(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 062 386**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **17 50812**

(51) Int Cl[8] : ***C 04 B 35/03*** *(2017.01), C 04 B 35/14*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 31.01.17.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 03.08.18 Bulletin 18/31.

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

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

( ) **Demande(s) d'extension :**

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

(72) **Inventeur(s) :** BENAMEUR NASSIRA, HIS CHRISTIAN et LELOUP JEROME.

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

(74) **Mandataire(s) :** BARDEHLE PAGENBERG.

(54) PRODUIT FRITTE DENSE.

(57) Produit fritté
- présentant une analyse chimique telle que, en pourcentages massiques:
❍ la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2% et inférieure à 2%, et
❍ la teneur en CaO est supérieure à 0,1% et inférieure à 1,5%, et
❍ la teneur en MgO est inférieure à 0,3%, et
❍ l'alumine et les autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 1,5%,
- présentant une masse volumique relative supérieure à 90%,
- constitué pour plus de 90% de son volume d'un empilement de plaquettes céramiques (10) à plat, l'ensemble desdites plaquettes présentant une épaisseur moyenne inférieure à 3 µm, plus de 95% en nombre desdites plaquettes comportant chacune plus de 95% en masse d'alumine,
- présentant une largeur (l) supérieure à 81 mm.

FR 3 062 386 - A1

PRODUIT FRITTE DENSE

Domaine technique

L'invention se rapporte à un procédé permettant de fabriquer un produit fritté dense de grande largeur. L'invention concerne également un tel produit.

Etat de la technique

WO2015189659 décrit un procédé de fabrication d'un produit dense, obtenu par un procédé comportant une étape de congélation orientée d'une barbotine comportant des plaquettes céramiques, puis une étape de compression. Plus précisément, la congélation résulte de la présence de deux gradients de température F et F' (voir figure 2) orientés perpendiculairement à la surface d'une couche de barbotine B, versée sur une surface horizontale. Cette progression oriente les plaquettes P parallèlement les unes aux autres et sensiblement perpendiculairement à la surface horizontale. L'élimination des cristaux de glace conduit à une préforme macroporeuse M. Cette préforme est ensuite comprimée suivant une direction perpendiculaire au plan général des plaquettes avant d'être frittée. Ce produit fritté obtenu est dense et présente de bonnes propriétés mécaniques, notamment une bonne ténacité. Sa plus petite dimension, c'est-à-dire son épaisseur *e'*, est classiquement mesurée selon la direction de la compression.

Cependant, le procédé mis en œuvre dans WO2015189659 ne permet pas d'obtenir des produits présentant une largeur supérieure à 50 mm. En effet, la congélation impose que la couche de barbotine s'étendant sur le plan horizontal soit fine, et en particulier inférieure à 50 mm. La compression s'effectue donc selon une direction parallèle au plan général de cette couche. La largeur du produit résultant, mesurée (comme la longueur) dans un plan parallèle au plan des plaquettes, est donc sensiblement égale à l'épaisseur de la couche de barbotine et est donc limitée. La dimension l' représentée sur la figure 2 permet d'illustrer ce problème.

Il existe un besoin pour un produit fritté ne présentant pas un comportement fragile, c'est-à-dire tel que la ténacité K_{Jc} est supérieur à la ténacité K_{1c}, lesdites ténacités étant déterminées par la méthode SENB (« *Single-Edge Notched Beam* » en anglais), de préférence avec une ténacité similaire, voire supérieure à celle des produits de WO2015189659, mais présentant une largeur supérieure à 50 mm.

Un objet de l'invention est de satisfaire, au moins partiellement, ce besoin.

Résumé de l'invention

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un produit fritté, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

a) préparation d'une barbotine comportant un ensemble de particules céramiques en suspension dans une phase liquide, l'ensemble de particules céramiques représentant plus de 90% du volume des particules en suspension et comportant :
   - une première fraction particulaire constituée de plaquettes présentant une longueur supérieure ou égale à 1 µm et, optionnellement inférieure à 70 µm, la première fraction particulaire présentant une longueur médiane $L1_{50}$ et représentant plus de 80% des particules céramiques, en pourcentage volumique sur la base de l'ensemble des particules céramiques, plus de 50% en volume desdites plaquettes comportant chacune plus de 50% en masse d'alumine ; et
   - une deuxième fraction particulaire de particules présentant une longueur inférieure à 1 µm, la deuxième fraction particulaire présentant une longueur médiane D_{50} au moins dix fois inférieure à $L1_{50}$ (c'est-à-dire $D_{50} < L1_{50}/10$) et représentant plus de 1% des particules céramiques, en pourcentage volumique sur la base de l'ensemble des particules céramiques, les particules de ladite deuxième fraction particulaire étant constituées pour plus de 90% en masse d'oxydes ;

b) optionnellement, élimination de bulles d'air contenues dans la barbotine,

c) congélation de la barbotine de manière à former une barbotine congelée incorporant des cristaux de glace ;

d) élimination des cristaux de glace, optionnellement par lyophilisation, de manière à obtenir un produit intermédiaire, et éventuellement séchage dudit produit intermédiaire ;

e) si le produit intermédiaire n'est pas sous la forme d'une poudre dont les particules passent à travers les mailles carrées d'un tamis de 25 mm de côté, broyage et/ou tamisage dudit produit intermédiaire de manière que le produit intermédiaire se présente sous la forme d'une telle poudre ;

f) optionnellement, déliantage dudit produit intermédiaire ;

g) optionnellement, prétraitement thermique ;

h) mise en forme du produit intermédiaire par pressage, par moulage par injection ou par extrusion de manière à obtenir une préforme ;

i) frittage de la préforme avec application d'une pression supérieure à 0,5 MPa de manière à obtenir un produit fritté, les étapes h) et i) pouvant être réalisées en une seule et unique étape ;

j) optionnellement, usinage dudit produit fritté.

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, les inventeurs ont découvert qu'un procédé selon l'invention permet notamment de fabriquer un produit fritté particulièrement dense, présentant un comportement non fragile dans la méthode SENB et dont toutes les dimensions, et en particulier la largeur, peuvent être grandes.

En particulier, à l'issue de l'étape e), on obtient une poudre de particules constituées de morceaux du produit intermédiaire et donc principalement constituées de plaquettes agglomérées. De manière surprenante, même si les plaquettes n'ont pas d'orientation privilégiée, les inventeurs ont découvert qu'un frittage avec application d'une pression supérieure à 0,5 MPa suffit, s'il est précédé d'étapes de congélation/décongélation, pour orienter ces plaquettes de manière que, dans le produit fritté, elles soient sensiblement parallèles les unes aux autres. Contrairement à l'enseignement de WO 2015 189659, il n'est donc pas nécessaire de maintenir toutes les plaquettes parallèles les unes aux autres depuis l'étape de congélation jusqu'à l'étape de pressage. En outre, même si les plaquettes sont orientées, il n'est plus nécessaire d'imposer une direction de pressage. Enfin, il n'est plus nécessaire d'imposer que la barbotine congelée soit sous la forme d'une couche fine.

La longueur, la largeur et l'épaisseur du produit fritté peut avantageusement être quelconque, et en particulier supérieures à 50 mm ou supérieures à 80 mm, ou supérieures à 81 mm.

L'invention concerne aussi un produit fritté

- présentant une masse volumique relative supérieure à 90%, optionnellement une ténacité à l'initiation des fissures K_{1c} supérieure à 5,5 MPa.$m^{1/2}$, et optionnellement une ténacité K_{jc} supérieure à 7 MPa.$m^{1/2}$,
- constitué pour plus de 90% de son volume d'un empilement de plaquettes céramiques, l'ensemble des plaquettes présentant une épaisseur moyenne inférieure à 3 µm, plus de 95% en nombre desdites plaquettes comportant chacune plus de 95% en masse d'alumine,
- présentant une largeur supérieure 81 mm, et
- présentant une analyse chimique telle que, en pourcentages massiques :
    - la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2% et inférieure à 2%, et

- la teneur en CaO est supérieure à 0,1% et inférieure à 1,5%, et
- la teneur en MgO est inférieure à 0,3%, et
- l'alumine et les autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 1,5%,

l'épaisseur (W1) d'une plaquette étant la longueur du petit axe de l'ellipse (E) d'aire minimale dans laquelle peut être inscrite la section transversale médiane de ladite plaquette, ladite section transversale médiane étant une section dans un plan de coupe (A) perpendiculaire à la direction de la longueur (L1) de ladite plaquette et coupant ladite plaquette à mi-longueur, ladite longueur étant la plus grande dimension de ladite plaquette observable sur un cliché pris suivant une direction perpendiculaire au plan sur lequel repose, à plat, ladite plaquette,

la largeur (*l*) du produit étant la plus grande dimension mesurée dans le plan (C) dans lequel la longueur du produit est mesurée, suivant une direction perpendiculaire à la direction de ladite longueur,

la longueur (*L*) dudit produit étant sa plus grande dimension dans un plan parallèle (C) au plan général dans lequel les plaquettes s'étendent.

Optionnellement, le produit selon l'invention présente encore une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- une ténacité à l'initiation des fissures K_{1c} supérieure à 6 $MPa.m^{1/2}$,
- une ténacité K_{jc} supérieure à 8 $MPa.m^{1/2}$,
- une masse volumique relative supérieure à 95%, optionnellement supérieure à 98%,
- une épaisseur moyenne de plaquettes inférieure à 2,0 µm, optionnellement inférieure à 1,5 µm,
- une largeur supérieure à 100 mm, optionnellement supérieure à 150 mm,
- plus de 90% en nombre des plaquettes présentent une longueur inférieure à 70 µm et supérieure à 2 µm,
- une teneur en SiO_2 inférieure à 1,5%, en pourcentages massiques,
- une teneur en CaO + MgO inférieure à 0,8%, en pourcentages massiques,
- une teneur en autres éléments inférieure à 0,8%.

L'invention concerne aussi un produit fritté obtenu ou susceptible d'avoir été obtenu par un procédé selon l'invention, les dimensions de la préforme et les première et deuxième fractions particulaires étant choisies pour que le produit fritté obtenu à l'issue de l'étape i) soit conforme au produit fritté selon l'invention.

L'invention concerne également un dispositif électronique comportant un boitier et un système électronique disposé dans ledit boitier, ledit boitier étant constitué au moins en partie d'un produit fritté selon l'invention, ou obtenu par un procédé selon l'invention ou susceptible d'avoir été obtenu par un procédé selon l'invention.

Optionnellement, le dispositif électronique selon l'invention comporte en outre un capot au moins en partie, voire totalement constitué d'un verre.

Optionnellement, le dispositif électronique selon l'invention est choisi parmi un dispositif informatique portatif, un dispositif portable par un être humain (« wearable device » en anglais), un téléphone mobile, un clavier d'ordinateur, une souris d'ordinateur, une tablette informatique, un ordinateur portable, un ordinateur de bureau, un lecteur multimédia, un appareil à commande tactile et un dispositif de réalité virtuelle.

Définitions

- On appelle « matériau céramique » tout matériau non métallique et non organique.
- On appelle « précurseur » d'un élément, un objet qui se transforme en ledit élément par l'exécution d'un procédé selon l'invention.
- On appelle « sublimation » une opération, généralement sous vide, qui consiste à évaporer de la glace sans la faire fondre.
- On appelle « fusion » une opération qui consiste à fondre de la glace.
- Par « temporaire », on entend « éliminé du produit pendant le déliantage ou le frittage ».
- On appelle « particules » les éléments solides constitutifs d'une poudre ou en suspension dans une barbotine. Dans un sol, la matière dissoute ne constitue donc pas des particules. La structure d'un gel, obtenu par gélification d'un sol, ne comporte sensiblement pas de particules. Dans le produit fritté, par extension, on appelle également « particules » les particules agglomérées lors du frittage et qui étaient en suspension dans la barbotine utilisée pour fabriquer le produit fritté. Les caractéristiques dimensionnelles relatives à une plaquette au sein du produit fritté peuvent être évaluées par des mesures sur ledit produit.
- La « longueur » L1 d'une plaquette est sa plus grande dimension observable sur un cliché pris suivant une direction perpendiculaire au plan sur lequel repose, à plat, ladite plaquette.

