

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2020/148446 A1**

(43) Date de la publication internationale  
23 juillet 2020 (23.07.2020)

(51) Classification internationale des brevets :  
C04B 35/488 (2006.01) B02C 17/20 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2020/051178

(22) Date de dépôt international :  
17 janvier 2020 (17.01.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1900449 18 janvier 2019 (18.01.2019) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR] ; 18 avenue d'Alsace, Les Miroirs, 92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeur : NONNET, Emmanuel ; 169 Chemin des Gendalis, 84450 Saint Saturnin lès Avignon (FR).

(74) Mandataire : SARTORIUS, Jérôme ; Cabinet Nony, 11 rue Saint-Georges, 75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: SINTERED ALUMINA-ZIRCONIA BALLS

(54) Titre : BILLES FRITTEES D'ALUMINE-ZIRCONE

(57) Abstract: A sintered ball having: - the following crystallographic composition, in mass percentages on the basis of the total mass of the crystallised phases and for a total of 100%: - zircon < 25%; - 50% ≤ cubic zirconia + quadratic zirconia ≤ 95%, the cubic zirconia content being greater than 50%, the cubic zirconia content being the mass ratio (cubic zirconia / (cubic zirconia + quadratic zirconia)); - 0 ≤ monoclinic zirconia ≤ (10 - 0.2\*quadratic zirconia)%; - 5% ≤ corindon ≤ 50%; - crystallised phases other than zircon, cubic zirconia, quadratic zirconia, monoclinic zirconia and corindon < 10%; - the following chemical composition, in mass percentages on the basis of oxides: 34% ≤ ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> being the complement to form 100%; HfO<sub>2</sub> ≤ 4.0%; 0.5% ≤ SiO<sub>2</sub> ≤ 14.1%; 4.5% ≤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 49.6%; 2.75% ≤ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 22.8%; MgO ≤ 5%; CaO ≤ 2%; oxides other than ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5.0%.

(57) Abrégé : Bille frittée présentant : - la composition cristallographique suivante, en pourcentages en masse sur la base de la masse totale des phases cristallisées et pour un total de 100% : - zircon < 25%; - 50% ≤ zircone cubique + zircone quadratique ≤ 95%, le taux de zircone cubique étant supérieur à 50%, le taux de zircone cubique étant le rapport massique (zircone cubique / (zircone cubique + zircone quadratique)); - 0 ≤ zircone monoclinique ≤ (10 - 0,2\*zircone quadratique)%; - 5% ≤ corindon ≤ 50%; - phases cristallisées autres que zircon, zircone cubique, zircone quadratique, zircone monoclinique et corindon < 10%; - la composition chimique suivante, en pourcentages en masse sur la base des oxydes : 34% ≤ ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> étant le complément à 100%; HfO<sub>2</sub> ≤ 4,0%; 0,5% ≤ SiO<sub>2</sub> ≤ 14,1%; 4,5% ≤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 49,6%; 2,75% ≤ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 22,8%; MgO ≤ 5%; CaO ≤ 2%; oxydes autres que ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5,0%.

WO 2020/148446 A1

**Description****BILLES FRITTEES D'ALUMINE-ZIRCONE**

5

**Domaine technique**

La présente invention se rapporte à des billes frittées d'alumine-zircone, à un procédé de fabrication de ces billes, et à l'utilisation de ces billes en tant qu'agents de broyage, agents de dispersion en milieu humide ou pour le traitement de surfaces.

10

**Technique antérieure**

Les industries des peintures, encres, colorants, laques magnétiques, ou composés agrochimiques utilisent des billes pour la dispersion et l'homogénéisation de constituants liquides et solides.

15

L'industrie minérale met en œuvre des billes pour le broyage fin de matières éventuellement prébroyées à sec par des procédés traditionnels, notamment pour le broyage fin de carbonate de calcium, d'oxyde de titane, de gypse, de kaolin et de minerai de fer.

Dans le domaine du microbroyage, on connaît le sable à particules arrondies, les billes de verre, les billes métalliques et les billes céramiques.

20

– Le sable à particules arrondies, comme le sable d'OTTAWA par exemple, est un produit naturel et bon marché, mais inadapté aux broyeurs modernes, pressurisés et à fort débit. En effet, le sable est peu résistant, de faible densité, variable en qualité et abrasif pour le matériel.

