

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 80 27633

⑤④ Procédé de production de matières céramiques à pores anastomosés et produits obtenus.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 04 B 21/06; H 01 L 41/18, 41/22.

②② Date de dépôt..... 26 décembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 26 décembre 1979, n° 170133/1979 et 16 septembre 1980,
n° 128429/1980.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

⑦① Déposant : OKAZAKI Kiyoshi et Société dite : MITSUBISHI MINING & CEMENT CO., LTD,
résidant au Japon.

⑦② Invention de : Kiyoshi Okazaki.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

1.

La présente invention concerne le domaine des matières céramiques et elle a plus particulièrement trait à un procédé de fabrication de matières céramiques ayant une microstructure poreuse à interconnexion tridimensionnelle dans laquelle les pores sont uniformément distribués (ces 5 céramiques seront appelées, dans le présent mémoire, céramiques à pores anastomosés) et d'un élément céramique piézo-électrique de haute sensibilité obtenu au moyen de ces matières céramiques.

10 Pour la production de matières céramiques poreuses anastomosées, on a proposé antérieurement des procédés dont l'un utilise le corail naturel tandis qu'un autre forme une structure en échelle. Le corail naturel est formé de CaCO_3 et présente une microstructure à anastomose tridimensionnelle dont la fraction en volume de porosité atteint 15 environ 50 %.

Dans le procédé classique utilisant le corail naturel, une résine organique est injectée dans ce corail, puis le carbonate CaCO_3 en est éliminé au moyen d'un acide 20 pour former une structure destinée à être utilisée comme modèle ; une barbotine de céramique est injectée dans le modèle, puis la structure ainsi obtenue, dans laquelle la barbotine de matière céramique a été injectée, est frittée, ce qui donne des matières céramiques de structure semblable à 25 celle du corail naturel d'origine. Les céramiques ainsi obtenues ont suscité de l'intérêt du fait qu'on peut les utiliser comme matériau de réalisation d'os artificiels, du fait que leur structure ressemble à celle des os humains, ainsi que comme matière pour transducteurs ultrasonores, du 30 fait qu'une élasticité acoustique élevée peut être obtenue lorsqu'une matière piézo-électrique telle que $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (appelé PZT ci-après) ou similaire est utilisée pour les céramiques.

Toutefois, malheureusement, le procédé utilisant 35 le corail naturel comme modèle de départ ne trouve qu'une application limitée du fait que ce procédé n'est pas compatible avec la technologie industrielle et aussi parce qu'il ne permet pas de régler les dimensions ou la quantité des pores qui sont formés dans la matière céramique.

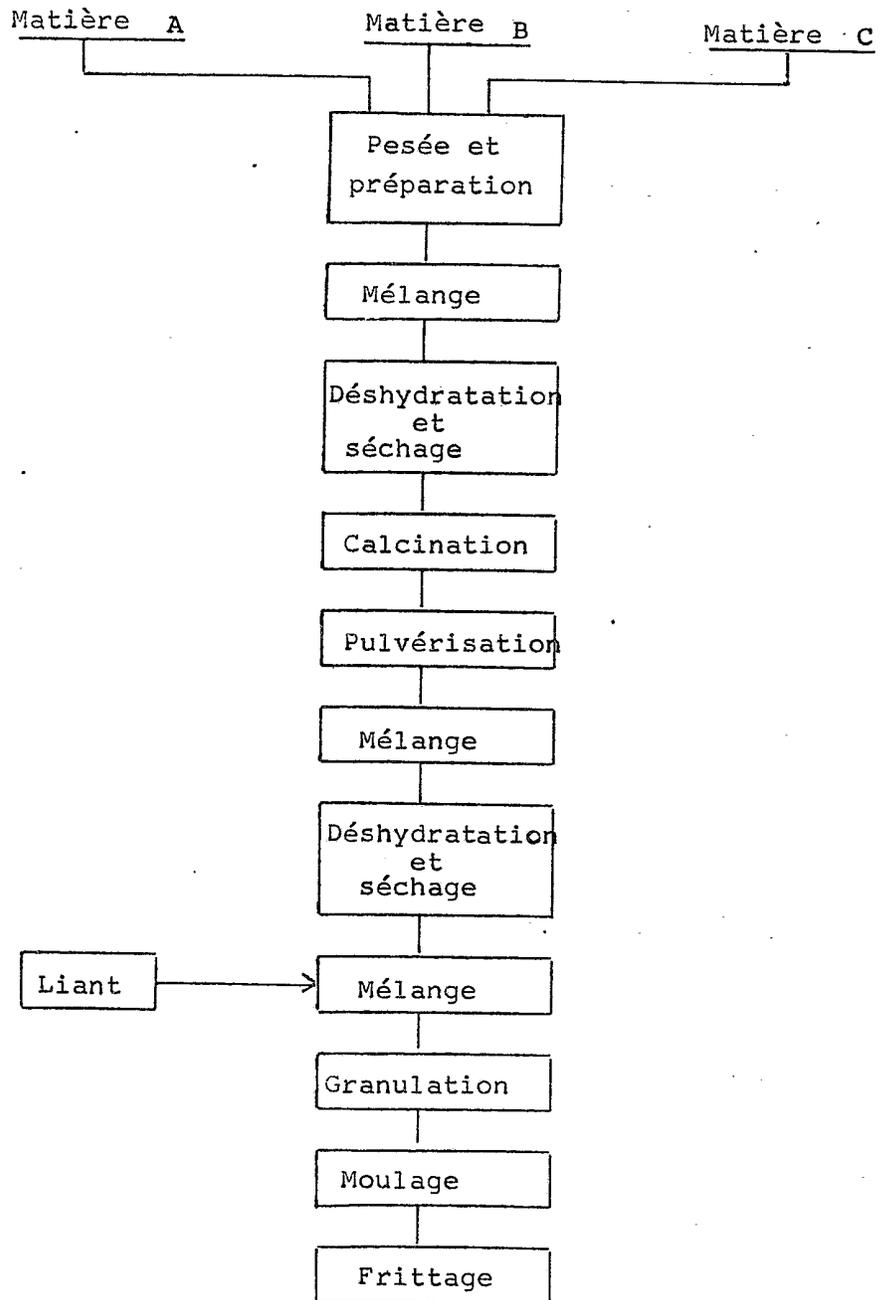
Comme cela est bien connu dans l'art antérieur, des matières céramiques à structure en échelle comprennent des éléments céramiques en forme de bandes ou de bâtonnets qui sont assemblés selon une disposition tridimensionnelle, et elles ont une grande connectivité. Toutefois, une telle structure est désavantageuse du fait que la plage de diamètres réglables des pores est limitée. Plus particulièrement, avec une telle structure, il est difficile de former des pores de diamètre égal ou inférieur à 100 μm , par exemple, et il est également difficile de limiter sa porosité. En outre, le procédé de formation d'une structure en échelle implique des opérations peu commodes.

Conformément à la présente invention, les problèmes liés aux procédés classiques mentionnés ci-dessus peuvent être résolus d'une façon directe. Ainsi, l'invention propose un procédé original de production de matières céramiques poreuses anastomosées, qui permet de régler aisément le diamètre et la quantité des pores formés dans les matières céramiques. L'invention propose également un élément céramique piézo-électrique de grande sensibilité réalisé au moyen de matières céramiques produites par le procédé de la présente invention.

Avant d'aborder l'explication détaillée des formes de réalisation de la présente invention, on donne une description de la technique sur laquelle la présente invention est basée, de manière à en faciliter la compréhension.

La production de matières céramiques frittées implique habituellement les étapes indiquées sur le tableau I suivant.

TABLEAU I



4.

Comme le fait apparaître le tableau ci-dessus, le mélange des matières de départ est calciné après avoir été pesé, brassé, déshydraté et séché. Cette calcination fait réagir ensemble les matières de départ A, B et/ou C, en donnant ainsi un composé différent des matières de départ. Le composé ainsi produit est finalement fritté à une température élevée en vue de produire des matières céramiques ayant une grande densité apparente et une grande résistance mécanique et/ou pour obtenir une réaction de synthèse satisfaisante. Pour faciliter la réaction de synthèse et le frittage, la matière céramique calcinée est pulvérisée ; un liant y est ajouté ; le mélange résultant est granulé ; la poudre ainsi obtenue est moulée en un corps de forme et de dimensions désirées ; puis le corps est fritté. Le frittage du corps moulé est habituellement effectué dans une plage de températures dans laquelle le corps moulé est amené à se contracter par suite du frittage, bien que le degré de cette contraction diffère d'une matière à une autre.

