.
- [0020] Avantageusement, le précurseur d'yttrium peut être un composé organométallique choisi dans le groupe des alcoolates métalliques, de préférence dans le groupe comprenant le propanolate et le butanolate d'yttrium.
- [0021] Avantageusement, le précurseur d'yttrium peut être un composé inorganique choisi dans le groupe comprenant le nitrate, le chlorure et l'hydroxyde d'yttrium.
- [0022] Avantageusement, dans l'étape a) du procédé selon l'invention, le ratio molaire yttrium / aluminium (Y/Al) peut être compris dans un intervalle allant 0,5 à 0,7, de préférence 0,6.
- [0023] Avantageusement, dans l'étape a) du procédé selon l'invention, la concentration molaire en yttrium peut être comprise dans un intervalle allant 0,08 à 0,9 mol/L, de préférence 0,4 à 0,8 mol/L.
- [0024] Avantageusement, dans l'étape a) du procédé selon l'invention, la concentration molaire en aluminium peut être comprise dans un intervalle allant de 0,14 à 1,5 mol/L, de préférence 0,6 à 1,4 mol/L.
- [0025] Avantageusement, le métal dopant peut être choisi dans le groupe comprenant Ce, Nd, Eu, Tb, Er, Yb et Lu, de préférence Ce, Nd et Yb.
- [0026] Avantageusement, le précurseur de métal dopant peut être un oxyde. L'oxyde est de préférence choisi parmi les oxydes de métal dopant solubles dans le solvant organique de l'étape a). L'homme du métier saura adapter la nature du précurseur de métal dopant en fonction de la solubilité de l'oxyde correspondant dans le solvant organique de l'étape a).
- [0027] Avantageusement, le précurseur de métal dopant peut être un composé inorganique choisi dans le groupe comprenant le nitrate, l'halogénure (de préférence le chlorure) et l'hydroxyde de métal dopant.
- [0028] Avantageusement, dans l'étape a) du procédé selon l'invention, le ratio molaire yttrium / métal dopant (Y/MD) peut être compris dans un intervalle allant de 40 à 10000, de préférence 100 à 3000.
- [0029] Avantageusement, dans l'étape a) du procédé selon l'invention, la concentration molaire en métal dopant peut être comprise dans un intervalle allant 0,01 à 10 mmol/L, de préférence 0,1 à 5 mmol/L.
- [0030] Avantageusement, la mise en solution de l'étape a) peut être un mélange direct par simple dissolution du ou des précurseurs d'aluminium et d'yttrium (et éventuellement du métal dopant) dans un ou plusieurs solvants organiques.
- [0031] Avantageusement, le ou les solvants organiques sont choisis dans le groupe des alcools (par exemple éthanol, méthanol, propanol ou alcool benzylique), des alcanes en C5 à C12 ou des composés cycliques en C6 à C9, aromatiques ou non aromatiques (par

exemple cyclohexane, benzène, toluène) et leurs mélanges. De préférence, le ou les solvants organiques sont choisis parmi les alcools et les mélanges d'alcools.

- [0032] Avantageusement, la mise solution de l'étape a) est obtenue par mélange d'une solution I comprenant le précurseur d'aluminium et un solvant organique, de préférence l'isopropanol et d'une solution II comprenant le précurseur d'yttrium et un solvant organique, de préférence l'éthanol.
- [0033] Avantageusement, le précurseur de métal dopant peut être indifféremment dans la solution I, dans la solution II ou bien ajouté après le mélange des solutions I et II.
- [0034] Avantageusement, l'agitation de l'étape a) peut être mise en œuvre par agitation mécanique ou magnétique. La durée de l'agitation peut aller de 10 minutes à 8 heures, de préférence 1 à 4 heures.
- [0035] Avantageusement, l'étape a) du procédé selon l'invention peut être mise-en-œuvre à une température comprise dans un intervalle allant de 10 à 60 °C, de préférence à température ambiante, c'est-à-dire de 15 à 25°C, de préférence à 20 °C.
- [0036] Avantageusement, le pH de la solution aqueuse basique peut avoir une valeur allant de 7,0 à 14, de préférence de 11 à 13.
- [0037] Avantageusement, dans l'étape b) du procédé selon l'invention, la solution aqueuse basique peut être introduite au goutte-à-goutte, de préférence à une vitesse allant de 2 à 20 ml/min, de préférence 5 à 15 ml/min.
- [0038] Avantageusement, la solution aqueuse basique peut être choisie dans le groupe comprenant une solution aqueuse d'ammoniac, d'hydroxyde de potassium et d'hydroxyde de sodium, de préférence une solution aqueuse d'ammoniac. La solution aqueuse peut être une solution aqueuse d'ammoniac de concentration 28 %m.
- [0039] Avantageusement, dans l'étape b) du procédé selon l'invention, l'introduction de la solution aqueuse basique est réalisée de sorte à obtenir un ratio molaire H₂O/Al pouvant avoir une valeur allant de 3 à 70, de préférence égal à 7.
- [0040] Avantageusement, l'étape b) du procédé selon l'invention peut être mise-en-œuvre à une température comprise dans un intervalle allant de 20 à 80°C, de préférence de 60 à 70°C.
- [0041] Avantageusement, la durée de l'étape b) d'hydrolyse-condensation du procédé selon l'invention est comprise dans un intervalle allant de 1 à 48 heures, de préférence de 10 à 20 heures et de manière encore préférée 15 heures.
- [0042] Avantageusement, l'étape b) d'hydrolyse-condensation du procédé selon l'invention comprend deux sous-étapes : la première sous-étape est l'introduction de la solution aqueuse basique, la seconde sous-étape est appelée maturation. Lors de l'étape b), des réactions d'hydrolyse (réaction de l'eau avec les précurseurs métalliques pour former des molécules M-OH dans lesquelles M représente un cation métallique) et de condensation se produisent. Les réactions de condensation permettent de former des