25

– Les billes de verre, largement utilisées, présentent une meilleure résistance, une plus faible abrasivité et une disponibilité dans une gamme de diamètres plus large.

30

– Les billes métalliques, notamment en acier, présentent une faible inertie vis-à-vis des produits traités, entraînant notamment une pollution des charges minérales et un grisaillement des peintures, et une densité trop élevée nécessitant des broyeurs spéciaux. Elles impliquent notamment une forte consommation d'énergie, un échauffement important et une sollicitation mécanique élevée du matériel.

– Les billes en matière céramique ont une meilleure résistance que les billes de verre, une densité plus élevée et une excellente inertie chimique.

Les billes présentent classiquement une taille comprise entre 0,005 et 10 mm.

On peut distinguer :

- les billes céramiques fondues, généralement obtenues par fusion de composants céramiques, formation de gouttes sphériques à partir de la matière en fusion, puis solidification desdites gouttes, et
- les billes céramiques frittées, généralement obtenues par un façonnage à froid d'une poudre céramique, puis une consolidation par cuisson à haute température.

A la différence des billes frittées, les billes fondues comportent le plus souvent une phase vitreuse intergranulaire très abondante qui vient remplir un réseau de grains cristallisés. Les problèmes rencontrés dans leurs applications respectives par les billes frittées et par les billes fondues, et les solutions techniques adoptées pour les résoudre, sont donc généralement différents. Par ailleurs, du fait des différences importantes entre les procédés de fabrication, une composition mise au point pour fabriquer une bille fondue n'est pas adaptée *a priori* pour fabriquer une bille frittée, et réciproquement.

Une application très spécifique est l'utilisation de billes comme média de broyage, notamment pour broyer finement des matières minérales, inorganiques ou organiques. Dans cette application, les billes sont dispersées dans un milieu aqueux ou un solvant, dont la température peut dépasser 80°C, tout en restant de préférence en dessous de 150°C, et subissent des frottements par contact avec la matière à broyer, par contact mutuel et par contact avec les organes du broyeur. La durée de vie des billes dépend alors directement de leur résistance à l'usure dans ce milieu aqueux ou solvant.

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

On connaît les billes de broyage en alumine-zircone, la zircone étant stabilisée sous la forme cristallographique quadratique. Ces billes présentent une bonne résistance à l'usure. Cependant, leur résistance en conditions hydrothermales est limitée.

Il existe un besoin de billes d'alumine-zircone présentant une résistance en conditions hydrothermales améliorée, sans dégradation substantielle de la résistance à l'usure.

Un but de l'invention est de répondre, au moins partiellement, à ce besoin.

### **Exposé de l'invention**

### **Résumé de l'invention**

L'invention concerne une bille frittée, présentant :

- les phases cristallisées suivantes, en pourcentages en masse sur la base des phases cristallisées et pour un total de 100% :

- zircon < 25% ;
- 50% ≤ zircone cubique + zircone quadratique ≤ 95%, le taux de zircone cubique étant supérieur à 50% ;
- 0 ≤ zircone monoclinique ≤ (10 - 0,2\*zircone quadratique)% ;
- 5% ≤ corindon ≤ 50% ;
- phases cristallisées autres que zircon, zircone cubique, zircone quadratique, zircone monoclinique et corindon < 10% ;

- la composition chimique suivante, en pourcentages en masse sur la base des oxydes :

$34\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  étant le complément à 100% ;

$\text{HfO}_2 \leq 4,0\%$  ;

$0,5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 14,1\%$  ;

$4,5\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 49,6\%$  ;

$2,75\% \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 22,8\%$  ;

$\text{MgO} \leq 5\%$  ;

$\text{CaO} \leq 2\%$  ;

oxydes autres que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  < 5,0%.

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, les inventeurs ont découvert que cette combinaison de caractéristiques améliore considérablement la résistance en conditions hydrothermales. De façon inattendue, ils ont également découvert que la résistance à l'usure planétaire restait sensiblement identique à celle des billes frittées de l'état de l'art. Cette découverte est surprenante car il était communément admis que la présence de zircone cubique a un effet très préjudiciable sur la résistance à l'usure, comme décrit par exemple dans US 6,905,993.

Les billes frittées selon l'invention sont ainsi particulièrement bien adaptées à des applications de dispersion en milieu humide, de microbroyage, d'échange thermique et de traitement de surfaces.