La réaction qui a lieu au cours de l'opération de frittage peut être reproduite par l'expression simplifiée suivante :

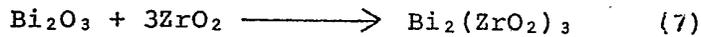
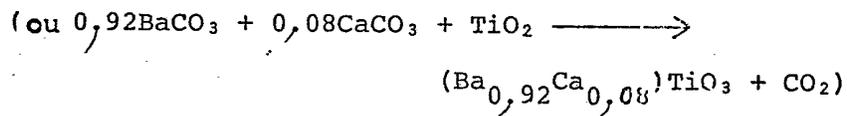
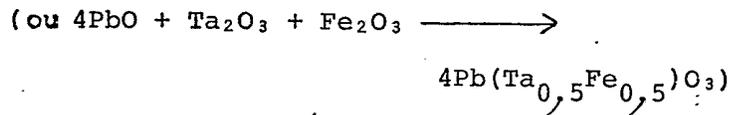
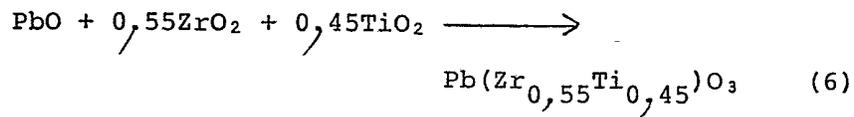
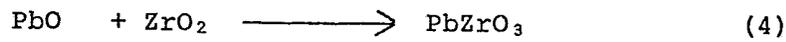
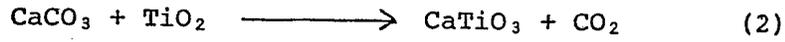
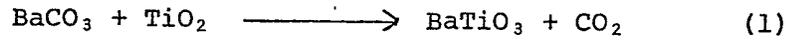


dans laquelle A et B représentent respectivement les matières de départ et AB désigne la matière céramique qui a été produite par la réaction de A et B et frittée. Comme cette démonstration permet de l'apprécier, la matière céramique frittée est obtenue par l'étape finale de cuisson. Il y a lieu de remarquer en particulier le fait mis en évidence conformément à l'invention, selon lequel pendant l'étape finale de cuisson, comme représenté sur la figure 1, certaines matières présentent un phénomène d'expansion anormale et se contractent ensuite jusqu'à ce que le frittage soit achevé, comme illustré par exemple par les courbes 1 à 6, tandis que d'autres matières se contractent simplement sans présenter ce phénomène d'expansion anormale, comme illustré par exemple par les courbes 7 à 9. On doit remarquer que cette découverte constitue la base de la présente invention.

L'expression "phénomène d'expansion anormale" utilisé dans le présent mémoire désigne un phénomène d'expansion selon lequel le volume du corps fritté augmente pour des raisons autres qu'une simple dilatation thermique, à mesure que la réaction des matières constituant le corps fritté progresse pendant que la température de chauffage du corps s'élève. Une telle expansion anormale entraîne la formation de pores dans le corps fritté, si bien que la densité apparente de ce dernier s'abaisse. Dans le cas d'un système qui ne présente pas de phénomène d'expansion anormale, si un corps de particules de diamètre sensiblement uniforme est fritté en vue de la réalisation d'une structure de bonne connectivité, le diamètre des pores formés dans le corps fritté peut être influencé, mais l'élévation de sa porosité s'accompagne de difficultés. En d'autres termes, lorsque ce corps est calciné, cela provoque simplement sa contraction et il en résulte une densité apparente plus haute que la valeur initiale. Si l'on tente d'obtenir une structure ayant une quantité de pores comparable à celle d'un système présentant un phénomène d'expansion anormale par l'utilisation d'une ou plusieurs matières ne présentant pas de phénomène d'expansion anormale, et en y ajoutant un liant ou une substance organique, cela a pour résultat que la structure possède une mauvaise connectivité. En revanche, dans le cas d'une structure présentant un phénomène d'expansion anormale, il est possible de limiter sa porosité du fait que le phénomène d'expansion anormale entraîne de lui-même la formation de pores. De plus, par l'utilisation d'un diamètre de grains sensiblement uniforme, il est également possible de limiter le diamètre des pores. On peut obtenir de la sorte une très bonne connectivité.

Les courbes 1 à 9 de la figure 1 peuvent être considérées comme correspondant aux expressions respectives (1) à (9) suivantes :

6.



(ou poudre de BaTiO_3 calciné)

7.

En bref, conformément à la présente invention, d'après le résultat des travaux de recherche effectués par la Demanderesse, selon lequel dans le phénomène d'expansion anormale mentionné ci-dessus, la réaction doit sensiblement être achevée lorsqu'une température T_m à laquelle l'expansion maximale a lieu comme indiqué sur la figure 2 (A) est atteinte, les mesures suivantes sont prises : les matières en poudre A et B indiquées ci-dessus sont mélangées ; un liant est ajouté au mélange ; et le mélange est maintenu, pendant une période prédéterminée, indiquée par les temps t_1, t_2, t_3 , etc., sur la figure 2 (B), à une température indiquée par T_1, T_2, T_3 , etc., sur la figure 2 (A), qui n'est pas inférieure à la température T_m à laquelle l'expansion maximale a lieu et qui n'est pas inférieure à la température à laquelle le frittage est achevé, en sorte qu'une matière céramique poreuse anastomosée désirée est produite. On considère qu'à la température T_m à laquelle l'expansion maximale a lieu, le diamètre des pores et la porosité de la matière céramique atteignent le maximum de tout ce qui peut avoir lieu au cours du processus de frittage, et que ce processus est sensiblement achevé lorsque ladite température est atteinte, comme mentionné ci-dessus. Ainsi, la matière céramique obtenue peut être utilisée comme corps poreux désiré.

Il ressort de ce qui précède que, conformément à la présente invention, il est possible de produire une matière céramique ayant la porosité et le diamètre des pores désirés par le réglage de la température et de la durée de frittage. La porosité et le diamètre des pores sont également variables en fonction de la quantité de liant ajoutée et, respectivement, du diamètre de ses particules. Dans la présente invention, le liant est ajouté à deux fins. L'une de ces fins est de maintenir la forme et la résistance mécanique désirées du corps moulé. On peut utiliser comme liant, à cette fin, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, la paraffine, une résine polyacrylique, etc. L'autre fin est de favoriser la formation de pores. Un corps céramique poreux fritté peut être obtenu par mélange d'une substance (substance organique, par exemple) qui peut être décomposée, évaporée ou fluidifiée par

application de la chaleur, avec un mélange de matières non frittées calciné, puis pulvérisé, et par granulation, moulage puis frittage du mélange. Cette substance organique, qui peut être appelée "agent porogène", peut comprendre un ou plusieurs
5 constituants tels que l'alcool polyvinylique, une résine polyacrylique, etc., qui, par combustion, sont transformés en gaz tels que CO_2 et/ou H_2O , N_2 , etc., qui peuvent s'échapper aisément du corps de matière céramique. Par le réglage du diamètre des particules et de la quantité de substance
10 organique que l'on doit ajouter, il est possible de limiter le diamètre et la quantité des pores formés dans le corps céramique fritté résultant. Il est également possible d'ajouter avec ce liant un ou plusieurs agents porogènes convenables quelconques.

15 Conformément à la présente invention, on peut obtenir, entre autres, les effets remarquables suivants :

(1) la quantité et le diamètre des pores peuvent être réglés principalement par la variation de la température T_m , T_1 , T_2 , ..., de frittage et de la durée t_1 , t_2 , ..., de séjour, comme indiqué sur la figure 2.