ponts M-O-M à partir des molécules M-OH et M-L ($M-OH + M-L \rightarrow M-O-M + LH$ avec L un ligand, qui peut être OH, un anion d'un précurseur ou tout autre élément formé *in situ* entre le solvant et un des éléments introduits à l'étape a)). La formation progressive des ponts M-O-M permet l'obtention de colloïdes de quelques nanomètres ou plus.

- [0043] Avantageusement, la première et/ou la seconde sous-étape(s) de l'étape b) peuvent comprendre une agitation mécanique ou magnétique.
- [0044] Avantageusement, l'étape c) d'extraction du procédé selon l'invention peut être, un lavage, une centrifugation et/ou une filtration. Il peut s'agir de préférence d'un lavage (solution aqueuse) suivi d'une centrifugation (par exemple à 10000 tr/min pendant 5 minutes).
- [0045] Avantageusement, l'étape c) d'extraction du procédé selon l'invention peut être mise-en-œuvre à une température ambiante (c'est-à-dire généralement de 15 à 25 °C, de préférence à 20 °C).
- [0046] Avantageusement, lorsque l'étape c) d'extraction du procédé selon l'invention comprend une centrifugation, celle-ci peut avoir une durée allant de 5 à 10 minutes, à 10000 tr/min.
- [0047] Avantageusement, lorsque l'étape c) d'extraction du procédé selon l'invention comprend au moins un lavage, ledit lavage est réalisé avec de l'eau. De préférence, l'étape c) comprend une succession d'au moins deux lavages.
- [0048] Avantageusement, l'étape c) du procédé peut comprendre au moins une alternance de centrifugation(s) et de lavage(s).
- [0049] Avantageusement, lorsque l'étape c) du procédé selon l'invention comprend une filtration, ladite filtration est réalisée sous vide avec un volume d'eau égal à moins 3 fois le volume du ou des solvants organiques.
- [0050] Avantageusement, le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape d) de fabrication d'un xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium, ladite étape d) comprenant un séchage du gel humide, de préférence sous pression réduite.
- [0051] On entend par « xérogel » ou « gel sec », un gel obtenu après le séchage de l'étape d) c'est-à-dire une poudre contenant les éléments yttrium, aluminium et métal dopant aux proportions choisies à l'étape a) ainsi que des résidus de solvant(s) organique(s) ou de précurseur(s) liés dans la structure du gel. Le xérogel ne possède pas de structure cristalline.
- [0052] Avantageusement, l'étape d) du procédé selon l'invention peut être un séchage à une pression réduite, de préférence à 100 mbar.
- [0053] Avantageusement, le séchage de l'étape d) du procédé selon l'invention peut être réalisé à une température supérieure à 80°C, de préférence à 120°C.
- [0054] Avantageusement, l'étape d) du procédé selon l'invention peut avoir une durée allant

de 10 à 20 heures, de préférence 15 heures.