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

- la teneur en zircon est inférieure à 24%, en pourcentages en masse sur la base des phases cristallisées ;
- la teneur en zircone cubique + quadratique est inférieure à 90%, en pourcentages en masse sur la base des phases cristallisées ;

- le taux de zircon cubique est supérieur à 60%, en pourcentages en masse sur la base des phases cristallisées ;
- la teneur en zircon monoclinique est inférieure à 8%, de préférence est sensiblement nulle, en pourcentages en masse sur la base des phases cristallisées ;
- 5 - la teneur en corindon est supérieure à 8% et/ou inférieure à 45%, de préférence inférieure à 35%, en pourcentages en masse sur la base des phases cristallisées ;
- la teneur en phase cristallisées autres que zircon, zircon cubique, zircon quadratique, zircon monoclinique et corindon est inférieure à 8%, en pourcentages en masse sur la base des phases cristallisées ;
- 10 - la teneur en  $ZrO_2+HfO_2$  est supérieure à 37,0%, de préférence supérieure à 44,6% et/ou inférieure à 85,0%, de préférence inférieure à 75,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- la teneur en  $HfO_2$  est inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- 15 - la teneur en  $SiO_2$  est supérieure à 1,0%, de préférence supérieure à 2,0% et/ou inférieure à 13,6%, de préférence inférieure à 12,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- la teneur en  $Al_2O_3$  est supérieure à 7,0%, de préférence supérieure à 10,5% et/ou inférieure à 45,0%, de préférence inférieure à 34,9%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- 20 - la teneur en  $Y_2O_3$  est supérieure à 2,8%, de préférence supérieure à 3,6% et/ou inférieure à 21,6%, de préférence inférieure à 18,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- la teneur en  $MgO$  est supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,15% et/ou inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 2,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- 25 - la teneur en  $CaO$  est supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,2% et/ou inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- 30 - la teneur en oxydes autres que  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$  et  $MgO$  est inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 2,0% ;
- dans un mode de réalisation, la teneur en zircon est supérieure ou égale à 10%, de préférence supérieure ou égale à 15% et inférieure à 25%, de préférence inférieure ou égale à 20% ; et la teneur en zircon stabilisée est supérieure à 50% et inférieure à 80%, de préférence inférieure à 70%, le taux de zircon cubique étant supérieur à 50%, de préférence supérieur à 70% ; et la teneur en zircon monoclinique est inférieure à 5%, de préférence sensiblement nulle ; et la teneur en corindon est supérieure à 10%,
- 35

de préférence supérieure à 15% et inférieure à 35%, de préférence inférieure à 30%, de préférence inférieure à 28%, de préférence inférieure à 26%, de préférence inférieure à 25% ; et la teneur totale en phases cristallisées autres que zircon, zircone stabilisée, zircone monoclinique et corindon est inférieure à 6% ; et la teneur en  $ZrO_2+HfO_2$  est supérieure à 43,5%, de préférence supérieure à 56,0%, de préférence supérieure à 57,0% et inférieure à 80,2%, de préférence inférieure à 72,0% ; et la teneur en  $HfO_2$  est inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0% ; et la teneur en  $SiO_2$  est supérieure à 4,5%, de préférence supérieure à 7,5% et inférieure à 13,6%, de préférence inférieure à 11,0% ; et la teneur en  $Al_2O_3$  est supérieure à 10,5%, de préférence supérieure à 12,0% et inférieure à 34,9%, de préférence inférieure à 32,0%, de préférence inférieure à 30,0%, de préférence inférieure à 28,0%, de préférence inférieure à 26,0%, de préférence inférieure à 25,0%, de préférence inférieure à 20,0% ; et la teneur en  $Y_2O_3$  est supérieure à 2,8%, de préférence supérieure à 4,5% et inférieure à 19,2%, de préférence inférieure à 13,0% ; et la teneur en  $MgO$  est supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,15% et inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 2,0% ; et la teneur en  $CaO$  est supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,3% et inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0% ; et la teneur en oxydes autres que  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$  et  $MgO$  est inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 2,0% ;