  La « largeur » W2 et « l'épaisseur » W1 d'une plaquette sont les longueurs des grand et petit axes, respectivement, de l'ellipse E la plus petite possible (c'est-à-dire

d'aire minimale) dans laquelle peut être inscrite la section transversale médiane de ladite plaquette (c'est-à-dire dans le plan de coupe A sur la figure 1).

La figure 1 représente le schéma d'une plaquette 10. Sur la figure 1a, la plaquette 10 est représentée en perspective. La figure 1b représente la section de la plaquette 10 suivant le plan transversal médian A (plan perpendiculaire à la direction de la longueur L1, passant à mi-longueur de la plaquette).

Une particule présente une forme en «plaquette» lorsqu'elle respecte les deux conditions suivantes :

1) $4 \leq L1/W1$, et
2) $W2 \geq 1{,}5\ W1$, optionnellement $W2 \geq 2\ W1$, optionnellement $W2 \geq 3\ W1$, optionnellement $W2 \geq 4\ W1$, optionnellement $W2 \geq 5\ W1$, optionnellement $W2 \geq 7\ W1$, optionnellement $W2 \geq 9\ W1$.

Optionnellement, la section transversale d'une plaquette est sensiblement polygonale et comporte au moins 4 côtés. Optionnellement encore, les grandes faces d'une plaquette sont sensiblement planes, et optionnellement parallèles l'une à l'autre.

Les dimensions d'une plaquette peuvent être aisément évaluées sur des clichés d'observations réalisées sur une poudre.

Il est également possible d'estimer les dimensions des plaquettes à partir d'observation de surfaces obtenues par fracture du produit, dans des plans contenant les grandes faces desdites plaquettes et dans des plans perpendiculaires auxdites grandes faces.

- La valeur « médiane » d'une propriété des particules d'un ensemble de particules est la valeur de cette propriété qui divise les particules dudit ensemble en première et deuxième populations égales en nombre, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une valeur de ladite propriété supérieure ou égale, ou inférieure respectivement, à la valeur médiane. Par exemple, la longueur médiane d'un ensemble de particules est la longueur divisant les particules en première et deuxième populations égales en nombre, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une longueur supérieure ou égale, ou inférieure respectivement, à la longueur médiane.
- La longueur L d'un produit fritté selon l'invention (figure 4) est sa plus grande dimension dans un plan C parallèle au plan général dans lequel les plaquettes s'étendent. Lorsque le produit est de forme cylindrique, comme sur la figure 4, le

plan C peut être un plan quelconque parallèle au plan général dans lequel les plaquettes s'étendent. Sinon, comme sur la figure 5, le plan C est choisi, parmi tous les plans parallèles au plan général dans lequel les plaquettes s'étendent, comme le plan dans lequel le produit présente la plus grande dimension.

- La largeur *l* d'un produit fritté selon l'invention est la plus grande dimension mesurée dans le plan C dans lequel la longueur est mesurée, suivant une direction perpendiculaire à la direction de la longueur.
- On appelle « zircone stabilisée », une zircone présentant une quantité de zircone sous une forme cristallographique monoclinique inférieure à 5% en masse, le complément étant constitué de zircone sous une forme cristallographique quadratique, stable et/ou métastable, et/ou cubique.
- Par définition, une distribution « bimodale » fait apparaître deux catégories non contiguës ayant les valeurs les plus fortes, dits « pics principaux » ou « modes principaux ».
- Sauf indication contraire, une moyenne est une moyenne arithmétique.
- Sauf indication contraire, tous les pourcentages relatifs à la composition d'une barbotine selon l'invention sont des pourcentages volumiques par rapport au volume de la barbotine.
- Les pourcentages en volume d'un ensemble de particules correspondent à des pourcentages en considérant la somme des volumes de chacune des particules considérées. La somme de ces volumes est classiquement calculée par le rapport de la masse dudit ensemble de particules divisée par la masse volumique absolue du matériau desdites particules. Par exemple si la deuxième fraction particulaire représente moins de 20% « du volume de l'ensemble des particules céramiques », ou de manière équivalente « du volume des particules céramiques » ou « en pourcentage volumique sur la base de l'ensemble des particules céramiques » ou « en pourcentage volumique sur la base des particules céramiques », les volumes à comparer sont le volume des particules de la poudre constituant la deuxième fraction particulaire et le volume de l'ensemble des particules céramiques.
- La « masse volumique relative d'un produit » est égale au rapport de la masse volumique apparente du produit divisée par la masse volumique absolue du produit, exprimé en pourcentage.
- Par « masse volumique apparente d'un produit », on entend au sens de la présente invention, le rapport égal à la masse du produit divisée par le volume qu'occupe

ledit produit. Elle peut être mesurée par imbibition, selon le principe de la poussée d'Archimède.

- Par « masse volumique absolue d'un produit », on entend au sens de la présente invention, le rapport égal à la masse de matière sèche dudit produit après un broyage à une finesse telle qu'il ne demeure sensiblement aucune porosité fermée, divisée par le volume de ladite masse de matière sèche après broyage. Elle peut être mesurée par pycnométrie à hélium.
- Un empilement de plaquettes est une structure dans laquelle les plaquettes sont superposées à plat les unes sur les autres, avec un décalage latéral possible, comme représenté, par exemple, sur la figure 2c.
- Les différentes caractéristiques d'un produit selon l'invention peuvent être déterminées par les méthodes de caractérisation utilisées pour les exemples ci-dessous.

Brève description des figures

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à l'examen du dessin, fourni à titre illustratif et non limitatif, dans lequel :

- la figure 1 (1a-1b) représente schématiquement une plaquette ;
- la figure 2 (2a-2c) illustre un procédé selon la technique antérieure ;
- la figure 3 illustre un procédé selon l'invention ;
- les figures 4 et 5 représentent, en perspective, des produits frittés selon l'invention ;
- la figure 6 illustre la microstructure du produit de l'exemple 2, selon l'invention ;
- la figure 7 représente schématiquement un dispositif électronique selon l'invention.

Sur les figures, des références identiques ont été utilisées pour désigner des objets identiques ou analogues.

Description détaillée

Procédé selon l'invention

Un produit selon l'invention peut être fabriqué suivant un procédé comportant les étapes a) à j) ci-dessus.

A l'étape a) de préparation de la barbotine, on prépare une suspension de particules céramiques.

Les particules en suspension représentent optionnellement plus de 1%, optionnellement plus de 2%, optionnellement plus de 5%, optionnellement plus de 8% et moins de 45%, optionnellement moins de 40%, optionnellement moins de 35%, optionnellement moins de 30%, optionnellement moins de 25%, optionnellement moins de 20% du volume de la barbotine.

Les particules céramiques représentent optionnellement plus de 95%, voire plus de 99%, voire sensiblement 100% du volume des particules en suspension.

Les particules céramiques peuvent être remplacées, partiellement ou totalement, par des quantités équivalentes de précurseurs se transformant en particules céramiques avant l'étape j).

Optionnellement, les première et deuxième fractions particulaires représentent ensemble plus de 85%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 95% de l'ensemble des particules céramiques, en pourcentage volumique. Dans un mode de réalisation, les première et deuxième fractions particulaires représentent ensemble, plus de 98%, optionnellement plus de 99%, optionnellement sensiblement 100% de l'ensemble des particules céramiques, en pourcentage volumique.

La distribution granulométrique des particules céramiques de la suspension est optionnellement bimodale, les deux modes principaux correspondant aux première et deuxième fractions particulaires, respectivement.

Première fraction particulaire

La première fraction particulaire, ou « fraction plaquettaire », représente optionnellement plus de 85%, optionnellement plus de 88%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 92%, optionnellement plus de 94% de l'ensemble des particules céramiques, en pourcentage volumique.

Dans un mode de réalisation préféré, plus de 50%, optionnellement plus de 55%, optionnellement plus de 60%, optionnellement plus de 65%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 75%, optionnellement plus de 80%, optionnellement plus de 85%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 99% en volume des plaquettes de la première fraction particulaire comportent plus de 50%, optionnellement plus de 60%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 80%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 97%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99%, en masse d'alumine.

Optionnellement, dans les plaquettes de la première fraction particulaire, le complément à l'alumine est constitué pour plus de 90% en masse, optionnellement pour plus de 95%, optionnellement pour plus de 97%, optionnellement pour plus de 99% en masse d'oxydes.

Dans un mode de réalisation, la première fraction particulaire comporte, pour un total de plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 99%,

- plus de 60% en volume, sur la base du volume de la première fraction particulaire, de plaquettes comportant plus de 50%, optionnellement plus de 60%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 80%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 97%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99%, en masse d'alumine, et
- moins de 40% en volume de plaquettes comportant plus de 90%, optionnellement plus de 95% en masse de nitrure de bore.

Optionnellement, plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99%, en volume, des plaquettes de la première fraction particulaire, présentent une longueur inférieure à 70 µm, optionnellement inférieure à 60 µm, optionnellement inférieure à 50 µm, optionnellement inférieure à 40 µm, optionnellement inférieure à 25 µm, optionnellement inférieure à 20 µm, voire inférieure à 15 µm et optionnellement supérieure à 2 µm, optionnellement supérieure à 4 µm, optionnellement supérieure à 5 µm.

Optionnellement, plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99%, en volume, des plaquettes de la première fraction particulaire présentent une largeur inférieure ou égale à 20 µm, optionnellement inférieure à 15 µm, optionnellement inférieure à 10 µm, et optionnellement supérieure à 2 µm, optionnellement supérieure à 3 µm, optionnellement supérieure à 4 µm.

Optionnellement, plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99%, en volume, des plaquettes de la première fraction particulaire présentent une épaisseur inférieure ou égale à 3 µm, optionnellement inférieure ou égale à 2,5 µm, optionnellement inférieure ou égale à 2 µm, optionnellement inférieure ou égale à 1,5 µm, voire inférieure ou égale à 1 µm.

Deuxième fraction particulaire

De manière remarquable, la présence des particules fines de la deuxième fraction particulaire améliore considérablement la masse volumique du produit fritté.

La deuxième fraction particulaire représente optionnellement plus de 2%, optionnellement plus de 3%, optionnellement plus de 4% et moins de 10%, optionnellement moins de 9%, optionnellement moins de 8%, optionnellement moins de 7%, optionnellement moins de 6% des particules céramiques, en pourcentage volumique sur la base de l'ensemble des particules céramiques.

Dans un mode de réalisation, plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, en nombre des particules de la deuxième fraction particulaire, présentent une longueur au moins 15 fois, optionnellement au moins 20 fois, optionnellement au moins 25 fois, optionnellement au moins 30 fois inférieure à $L1_{50}$.

Optionnellement, les particules de la deuxième fraction particulaire sont constituées pour plus de 93%, optionnellement pour plus de 95%, optionnellement pour plus de 97%, optionnellement pour plus de 98%, optionnellement pour plus de 99%, optionnellement pour plus de 99,5%, optionnellement pour plus de 99,9% d'oxydes.

Dans un mode de réalisation, la deuxième fraction particulaire est constituée, pour plus de 80%, optionnellement plus de 90%, optionnellement sensiblement 100% en volume, de particules céramiques qui ne sont pas des particules de verre, optionnellement de particules d'alumine, et/ou de particules de zircone, et/ou de particules de zircone stabilisée, et/ou de particules d'alumine-zircone, optionnellement des particules d'alumine. Dans un mode de réalisation, la deuxième fraction particulaire ne comprend pas des particules de verre et/ou de vitrocéramique.

La zircone stabilisée est optionnellement une zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de scandium et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation préféré, la deuxième fraction particulaire comprend des particules de verre et/ou de vitrocéramique, optionnellement des particules de verre, optionnellement en mélange avec des particules céramiques qui ne sont pas des particules de verre, optionnellement des particules d'alumine, et/ou des particules de zircone, et/ou des particules de zircone stabilisée, et/ou des particules d'alumine-zircone, optionnellement des particules d'alumine.

Les particules de verre et/ou les particules de vitrocéramique peuvent être remplacées, partiellement ou totalement, par des quantités équivalentes de particules de précurseurs de verre et/ou de particules de vitrocéramique, respectivement. Cette substitution est

également applicable pour l'ensemble des caractéristiques optionnelles relatives aux particules de verre et aux particules de vitrocéramiques décrites ci-après.