- [0055] Avantageusement, le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape e) de fabrication d'une poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium, ladite étape e) comprenant une calcination du xérogel à une température comprise dans un intervalle de 600 à 1600 °C, de préférence 800 à 1200 °C et de préférence à 1000 °C.
- [0056] Avantageusement, la poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium obtenue à l'étape e) du procédé selon l'invention peut être une poudre dite « précalcinée » ou « calcinée ». De préférence, on obtient une poudre dite « précalcinée » lorsque la température de l'étape e) de calcination est inférieur ou égale à 900°C, de préférence de 600°C à 900°C. De préférence, on obtient une poudre dite « calcinée » lorsque la température de l'étape e) de calcination est strictement supérieure à 900°C, de préférence de 1000°C à 1600°C.
- [0057] On entend par « poudre calcinée », une poudre grenat d'yttrium et d'aluminium entièrement cristallisée.
- [0058] On entend par « poudre précalcinée », une poudre grenat d'yttrium et d'aluminium dont la cristallisation n'est pas complète.
- [0059] Avantageusement, la durée de l'étape e) de calcination ou précalcination du procédé selon l'invention peut être de 10 minutes à 15 heures, de préférence de 2 à 8 heures.
- [0060] Avantageusement, l'étape e) de calcination ou précalcination du procédé selon l'invention peut être mise en œuvre dans un four tubulaire ou rotatif, sous air.
- [0061] Selon l'invention, l'étape e) du procédé permet avantageusement de cristalliser le gel obtenu après l'étape d) de séchage, lorsque la calcination est complète.
- [0062] L'invention se rapporte également à un gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium obtenu selon le procédé selon l'invention (étapes a) à c) du procédé).
- [0063] L'invention se rapporte aussi à un xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium obtenu selon le procédé selon l'invention (étapes a) à d) du procédé).
- [0064] L'invention se rapporte encore à une poudre, précalcinée ou calcinée, de grenat d'yttrium et d'aluminium obtenue selon le procédé selon l'invention (étapes a) à e) du procédé).
- [0065] Avantageusement, le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape f) de fabrication d'une pâte d'extrusion, ladite étape f) comprenant le mélange d'un gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention ou d'un xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention ou bien d'une poudre, précalcinée ou calcinée, de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention, avec un solvant, de préférence de l'eau et éventuellement un ou plusieurs additifs. .
- [0066] Avantageusement, l'étape f) du procédé selon l'invention peut comprendre une homogénéisation par agitation mécanique, de préférence au moyen de rouleaux agitateurs, de préférence pendant une durée comprise dans un intervalle allant de 1 à

20 heures, de préférence 15h.

- [0067] Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à une pâte d'extrusion obtenue selon le procédé selon l'invention (étape a), b), c), optionnellement d), optionnellement e), et f) du procédé). La pâte d'extrusion selon l'invention peut ainsi comprendre le gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention, le xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention ou bien la poudre, précalcinée ou calcinée, de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention.
- [0068] L'invention se rapporte aussi à une pâte d'extrusion comprenant un gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention, un xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention ou une poudre, précalcinée ou calcinée, de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention, d'un solvant, de préférence de l'eau et éventuellement un ou plusieurs additifs.
- [0069] Avantageusement, la pâte d'extrusion selon l'invention peut comprendre un solvant, de préférence de l'eau, de préférence déionisé, et éventuellement un solvant organique. Le solvant organique peut être un résidu du ou des solvants organiques de l'étape a) du procédé selon l'invention.
- [0070] Avantageusement, la pâte d'extrusion selon l'invention peut comprendre de 30 à 90 % en volume de gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention.
- [0071] Avantageusement, la pâte d'extrusion selon l'invention peut comprendre de 25 à 70 % en volume de xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention.
- [0072] Avantageusement, la pâte d'extrusion selon l'invention peut comprendre de 20 à 55 % en volume de poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention.
- [0073] Avantageusement, la pâte d'extrusion selon l'invention peut comprendre en outre au moins un additif.
- [0074] Avantageusement, l'additif peut être choisi dans le groupe comprenant les liants, les plastifiants, les dispersants et leurs mélanges. L'homme du métier saura choisir le type, le nombre et la quantité d'additifs en fonction de la pâte d'extrusion qu'il désire obtenir.
- [0075] Avantageusement, le liant peut être choisi dans le groupe comprenant un alcool polyvinylique, un polyéthylène glycol, un polybutyral vinylique, un polyvinylpyrrolidone, un polyéthoxyazoline, un composé cellulosique (par exemple méthylcellulose, hydroxypropylcellulose ou hydroxypropylméthylcellulose) et leurs mélanges. La pâte selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs liants. De préférence, le ou les liants peuvent être choisis parmi les liants dont les masses molaires sont comprises dans un intervalle allant de 5 à 500 kg/mol, de préférence de 10 à 50 kg/mol.
- [0076] Avantageusement, le plastifiant peut être choisi dans le groupe comprenant un glycol (de préférence glycérol, polyéthylène glycol ou polypropylène glycol), un phtalate (de préférence bis 2-ethylhexyle phtalate, dibutyle phtalate ou benzylbutyle phtalate), un

dibutyle sébacate, un polyvinylpyrrolidone, un alcool polyvinylique et leurs mélanges. La pâte selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs plastifiants. De préférence, le ou les plastifiants lorsqu'ils sont choisis parmi les plastifiants polymères, ont des masses molaires comprises dans un intervalle allant de 100 à 5000 g/mol.