20 (2) On peut faire varier la quantité de pores (porosité) en jouant sur la quantité de liant à ajouter avant le moulage. La plage de porosité réglable conjointement par les effets (1) et (2) va de 20 à 70 %.

25 (3) Le procédé de la présente invention n'est pas limité au cas où deux matières A et B de départ sont utilisées, mais il s'applique tout aussi bien au cas où trois ou plus de trois matières de départ A, B et C sont utilisées, dans la mesure où elles constituent un système qui présente un
30 phénomène d'expansion anormale.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre, faite en regard des dessins annexés sur lesquels :

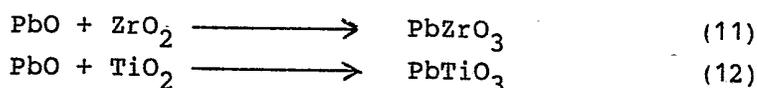
35 - la figure 1 représente des courbes illustrant les relations qui existent entre la température et la dilatation ou la contraction pour diverses matières ;

9.

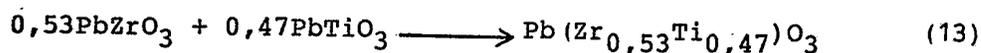
- la figure 2 (A) illustre la relation qui existe entre la température et la dilatation ou la contraction dans une première forme de réalisation de la présente invention ;
- la figure 2 (B) illustre la relation qui existe entre le
5 temps et la dilatation ou la contraction lorsqu'une température prédéterminée est maintenue dans la première forme de réalisation de la présente invention ;
- la figure 3 (A) et la figure 3 (B) sont des représentations
graphiques semblables à celles des figures 2 (A) et 2 (B),
10 concernant une seconde forme de réalisation de l'invention ;
- les figures 4 et 5 sont des microphotographies révélant les microstructures de matières céramiques poreuses anastomosées produites respectivement d'après la première et la seconde forme de réalisation de la présente invention ;
- 15 - la figure 6 (A) est une coupe transversale schématique faisant apparaître la microstructure d'un exemple de matière céramique poreuse anastomosée produite par le procédé de la présente invention ;
- la figure 6 (B) est une représentation en coupe schématique
20 faisant apparaître la microstructure d'une matière céramique obtenue selon un système qui ne présente pas de phénomène d'expansion anormale ;
- la figure 7 est une coupe schématique partielle illustrant un exemple d'élément céramique piézo-électrique à grande
25 sensibilité conforme à la présente invention ;
- la figure 8 illustre la sensibilité à l'hydrophone d'un exemple d'élément piézo-électrique réalisé en utilisant une matière PZT poreuse anastomosée conformément à la présente invention et celle du même élément réalisé au moyen de PZT
30 normal ;
- les figures 9 (A) et 9 (B) illustrent la caractéristique de résonance de la vibration en fonction de l'épaisseur de l'élément piézo-électrique réalisé au moyen de PZT poreux anastomosé conformément à la présente invention et, respectivement,
35 la résonance du même élément réalisé en utilisant le PZT normal.

EXEMPLE 1

La matière de formule $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ est une matière bien connue dans l'art antérieur, comme céramique piézo-électrique. Dans cet exemple, des matières désignées par les termes de gauche des expressions (11) et (12) ci-dessous sont calcinées séparément puis pulvérisées. On prépare de la sorte les produits $PbZrO_3$ et $PbTiO_3$ en poudre, qui correspondent respectivement à A et B dans l'expression (i) mentionnée ci-dessus.



Les matières en poudre ainsi préparées ont été formulées comme illustré par l'expression (13) donnée ci-dessous, moulées sous pression de 50,0 MPa, puis frittées.



Au cours du processus de frittage, une expansion anormale a lieu vraisemblablement à cause de la différence de vitesse de diffusion entre les ions Zr et les ions Ti. On utilise dans ce cas comme liant 3 % en poids de méthylcellulose que l'on ajoute à la matière en poudre. La figure 3(A) illustre les expansions et les contractions qui ont lieu dans le corps moulé lorsque ce dernier est maintenu aux températures indiquées sur l'axe des abscisses et la figure 3(B) illustre la relation qui existe entre la durée de contact et l'expansion après que la température a été élevée à 1200°C.

Les produits $PbZrO_3$ et $PbTiO_3$ obtenus conformément à l'expression (13), en particules de diamètre compris entre 40 et 60 μm , ont été utilisés et calcinés à 1200°C pendant 6 heures. On a obtenu en conséquence une matière céramique poreuse anastomosée présentant des pores d'environ 20 μm de diamètre, anastomosés selon un espace tridimensionnel comme représenté par la microphotographie de la figure 4. Dans ce cas, la porosité a été égale à 52 %.

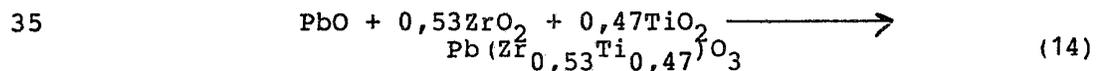
EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on utilise un mélange de PbZrO_3 et de PbTiO_3 dont les particules ont un diamètre de 5 à 10 μm ; on ajoute 4 % en poids de résine polyacrylique à la matière en poudre ; le mélange est moulé sous une pression de 50,0 MPa ; puis il est calciné à 1200°C pendant 3 heures. La matière céramique ainsi obtenue, comme représenté par la microphotographie de la figure 5, a un diamètre de pores s'abaissant à 2-4 μm et une porosité de 47 %.

La figure 6(A) représente schématiquement la microstructure d'une matière céramique rendue poreuse comme conséquence d'une expansion anormale produite conformément à la présente invention. Si l'on suppose qu'une substance organique est ajoutée à une matière d'un système ne présentant pas d'expansion anormale, en vue d'y créer une porosité atteignant 47 %, la matière céramique résultante doit posséder une microstructure qui est pauvre en ce qui concerne la connectivité, comme représenté sur la figure 6(B). Sur la figure 6(A), la référence 100 indique la structure céramique anastomosée et la référence 101 désigne les pores qui y sont formés. Sur la figure 6(B), 100' indique la microstructure de matière céramique qui est pauvre en connectivité, comme mentionné ci-dessus, et 101' indique les pores qui y sont formés. Il ressort des microphotographies des figures 4 et 5 que des microstructures poreuses anastomosées peuvent être produites conformément à la présente invention. Une comparaison des exemples 1 et 2 révèle qu'il est possible d'influencer le diamètre des pores par variation du diamètre des particules des matières A et B de départ.

EXEMPLE 3

On utilise la réaction suivante pour produire du PZT :

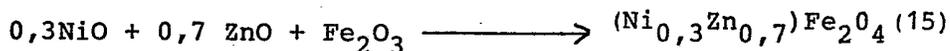


Les matières de départ PbO (A dans le présent exemple), ZrO_2 (B dans le présent exemple) et TiO_2 (C dans le

présent exemple) ne sont soumises à aucune calcination. Le procédé de l'invention peut être appliqué dans ce cas également, parce qu'un mélange de ces matières de départ présente un phénomène d'expansion anormale au cours du procédé de frittage. Les matières de départ A, B et C en poudre ont des diamètres de particules de 3 μm ou moins lorsqu'elles sont mélangées ; on ajoute comme liant au mélange 2 % en poids de paraffine ; on moule le mélange résultant sous pression de 50,0 MPa. Lorsque le corps moulé du mélange est calciné à 1170°C pendant 5 heures, on obtient un produit PZT à pores anastomosés dont le diamètre des pores est égal à 5 μm et dont la porosité est égale à 62 %. Lorsque le corps moulé est calciné à 1220°C pendant 3 heures, on obtient un produit PZT poreux anastomosé dont les pores ont des diamètres de 10 μm et dont la porosité est égale à 51 %.