Optionnellement, l'ensemble des particules de verre et/ou de vitrocéramique présente une longueur médiane D_{50v} au moins 50 fois inférieure à $L1_{50}$, optionnellement au moins 100 fois inférieure à $L1_{50}$, optionnellement au moins 150 fois inférieure à $L1_{50}$, optionnellement au moins 200 fois inférieure à $L1_{50}$, optionnellement au moins 300 fois inférieure à $L1_{50}$.

Dans un mode de réalisation préféré, la quantité de particules de verre et/ou de particules de vitrocéramique est supérieure à 0,5%, optionnellement supérieure à 1% en pourcentage volumique sur la base de l'ensemble des particules céramiques. Optionnellement encore, la quantité de particules de verre et/ou de particules de vitrocéramique est inférieure à 18%, voire inférieure à 10%, voire inférieure à 5%, en pourcentage volumique sur la base de l'ensemble des particules céramiques en suspension.

Optionnellement, le rapport de la quantité volumique de particules qui ne sont ni des particules de verre, ni des particules de vitrocéramique sur la quantité volumique totale de particules de verre et de particules de vitrocéramique, est supérieur à 0,5, optionnellement supérieur à 1 et/ou inférieur à 4, optionnellement inférieur à 3, optionnellement inférieur à 2,5.

Optionnellement encore, la longueur médiane D_{50c} des particules qui ne sont ni des particules de verre, ni des particules de vitrocéramique est supérieure à 0,5 fois, optionnellement supérieure à 0,7 fois, optionnellement supérieure à 0,8 fois le produit

- du pourcentage volumique de la deuxième fraction particulaire sur la base de l'ensemble des particules céramiques de la barbotine et
- de l'épaisseur moyenne des particules de la première fraction particulaire $W1^*$,

et, optionnellement, inférieur à 1,5 fois, optionnellement 1,3, optionnellement 1,2 fois ledit produit.

Optionnellement, la longueur médiane des particules de verre et/ou des particules de vitrocéramique de la deuxième fraction particulaire D_{50v} est au moins 2 fois, optionnellement au moins 4 fois, optionnellement au moins 5 fois inférieure à la longueur médiane des particules qui ne sont pas des particules de verre de la deuxième fraction particulaire.

Optionnellement, la température de transition vitreuse du verre desdites particules de verre est comprise entre la température de début de densification et la température de fin de densification, les températures de début et de fin de densification étant mesurées sur un

produit obtenu par le même procédé et à partir de la même barbotine mais qui ne comporte aucune particule de verre. La température de début de densification et de fin de densification sont mesurées sur un dilatomètre et correspondent à la température où débute le retrait et à la température où se termine le retrait, respectivement.

Optionnellement, les particules de verre sont choisies dans le groupe constitué des verres contenant de la silice, des verres contenant de l'oxyde de bore, et leurs mélanges.

Verre contenant de la silice

Optionnellement, les particules de verre sont choisies dans le groupe des verres comportant, optionnellement constitués pour plus de 90%, optionnellement pour plus de 95% en masse de SiO_2 d'une part, et de CaO et/ou MgO et/ou Na_2O et/ou TiO_2 et/ou K_2O et/ou Al_2O_3 d'autre part, optionnellement de SiO_2, et de CaO et/ou MgO et/ou Al_2O_3, optionnellement de SiO_2, et de CaO et/ou MgO.

Dans un mode de réalisation, la deuxième fraction particulaire est constituée, pour plus de 80%, optionnellement plus de 90%, optionnellement sensiblement 100% en volume, de particules d'alumine, et/ou de particules de zircone, et/ou de particules de zircone stabilisée, et/ou de particules d'alumine-zircone, et/ou de particules de verre constituées pour plus de 90%, optionnellement pour plus de 95% en masse de SiO_2 d'une part, et de CaO et/ou MgO et/ou Na_2O et/ou TiO_2 et/ou K_2O et/ou Al_2O_3 d'autre part, optionnellement de SiO_2, et de CaO et/ou MgO et/ou Al_2O_3, optionnellement de SiO_2, et de CaO et/ou MgO.

Optionnellement la teneur en silice desdites particules de verre contenant de la silice est supérieure à 10%, supérieure à 20%, supérieure à 30%, supérieure à 40%, supérieure à 50%, supérieure à 60%, supérieure à 70%, supérieure à 80% en masse. Optionnellement le verre contient SiO_2 d'une part, et CaO et/ou Al_2O_3 d'autre part. Optionnellement, le verre contient SiO_2 et CaO et Al_2O_3. Dans un mode de réalisation, le rapport molaire SiO_2/CaO est compris entre 2 et 4, optionnellement entre 2,5 et 3,5, voire sensiblement égal à 3.

Verre contenant de l'oxyde de bore

Les verres contenant de l'oxyde de bore peuvent être des verres comportant B_2O_3 d'une part, et CaO et/ou Na_2O et/ou TiO_2 et/ou K_2O et/ou Al_2O_3, d'autre part. Optionnellement la teneur en B_2O_3 desdits verres à base d'oxyde de bore est supérieure à 10%, supérieure à 20%, supérieure à 30%, supérieure à 40%, supérieure à 50%, supérieure à 60%, supérieure à 70%, supérieure à 80% en masse.

Phase liquide

La phase liquide contient optionnellement plus de 50%, optionnellement plus de 60%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 80%, optionnellement plus de 90% d'eau, optionnellement plus de 95% d'eau, en pourcentage volumique sur la base de la phase liquide. La phase liquide peut être constituée d'eau.

La quantité de phase liquide est optionnellement supérieure à 50%, optionnellement supérieure à 60%, optionnellement supérieure à 70%, optionnellement supérieure à 80%, voire supérieure à 90%, en pourcentage en volume de la barbotine.

La barbotine contient optionnellement un dispersant facilitant l'obtention d'une suspension homogène. Optionnellement, la teneur en dispersant est comprise entre 0,1% et 3%, optionnellement entre 0,2% et 2%, optionnellement entre 0,5% et 1,5%, en masse sur la base de la masse des particules céramiques de la barbotine. Les dispersants classiquement utilisés pour la fabrication de produits frittés par coulage en barbotine peuvent être mis en œuvre, par exemple les polyméthacrylates d'ammonium comme le Darvan 7-NS, fabriqué par la société Vanderbilt.

La barbotine contient optionnellement un agent épaississant. Optionnellement la teneur en agent épaississant est comprise entre 0,1% et 3%, optionnellement entre 0,1% et 1%, en masse sur la base de la masse des particules céramiques de la barbotine. Le Carbopol EDT 2691, commercialisé par la socité Lubrizol peut par exemple être utilisé comme agent épaississant.

La barbotine peut contenir un liant, optionnellement temporaire. Optionnellement la teneur en liant est comprise entre 0,5% et 5% en masse sur la base de la masse des particules céramiques de la barbotine. Les liants temporaires classiquement utilisés pour la fabrication de produits frittés peuvent être mis en œuvre, par exemple l'alcool polyvinylique (PVA), les polyéthylènes glycol (PEG).

La barbotine peut aussi contenir un agent anti-moussant. Optionnellement la teneur en agent anti-moussant est comprise entre 0,1 et 3%, optionnellement entre 0,1% et 1% en masse sur la base de la masse des particules céramiques de la barbotine. Les agents anti-moussants classiquement utilisés pour la fabrication de produits frittés par coulage en barbotine peuvent être mis en œuvre, par exemple le CONTRASPUM CONC commercialisé par la société Zschimmer et Schwarz.

Dans un mode de réalisation, les particules céramiques, l'eau, le dispersant éventuel, l'agent épaississant éventuel, le liant éventuel, l'agent anti-moussant éventuel représentent ensemble plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, plus de 99%, voire sensiblement 100% du volume de la barbotine.

Optionnellement les différents constituants de la barbotine sont ajoutés sous agitation.

Le mélange des différents constituants de la barbotine peut être effectué suivant toute technique connue de l'homme du métier, par exemple en mélangeur, en turbulat, en broyeur à jarre avec des billes, optionnellement de la même nature que la poudre céramique en suspension. L'intensité du mélange et/ou le temps de mélange sont optionnellement adaptés de manière à ne pas casser les plaquettes. Pour cela, les plaquettes sont optionnellement introduites en dernier dans un pré-mélange contenant les autres constituants.

Si un broyeur à jarre est utilisé, le temps de mélange est optionnellement supérieur à 0,5 heure et inférieur à 20 heures. Optionnellement, un broyeur à jarre est utilisé, les plaquettes étant introduites dans un pré-mélange préalablement mélangée pendant 12 heures, le temps de mélange à partir de l'introduction des plaquettes dans la barbotine étant supérieur à 30 minutes et optionnellement inférieur à 4 heures.

Le mélange peut être facilité à l'aide d'un passage de la barbotine aux ultrasons.

A l'étape b), on élimine des bulles d'air, optionnellement par un dégazage sous vide ou sous ultrasons.

A l'étape c), la barbotine est refroidie de manière à solidifier l'eau et former des cristaux de glace.

Toute technique connue de l'homme du métier permettant de congeler une barbotine peut être utilisée, par exemple des techniques de texturation de la glace ou *« ice templating »*, ou des techniques de congélation de gouttes de barbotine, ou *« freeze granulation »*, ou des techniques consistant à plonger une quantité de barbotine dans un bain réfrigérant, optionnellement dans de l'azote liquide.

Optionnellement, en particulier lorsque la barbotine est plongée dans un bain réfrigérant ou en cas de congélation orientée, la vitesse de congélation est supérieure à 1 µm/s, optionnellement supérieure à 5 µm/s, optionnellement supérieure à 10 µm/s, optionnellement supérieure à 12 µm/s, voire supérieure à 15 µm/s, voire supérieure à 20

µm/s, voire supérieure à 40 µm/s et inférieure à 400 µm/s, optionnellement inférieure à 300 µm/s, optionnellement inférieure à 200 µm/s, optionnellement inférieure à 100 µm/s.

Dans un mode de réalisation, l'étape de congélation est orientée selon une direction privilégiée constituant un front de solidification. Dans ce mode, optionnellement, le gradient thermique est supérieur à 10°C/cm, voire 20 supérieur à 20°C/cm et inférieur à 200°C/cm, voire inférieur à 150°C/cm, voire inférieur à 100°C/cm.

La taille des cristaux de glace dépend principalement de la vitesse de déplacement du front de solidification et du gradient thermique associé à ce front de solidification. Plus la vitesse de solidification est élevée, plus la taille des cristaux de glace est faible.

Dans un mode de réalisation préféré, la barbotine est cependant congelée sans privilégier une direction de congélation. Le procédé en est considérablement simplifié.

Optionnellement, la barbotine est plongée dans un bain réfrigérant, optionnellement de l'azote liquide, et optionnellement, la barbotine en est ressortie lorsqu'elle est sensiblement entièrement congelée.

Optionnellement, la totalité de la barbotine est solidifiée lors de l'étape c).

A l'étape d), la barbotine solidifiée est placée dans des conditions de pression et de température conduisant à une élimination des cristaux de glace, optionnellement par sublimation. Avantageusement, la sublimation s'effectue sensiblement sans déplacement des particules disposées entre les cristaux. Par exemple, on peut sublimer les cristaux de glace en les réchauffant à très basse pression, typiquement à une pression inférieure à 0,5 mbar, optionnellement inférieure à 0,3 mbar.

On peut également faire fondre les cristaux de glace, et laisser s'écouler l'eau liquide obtenue.

L'étape d) se poursuit optionnellement jusqu'à l'élimination de tous les cristaux de glace.

On obtient ainsi un produit intermédiaire, sous la forme d'un bloc ou d'agglomérats.

Le produit intermédiaire peut être séché s'il est humide, le séchage étant optionnellement effectué à une température comprise entre 50°C et 110°C, pendant une durée optionnellement supérieure à 2 heures, optionnellement supérieure à 10 heures.

Optionnellement, l'étape d) est une étape d'élimination des cristaux de glace par sublimation de ceux-ci et le procédé selon l'invention ne nécessite alors pas un tel séchage.

A l'étape e), si le produit intermédiaire n'est pas sous la forme d'une poudre, on le broie et/ou on le tamise de manière à le transformer en poudre.

Le produit est considéré comme n'étant pas sous la forme d'une poudre s'il ne peut traverser un tamis de mailles carrées de 25 mm de côté, optionnellement de 15 mm, optionnellement de 10 mm, optionnellement de 5 mm, optionnellement de 4 mm, optionnellement de 3 mm, optionnellement de 2 mm de côté.