- [0077] Avantageusement, le dispersant peut être choisi dans le groupe comprenant les polyacrylates (par exemple polyméthacrylate d'ammonium), les sulfates (par exemple laurylsulfate d'ammonium), les sulfonates (par exemple lignosulfonate d'ammonium), les phosphates (par exemple diester de phosphate).
- [0078] L'invention se rapporte également à une utilisation d'un gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention pour fabriquer un article, de préférence par extrusion, micro-extrusion ou impression par dépôt de fil.
- [0079] L'invention se rapporte aussi à une utilisation d'un xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention pour fabriquer un article, de préférence par extrusion ou impression par dépôt de fil.
- [0080] L'invention se rapporte encore à une utilisation d'une poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention pour fabriquer un article, de préférence par extrusion ou impression par dépôt de fil.
- [0081] L'invention se rapporte en outre à l'utilisation d'une pâte d'extrusion selon l'invention pour fabriquer un article, de préférence par extrusion ou impression par dépôt de fil.
- [0082] L'invention comprend aussi un procédé de fabrication d'un article en YAG comprenant les étapes :
- i) extrusion d'une pâte d'extrusion selon l'invention selon la forme prédéfinie de l'article;
 - ii) traitement thermique de la pâte extrudée obtenue en i), et obtention de l'article.
- [0083] Avantageusement, l'extrusion de l'étape i) du procédé de fabrication d'un article en YAG selon l'invention peut être réalisée sur une machine dont l'extrusion proprement dite est réalisée à l'aide d'air comprimé, d'un piston ou d'une vis sans fin. Le substrat d'impression peut être régulé en température, par exemple de la température ambiante à 50 °C. Le diamètre de la buse d'extrusion peut être de 0,1 à 8 mm, de préférence 0,5 à 5 mm.
- [0084] On entend par « extrusion », un procédé de fabrication (thermo)mécanique par lequel un matériau compressé est contraint de traverser une buse (ou filière). En fonction du diamètre de la buse on peut parler d'extrusion ou de micro-extrusion (buse micrométrique).
- [0085] On entend par « forme prédéfinie » de l'article, la forme de l'article final qui tient compte d'un rapport homothétique isotrope correspondant aux retraits dus au séchage

et à la consolidation de la pièce extrudée.

- [0086] Le traitement thermique de l'étape ii) induisant généralement un retrait de la pâte d'extrusion (par exemple retrait de séchage et/ou retrait de frittage), la forme prédéfinie de l'article peut intégrer ce paramètre et prévoir que le matériau se rétracte lors de la mise en œuvre de l'étape ii).
- [0087] Avantagement, le traitement thermique de l'étape ii) du procédé de fabrication d'un article en YAG selon l'invention peut être réalisé dans un four électrique, sous air, sous vide ou sous oxygène, de préférence sous air. Avantagement, un premier palier de température comprise dans un intervalle de 300 à 600 °C d'une durée de 10 min à 5 heures est atteint à une vitesse de 0,5 à 10 °C/min. Avantagement, un second palier de température comprise dans un intervalle de 1200 à 1800 °C, de préférence 1400 à 1600 °C, d'une durée de 10 min à 10 heures, de préférence 30 min à 2 heures, est atteint à une vitesse de 1 à 20 °C/min. Avantagement, le refroidissement est laissé libre par l'inertie thermique du four utilisé.
- [0088] Avantagement, le traitement thermique de l'étape ii) du procédé de fabrication d'un article en YAG selon l'invention peut comprendre l'étape e) du procédé selon l'invention, notamment lorsque celle-ci n'a pas été mise en œuvre avant extrusion, c'est-à-dire lorsque la pâte d'extrusion ne comprend pas de poudre de YAG selon l'invention et ce, sans inclure de palier de température additionnel et spécifique.
- [0089] Selon un autre aspect, l'invention vise également un article en YAG obtenu selon le procédé de l'invention.
- [0090] Avantagement, l'article peut par exemple être un filtre, une aube ou un tube.
- [0091] L'invention présente ainsi les avantages de fournir un procédé de fabrication de YAG :
- plus facile à mettre en œuvre et plus sûr, qui ne demande pas de reflux, pas d'atmosphère spécifique (par exemple argon ou azote) pas de solvant toxique ou dangereux (comme le toluène), qui nécessite un lavage minimal, et donc de fournir un procédé plus simple à mettre en œuvre que dans l'état de la technique,
 - plus rapide, qui permet l'utilisation d'un gel humide ou d'un xérogel directement à l'étape de mise en forme de l'article final et la réalisation du traitement thermique de calcination pendant le traitement thermique de consolidation (après extrusion) sans modifier ce dernier,
 - modulable, l'étape de calcination pouvant, selon la spécificité de l'article ou de la pièce à fabriquer être réalisée avant ou après extrusion,
 - plus versatile, notamment dans la diversité des pièces qu'il est possible de fabriquer, grâce à la possibilité d'utiliser un métal dopant ou non et de contrôler les propriétés microstructurales de la pièce par la modification des paramètres de fabrication du gel humide, du xérogel ou de la poudre précalcinée ou calcinée,

- moins énergivore, notamment par la possible diminution des traitements thermiques appliqués jusqu'à l'obtention de l'article final.