EXEMPLE 4

On prépare une ferrite NiZn en utilisant la réaction suivante :



Un mélange des matières de départ indiquées dans le membre de gauche de l'expression ci-dessus présente une expansion anormale au cours du processus de frittage. On utilise dans cet exemple de l'oxyde de nickel NiO, de l'oxyde de zinc ZnO et de l'oxyde de fer Fe₂O₃ en poudre, chacun en particules de 5 à 10 μm de diamètre, que l'on mélange ensemble ; on ajoute au mélange résultant, comme liant, une solution à 5 % en poids dans du PVA à 8 % en poids ; le mélange résultant est moulé sous une pression de 100,0 MPa, puis le corps moulé est soumis à une élévation de température de 150°C/heure puis calciné à 1150°C pendant 6 heures. On produit de la sorte une matière céramique à microstructure poreuse anastomosée ayant des diamètres de pores de 5 à 10 μm et une porosité de 25 %.

Comme on l'a mentionné ci-dessus, on produit également conformément à l'invention un élément céramique piézo-électrique au moyen de la matière céramique poreuse

anastomosée de l'invention. La figure 7 illustre en coupe schématique un exemple d'un tel élément, qui comprend un corps céramique piézo-électrique 1 à microstructure poreuse anastomosée et soumis à une polarisation, une paire d'électrodes 2a et 2b disposées sur les faces opposées du corps céramique piézo-électrique 1 qui sont perpendiculaires à la direction de polarisation, et une substance isolante 3 injectée dans les pores du corps céramique piézo-électrique. Le corps céramique piézo-électrique peut être constitué par un composé à structure de perovskite ou par un composé à structure de bronze au tungstène. Le composé à structure de perovskite peut être choisi entre :

- (1) le titanate de baryum et une solution solide
BaTiO₃, (Ba, Pb, Ca)TiO₃, par exemple ;
- 15 (2) le titanate de plomb et une solution solide
(Pb, La)TiO₃, PbTiO₃-BiFeO₃, par exemple ;
- (3) le zirconate-titanate de plomb et une solution solide
PbZrO₃-PbTiO₃, PbZrO₃-PbSrO₃-PbTiO₃, par exemple ;
- 20 (4) un système ternaire formé de zirconate-titanate de plomb, d'une solution solide et d'un troisième constituant représenté par l'une des trois formules générales suivantes :

- a. $A^{2+}(B_1/3^{2+} - B_2/3^{5+})O_3 -$
Pb(Ni_{1/3}-Nb_{2/3})O₃, Pb(Zn_{1/3}-Nb_{2/3})O₃,
Pb(Co_{1/3}-Nb_{2/3})O₃, Pb(Mg_{1/3}-Nb_{2/3})O₃,
par exemple ;
- b. $A^{2+}(B_1/2^{2+} - B_1/2^{6+})O_3 -$
Pb(Ni_{1/2} - W_{1/2})O₃, Pb(Co_{1/2} - W_{1/2})O₃,
par exemple ; et
- c. $A^{2+}(B_1/2^{3+} - B_1/2^{5+})O_3 -$
Pb(Fe_{1/2} - Nb_{1/2})O₃, Pb(Sb_{1/2} - Nb_{1/2})O₃,
Pb(Y_{1/2} - Nb_{1/2})O₃, par exemple ;

(5) NaNbO_3 et une solution solide

NaNbO_3 , $(\text{Na-K})\text{NbO}_3$, $\text{Na}(\text{Ta-Nb})\text{O}_3$, par exemple.

Le composé à structure de bronze au tungstène peut être choisi entre PbNb_2O_6 , $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-PbTa}_2\text{O}_6$, $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-BaMo}_2\text{O}_6$, etc., par exemple. Ces composés à structure de perovskite et de bronze au tungstène peuvent aussi être modifiés par addition d'un ou plusieurs des composants choisis dans les groupes I, II et III suivants :

- 10 I) Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , La_2O_3 , Sb_2O_5 , $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, WO_3 ;
 II) MgO , Fe_2O_3 , Sc_2O_3 ; K_2O ; et
 III) Cr_2O_3 , U_2O_3 , MnO_2 .

15 La substance isolante injectée dans la matière
 céramique piézo-électrique peut être choisie entre divers
 types de caoutchouc, divers types d'huile et des résines
 thermoplastiques. Le caoutchouc peut être choisi entre un
 caoutchouc au fluor, un caoutchouc siliconé, le chloroprène,
 20 etc. ; la résine peut être choisie entre le fluorure de poly-
 vinylidène (PVDF), le fluorure de polyvinyle (PVF), un copoly-
 mère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le chlorure de
 polyvinyle (PVC), etc. ; et l'huile peut être choisie entre
 une huile minérale, un alkylbenzène, un alkylnaphtalène, un
 25 diallylalcane et une huile siliconée.

EXEMPLE 5

Dans cet exemple, un élément céramique piézo-
 électrique est formé d'une matière céramique PZT à pores anas-
 30 tomosés (de composition : $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ + 1 atome % de
 Nb) produite au moyen de PbZrO_3 et de PbTiO_3 qui sont
 calcinés séparément et transformés en poudre. On peut
 éventuellement utiliser du niobium pour activer la réaction
 entre les constituants respectifs et la formation de PZT à
 35 partir de ces constituants, et pour influencer les propriétés
 électriques du PZT.

L'élément piézo-électrique conforme à cet exemple
 de réalisation comprend un corps céramique calciné de 50 mm de

diamètre, de 5 mm d'épaisseur, à porosité égale à 52 % et dont le diamètre des pores est compris entre 30 et 50 μm ; les électrodes sont disposées sur les faces opposées du corps en matière céramique comme indiqué sur la figure 7.

5 L'élément ainsi formé est soumis à un traitement de polarisation par application d'un champ électrique continu de 3 kV/mm à 100°C pendant 20 minutes ; le corps céramique piézo-électrique est placé dans une atmosphère sous pression réduite en vue d'en éliminer suffisamment les gaz ; un caout-
10 chouc siliconé est ensuite injecté dans le corps céramique piézo-électrique sous pression de 50,0 MPa pendant 10 minutes. L'échantillon retiré de l'atmosphère mentionnée ci-dessus est maintenu à la température ambiante pendant environ 24 heures pour entraîner la maturation du caoutchouc
15 siliconé injecté. L'élément céramique piézo-électrique conforme à cet exemple de réalisation est produit de cette façon.

Le tableau II suivant indique les propriétés diélectriques, élastiques et piézo-électriques des éléments
20 céramiques piézo-électriques (n° 2-1 à 2-5) produits conformément à cet exemple de réalisation et d'un autre élément piézo-électrique comprenant un produit PZT normal.

Tableau II

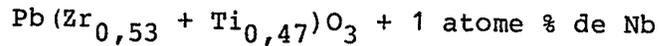
<u>Echantillons</u>	<u>No. 1</u>	<u>No. 2-1</u>	<u>No. 2-2</u>	<u>No. 2-3</u>	<u>No. 2-4</u>	<u>No. 2-5</u>
Constantes						
Porosité (P)	6	20	35	49	51	54 (%)
Poids spécifique (ρ)	7,52	6,43	5,17	4,12	3,93	3,72 (g/cm ³)
Constante diélectrique (ϵ_s)	1070	1010	549	250	175	152
Elasticité acoustique (s_E^E)	15	23,0	44,1	122,8	152,8	217,1
Constante piézo-électrique (d_t)	220,0	230,0	245,4	281,3	243,3	281,5 ($\times 10^{-12}$ m/V)
Constante d'utilisation de tension (g_t)	23,0	25,0	50,5	127,3	157,0	208,5 ($\times 10^{-3}$ Vm/N)
Coefficient de couplage (K_t)	0,47	0,49	0,53	0,54	0,50	0,52
Facteur de qualité mécanique (Q_m)	140,0	50	13	6	7	4
Perte diélectrique ($\text{tg } \delta$)	0,40	2,21	2,50	2,40	2,17	2,08 (%)

Il ressort du tableau II que, à mesure que la porosité croît, la constante diélectrique ϵ_s décroît ; l'élasticité acoustique S_t^E croît ; le coefficient de couplage électromécanique K_t reste sensiblement inchangé ; la constante d'utilisation de tension g_t croît ; et le facteur de qualité mécanique Q_m décroît. Il y a lieu de remarquer également que dans le cas de l'échantillon n° 2-5 dont la porosité P est égale à 54 %, le pourcentage d'utilisation de tension ou constante g est neuf fois aussi élevé que celui de l'élément pour lequel on utilise le produit PZT normal (échantillon n° 1).