Le broyage peut être effectué en voie sèche par toute technique connue de l'homme du métier, optionnellement à l'aide d'un bol contenant des mobiles (anneaux, palets ou billes) mis en mouvement, d'une presse manuelle ou d'un mortier et d'un pilon.

Le tamisage est optionnellement effectué à l'aide de tamis d'ouverture inférieure 1 mm, voire inférieure à 500 µm, voire inférieure à 400 µm. Avantageusement, cette étape permet d'éliminer les plus gros agglomérats.

A l'étape f), optionnelle, le déliantage permet d'éliminer les matières organiques. Il s'effectue optionnellement à l'aide d'un traitement thermique, optionnellement à une température comprise entre 300°C et 500°C, optionnellement sous air. Le temps de maintien à la température maximale est optionnellement inférieur ou égal à 2 heures.

L'étape g) de pré-traitement thermique, optionnelle, permet de favoriser l'accrochage des particules de la deuxième fraction particulaire sur les plaquettes de la première fraction particulaire.

La température maximale atteinte à l'étape g) est optionnellement supérieure à 600°C, optionnellement supérieure à 700°C, optionnellement supérieure à 800°C et optionnellement inférieure à 1200°C.

Le temps de maintien à la température maximale est optionnellement inférieur à 5 heures, optionnellement inférieur à 2 heures. Dans un mode de réalisation préféré, le temps de maintien à la température maximale est sensiblement nul.

Lorsque la première fraction particulaire contient des plaquettes de nitrure de bore, cette étape est optionnellement effectuée en atmosphère d'azote.

A l'étape h), le produit intermédiaire sous forme de poudre est mis en forme par pressage, par moulage par injection ou par extrusion de manière à obtenir une préforme.

Toutes techniques de moulage par injection sont possibles. De manière préférée, dans le cas d'une mise en forme par moulage par injection, le produit intermédiaire sous forme

d'une poudre est classiquement mélangé à une cire ou à un polymère de manière à obtenir un composé présentant une rhéologie adaptée au moulage par injection.

Toutes techniques d'extrusion sont possibles. De manière préférée, dans le cas d'une mise en forme par extrusion, le produit intermédiaire sous forme d'une poudre est classiquement mélangé à de l'eau et à des produits, optionnellement organiques, favorisant l'extrusion, notamment des plastifiants et des lubrifiants. La quantité de plastifiants et de lubrifiants peut être comprise entre 1% et 5%, optionnellement entre 1,5% et 3% en masse sur la base de la masse sommée de la poudre du produit intermédiaire, de l'eau et desdits plastifiants et lubrifiants.

La quantité d'eau peut être comprise entre 10% et 25%, optionnellement entre 15% et 20% en masse sur la base de la masse sommée de la poudre du produit intermédiaire, de l'eau et desdits plastifiants et lubrifiants.

L'extrusion peut être effectuée à pression atmosphérique ou sous vide.

Dans le cas d'une mise en forme par moulage par injection ou par extrusion, un séchage et/ou un déliantage est optionnellement réalisé après la mise en forme, optionnellement par traitement thermique dont la température est fonction des plastifiants, lubrifiants, polymères et cires utilisés lors de la mise en forme.

Optionnellement, la mise en forme de la poudre est effectuée par pressage. Le procédé en est avantageusement simplifié.

Optionnellement, le pressage est configuré de manière que le frittage de la préforme à l'étape i) aboutisse à un produit fritté présentant une masse volumique relative supérieure à 90%, voire supérieure à 95%.

Toutes les techniques de pressage sont possibles. Optionnellement, le pressage est choisi parmi le pressage uniaxial et le pressage isostatique à froid.

Dans le cas d'une mise en forme par pressage, le produit intermédiaire sous forme de poudre est versé dans un moule, puis soumis à une pression optionnellement supérieure à 3 MPa, optionnellement supérieure à 5 MPa, voire supérieure à 10 MPa, voire supérieure à 50 MPa et optionnellement inférieure à 200 MPa, voire inférieure à 150 MPa, de manière à constituer une pièce crue, ou « préforme ». Les agglomérats de la poudre se déforment efficacement sous l'effet de cette pression.

A l'étape i), la préforme est frittée dans une atmosphère oxydante, neutre ou réductrice.

Optionnellement, lorsque le produit contient du nitrure de bore, l'atmosphère lors du frittage est neutre, optionnellement sous vide.

Optionnellement, le frittage s'effectue sous vide, optionnellement dans un vide d'une valeur inférieure à 10 mbar, optionnellement inférieure à 5 mbar.

La pression appliquée lors de l'étape i) est supérieure à 1 MPa, optionnellement supérieure à 2 MPa, optionnellement supérieure à 3 MPa, optionnellement supérieure à 4 MPa, optionnellement supérieure à 5 MPa, optionnellement supérieure à 6 MPa, optionnellement supérieure à 7 MPa, optionnellement supérieure à 8 MPa, optionnellement supérieure à 9 MPa, optionnellement supérieure à 10 MPa, optionnellement supérieure à 11 MPa, optionnellement supérieure à 12 MPa, optionnellement supérieure à 13 MPa, optionnellement supérieure à 14 MPa, optionnellement supérieure à 15 MPa, optionnellement supérieure à 16 MPa, optionnellement supérieure à 17 MPa, optionnellement supérieure à 20 MPa, optionnellement supérieure à 25 MPa, optionnellement supérieure à 30 MPa, optionnellement supérieure à 35 MPa, optionnellement supérieure à 40 MPa, optionnellement supérieure à 45 MPa, et/ou optionnellement inférieure à 150 MPa, optionnellement inférieure à 100 MPa.

Optionnellement, plus de 20%, optionnellement plus de 50% de la pression est appliquée sur plus de 50%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 90% du cycle en ne comptabilisant que la montée en température et l'éventuel palier à la température maximale.

Le temps de palier, la température et l'atmosphère du frittage sont déterminés en fonction de la nature et des caractéristiques du produit à fabriquer. Ces paramètres sont bien connus de l'homme du métier.

La température maximale atteinte pendant le frittage est optionnellement comprise entre 1300°C et 1700°C, optionnellement comprise entre 1450°C et 1550°C.

A l'issue de l'étape i), un produit fritté selon l'invention est obtenu.

Les étapes h) et i) sont optionnellement réalisées au sein d'une seule et même étape, par exemple en utilisant un procédé de pressage à chaud ou de SPS (« *Spark Plasma Sintering* » en anglais).

Optionnellement, les étapes h) et i) sont réalisées au sein d'une seule étape en utilisant un procédé de SPS.

Optionnellement le SPS est réalisé :

- sous vide, et/ou
- à une température maximale comprise entre 1300°C et 1700°C, optionnellement entre 1450°C et 1550°C, et/ou
- à une pression supérieure à 30 MPa, optionnellement supérieure à 40 MPa.

A l'étape j), le produit fritté peut être usiné par toute technique connue de l'homme du métier.

Dans un mode de réalisation l'étape j) peut être réalisée sur la préforme avant l'étape i).

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comporte les caractéristiques suivantes :

- A l'étape a) :
  - Les particules en suspension représentent plus de 8% et moins de 20% du volume de la barbotine, et
  - Les particules céramiques représentent plus de 95% du volume des particules en suspension, et
  - les première et deuxième fractions particulaires représentent ensemble plus de 99% de l'ensemble des particules céramiques, en pourcentage volumique, et
  - La distribution granulométrique des particules céramiques de la suspension est bimodale, les deux modes principaux correspondant aux première et deuxième fractions particulaires, respectivement, et
  - La première fraction particulaire, ou « fraction plaquettaire », représente plus de 94% de l'ensemble des particules céramiques, en pourcentage volumique, et
  - plus de 99% en volume des plaquettes de la première fraction particulaire comportent plus de 99%, en masse d'alumine, et
  - plus de 95%, en volume, des plaquettes de la première fraction particulaire, présentent une longueur inférieure à 20 µm, et supérieure à 4 µm, une largeur inférieure à 10 µm et supérieure à 3 µm, et une épaisseur inférieure ou égale à 1,5 µm, et
  - La deuxième fraction particulaire représente plus 3% et moins de 6% des particules céramiques, en pourcentage volumique sur la base de l'ensemble des particules céramiques, et

- plus de 95%, en nombre des particules de la deuxième fraction particulaire, présentent une longueur au moins 25 fois inférieure à $L1_{50}$, et
- la deuxième fraction particulaire comprend des particules de verre en mélange avec des particules d'alumine, le rapport de la quantité volumique de particules qui ne sont ni des particules de verre, ni des particules de vitrocéramique sur la quantité volumique totale de particules de verre et de particules de vitrocéramique, est supérieur à 0,5 et inférieur à 2,5, et
- les particules de verre sont choisies dans le groupe des verres constitués pour plus de 90% en masse de SiO_2 d'une part, et de CaO et/ou MgO d'autre part, et

- A l'étape c), la vitesse de congélation est supérieure à 10 µm/s et inférieure à 100 µm/s, et
- l'étape d) est une étape d'élimination des cristaux de glace par sublimation de ceux-ci, et
- les étapes h) et i) sont réalisées au sein d'une seule étape en utilisant un procédé de SPS, réalisé sous vide, à une température maximale comprise entre 1300°C et 1700°C, et à une pression supérieure à 30 MPa.

Un procédé selon l'invention permet de fabriquer un produit selon l'invention présentant des propriétés mécaniques, et notamment des ténacités, remarquables.

Produit selon l'invention

Une produit fritté selon l'invention peut être obtenu ou être susceptible d'avoir été obtenu par un procédé selon l'invention.

Dans un mode de réalisation préféré, plus de 50%, optionnellement plus de 60%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 80%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99%, optionnellement sensiblement 100% en nombre des plaquettes du produit fritté comportent plus de 50%, optionnellement plus de 60%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 80%, optionnellement plus de 85%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99% d'alumine en masse.

Dans un mode de réalisation, le produit fritté contient plus de 1%, voire plus de 5%, voire plus de 10%, voire plus 15% et moins de 20% de nitrure de bore, en masse sur la base de la masse du produit, le nitrure de bore étant présent sous la forme de plaquettes. Optionnellement, les autres plaquettes présentes sont des plaquettes comportant plus de 50%, optionnellement plus de 60%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 80%, optionnellement plus de 85%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99% d'alumine en masse. De manière surprenante, l'ajout de nitrure de bore sous la forme de plaquettes ne modifie pas ou peu la masse volumique relative du produit fritté après frittage et le comportement non fragile dans la méthode SENB.

Optionnellement encore, plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, en nombre des plaquettes présentent une longueur inférieure à 70 µm, optionnellement inférieure à 60 µm, optionnellement inférieure à 50 µm, optionnellement inférieure à 40 µm, optionnellement inférieure à 25 µm et optionnellement supérieure à 2 µm, optionnellement supérieure à 4 µm.

Les particules céramiques autres que les plaquettes peuvent au moins partiellement ne pas être visibles après l'étape i) de frittage, ce qui rend leur quantification difficile. Elles contribuent cependant à l'obtention d'un produit fritté présentant une masse volumique relative élevée.

La masse volumique relative d'un produit fritté selon l'invention est optionnellement supérieure à 92%, optionnellement supérieure à 94%, optionnellement supérieure à 95%, optionnellement supérieure à 96%, optionnellement supérieure à 97%, optionnellement supérieure à 97,5%, optionnellement supérieure à 98%, optionnellement supérieure à 98,5%.

Les plaquettes sont empilées les unes sur les autres. Elles s'étendent donc selon des plans sensiblement parallèles, comme visible sur la figure 6 représentant un cliché de la microstructure du produit de l'exemple 2 selon l'invention. Plus précisément, l'écart type moyen autour de l'orientation principale moyenne est inférieur à 20°, optionnellement inférieur à 16°, l'orientation principale moyenne et l'écart type moyen autour de l'orientation principale moyenne étant déterminés par la méthode décrite pour les exemples. Une réduction de l'écart type moyen autour de l'orientation principale moyenne améliore considérablement les ténacités K_{1c} et K_{jc} du produit fritté.

L'épaisseur moyenne des plaquettes du produit fritté est optionnellement inférieure à 2,5 µm, optionnellement inférieure à 2,0 µm, optionnellement inférieure à 1,5 µm, optionnellement inférieure à 1,0 µm. Avantageusement, les propriétés mécaniques, notamment le module de rupture, en sont améliorées.