- [0092] [fig.1] La figure 1 représente un diagramme de fabrication d'un article en YAG à partir d'un gel humide, d'un xérogel ou d'une poudre calcinée ou précalcinée selon l'invention. Le diagramme représente de haut en bas : une étape a) de mise en solution et d'agitation (précurseurs Al, Y, métal dopant (optionnel) et solvant organique), une étape b) d'hydrolyse-condensation (comprenant les sous-étapes d'introduction de la solution aqueuse basique et de maturation), une étape c) d'extraction des solvants organiques, l'obtention du gel humide (GH), une étape d), optionnelle, de fabrication du xérogel (XG) (comprenant un séchage), une étape e), optionnelle, de fabrication de la poudre calcinée ou précalcinée (PYAG) (comprenant un traitement thermique à une température comprise dans un intervalle allant de 600 à 1600 °C), une étape f) de fabrication de la pâte d'extrusion (PE), des étapes i) et ii) de fabrication de l'article en YAG comprenant i) une mise en forme par micro-extrusion de la pâte d'extrusion et ii) un traitement thermique à une température comprise dans un intervalle allant de 1200 à 1800 °C.
- [0093] [fig.2] La figure 2 représente un xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention, sous forme de poudre blanche.
- [0094] [fig.3] La figure 3 représente une pâte à base de xérogel d'yttrium et d'aluminium pendant une étape de fabrication par micro-extrusion d'un réseau.
- [0095] [fig.4] La figure 4 représente une pièce extrudée obtenue à partir d'une pâte d'extrusion selon l'invention comprenant un xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium selon l'invention, de l'alcool polyvinylique, du polyéthylène glycol et de l'eau déionisée.
- [0096] L'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple, non limitatif, qui suit.
- [0097] **Exemple 1 :**
- [0098] Dans cet exemple, les matériaux suivants sont utilisés : éthanol anhydre, liquide, 94-96% (Alfa Aesar, réf. 33361), CAS 64-17-5 ; isopropanol, liquide, 99,9% (Fisher Scientific, réf. BP2618500), CAS 67-63-0 ; chlorure d'yttrium anhydre, poudre, 99,99% (Sigma-Aldrich, réf. 451363), CAS 10361-92-9 ; tri-sec butanolate d'aluminium, liquide, 97% (Sigma-Aldrich, réf. 201073), CAS 2269-22-9 ; ammoniac, liquide, 28% NH₃ (Alfa Aesar, réf. L13168), CAS 1336-21-6 ; polyéthylène glycol (PEG), liquide, 300 g/mol (Sigma-Aldrich, réf. 20237-1), CAS 25322-68-3 ; alcool polyvinylique (PVA), flocons, 25 000 g/mol (Alfa Aesar, réf. V/0200/53), CAS 9002-89-5.
- [0099] Le précurseur d'aluminium (respectivement d'yttrium) est dissous dans l'isopropanol (respectivement l'éthanol) à une concentration de 1,0 mol/L (respectivement 0,6 mol/L). Le volume de chaque solvant est de 180 mL. Les deux solutions sont homo-

générisées sous agitation pendant 10 minutes puis mélangées ensemble, sous agitation pendant 2 heures.