La sensibilité d'un hydrophone est sensiblement proportionnelle à la constante g ; par conséquent, des éléments piézo-électriques ayant une grande constante g conformément à la présente invention peuvent être avantageusement utilisés comme hydrophones. La figure 8 des dessins annexés illustre les caractéristiques de fréquence de la sensibilité d'un hydrophone, la courbe A représentant la caractéristique d'un hydrophone comprenant l'élément piézo-électrique réalisé au moyen du produit PZT poreux anastomosé conforme à la présente invention (échantillon n° 2-4) et la courbe B illustre la caractéristique d'un hydrophone comprenant l'élément réalisé au moyen du produit PZT normal (échantillon n° 1). Comme le fait apparaître la figure 8, on a constaté que la sensibilité de l'hydrophone comprenant l'élément conforme à la présente invention est quatre à cinq fois aussi élevé que celle de l'hydrophone classique.

EXEMPLE 6

Dans cet exemple, du $PbZrO_3$ seul est calciné à 1200°C pendant 5 heures puis pulvérisé de manière que ses particules aient un diamètre sensiblement uniforme de 40 à 60 μm . Le produit $PbZrO_3$ en poudre et des oxydes PbO et TiO non calcinés sont mélangés dans des proportions molaires prédéterminées et le mélange résultant est calciné. Au cours du processus de calcination, le mélange présente une expansion anormale. On produit de la sorte une matière céramique PZT à pores anastomosés de composition suivante :



En suivant des modes opératoires analogues à celui de l'exemple 5, on injecte ensuite du caoutchouc siliconé dans un corps de la matière céramique ; on fixe des électrodes au corps et on polarise ce dernier. Dans ce cas, on fait adhérer des plaques de laiton de 2 mm d'épaisseur à des faces opposées du corps. L'élément résultant est soumis à des essais en vue de la réalisation de détecteurs de pression. Plus particulièrement, on fait tomber sur l'élément une bille de cuivre d'environ 1 cm de diamètre depuis une position d'une hauteur de 100 cm et on mesure la tension de sortie de l'élément. On trouve comme résultat que la tension de sortie ainsi mesurée est au moins trois fois aussi haute que celle qui est obtenue au moyen d'un élément piézo-électrique réalisé au moyen de PZT normal et ayant une configuration similaire.

EXEMPLE 7

Dans cet exemple, une matière céramique PZT poreuse anastomosée produite au moyen de PbZrO_3 et de PbTiO_3 en poudre a été incorporée à des éléments d'un vibreur en forme de disque et diverses propriétés en ont été mesurées. Le résultat de la mesure est reproduit sur le tableau III suivant.

TABLEAU III

<u>Echantillons</u>	<u>No. 1</u>	<u>No. 2</u>	
<u>Constantes</u>			
Poids spécifique (ρ)	4,72	4,72	(g/cm ³)
Porosité (P)	41	41	(%)
Diamètre (d)	19,9	19,9	(mm)
Epaisseur (t)	0,61	0,76	(mm)
Constante diélectrique (ϵ_s)	340	345	
Fréquence de résonance (f_r)	1532,760	1239,520	(kHz)
Impédance de résonance (Z_r)	25	27	(Ohm)
Coefficient de couplage (K_t)	0,454	0,398	
Facteur de qualité mécanique (Q_m)	14	26	
Elasticité acoustique (S_t^E)	$62,05 \times 10^{-12}$	$61,43 \times 10^{-12}$	
Constante piézo-électrique (d_t)	$193,8 \times 10^{-12}$	$170,3 \times 10^{-12}$	
Constante d'utilisation de tension (g_t)	$66,0 \times 10^{-3}$	$57,0 \times 10^{-3}$	

Dans ce cas, le diamètre des pores est égal à 1 μm . Comme le fait apparaître le tableau III, les fréquences de résonance des échantillons n° 1 et n° 2 sont respectivement égales à environ 1,5 MHz et environ 1,2 MHz et les facteurs de qualité mécanique Q_m de ces échantillons sont respectivement

5 égaux à 14 et à 26, ce qui représente des valeurs supérieures à celles des échantillons du tableau II. Cela signifie qu'en réglant le diamètre des pores, il est possible d'influencer non seulement la valeur de g_t mais aussi celle de Q_m .

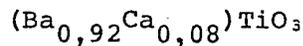
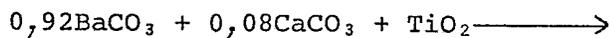
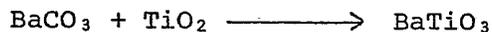
10 La figure 9 (A) illustre un exemple de caractéristique de résonance de l'élément de vibreur conforme à cet exemple de réalisation. Comme le fait apparaître cette figure, avec l'élément réalisé conformément à la présente invention, un pic et un creux apparaissent distinctement tant à la

15 fréquence de résonance qu'à la fréquence d'anti-résonance et il n'apparaît pas d'oscillations irrégulières telles que celles que l'on observe avec des vibreurs céramiques PZT classiques et comme représenté sur la figure 9 (B). L'élément conforme à cet exemple de réalisation, dont le facteur de

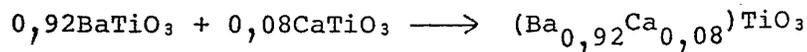
20 qualité mécanique Q_m est relativement bas et qui est dépourvu de toutes vibrations irrégulières, est utile dans la pratique comme élément pour détecteur de défauts ultrasonores.

EXEMPLE 8

25 $(\text{Ba}_y\text{Ca}_{1-y})\text{TiO}_3$ ($y = 1$ à $0,8$) est une composition utile pour des éléments piézo-électriques. Un phénomène d'expansion anormale a lieu au cours d'un processus de calcination, comme illustré par les expressions suivantes :



35 Dans cet exemple, toutefois, on utilise comme matières de départ BaTiO_3 et CaTiO_3 en poudre, tous deux précalcinés, et on se sert de la réaction suivante :



Avec une telle réaction, une expansion anormale plus remarquable a lieu ; par conséquent, on produit une matière céramique ayant une microstructure poreuse anastomosée semblable au PZT comme décrit dans l'exemple 1 ou 2.

5 On prépare un corps de la matière céramique ainsi produite ayant une porosité de 50 % ; on y fixe des électrodes. On soumet le corps à une polarisation ; puis on injecte dans le corps un caoutchouc siliconé, comme dans l'exemple 5. L'élément piézo-électrique ainsi produit a une
10 constante g qui est cinq fois aussi élevée que celle d'un élément piézo-électrique réalisé au moyen d'une matière céramique à base de titanate de baryum.

Comme le font apparaître les explications données ci-dessus, le procédé de l'invention est avantageux du fait
15 qu'une matière céramique ayant la microstructure poreuse anastomosée représentée par la figure 6(A) peut ainsi être produite sur une base industrielle. En outre, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que le diamètre des pores et la porosité de la matière céramique peuvent être réglés dans
20 les plages respectives de 1 à 100 μm et de 20 à 70 %.

Les éléments piézo-électriques réalisés au moyen de la matière céramique poreuse anastomosée produite conformément à la présente invention présentent un faible facteur de qualité mécanique et un facteur élevé d'utilisation de tension
25 (constante g) du fait que la microstructure poreuse anastomosée de la matière céramique utilisée pour ces éléments permet de réaliser efficacement la polarisation en donnant une constante diélectrique plus faible. Un autre avantage des éléments conformes à la présente invention est que leurs
30 diverses propriétés peuvent être choisies de façon réglable de manière à satisfaire aux conditions posées lorsque ces éléments sont réellement utilisés, du fait que la structure de la matière céramique utilisée pour les éléments peut être
35 influencée de manière qu'elle ait un diamètre de pores de 1 à 100 μm et une porosité comprise dans la plage de 20 à 70 %

comme mentionné précédemment. Des éléments d'une aussi haute constante g sont très utilisés dans le domaine des récepteurs d'ondes ultrasonores sous-marines, des hydrophones, des dispositifs piézo-électriques d'allumage, des détecteurs de pression, des détecteurs de défauts ultrasonores, etc. Il y a lieu de remarquer que la polarisation mentionnée ci-dessus peut être effectuée soit avant, soit après la mise en place des électrodes. Bien que, dans les exemples de réalisation précédents, une substance isolante telle qu'un caoutchouc siliconé, une huile siliconée, etc., soit injectée dans les pores des corps céramiques constituant les éléments piézo-électriques, cela n'est pas toujours nécessaire. Par l'injection d'une résine isolante dans la matière céramique, il est toutefois possible d'accroître la résistance mécanique de l'élément.