Dans un mode de réalisation, la largeur *l* du produit fritté est supérieure à 60 mm et inférieure ou égale à 80 mm. Dans un autre mode de réalisation, la largeur du produit fritté est supérieure à 80 mm, supérieure à 81 mm, supérieure à 85 mm, voire supérieure à 90 mm, voire supérieure à 100 mm, voire supérieure à 150 mm.

Un produit fritté fabriqué suivant un procédé selon l'invention présente une ténacité remarquable. Optionnellement, la ténacité à l'initiation des fissures K_{1c} est supérieure à 4 MPa.m$^{1/2}$, optionnellement supérieure à 4,5 MPa.m$^{1/2}$, optionnellement supérieure à 5 MPa.m$^{1/2}$, optionnellement supérieure à 5,5 MPa.m$^{1/2}$, optionnellement supérieure à 6 MPa.m$^{1/2}$.

Optionnellement encore, la ténacité K_{jc} est supérieure à 7 MPa.m$^{1/2}$, optionnellement supérieure à 8 MPa.m$^{1/2}$, optionnellement supérieure à 9 MPa.m$^{1/2}$.

Les ténacités K_{1c} et K_{jc} peuvent être déterminées suivant les méthodes décrites pour les exemples.

Optionnellement, le produit fritté comporte plus de 80% en masse, optionnellement pour plus de 95%, optionnellement pour plus de 97%, optionnellement pour plus de 99% en masse d'oxydes.

Dans un mode de réalisation, plus de 50%, optionnellement plus de 60%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 80%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99%, optionnellement sensiblement 100% en nombre des plaquettes comportent plus de 50%, optionnellement plus de 60%, optionnellement plus de 70%, optionnellement plus de 80%, optionnellement plus de 85%, optionnellement plus de 90%, optionnellement plus de 95%, optionnellement plus de 98%, optionnellement plus de 99% d'alumine en masse.

Dans un premier mode de réalisation principal, l'analyse chimique du produit fritté est la suivante, en pourcentages massiques :

- la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2%, optionnellement supérieure à 0,3%, optionnellement supérieure à 0,5%, et optionnellement inférieure à 13,5%, optionnellement inférieure à 10%, optionnellement inférieure à 8%,

optionnellement inférieure à 6%, optionnellement inférieure à 5%, optionnellement inférieure à 4%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, et

- la teneur en CaO + MgO est supérieure à 0,1%, optionnellement supérieure à 0,15%, voire supérieure à 0,2%, et/ou optionnellement inférieure à 4,5%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%, et
- l'alumine et les autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%.

Optionnellement dans ce premier mode de réalisation principal, la teneur en Al_2O_3 est supérieure à 81%, optionnellement supérieure à 85%, optionnellement supérieure à 89%, optionnellement supérieure à 90%, optionnellement supérieure à 92%, optionnellement supérieure à 94%, optionnellement supérieure à 95%, optionnellement supérieure à 96,9%, et optionnellement inférieure à 99,7%, optionnellement inférieure à 99,5%.

Dans un deuxième mode de réalisation principal, l'analyse chimique du produit est la suivante, en pourcentages massiques :

- la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2%, optionnellement supérieure à 0,3%, optionnellement supérieure à 0,5%, et optionnellement inférieure à 13,5%, optionnellement inférieure à 10%, optionnellement inférieure à 8%, optionnellement inférieure à 6%, optionnellement inférieure à 5%, optionnellement inférieure à 4%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, et
- la teneur en CaO est supérieure à 0,1%, optionnellement supérieure à 0,15%, voire supérieure à 0,2%, et optionnellement inférieure à 4,5%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%, et
- la teneur en MgO est inférieure à 0,3%, optionnellement inférieure à 0,25%, optionnellement inférieure à 0,2%, optionnellement inférieure à 0,15%, optionnellement inférieure à 0,1%, voire inférieure à 0,05%, et

- l'alumine et les autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%.

Optionnellement dans ce deuxième mode de réalisation principal, la teneur en Al_2O_3 est supérieure à 81%, optionnellement supérieure à 85%, optionnellement supérieure à 89%, optionnellement supérieure à 90%, optionnellement supérieure à 92%, optionnellement supérieure à 94%, optionnellement supérieure à 95%, optionnellement supérieure à 96,8%, et optionnellement inférieure à 99,7%, optionnellement inférieure à 99,5%

Dans un troisième mode de réalisation principal, l'analyse chimique du produit est la suivante, en pourcentages massiques :

- la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2%, optionnellement supérieure à 0,3%, optionnellement supérieure à 0,5%, et optionnellement inférieure à 13,5%, optionnellement inférieure à 10%, optionnellement inférieure à 8%, optionnellement inférieure à 6%, optionnellement inférieure à 5%, optionnellement inférieure à 4%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, et
- la teneur en MgO est supérieure à 0,1%, optionnellement supérieure à 0,15%, voire supérieure à 0,2%, et optionnellement inférieure à 4,5%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%, et
- la teneur en CaO est inférieure à 0,3%, optionnellement inférieure à 0,25%, optionnellement inférieure à 0,2%, optionnellement inférieure à 0,15%, optionnellement inférieure à 0,1%, voire inférieure à 0,05%, et
- l'alumine et les autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%.

Optionnellement dans ce troisième mode de réalisation principal, la teneur en Al_2O_3 est supérieure à 81%, optionnellement supérieure à 85%, optionnellement supérieure à 89%, optionnellement supérieure à 90%, optionnellement supérieure à 92%, optionnellement

supérieure à 94%, optionnellement supérieure à 95%, optionnellement supérieure à 96,8%, et optionnellement inférieure à 99,7%, optionnellement inférieure à 99,5%.

Dans un quatrième mode de réalisation principal, l'analyse chimique du produit est la suivante, en pourcentages massiques :

- la teneur en ZrO_2, éventuellement stabilisée est supérieure à 1% et inférieure à 15%, et
- la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2%, optionnellement supérieure à 0,3%, optionnellement supérieure à 0,5%, et optionnellement inférieure à 13,5%, optionnellement inférieure à 10%, optionnellement inférieure à 8%, optionnellement inférieure à 6%, optionnellement inférieure à 5%, optionnellement inférieure à 4%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, et
- la teneur en CaO + MgO est supérieure à 0,1%, optionnellement supérieure à 0,15%, voire supérieure à 0,2%, et optionnellement inférieure à 4,5%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%, et
- la teneur en alumine et en autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 10%, optionnellement inférieure à 8%, optionnellement inférieure à 5%, optionnellement inférieure à 4%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%.

Optionnellement dans ce quatrième mode de réalisation principal, la zircone ZrO_2, éventuellement stabilisée provient exclusivement de la deuxième fraction particulaire.

Dans un cinquième mode de réalisation principal, l'analyse chimique du produit est la suivante, en pourcentages massiques :

- la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2%, optionnellement supérieure à 0,3%, optionnellement supérieure à 0,5%, et optionnellement inférieure à 13,5%, optionnellement inférieure à 10%, optionnellement inférieure à 8%, optionnellement inférieure à 6%, optionnellement inférieure à 5%, optionnellement inférieure à 4%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, et

- la teneur en CaO + MgO est supérieure à 0,1%, optionnellement supérieure à 0,15%, voire supérieure à 0,2%, et optionnellement inférieure à 4,5%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%, et
- la teneur en nitrure de bore est supérieure à 1% et inférieure à 20%, et
- la teneur en alumine et en autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 10%, optionnellement inférieure à 8%, optionnellement inférieure à 5%, optionnellement inférieure à 4%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%.

Dans un sixième mode de réalisation principal, l'analyse chimique du produit est la suivante, en pourcentages massiques :

- la teneur en ZrO_2, éventuellement stabilisée est supérieure à 1% et inférieure à 15%, et
- la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2%, optionnellement supérieure à 0,3%, optionnellement supérieure à 0,5%, et optionnellement inférieure à 13,5%, optionnellement inférieure à 10%, optionnellement inférieure à 8%, optionnellement inférieure à 6%, optionnellement inférieure à 5%, optionnellement inférieure à 4%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, et
- la teneur en CaO + MgO est supérieure à 0,1%, optionnellement supérieure à 0,15%, voire supérieure à 0,2%, et optionnellement inférieure à 4,5%, optionnellement inférieure à 3%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%, et
- la teneur en nitrure de bore est supérieure à 1% et inférieure à 20%, et
- la teneur en alumine et en autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 10%, optionnellement inférieure à 8%, optionnellement inférieure à 5%, optionnellement inférieure à 4%, optionnellement inférieure à 2%, optionnellement inférieure à 1,5%, optionnellement inférieure à 1%, optionnellement inférieure à 0,8%, optionnellement inférieure à 0,5%.

Optionnellement dans ce sixième mode de réalisation principal, la zircone ZrO_2, éventuellement stabilisée provient exclusivement de la deuxième fraction particulaire.

Quel que soit le mode de réalisation principal précédent, les « autres éléments » désignent les constituants autres que ceux cités par ailleurs, les stabilisants éventuels de la zircone ne faisant pas partie des « autres éléments » si la zircone est stabilisée.

Optionnellement, le produit fritté est constitué pour plus de 85% de son volume, optionnellement pour plus de 90% de son volume, optionnellement pour plus de 95% de son volume d'un empilement de plaquettes céramiques.

Le volume de plaquettes du produit fritté peut être estimé à l'aide de clichés de surface de fracture réalisés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), comme décrit dans la partie des exemples de la description.

Dispositif selon l'invention

Le produit selon l'invention peut être utilisé au moins partiellement dans un boitier de tout dispositif électronique, notamment et sans que ce soit limitatif : un téléphone mobile, un clavier d'ordinateur, une souris d'ordinateur, une tablette informatique, un dispositif électronique portatif, notamment un ordinateur portable, un dispositif portable par l'être humain (« wearable device » en anglais), notamment une montre, un bijou ou des lunettes, un lecteur multimédia, un appareil à commande tactile et un dispositif de réalité virtuelle.

La figure 7 représente le schéma d'un dispositif électronique selon l'invention 20 comportant un dispositif électronique 22 et un boitier 24 constitué au moins en partie d'un produit fritté selon l'invention.

Un dispositif électronique selon l'invention comportant un boitier constitué au moins en partie d'un produit fritté selon l'invention peuvent avoir certaines caractéristiques physiques utiles ou particulièrement avantageuses. Par exemple, le boitier dudit dispositif électronique peut présenter des parois de faible épaisseur.

Dans un mode de réalisation, ledit boîtier constitué au moins en partie d'un produit selon l'invention peut également présenter une ténacité à l'initiation des fissures K_{1c} supérieure à 5,5 $MPa.m^{1/2}$, voire supérieure à 6 $MPa.m^{1/2}$.

Dans un mode de réalisation, ledit boîtier constitué au moins en partie d'un produit selon l'invention peut également présenter une ténacité K_{jc} supérieure à 7 MPa.m$^{1/2}$, voire supérieure à 8 MPa.m$^{1/2}$.

Dans un mode de réalisation, ledit boîtier constitué au moins en partie d'un produit selon l'invention peut également présenter une masse volumique relative supérieure à 95%, voire supérieure à 98%.

Dans un mode de réalisation, ledit boitier constitué au moins en partie d'un produit selon l'invention peut présenter une ténacité à l'initiation des fissures K_{1c} supérieure à 5,5 MPa.m$^{1/2}$, voire supérieure à 6 MPa.m$^{1/2}$, et une ténacité K_{jc} supérieure à 7 MPa.m$^{1/2}$, voire supérieure à 8 MPa.m$^{1/2}$, et une masse volumique relative supérieure à 95%, voire supérieure à 98%.

L'utilisation du produit fritté selon l'invention améliore la résistance aux chocs dudit dispositif électronique par rapport aux dispositifs électroniques fabriqués à partir de matériaux classiques. Compte tenu des propriétés de ténacité du produit fritté de l'invention, un boîtier d'un dispositif électronique selon l'invention peut être plus mince qu'un boîtier classique tout en conférant une bonne résistance aux chocs ordinaires et aux accidents qui se produisent lors de son utilisation.

Les modes de réalisation décrits ici ne doivent pas être interprétés ou utilisés comme limitant la portée de la description, y compris des revendications, ou comme excluant d'autres dispositifs électroniques comportant un boitier au moins en partie en un produit selon l'invention.