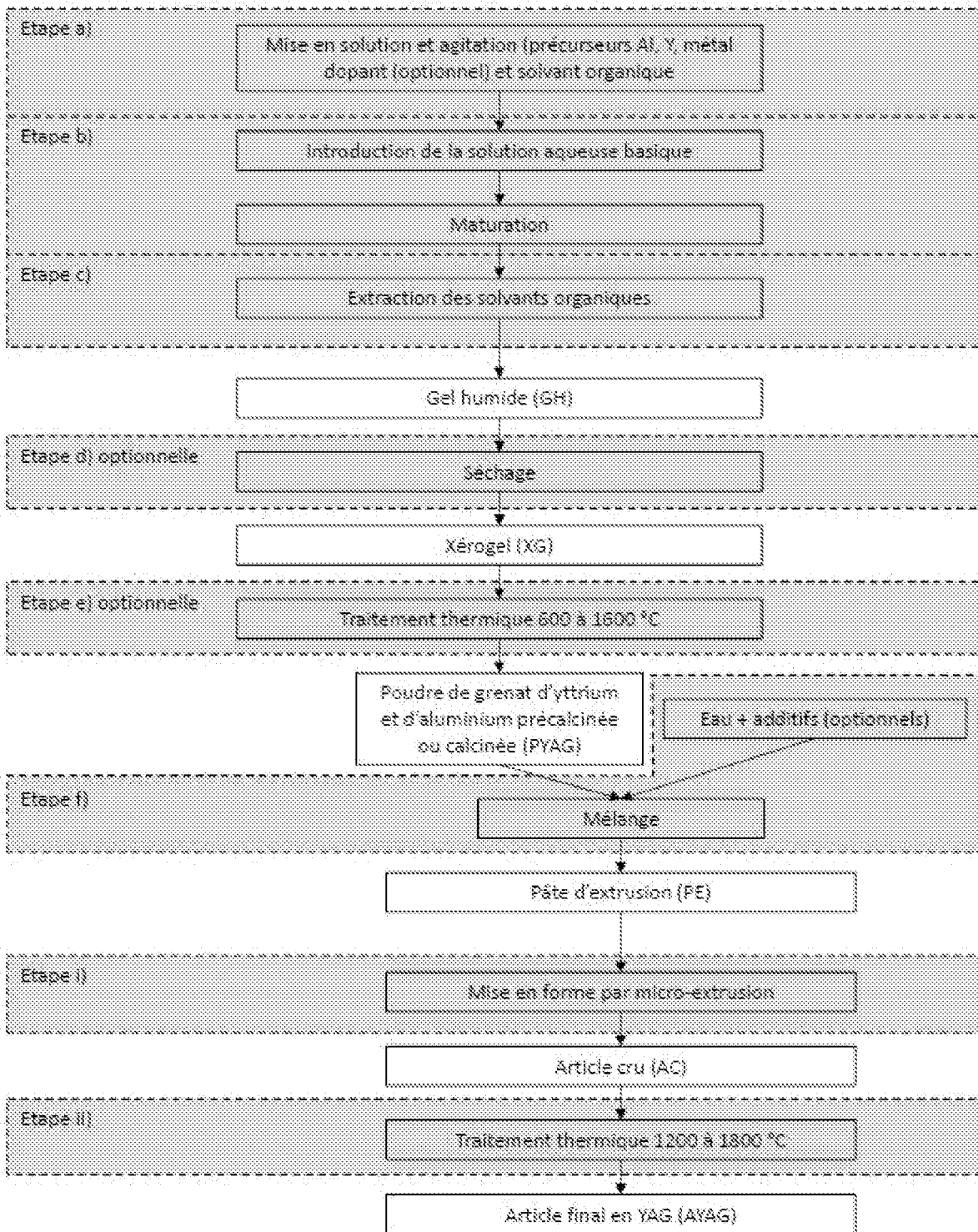
- [0100] La température de la solution des précurseurs d'aluminium et d'yttrium est montée à 60 °C à l'aide d'un bain marie d'huile de paraffine. La solution d'ammoniaque est ajoutée au goutte-à-goutte à une vitesse d'environ 6 mL/min. La quantité de solution d'ammoniaque introduite correspond à un ratio molaire H₂O/Al de 7. Après la fin du goutte-à-goutte, la solution mature pendant 15 heures à 60 °C sous agitation.
- [0101] La solution est centrifugée à 11000 tr/min pendant 6 minutes. Le gel récupéré est lavé dans un volume d'eau égal à la moitié du volume initial de la solution. Après 10 minutes d'homogénéisation sous agitation et à température ambiante, la solution est de nouveau centrifugée à 11000 tr/min pendant 6 min, de nouveau lavée dans un volume d'eau égal à la moitié du volume initial de la solution, de nouveau homogénéisée sous agitation et à température ambiante. La solution est ensuite une dernière fois centrifugée à 11000 tr/min pendant 6 min afin de récupérer le gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium.
- [0102] Le gel humide est séché dans une étuve sous air, à une pression de 100 mbar, à une température de 120 °C, pendant 15 heures. Le xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium résultant est récupéré puis désaggloméré au mortier et pilon.
- [0103] Une pâte d'extrusion à base de xérogel est formulée. L'alcool polyvinylique est préalablement dissous dans l'eau à une teneur de 33 % massique pendant 30 minutes à 60 °C. La formulation de la pâte est la suivante : 67,0 % massique de xérogel, 4,6 % massique de PEG, 4,6 % massique de PVA et 23,8 % massique d'eau. Dans un premier temps, le PEG puis la solution de PVA sont introduits dans l'eau sous agitation. La solution est homogénéisée sous agitation pendant 4 heures à température ambiante. La poudre est ensuite introduite lentement sur une durée d'une heure dans la solution de polymère précédente, sous agitation. Après introduction totale, la pâte de xérogel est homogénéisée sur des rouleaux-agitateurs pendant 15 heures.
- [0104] La pâte de xérogel est extrudée selon la forme prédéfinie de l'article choisi à l'aide d'une extrudeuse possédant une buse de 2 mm de diamètre.
- [0105] L'article cru est traité thermiquement sous air dans un four selon le cycle thermique suivant : 1 °C/min jusqu'à 500 °C, palier d'une heure, rampe 5 °C/min jusqu'à 1600 °C, palier 2 heures, refroidissement naturel.