Il a été démontré que le procédé de l'invention s'applique tout aussi bien à des matières céramiques autres que les matières mentionnées ci-dessus. De ce fait, il y a lieu de remarquer que le procédé de l'invention peut aussi être utilisé pour produire des matières céramiques utiles en vue d'exploiter des différences de perméabilité entre des gaz et/ou des liquides comme dans le domaine de la filtration de même que dans les domaines d'utilisation de catalyseurs, de détecteurs, etc.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. - Procédé de production de matières céramiques, caractérisé en ce qu'il consiste :

5 - à mélanger une matière céramique en poudre et un liant pour préparer un mélange présentant au cours de son frittage un phénomène d'expansion anormale, et à mouler le mélange ;

10 - à fritter le mélange moulé et, au cours de l'opération de frittage, à maintenir pendant une période prédéterminée le mélange moulé à une température prédéterminée supérieure à une température à laquelle l'expansion maximale a lieu au cours dudit phénomène d'expansion anormale et plus basse qu'une température à laquelle le frittage du mélange moulé est accompli ; et

15 - à arrêter l'opération de frittage après que la période prédéterminée s'est écoulée, de manière à produire ainsi une matière céramique à microstructure poreuse anastomosée.

20 2. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le diamètre et la quantité des pores de la microstructure sont réglés par le choix du type de la ou des matières céramiques en poudre et de leur diamètre de particules.

25 3. - Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on règle le diamètre et la quantité de pores de ladite microstructure en influençant la température prédéterminée et/ou la période prédéterminée.

30 4. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on règle le diamètre et la quantité des pores de la microstructure par le choix du type et/ou de la quantité et/ou du diamètre de particules du liant.

35 5. - Élément céramique piézo-électrique de grande sensibilité, comprenant un corps céramique piézo-électrique soumis à la polarisation et une paire d'électrodes disposées sur les faces opposées du corps céramique piézo-électrique et perpendiculaires à la direction de polarisation, caractérisé en ce que le corps céramique piézo-électrique comprend

une microstructure poreuse anastomosée formée grâce au phénomène d'expansion anormale se manifestant au cours du frittage dudit corps céramique.

5 6. - Élément céramique piézo-électrique suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'une matière isolante est injectée dans le corps céramique piézo-électrique.

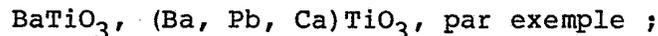
7. - Élément céramique piézo-électrique suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le corps céramique piézo-électrique consiste en un composé à structure de perovskite.

8. - Élément céramique piézo-électrique suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le corps céramique piézo-électrique consiste en un composé à structure de bronze au tungstène.

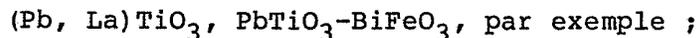
9. - Élément céramique piézo-électrique suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la matière isolante est choisie entre divers types de caoutchouc, divers types d'huile et des résines thermoplastiques.

10. - Élément céramique piézo-électrique suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le composé à structure de perovskite est choisi entre les suivants :

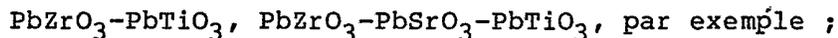
(1) le titanate de baryum et une solution solide



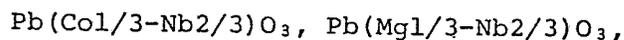
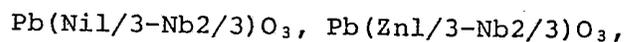
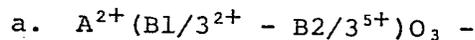
(2) le titanate de plomb et une solution solide



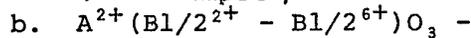
(3) le zirconate-titanate de plomb et une solution solide



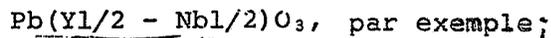
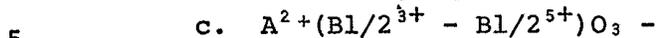
(4) un système ternaire formé de zirconate-titanate de plomb, d'une solution solide et d'un troisième constituant représenté par l'une des trois formules générales suivantes :



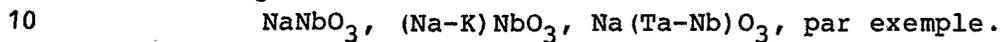
par exemple ;



par exemple; et

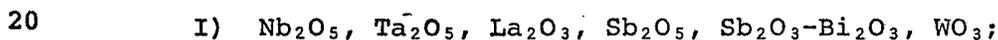


(5) $NaNbO_3$ et une solution solide



11. - Élément céramique piézo-électrique suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le composé à structure de bronze au tungstène est choisi entre $PbNb_2O_6, PbNb_2O_6 - PbTa_2O_6, PbNb_2O_6 - BaMo_2O_6,$ par exemple.

15 12. - Élément céramique piézo-électrique suivant l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le composé est modifié par addition d'un ou plusieurs des composés choisis dans les groupes I, II et III suivants :



25 13. - Élément céramique piézo-électrique suivant la revendication 9, caractérisé en ce que le caoutchouc est choisi entre un caoutchouc fluoré, un caoutchouc siliconé et le chloroprène.

30 14. - Élément céramique piézo-électrique suivant la revendication 9, caractérisé en ce que la résine est choisie entre un fluorure de polyvinylidène (PVDF), un fluorure de polyvinyle (PVF), un copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et un chlorure de polyvinyle (PVC).

35 15. - Élément céramique piézo-électrique suivant la revendication 9, caractérisé en ce que l'huile est choisie entre une huile minérale, un alkylbenzène, un alkylnaphtalène, un diallylalcane et une huile siliconée.