20 - dans un mode de réalisation, la teneur en zircon est inférieure à 4%, de préférence sensiblement nulle ; et la teneur en zircone stabilisée est supérieure à 50%, de préférence supérieure à 60% et inférieure à 90%, de préférence inférieure à 85%, le taux de zircone cubique étant supérieur à 50%, de préférence supérieur à 70% ; et la teneur en zircone monoclinique est inférieure à 5%, de préférence sensiblement nulle ;

25 et la teneur en corindon est supérieure à 10%, de préférence supérieure à 15% et inférieure à 35%, de préférence inférieure à 30%, de préférence inférieure à 28%, de préférence inférieure à 26%, de préférence inférieure à 25% ; et la teneur totale en phases cristallisées autres que zircon, zircone stabilisée, zircone monoclinique et corindon est inférieure à 6% ; et la teneur en  $ZrO_2+HfO_2$  est supérieure à 44,6%, de préférence supérieure à 53,0%, de préférence supérieure à 57,0% et inférieure à 82,9%, de préférence inférieure à 70,0% ; et la teneur en  $HfO_2$  est inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0% ; et la teneur en  $SiO_2$  est supérieure à 1,0%, de préférence supérieure à 2,5% et inférieure à 6,1%, de préférence inférieure à 5,0% ; et la teneur en  $Al_2O_3$  est supérieure à 10,5%, de préférence supérieure à 20,0% et inférieure à 34,9%, de préférence inférieure à 30,0%, de préférence inférieure à 28,0%, de préférence inférieure à 26,0%, de préférence inférieure à 25,0% ; et la teneur en  $Y_2O_3$  est supérieure à 3,6%, de préférence supérieure à 5,5% et inférieure à 21,6%,

30

35

de préférence inférieure à 14,0% ; et la teneur en MgO est supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,15% et inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 2,0% ; et la teneur en CaO est supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,3% et inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0% ; et la teneur en oxydes autres que ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO et MgO est inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 2,0%.

L'invention concerne également une poudre de billes comprenant plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence sensiblement 100%, en pourcentages en masse, de billes selon l'invention.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de billes frittées selon l'invention comprenant les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'un mélange particulaire présentant une taille médiane inférieure à 0,6 µm et une composition adaptée pour obtenir, à l'issue de l'étape g), des billes frittées selon l'invention, le mélange particulaire comportant plus de 0,5% en masse de particules en un verre contenant SiO<sub>2</sub>, et/ou de particules de silice, et/ou de particules en une vitrocéramique contenant SiO<sub>2</sub>, et/ou de particules en un composé comportant MgO et SiO<sub>2</sub>, et/ou de particules équivalentes à ces particules,
- b) optionnellement, séchage dudit mélange particulaire,
- c) préparation d'une charge de départ à partir dudit mélange particulaire, optionnellement séché,
- d) mise en forme de la charge de départ sous la forme de billes crues,
- e) optionnellement, lavage,
- f) optionnellement, séchage,
- g) frittage à une température de frittage supérieure à 1330°C et inférieure à 1450°C de manière à obtenir des billes frittées.

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

- à l'étape a), une ou plusieurs poudres de matières premières introduites dans ledit mélange particulaire sont broyées, de préférence cobroyées ;
- à l'étape a), le mélange particulaire comporte une poudre de zircone stabilisée, en une quantité massique, sur la base du mélange particulaire, supérieure à 45% et inférieure à 88%, plus de 50% en masse de ladite poudre de zircone stabilisée étant sous la forme cubique, ladite zircone stabilisée étant au moins en partie, de préférence totalement stabilisée au moyen d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;