Revendications

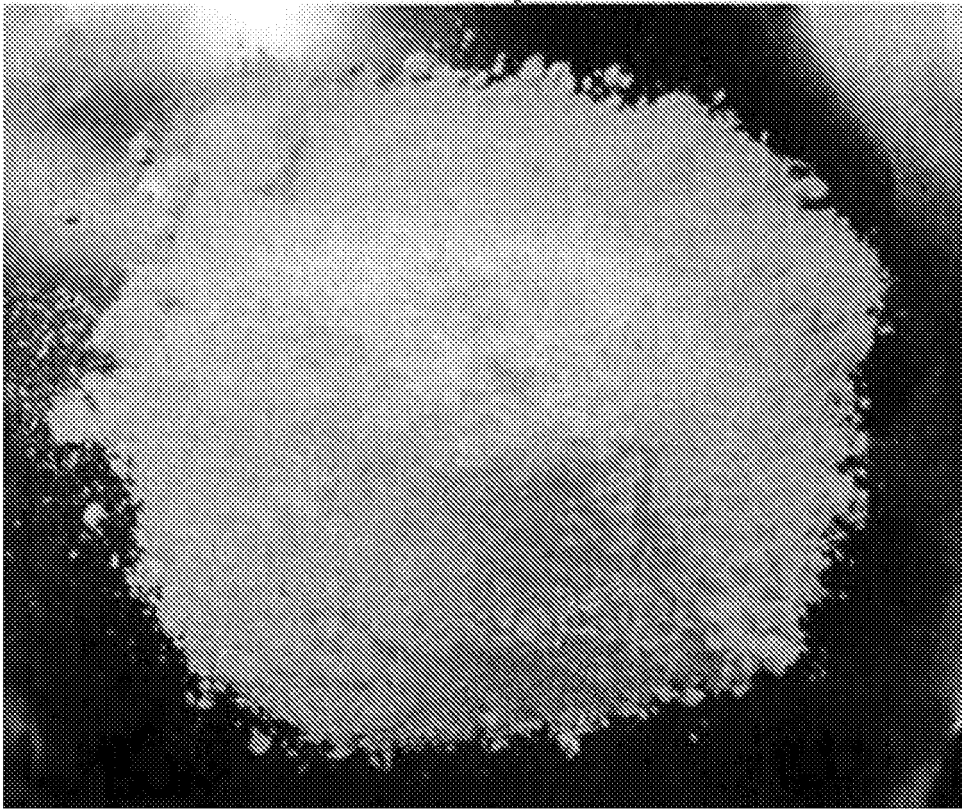
- [Revendication 1] Procédé sol-gel de fabrication d'un gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium comprenant les étapes :
- a) Mise en solution d'un précurseur d'aluminium, d'un précurseur d'yttrium, le ratio molaire Y/Al étant compris dans un intervalle allant de 0,5 à 0,7, et éventuellement d'un précurseur de métal dopant, dans au moins un solvant organique et agitation ;
- b) hydrolyse-condensation de la solution obtenue à l'étape a), comprenant l'introduction d'une solution aqueuse basique, le ratio molaire H₂O/Al allant de 3 à 70,
- c) extraction du au moins un solvant organique, et obtention du gel humide.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solvant organique est choisi dans le groupe comprenant les alcools, les alcanes en C5 à C12 et les composés cycliques en C6 à C9, aromatiques ou non aromatiques, et leurs mélanges.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la mise solution de l'étape a) est obtenue par mélange d'une solution I comprenant le précurseur d'aluminium et un solvant organique et d'une solution II comprenant le précurseur d'yttrium et un solvant organique.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) est mise-en-œuvre à une température comprise dans un intervalle allant de 10 à 60 °C.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution aqueuse basique de l'étape b) est choisie dans le groupe comprenant une solution aqueuse d'ammoniac, d'hydroxyde de potassium et d'hydroxyde de sodium.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape b), la solution aqueuse basique est introduite au goutte-à-goutte.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la durée de l'étape b) d'hydrolyse-condensation est comprise dans un intervalle allant de 1 à 48 heures.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape d) de fabrication d'un xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium, ladite étape d) comprenant un séchage du gel

- humide.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication précédente, comprenant en outre une étape e) de fabrication d'une poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium, ladite étape e) comprenant une calcination du xérogel à une température comprise dans un intervalle allant de 600 à 1600 °C, de préférence pendant une durée allant de 10 minutes à 15 heures.
- [Revendication 10] Gel humide de grenat d'yttrium et d'aluminium obtenu selon le procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 7.
- [Revendication 11] Xérogel de grenat d'yttrium et d'aluminium obtenu selon le procédé selon la revendication 8.
- [Revendication 12] Poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium obtenue selon le procédé selon la revendication 9.
- [Revendication 13] Pâte d'extrusion comprenant de 30 à 90 % en volume de gel humide selon la revendication 10, de 25 à 70 % en volume de xérogel selon la revendication 11 ou de 20 à 55 % en volume de poudre selon la revendication 12, un solvant et éventuellement au moins un additif.
- [Revendication 14] Utilisation d'un gel humide selon la revendication 10, d'un xérogel selon la revendication 11, d'une poudre selon la revendication 12 ou d'une pâte d'extrusion selon la revendication 13 pour fabriquer un article, de préférence par extrusion, micro-extrusion ou impression par dépôt de fil.