FIG. 1

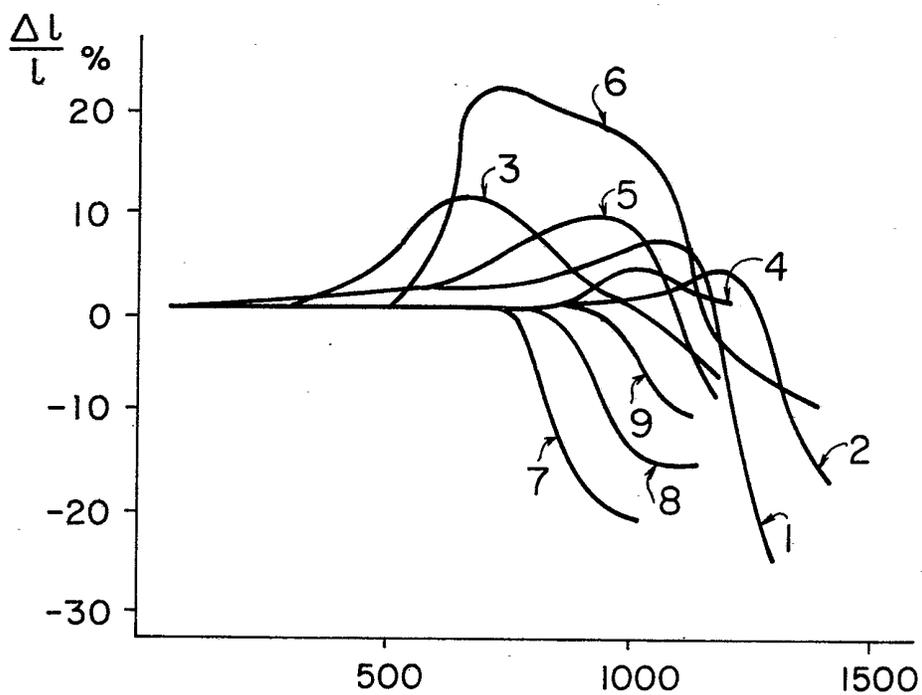


FIG. 2A

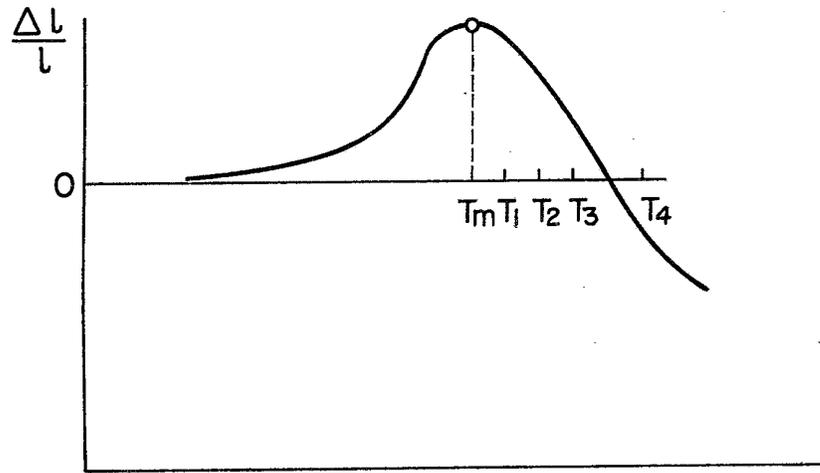


FIG. 2B

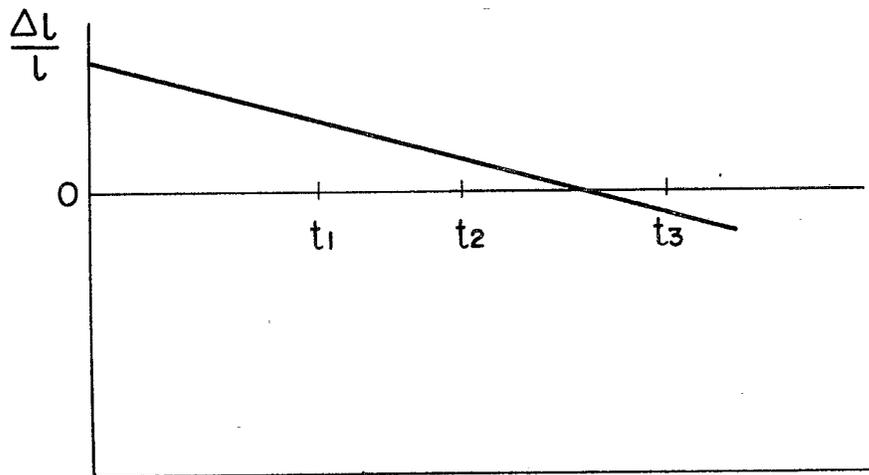


FIG. 3A

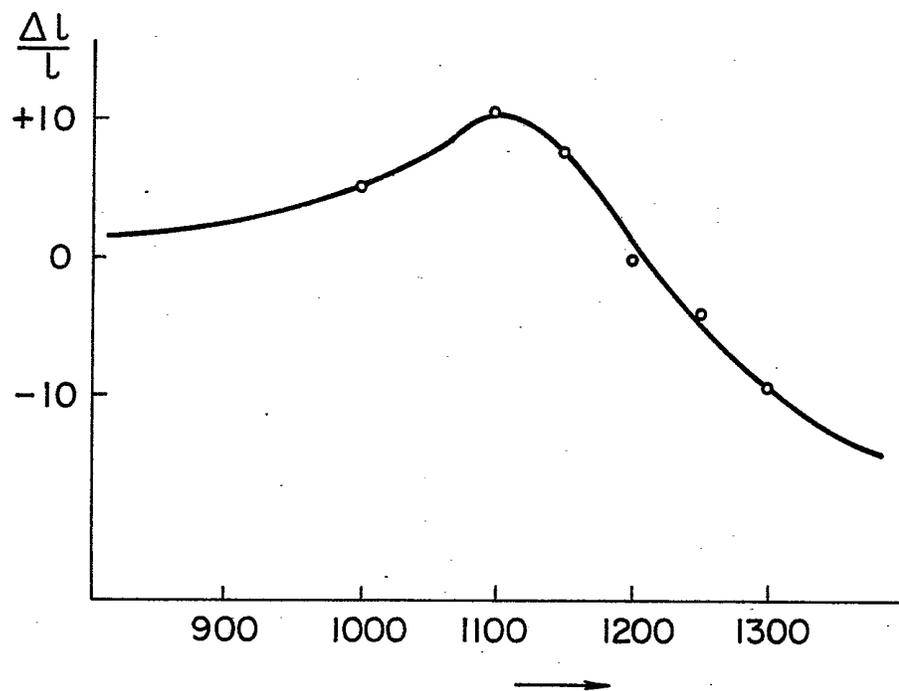


FIG. 3B

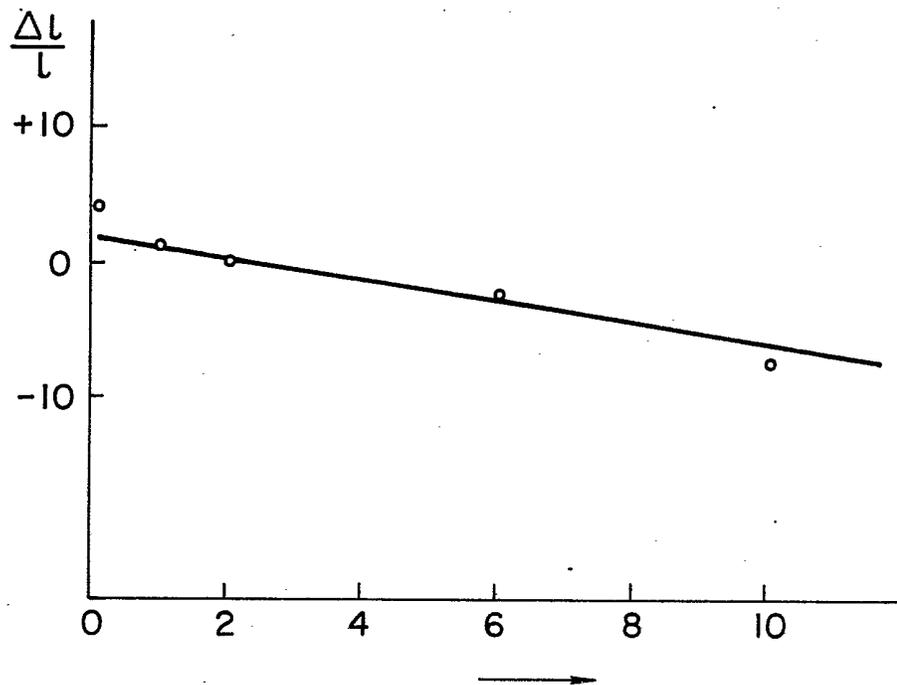
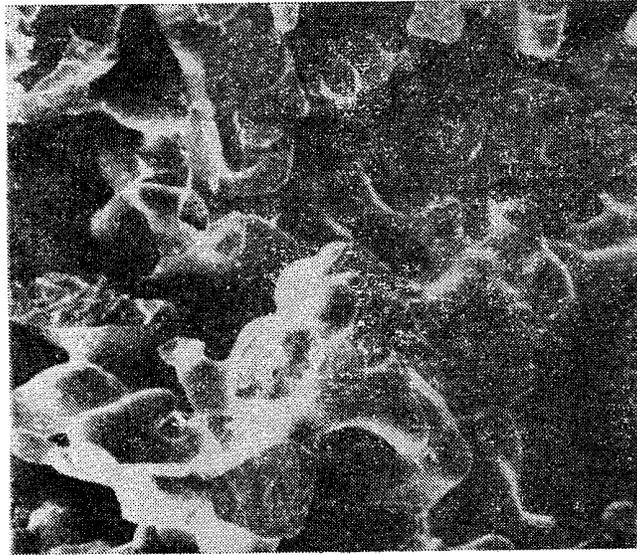
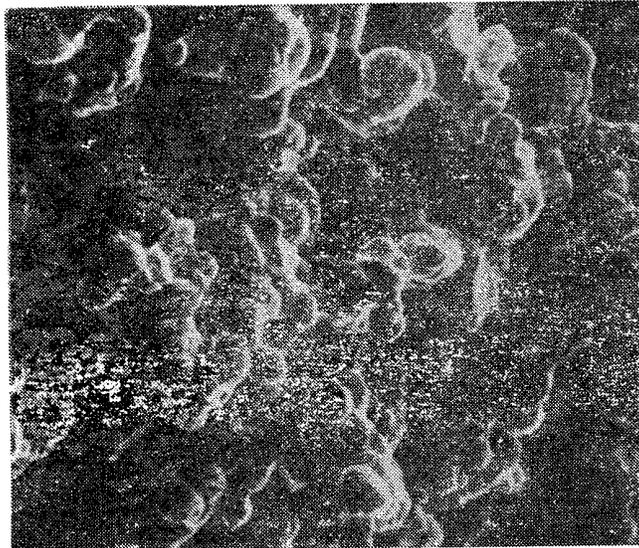