En outre, l'homme du métier comprendra que les différents modes de réalisation décrits sont uniquement donnés à titre d'exemple et ne visent pas à suggérer que la portée de la description, y compris les revendications, est limitée auxdits modes de réalisation.

Exemples

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

Les matières premières suivantes ont été utilisées :

- poudre d'alumine TM-DAR Taimicron commercialisée par la société Krahn Chemie GmbH,

- poudre de plaquettes d'alumine RonaFlair White Sapphire commercialisée par la société Merck,
- solution colloïdale de silice Nexsil 20K commercialisée par la société NYACOL,
- poudre de carbonate de calcium $CaCO_3$ de pureté supérieure ou égale à 99%, commercialisée par Sigma-Aldrich,
- poudre de Darvan 7NS commercialisée par la société VanderBilt,
- poudre de Carbopol EDT 2691 commercialisée par la société Lubrizol,
- tergitol NP-9 commercialisé par la société Sigma-Aldrich,
- poudre de plaquettes de nitrure de bore hexagonal Très BN PUHP 3016 commercialisée par la société Saint-Gobain.

Les produits des exemples ont été fabriqués suivant un procédé selon l'invention.

Exemple 1

Le produit de l'exemple 1, hors invention, est le produit de l'exemple 11 de WO2015189659.

Exemple 2

Le produit de l'exemple 2 est fabriqué selon le procédé suivant :

A l'étape a), les constituants figurant dans le tableau 1a suivant ont été mélangés, de manière à former une barbotine, selon la procédure suivante : le Darvan 7NS est dispersé dans l'eau ; la deuxième fraction particulaire est ensuite ajoutée, le tout est ensuite mélangé pendant 12 heures au tourne-jarre, avec des billes en alumine, pour assurer une bonne désagglomération ; le Carbopol EDT 2691 et la première fraction particulaire sont ensuite ajoutés, et la suspension est ensuite mélangée pendant 3 heures dans un tourne-jarre avec des billes en alumine de manière à obtenir la barbotine.

Dans les tableaux 1a et 2a, %V désigne un pourcentage volumique sur la base du volume de la barbotine.

Constituants de l'exemple 2	%V
Première fraction particulaire : Poudre RonalFlair White Sapphire	13,27
Deuxième fraction particulaire : Poudre d'alumine TM-DAR Taimicron	0,41
Deuxième fraction particulaire : Solution colloïdale de silice Nexsil 20K	0,95
Deuxième fraction particulaire : Carbonate de calcium $CaCO_3$	0,14
Carbopol EDT 2691	0,25
Darvan 7NS	0,55
Eau dé ionisée	84,43

Tableau 1a

Caractéristiques de l'exemple 2

% volumique de l'ensemble des particules céramiques sur la base du volume de la barbotine	13,97
% volumique de la première fraction particulaire, sur la base du volume de l'ensemble des particules céramiques	95
Longueur médiane $L1_{50}$ de la première fraction particulaire (µm)	9
Epaisseur moyenne $W1_{50}$ de la première fraction particulaire (µm)	0,5
% volumique de la deuxième fraction particulaire, sur la base de l'ensemble des particules céramiques	5
% volumique de particules de verre de la deuxième fraction particulaire, sur la base du volume de l'ensemble des particules céramiques	2,1
% volumique de particules céramiques de la deuxième fraction particulaire autres que les particules de verre, sur la base du volume de l'ensemble des particules céramiques	2,9
Longueur médiane D_{50} des particules de verre de la deuxième fraction particulaire (µm)	0,02
Longueur médiane D_{50} des particules céramiques qui ne sont pas des particules de verre ou de précurseur de verre de la deuxième fraction particulaire (µm)	0,1

Tableau 1b

Aucune étape b) de dégazage n'a été réalisée.

A l'étape c), la barbotine est versée dans un récipient large en acier inoxydable, la hauteur de barbotine dans le récipient étant égale à environ 15 mm. Le récipient est ensuite plongé rapidement dans un bain d'azote liquide. La congélation totale de la barbotine est effectuée en environ 20 minutes. La barbotine congelée est ensuite démoulée.

A l'étape d), la barbotine congelée est placée dans un lyophilisateur. Un capteur de température placé sous le bloc de barbotine congelée permet de suivre l'évolution de la lyophilisation. La consigne de pression à l'intérieur du lyophilisateur est réglée à 0,2 mbar absolu. La durée de la lyophilisation est d'environ 5 jours. A la fin de l'étape d), on obtient

un produit intermédiaire sous la forme d'un bloc sec, présentant une tenue mécanique faible.

A l'étape e), le bloc est broyé à l'aide d'une presse à main et la poudre obtenue est tamisée à 1 mm.

Aux étapes f) et g) (regroupées en une seule étape), la poudre est placée dans un four pour subir un traitement thermique consistant en une montée en température à 50°C/h, un palier d'une heure à 400°C, une montée à 100°C/h jusqu'à 900°C et une descente à 300°C/h. Ce traitement thermique permet d'une part de retirer les éléments organiques de la poudre, et d'autre part de renforcer l'adhésion des particules céramiques de la deuxième fraction particulaire sur les plaquettes.

A l'étape h), une matrice en graphite, de diamètre 80 mm, est remplie de poudre. La poudre est ensuite pressée à température ambiante à une pression de 5 MPa pour former une préforme.

A l'étape i), la matrice est placée dans un four SPS H-HP D 320 de la société FCT Systeme GmbH. La préforme subit alors un frittage sous charge, à 1500°C, pendant 15 minutes à une pression égale à 50 MPa. La vitesse de montée à la température de palier est égale à 100°C/min.

A la fin de l'étape i), un produit fritté, de diamètre égal à 80 mm, est obtenu.

Exemple 3

Pour l'exemple 3, des étapes a), c), d), e), f) et g) identiques à celles de l'exemple 2 ont été effectuées.

A l'étape h), la poudre est mise en forme par pressage, avec une pression de 200 MPa de manière à obtenir une préforme.

A l'étape i), la préforme est frittée sans application d'une pression lors du frittage, selon le cycle suivant : on réalise une montée en température égale à 5°C/min jusqu'à 1500°C, la température est ensuite maintenue 2 heures à 1500°C, la descente en température s'effectue à une vitesse égale à 5°C/min.

A la fin de l'étape i), un produit fritté, de diamètre égal à 80 mm est obtenu.

L'exemple 3, comparatif, est destiné à illustrer l'importance de l'application d'une pression supérieure à 0,5 MPa lors de l'étape i) de frittage.

Exemple 4

Le produit de l'exemple 4 est fabriqué selon le procédé suivant :

A l'étape a), les constituants figurant dans le tableau 2a suivant ont été mélangés, de manière à former une barbotine, selon la procédure suivante :

- Les plaquettes de nitrure de bore sont ajoutées à un mélange d'eau et de tergitol, ce qui permet de les mettre en suspension, puis le tout est agité pendant 12 heures dans un bécher, avec un agitateur magnétique ;
- Le Darvan 7NS est dispersé dans l'eau ;
- la deuxième fraction particulaire est ensuite ajoutée, le tout est ensuite mélangé pendant 12 heures au tourne-jarre, avec des billes en alumine, pour assurer une bonne désagglomération ;
- les plaquettes d'alumine sont ensuite ajoutées et la barbotine est mélangée pendant 3 heures dans un tourne-jarre ;
- Enfin, le Carbopol et les plaquettes de BN en suspension sont ajoutés et l'ensemble est mélangé pendant 3 heures dans un tourne-jarre.

Constituants de l'exemple 4	%V
Première fraction particulaire : Poudre RonalFlair White Sapphire	9,95
Première fraction particulaire : Poudre BN Très BN 3016	4,72
Deuxième fraction particulaire : Poudre d'alumine TM-DAR Taimicron	0,39
Deuxième fraction particulaire : Solution colloïdale de silice Nexsil 20K	0,89
Deuxième fraction particulaire : Carbonate de calcium $CaCO_3$	0,13
Carbopol EDT 2691	0,24
Darvan 7NS	0,51
Tergitol	0,05
Eau dé ionisée	83,12

Tableau 2a

Caractéristiques de l'exemple 4

% volumique de l'ensemble des particules céramiques, sur la base du volume de barbotine	15,33
% volumique représenté par la première fraction particulaire, sur la base du volume de l'ensemble des particules céramiques	95,7
Longueur médiane $L1_{50}$ de la première fraction particulaire (µm) - White Sapphire	9
Epaisseur moyenne $W1_{50}$ de la première fraction particulaire (µm) - White Sapphire	0,5
Longueur médiane $L1_{50}$ de la première fraction particulaire (µm) - BN	16
Epaisseur moyenne $W1_{50}$ de la première fraction particulaire (µm) - BN	1
% volumique représenté par la deuxième fraction particulaire, sur la base du volume de l'ensemble des particules céramiques	4,3
% volumique de particules de verre de la deuxième fraction particulaire, sur la base du volume de l'ensemble des particules céramiques	1,8
% volumique de particules céramiques de la deuxième fraction particulaire autres que les particules de verre, sur la base du volume de l'ensemble des particules céramiques	2,5
Longueur médiane D_{50} des particules de verre de la deuxième fraction particulaire (µm)	0,02
Longueur médiane D_{50} des particules céramiques qui ne sont pas des particules de verre ou de précurseur de verre de la deuxième fraction particulaire (µm)	0,1

Tableau 2b

Les étapes c), d) et e) sont identiques à celles de l'exemple 2.

Aux étapes f) et g) (regroupées en une seule étape), le produit intermédiaire sous forme de poudre est placé dans un four pour subir un traitement thermique. Ce traitement est fait dans une atmosphère d'air jusqu'à 600°C, avec une montée à 50°C/h. A 600°C, l'atmosphère passe en azote, afin d'éviter l'oxydation du nitrure de bore. La température est ensuite portée à 900°C avec une vitesse de montée égale à 100°C/h. La descente s'effectue à une vitesse égale à 300°C/h.

Les étapes h), i) et j) sont identiques à celles de l'exemple 2.

L'exemple 4 est destiné à illustrer la possibilité d'une teneur en alumine limitée dans les plaquettes.

Exemple 5

Pour l'exemple 5, des étapes a), c), d), e), f) et g) identiques à celles de l'exemple 2 ont été effectuées.

A l'étape h), une matrice en graphite, de diamètre égal à 150 mm, est remplie de poudre. La poudre est ensuite pressée à température ambiante à une pression de 5 MPa pour former une préforme.

A l'étape i), la matrice est placée dans un four SPS H-HP D 320 de la société FCT Systeme GmbH. La préforme subit alors un frittage sous charge, à 1500°C, pendant 15 minutes à une pression égale à 40 MPa. La vitesse de montée à la température de palier est égale à 25°C/min.

A la fin de l'étape i), un produit fritté selon l'invention, de diamètre égal à 150 mm, est obtenu.

Caractérisation

Les méthodes de caractérisation suivantes ont été utilisées :

Les dimensions des particules, (et les données qui en dérivent, comme les dimensions médianes), sont déterminées par la méthode suivante.

De la poudre de particules est mise en suspension dans de l'éthanol, de manière à bien disperser lesdites particules. Cette suspension est ensuite étalée sur un support conducteur, comme du scotch carbone utilisé dans l'imagerie électronique. Au moins 5 clichés sont réalisés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), chaque cliché présentant au minimum 1280x960 pixels, sans la barre d'échelle. Le grandissement est déterminé de manière que la largeur de l'image permette de visualiser entre 2 et 20 particules individuelles, c'est-à-dire non agglomérées. Si ce n'est pas le cas, il est nécessaire de recommencer avec une suspension présentant un rapport volume de particules sur volume d'éthanol plus faible. Le cliché doit présenter des particules dont l'épaisseur apparait comme sensiblement parallèle au plan de visualisation.

L'épaisseur des particules, W1 est alors mesurée par analyse desdits clichés en utilisant le logiciel Fiji, en traçant des lignes délimitant les particules puis en utilisant l'outil «Analyse > Measure » dudit logiciel. La colonne « length » du tableau de résultat fournit l'épaisseur moyenne des particules. La correspondance entre pixel et unité de longueur peut être réalisée au préalable en utilisant l'outil « Set Scale » et en mesurant le nombre de pixels de la barre d'échelle. L'épaisseur moyenne des particules de la poudre, $W1^*$ est la moyenne des épaisseurs W1 mesurées.