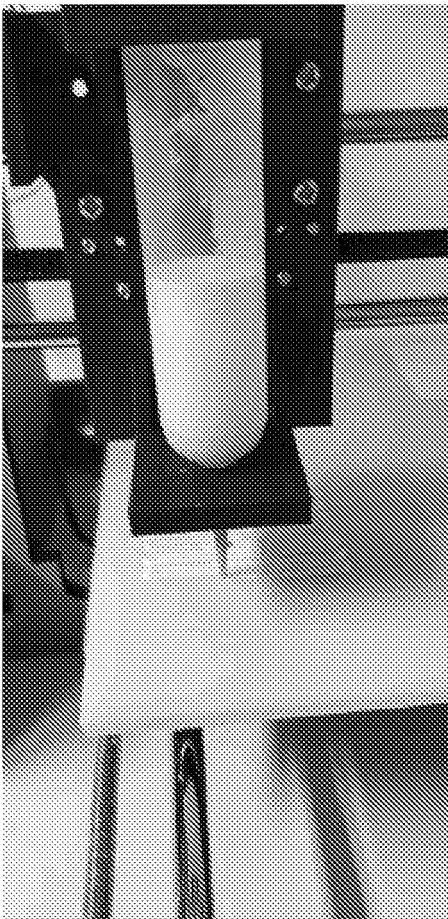
[Fig. 1]



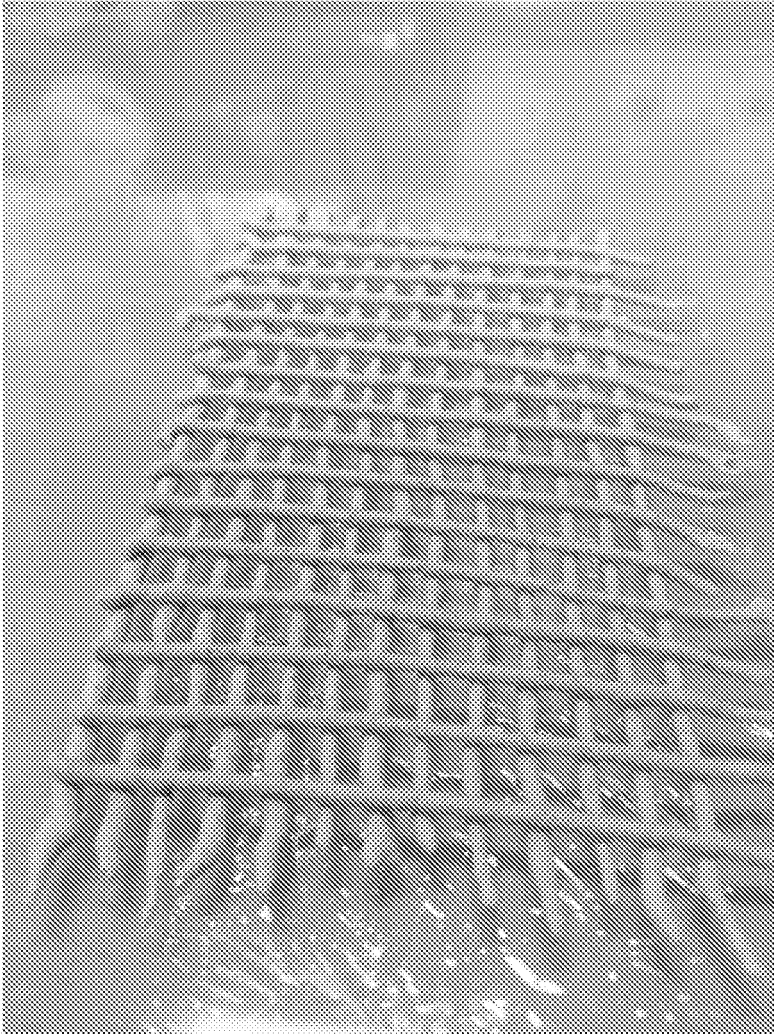
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 878025
FR 1912787

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 1 241 552 A (SHANGHAI INST CERAMIC CHEM [CN]) 19 janvier 2000 (2000-01-19)	1,5,7-12	C04B35/624 C04B35/505 C04B35/44
Y	* exemples 1-3 *	1-14	
X	----- CN 100 422 288 C (UNIV XIAMEN [CN]) 1 octobre 2008 (2008-10-01)	10-12	
Y	* exemple 1 *	1-14	
X	----- CN 106 518 044 B (AEROSPACE RES INST OF SPECIAL MAT AND PROCESS TECH) 16 juillet 2019 (2019-07-16)	10-12	
Y	* exemple 1 *	1-14	
A	----- CN 102 367 383 B (UNIV NANCHANG) 5 juin 2013 (2013-06-05) * exemples 1-5 *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	----- EP 1 277 850 A2 (NGK INSULATORS LTD [JP]) 22 janvier 2003 (2003-01-22) * alinéa [0078]; exemple 1 *	1-14	C01F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		20 juillet 2020	Timmermans, Michel
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1912787 FA 878025**

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 **20-07-2020**
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
CN 1241552	A	19-01-2000	AUCUN	

CN 100422288	C	01-10-2008	AUCUN	

CN 106518044	B	16-07-2019	AUCUN	

CN 102367383	B	05-06-2013	AUCUN	

EP 1277850	A2	22-01-2003	DE 60222341 T2	19-06-2008
			EP 1277850 A2	22-01-2003
			JP 4277973 B2	10-06-2009
			JP 2003095649 A	03-04-2003
			KR 20030009186 A	29-01-2003
			TW 1232174 B	11-05-2005
			US 2003059653 A1	27-03-2003
			US 2004067392 A1	08-04-2004