- dans un mode de réalisation, à l'étape a), le mélange particulaire comporte une poudre de zircon en une quantité supérieure à 9,1% et inférieure à 24,5% ; et une poudre de zircone stabilisée à  $Y_2O_3$  en une quantité supérieure à 45% et inférieure à 78,4%, plus de 50% en masse des particules de zircone stabilisée étant sous la forme cubique ; et une poudre de corindon dans une quantité supérieure à 9,1% et inférieure à 34,3% ; et une poudre de silice en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 6% ; et une poudre de cordiérite en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 8% ; et une poudre d'argile en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 5% ;
- dans un mode de réalisation, à l'étape a), le mélange particulaire comporte une poudre de zircone stabilisée à  $Y_2O_3$  en une quantité supérieure à 45% et inférieure à 88%, plus de 50% en masse des particules de zircone stabilisée étant sous la forme cubique ; et une poudre de corindon dans une quantité supérieure à 9,1% et inférieure à 34,3% ; et une poudre de silice en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 6% ; et une poudre de cordiérite en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 8% ; et une poudre d'argile en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 5% ;
- une ou plusieurs des poudres du mélange particulaire peuvent être remplacées, au moins partiellement, par des poudres équivalentes qui conduisent, dans lesdites billes, aux mêmes constituants, dans les mêmes quantités, avec les mêmes phases cristallographiques.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'une poudre de billes selon l'invention, en particulier fabriquées suivant un procédé selon l'invention, en tant qu'agents de broyage, en particulier en milieu humide ; agents de dispersion en milieu humide ; agents de soutènement, en anglais « *propping agents* », notamment pour empêcher la fermeture des fractures géologiques profondes créées dans les parois d'un puits d'extraction, en particulier de pétrole ; agents d'échange thermique, par exemple pour lit fluidisé ; ou pour le traitement de surfaces.

### **Définitions**

- Une somme de teneurs d'oxydes ou de phases cristallisées (c'est-à-dire une formule dans laquelle ces teneurs sont reliées par le signe « + ») n'implique pas que les deux oxydes ou phases cristallisées reliés par ce signe « + » sont nécessairement simultanément présents.
- Par « particule », on entend un produit solide individualisé dans une poudre.
- On appelle classiquement « frittage » la consolidation par traitement thermique à plus de 1100°C d'une particule crue (agglomérat granulaire), avec éventuellement une

fusion, partielle ou totale, de certains de ses constituants (mais pas de tous ses constituants).

- Par « bille », on entend une particule présentant une sphéricité, c'est-à-dire un rapport entre son plus petit diamètre de Ferret et son plus grand diamètre de Ferret, supérieure à 0,6, quelle que soit la façon par laquelle cette sphéricité a été obtenue. De préférence les billes selon l'invention présentent une sphéricité supérieure à 0,7.
- On appelle « taille » d'une bille, son plus petit diamètre de Ferret.
- On appelle « taille médiane » d'une poudre de particules de matière première ou d'un mélange particulaire, généralement notée  $D_{50}$ , la taille divisant les particules de cette poudre ou de ce mélange particulaire en première et deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure, ou inférieure respectivement, à la taille médiane. La taille médiane peut par exemple être évaluée à l'aide d'un granulomètre laser.
- Par « bille frittée », on entend une bille solide obtenue par frittage d'une bille crue.
- Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits nécessairement avec les matières premières. En particulier, dans un mode de réalisation, les composés faisant partie du groupe des oxydes, nitrures, oxynitrures, carbures, oxycarbures, carbonitrures de sodium et autres alcalins, fer, vanadium et chrome sont des impuretés. A titre d'exemples, on peut citer  $Fe_2O_3$  ou  $TiO_2$ . Le carbone résiduel fait partie des impuretés de la composition des billes selon l'invention.
- Lorsqu'il est fait référence à  $ZrO_2$  ou à  $(ZrO_2+HfO_2)$ , il y a lieu de comprendre  $ZrO_2$  et une faible quantité, typiquement moins de 4,0% de  $HfO_2$ , en pourcentage massique sur la base de  $ZrO_2+HfO_2$ . En effet, un peu de  $HfO_2$ , chimiquement indissociable du  $ZrO_2$  et présentant des propriétés semblables, est toujours naturellement présente dans les sources de  $ZrO_2$  à des teneurs généralement inférieures à 4,0%, en pourcentage massique sur la base de  $ZrO_2+HfO_2$ .  $HfO_2$  n'est pas considéré comme une impureté.
- Dans un souci de clarté, on utilise les termes «  $ZrO_2$  » (ou «  $ZrO_2+HfO_2$  »), «  $SiO_2$  » et «  $Al_2O_3$  » pour désigner les teneurs de ces oxydes dans la composition, et « zircon », « silice » et « corindon » pour désigner des phases cristallisées de ces oxydes constituées de  $ZrO_2 + HfO_2$ , de  $SiO_2$  et de  $Al_2O_3$ , respectivement. Ces oxydes peuvent cependant être également présents sous d'autres phases. En particulier  $ZrO_2$  et  $SiO_2$  peuvent être présents sous la forme de zircon ( $ZrSiO_4$ ). Le terme « zircon » inclut classiquement la faible quantité de phase hafnie, non distinguable par diffraction X.
- Par « zircon stabilisée », on entend l'ensemble constitué de la zircon quadratique et de la zircon cubique.