FIG. 4



20 μm

FIG. 5



10 μm

FIG. 6A

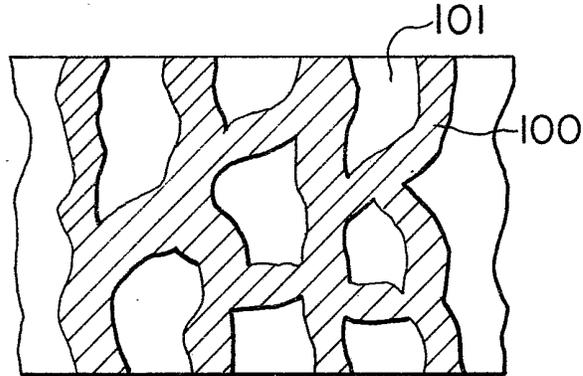


FIG. 6B

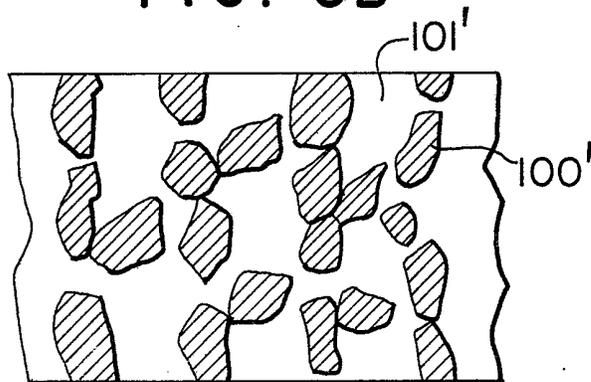
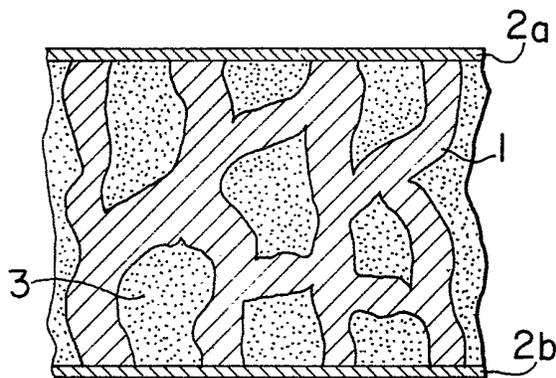
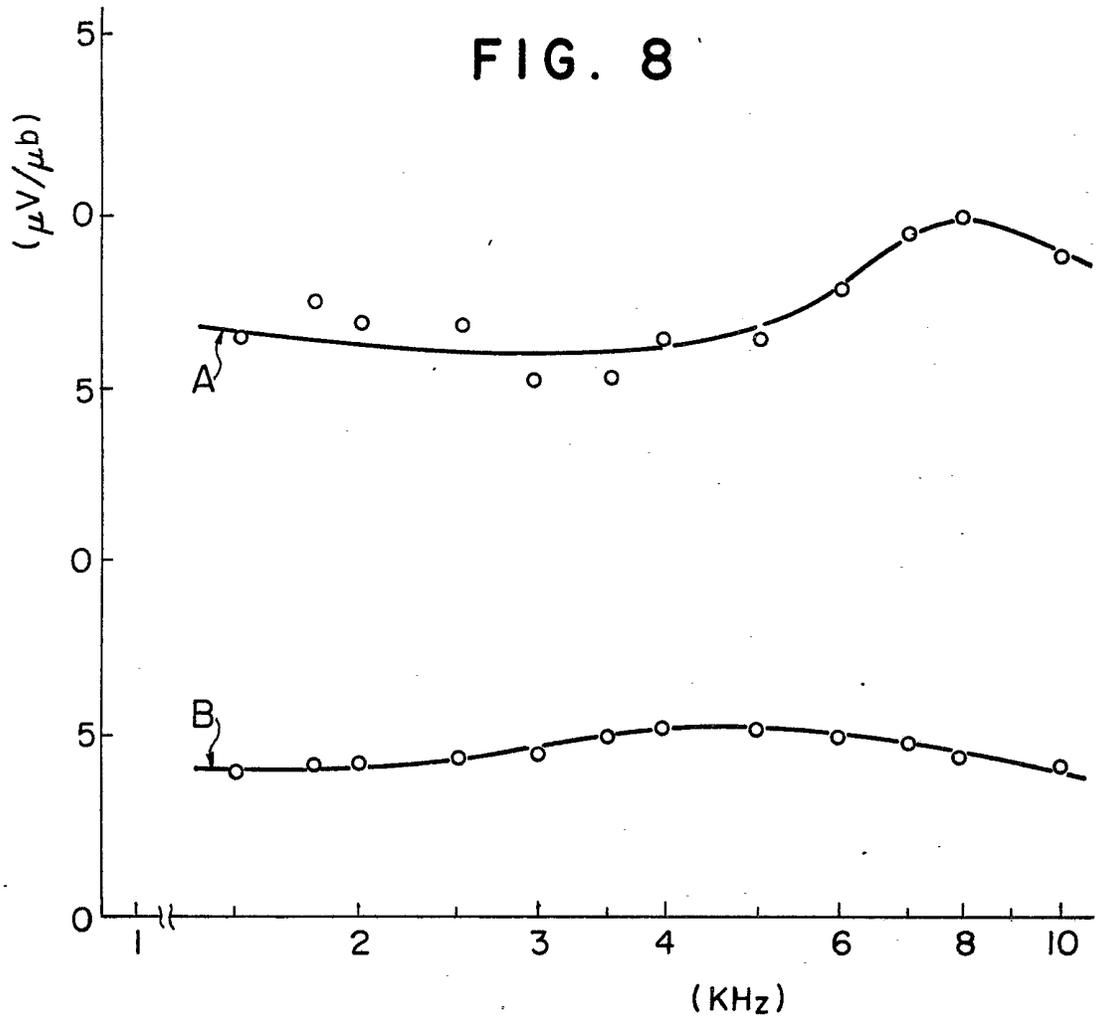
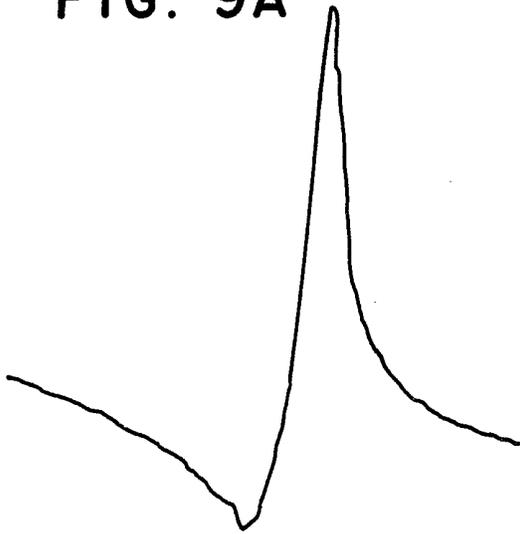


FIG. 7



**FIG. 9A****FIG. 9B**