La longueur L1 et la largeur W2 de chaque particule est également mesurée.

L'orientation des plaquettes est déterminée par la méthode suivante :

Une barrette du produit à analyser est découpée perpendiculairement à la direction de la pression appliquée lors du frittage.

Cette barrette est ensuite entaillée en son centre sur un dixième de l'épaisseur, mise en flexion et fracturée grâce à un marteau.

Une surface de fracture plane, parallèle à la direction de pressage est ainsi créée.

Au minimum 15 clichés de ladite surface de fracture sont réalisés à l'aide d'un Microscrope Electronique à Balayage (MEB). Chaque cliché présente au minimum 1280x950 pixels, sans la barre d'échelle.

La direction d'orientation des plaquettes est estimée par l'orientation des pixels de chaque image, liée au gradient local du niveau de gris, et mesurée grâce à l'outil OrientationJ du logiciel ImageJ, la fonction utilisée étant OrientationJ - OrientationJ Distribution.

La direction moyenne d'orientation est la moyenne des directions d'orientation calculées sur l'ensemble des clichés.

L'écart type moyen autour de la direction moyenne d'orientation est égal à la moyenne des écarts types des directions d'orientation calculés sur chacun des clichés.

La masse volumique absolue est mesurée par pycnométrie à hélium.

La masse volumique apparente est mesurée par imbibition, selon le principe de la poussée d'Archimède.

Les mesures de ténacité K_{Jc} et de ténacité à l'initiation de fissure K_{1c} sont réalisées à température ambiante, comme décrit dans *« Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents – supplementary information »,* Bouville et Al., Nature Materials, Vol. 13, pages 508–514 (2014), avec les différences suivantes :

- les éprouvettes utilisées présentent des dimensions égales à 3x6x36 mm^3,
- l'entaille réalisée présente une profondeur égale à 2,7 mm,
- le test réalisé est un test en flexion 4 points.

La valeur de ténacité K_{Jc} correspond à la ténacité pour une extension de fissure projetée dans l'axe de l'entaille égale à 0,3 mm.

Le volume de plaquettes des produits frittés est estimé à l'aide de la méthode suivante :

Chaque barrette est ensuite entaillée en son centre sur un dixième de l'épaisseur, mise en flexion et fracturée grâce à un marteau. Une surface de fracture plane est ainsi créée.

Au minimum 2 clichés de ladite surface de fracture sont réalisés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Chaque cliché présente au minimum 1280x950 pixels, sans la barre d'échelle.

La surface couverte par les plaquettes est déterminée sur chaque cliché.

La moyenne des surfaces couvertes déterminées sur chaque cliché est une estimation du volume de plaquettes du produit fritté.

Pour les éléments autres que l'azote, **l'analyse chimique** des produits frittés est mesurée par « *Inductively Coupled Plasma* » ou ICP pour les éléments dont la quantité ne dépasse pas 0,5% ; pour la teneur des autres éléments, une perle du produit à analyser est fabriquée en fondant le produit, puis l'analyse chimique est réalisée par fluorescence X.

La teneur en azote du produit fritté est déterminée classiquement par conductivité thermique, par exemple sur un appareil LECO série TC 436DR.

Résultats

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3 suivant :

Exemple	1*	2*	3*	4*	5
Analyse chimique (% en masse)					
Al_2O_3	98,5	98,4	98,4	79,2	98,5
SiO_2	0,86	0,75	0,75	0,75	0,74
CaO	0,14	0,25	0,25	0,25	0,16
BN		-	-	19,1	-
Autres éléments	0,5	0,60	0,60	0,70	0,6
dont MgO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Produit fritté					
Largeur de la pièce (mm)	20	80	80	80	150
Masse volumique relative (%)	98,8	97,9	55,7	94,7	97,7
Empilement de plaquettes	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Plus de 80% du volume du produit fritté est composé de plaquettes	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
L'écart type moyen autour de la direction moyenne d'orientation (°)	15	16,8	n.d.	18	15,4
Epaisseur moyenne des plaquettes (µm)	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Ténacité à l'initiation des fissures K_{1c} ($MPa.m^{1/2}$)	6,2	6,3	n.d.	3,8	6,4
K_{jc} ($MPa.m^{1/2}$)	7,9	9,6	n.d.	8,1	9,5

n.d. : non déterminé

* : exemple comparatif

Tableau 3

Le procédé de l'exemple 1 permet d'obtenir un produit présentant une masse volumique, une ténacité K_{1c} et une ténacité K_{jc} élevées, égales à 98,8%, 6,2 MPa.$m^{1/2}$ et 7,9 MPa.$m^{1/2}$, respectivement. La largeur de ce produit est cependant nécessairement inférieure à 50 mm.

Le procédé de l'exemple 2 permet d'obtenir un produit présentant une masse volumique, une ténacité K_{1c} et une ténacité K_{jc} élevées, égales à 97,9%, 6,3 MPa.$m^{1/2}$ et 9,6 MPa.$m^{1/2}$, respectivement. Avantageusement, la largeur de ce produit est de 80 mm.

Le procédé de l'exemple 3 permet d'obtenir un produit de largeur égale à 80 mm. L'absence d'application d'une pression supérieure à 0,5 MPa lors de l'étape i) de frittage conduit cependant à une masse volumique beaucoup plus faible que celle de l'exemple 1, de 55,7%.

Le procédé de l'exemple 4 permet d'obtenir un produit de largeur égale à 80 mm et présentant une masse volumique égale à 94,7%, et ne présentant pas un comportement fragile, la valeur de K_{jc} étant supérieure à la valeur de K_{1c}, ces valeurs étant de 8,1 MPa.$m^{1/2}$ et 3,8 MPa.$m^{1/2}$ respectivement.

Le procédé de l'exemple 5 permet d'obtenir un produit présentant une masse volumique, une ténacité K_{1c} et une ténacité K_{jc} élevées, égales à 97,7%, 6,4 MPa.$m^{1/2}$ et 9,5 MPa.$m^{1/2}$, respectivement. Avantageusement, la largeur de ce produit est égale à 150 mm.

Comme cela apparaît clairement à présent, l'invention fournit un procédé qui permet de fabriquer un produit fritté remarquablement dense, qui n'est pas fragile, présentant des dimensions importantes. Ce procédé, qui combine la préparation d'une poudre spécifique à l'aide d'une opération de congélation/élimination des cristaux de glaces et un frittage sous pression, est avantageusement simple à mettre en œuvre.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, fournis à titre d'exemples.

En particulier, l'invention n'est pas limitée par la forme des produits, ni par leur utilisation.

REVENDICATIONS

1. Produit fritté
   - présentant une analyse chimique telle que, en pourcentages massiques :
     - la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2% et inférieure à 2%, et
     - la teneur en CaO est supérieure à 0,1% et inférieure à 1,5%, et
     - la teneur en MgO est inférieure à 0,3%, et
     - l'alumine et les autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 1,5%,
   - présentant une masse volumique relative supérieure à 90%,
   - constitué pour plus de 90% de son volume d'un empilement de plaquettes céramiques (10) à plat, l'ensemble desdites plaquettes présentant une épaisseur moyenne inférieure à 3 µm, plus de 95% en nombre desdites plaquettes comportant chacune plus de 95% en masse d'alumine,
   - présentant une largeur (*l*) supérieure à 81 mm,

   la largeur (*l*) du produit étant la plus grande dimension mesurée dans le plan (C) dans lequel la longueur du produit est mesurée, suivant une direction perpendiculaire à la direction de ladite longueur,

   la longueur (*L*) dudit produit étant sa plus grande dimension dans un plan parallèle (C) au plan général dans lequel les plaquettes s'étendent.

2. Produit selon la revendication immédiatement précédente, présentant
   - une ténacité à l'initiation des fissures K_{1c} supérieure à 5,5 $MPa.m^{1/2}$, et/ou
   - une ténacité K_{jc} supérieure à 7 $MPa.m^{1/2}$, et/ou
   - une masse volumique relative supérieure à 95%, et/ou
   - une épaisseur moyenne de plaquettes inférieure à 2,0 µm, et/ou
   - une largeur supérieure à 100 mm.

3. Produit selon la revendication immédiatement précédente, présentant
   - une ténacité à l'initiation des fissures K_{1c} supérieure à 6 $MPa.m^{1/2}$, et/ou
   - une ténacité K_{jc} supérieure à 8 $MPa.m^{1/2}$, et/ou
   - une masse volumique relative supérieure à 98%, et/ou
   - une épaisseur moyenne de plaquettes inférieure à 1,5 µm, et/ou
   - une largeur supérieure à 150 mm.

4. Produit selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes, dans lequel plus de 90% en nombre des plaquettes présentent une longueur inférieure à 70 µm et supérieure à 2 µm.

5. Produit selon l'une quelconque des quatre revendications immédiatement précédentes, présentant une analyse chimique telle que, en pourcentages massiques :
   - la teneur en SiO_2 est supérieure à 0,2% et inférieure à 1,5%, et
   - la teneur en CaO + MgO est supérieure à 0,1% et inférieure à 0,8%, et
   - l'alumine et les autres éléments constituant le complément à 100%, la teneur en autres éléments étant inférieure à 0,8%.

6. Produit fritté selon l'une quelconque des revendications précédentes, obtenu ou susceptible d'être obtenu par un procédé de fabrication, ledit procédé comportant les étapes suivantes :
   a) préparation d'une barbotine comportant un ensemble de particules céramiques en suspension dans une phase liquide, l'ensemble de particules céramiques représentant plus de 90% du volume des particules en suspension et comportant :
      - une première fraction particulaire constituée de plaquettes présentant une longueur supérieure ou égale à 1 µm, la première fraction particulaire présentant une longueur médiane $L1_{50}$ et représentant plus de 80% des particules céramiques, en pourcentage volumique sur la base de l'ensemble des particules céramiques, plus de 50% en volume desdites plaquettes comportant chacune plus de 50% en masse d'alumine ; et
      - une deuxième fraction particulaire de particules présentant une longueur inférieure à 1 µm, la deuxième fraction particulaire présentant une longueur médiane D_{50} au moins dix fois inférieure à $L1_{50}$ et représentant plus de 1% des particules céramiques, en pourcentage volumique sur la base de l'ensemble des particules céramiques, les particules de ladite deuxième fraction particulaire étant constituées pour plus de 90% en masse d'oxydes ;
   b) optionnellement, élimination de bulles d'air contenues dans la barbotine,
   c) congélation de la barbotine de manière à former une barbotine congelée incorporant des cristaux de glace ;
   d) élimination des cristaux de glace, de manière à obtenir un produit intermédiaire, et éventuellement séchage dudit produit intermédiaire ;

e) si le produit intermédiaire n'est pas sous la forme d'une poudre dont les particules passent à travers les mailles carrées d'un tamis de 25 mm de côté, broyage et/ou tamisage dudit produit intermédiaire de manière que le produit intermédiaire se présente sous la forme d'une telle poudre ;

f) optionnellement, déliantage dudit produit intermédiaire ;

g) optionnellement, prétraitement thermique ;

h) mise en forme du produit intermédiaire par pressage, par moulage par injection ou par extrusion de manière à obtenir une préforme ;

i) frittage de la préforme avec application d'une pression supérieure à 0,5 MPa de manière à obtenir un produit fritté, les étapes h) et i) pouvant être réalisées en une seule et unique étape ;

j) optionnellement, usinage dudit produit fritté,

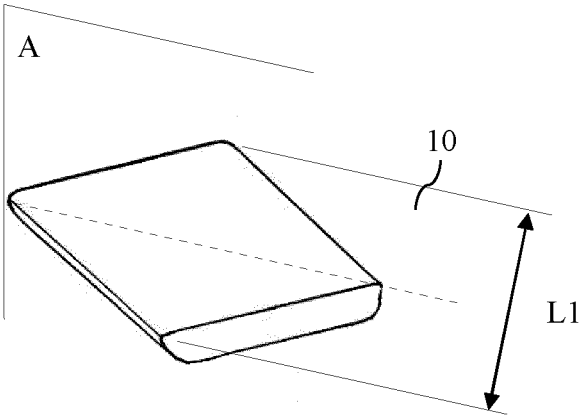
les dimensions de la préforme et les première et deuxième fractions particulaires étant choisies pour que le produit fritté obtenu à l'issue de l'étape i) soit conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.