- On appelle « taux de zircone cubique » le rapport massique (zircone cubique / (zircone cubique + zircone quadratique)).
- Par « poudre d'un composé », on entend une poudre comportant plus de 95% en masse de particules comportant plus de 90% en masse dudit composé. Ainsi, une  
5 poudre de corindon comporte plus de 95% en masse de particules comportant plus de 90% en masse de corindon. Une « poudre de zircone cubique » comporte plus de 95% en masse de particules comportant plus de 90% en masse de zircone cubique, le complément étant de préférence la zircone monoclinique et/ou la zircone quadratique, de préférence la zircone quadratique. Une « poudre de zircone  
10 quadratique » comporte plus de 95% en masse de particules comportant plus de 90% en masse de zircone quadratique. Une « poudre de zircone stabilisée » comporte plus de 95% en masse de particules comportant plus de 90% en masse de zircone stabilisée.

Tous les pourcentages de la présente description sont des pourcentages en masse sur  
15 la base des oxydes, sauf mention contraire.

Toutes les caractéristiques des billes peuvent être mesurées conformément aux protocoles décrits pour les exemples.

Les expressions « contenant un », « comprenant un » ou « comportant un » doivent être interprétées de manière large, non limitative, sauf indication contraire.

## 20 **Description détaillée**

### **Bille frittée**

Une bille frittée selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- la teneur en zircon, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, est inférieure à 24%, de préférence inférieure à 23%, de préférence inférieure à 22% ;
- la teneur en zircone cubique + zircone quadratique, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, est inférieure à 90%, de préférence inférieure à 85% ;
- de préférence, le taux de zircone cubique est supérieur à 55%, de préférence supérieur à 60%, de préférence supérieur à 65%, de préférence supérieur à 70%, de préférence supérieur à 75%, de préférence supérieur à 80%, voire supérieur à 85%, voire supérieur à 90%, voire supérieur à 95% ;
- dans un mode de réalisation, la zircone stabilisée est présente sensiblement  
35 uniquement sous la forme de zircone cubique ;

- la teneur en zircone monoclinique, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, est inférieure à 8%, de préférence inférieure à 5%, de préférence sensiblement nulle ;
- 5 - la teneur en corindon, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, est supérieure à 8%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 15%, et/ou inférieure à 45%, de préférence inférieure à 40%, de préférence inférieure à 35%, de préférence inférieure à 30%, de préférence inférieure à 28%, de préférence inférieure à 26%, de préférence inférieure à 25% ;
- 10 - la teneur totale en « autres phases cristallisées », c'est-à-dire en phases cristallisées autres que zircon, zircone stabilisée, zircone monoclinique et corindon, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, est inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, voire inférieure à 5%, voire inférieure à 4% ;
- 15 - les « autres phases cristallisées » sont, pour plus de 90%, plus de 95%, sensiblement 100% en masse, la mullite et/ou la cristoballite ;
- dans un mode de réalisation, la teneur en mullite est non détectable avec la méthode de mesure décrite pour les exemples ;
- la quantité massique de phase amorphe, c'est-à-dire vitreuse, en pourcentage en masse par rapport à la masse de la bille, est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8% ;
- 20 - la phase amorphe, exprimée sous une forme oxyde, comporte MgO et SiO<sub>2</sub>, et/ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou CaO et/ou Na<sub>2</sub>O et/ou K<sub>2</sub>O et/ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ;
- la phase amorphe, exprimée sous une forme oxyde, comporte MgO et SiO<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ;
- 25 - la teneur en ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub> est supérieure à 37,0%, de préférence supérieure à 40,0%, de préférence supérieure à 43,5%, de préférence supérieure à 44,6%, de préférence supérieure à 46,0%, de préférence supérieure à 50,0%, de préférence supérieure à 53,0%, de préférence supérieure à 56,0%, de préférence supérieure à 57,0%, et/ou inférieure à 85,0%, de préférence inférieure à 82,9%, de préférence inférieure à 80,2%, de préférence inférieure à 75,0%, de préférence inférieure à 72,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- 30 - la teneur en HfO<sub>2</sub> est inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- la teneur en SiO<sub>2</sub> est supérieure à 1,0%, de préférence supérieure à 1,3%, de préférence supérieure à 2,0%, de préférence supérieure à 2,5%, voire supérieure à 4,5%, voire supérieure à 6,0%, et/ou inférieure à 13,6%, de préférence inférieure à 35