7. Dispositif électronique comportant un boitier et un système électronique disposé dans ledit boitier, ledit boitier étant constitué au moins en partie d'un produit fritté selon l'une quelconque des revendications immédiatement précédentes.

8. Dispositif électronique selon la revendication immédiatement précédente, comportant en outre un capot au moins en partie constitué d'un verre.

9. Dispositif électronique selon la revendication immédiatement précédente, comportant un capot totalement constitué d'un verre.

10. Dispositif électronique selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes, choisi parmi un dispositif informatique portatif, un dispositif portable par un être humain, un téléphone mobile, un clavier d'ordinateur, une souris d'ordinateur, une tablette informatique, un ordinateur portable, un ordinateur de bureau, un lecteur multimédia, un appareil à commande tactile et un dispositif de réalité virtuelle.



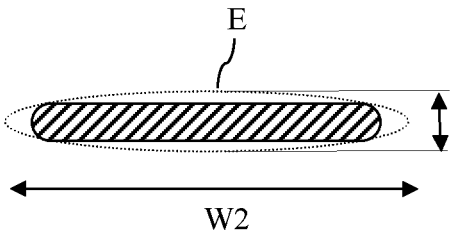


Fig. 1b

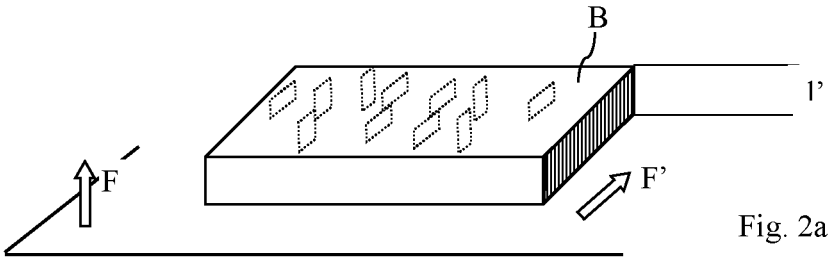


Fig. 2a

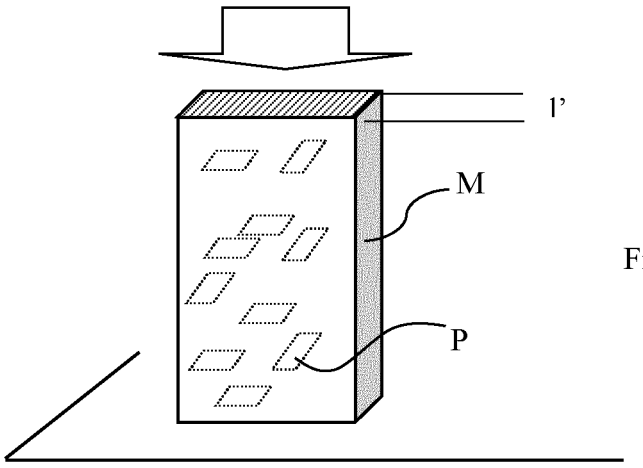


Fig. 2b

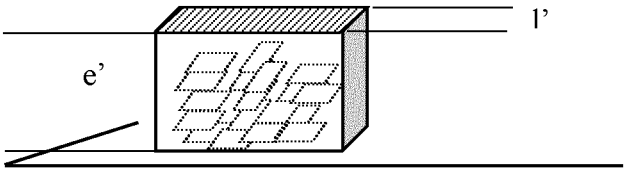


Fig. 2c

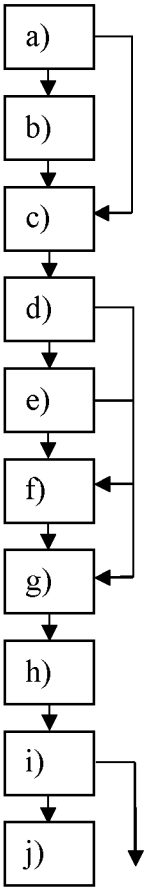


Fig. 3

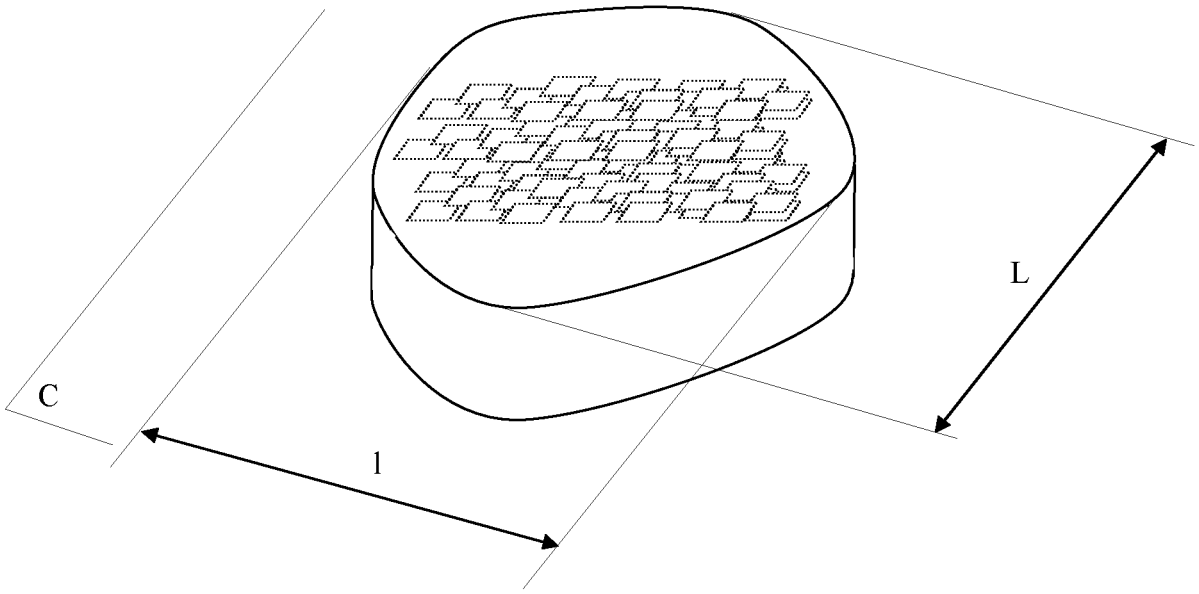


Fig. 4

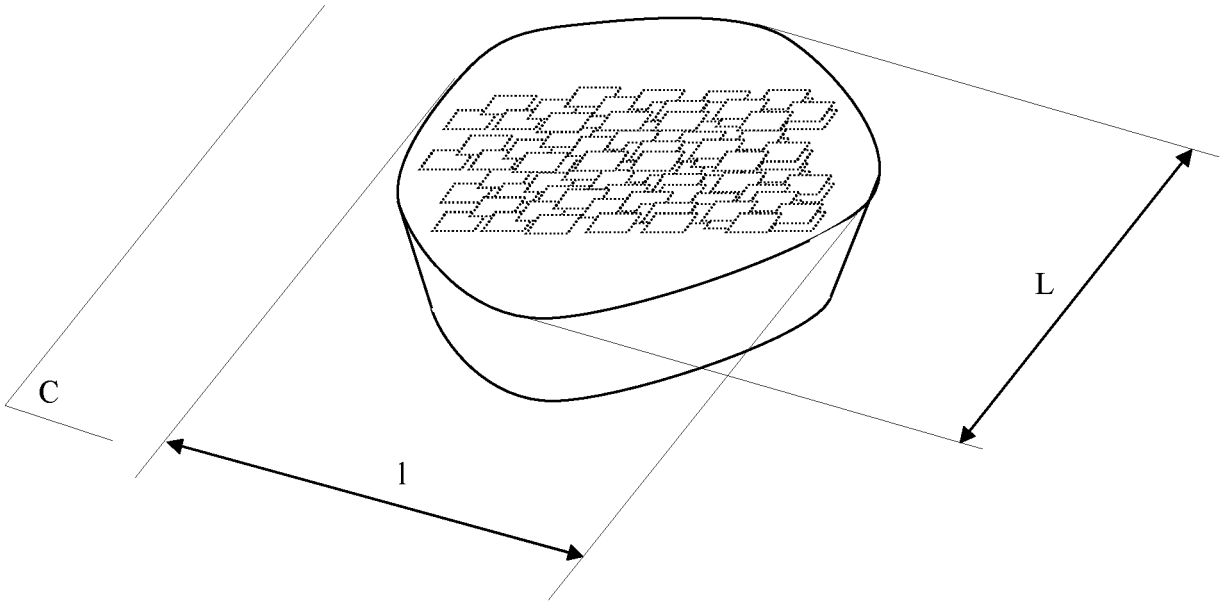


Fig. 5

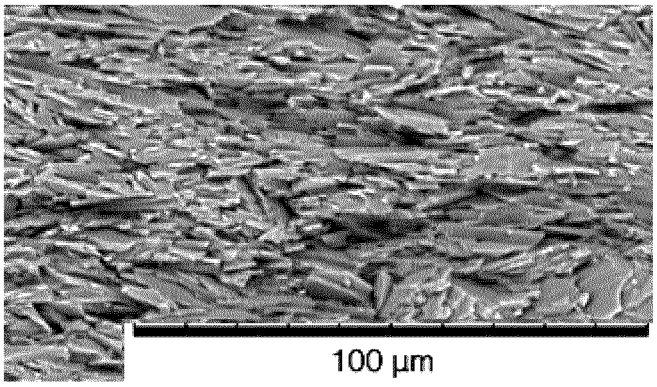


Fig. 6

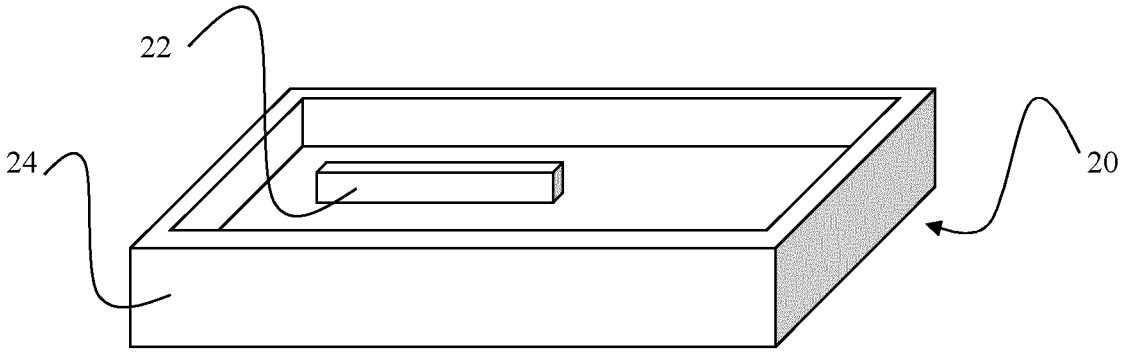


Fig. 7

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 840504
FR 1750812

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2014/087382 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 12 juin 2014 (2014-06-12) * le document en entier * -----	1-10	C04B35/03 C04B35/14
X	FR 2 999 194 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 13 juin 2014 (2014-06-13) * le document en entier * -----	1-10	
X	WO 2015/189659 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 17 décembre 2015 (2015-12-17) * le document en entier * -----	1-10	
X	FR 3 028 510 A1 (SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECH ET D'ETUDES EUROPEEN [FR]) 20 mai 2016 (2016-05-20) * le document en entier * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C04B B28B

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
13 décembre 2017	Fortunati, Taddiano

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1750812 FA 840504

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 13-12-2017
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014087382 A1	12-06-2014	CN 105073683 A	18-11-2015
		EP 2928842 A1	14-10-2015
		FR 2999193 A1	13-06-2014
		US 2015329431 A1	19-11-2015
		WO 2014087382 A1	12-06-2014
FR 2999194 A1	13-06-2014	AUCUN	
WO 2015189659 A1	17-12-2015	CN 107124880 A	01-09-2017
		EP 3003969 A1	13-04-2016
		JP 2017527508 A	21-09-2017
		KR 20170020437 A	22-02-2017
		US 2017129816 A1	11-05-2017
		WO 2015189659 A1	17-12-2015
FR 3028510 A1	20-05-2016	AUCUN	

EPO FORM P0465