12,0%, de préférence inférieure à 11,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;

5 - la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est supérieure à 7,0%, de préférence supérieure à 10,5%, de préférence supérieure à 12,0%, et/ou inférieure à 45,0%, de préférence inférieure à 40,0%, de préférence inférieure à 34,9%, de préférence inférieure à 32,0%, de préférence inférieure à 30,0%, de préférence inférieure à 28,0%, de préférence inférieure à 26,0%, de préférence inférieure à 25,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;

10 - la teneur en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  est supérieure à 2,8%, de préférence supérieure à 3,0%, de préférence supérieure à 3,6%, de préférence supérieure à 4,0%, de préférence supérieure à 4,5%, et/ou inférieure à 21,6%, de préférence inférieure à 20,0%, de préférence inférieure à 19,2%, de préférence inférieure à 18,0%, de préférence inférieure à 16,0%, de préférence inférieure à 15,0%, de préférence inférieure à 14,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;

15 - la teneur en  $\text{MgO}$  est supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,15%, voire supérieure à 0,2%, voire supérieure à 0,3%, et/ou inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;

20 - la teneur en  $\text{CaO}$  est supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,2%, de préférence supérieure à 0,3%, et/ou inférieure à 1,5%, préférence inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;

25 - la teneur totale en oxydes autres que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  est inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, voire inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes (de préférence, la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  est inférieure à 0,8%, de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2% et/ou la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  est inférieure à 0,8%, de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2%) ;

30 - les oxydes autres que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  sont des impuretés ;

- de préférence, tout oxyde autre que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  est présent en une quantité inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0%, voire inférieure à 0,8%, voire inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,3% ;

35 - de préférence, la teneur en oxydes d'une bille selon l'invention représente plus de 99%, de préférence plus de 99,5%, de préférence plus de 99,9%, et, de préférence encore, sensiblement 100% de la masse totale de ladite bille ;

- la bille frittée présente une taille inférieure à 10 mm, de préférence inférieure à 2,5 mm et/ou supérieure à 0,005 mm, de préférence supérieure à 0,1 mm, de préférence supérieure à 0,15 mm ;
- la bille frittée présente une sphéricité supérieure à 0,7, de préférence supérieure à 0,8, de préférence supérieure à 0,85, voire supérieure à 0,9 ;
- la densité de la bille frittée est supérieure à 4,6 g/cm<sup>3</sup>, de préférence supérieure à 4,7 g/cm<sup>3</sup>, voire supérieure à 4,8 g/cm<sup>3</sup> et/ou inférieure à 5,5 g/cm<sup>3</sup>, de préférence inférieure à 5,3 g/cm<sup>3</sup> de préférence inférieure à 5,2 g/cm<sup>3</sup>.

Dans un **premier mode de réalisation**, une bille frittée selon l'invention présente :

- une teneur en zircon, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, supérieure ou égale à 10%, de préférence supérieure à 15% et inférieure à 25%, de préférence inférieure à 20%, et
- une teneur en zircone stabilisée, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, supérieure à 50% et inférieure à 80%, de préférence inférieure à 70%, le taux de zircone cubique étant supérieur à 50%, de préférence supérieur à 55%, de préférence supérieur à 60%, de préférence supérieur à 65%, de préférence supérieur à 70%, de préférence supérieur à 75%, de préférence supérieur à 80%, voire supérieur à 85%, voire supérieur à 90%, voire supérieur à 95%, et
- une teneur en zircone monoclinique, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, inférieure à 5%, de préférence sensiblement nulle, et
- une teneur en corindon, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, supérieure à 10%, de préférence supérieure à 15% et inférieure à 35%, de préférence inférieure à 30%, de préférence inférieure à 28%, de préférence inférieure à 26%, de préférence inférieure à 25%, et
- de préférence, une quantité massique de phase amorphe, en pourcentage en masse par rapport à la masse de la bille inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, et
- une teneur en ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub> supérieure à 43,5%, de préférence supérieure à 46,0%, de préférence supérieure à 50,0%, de préférence supérieure à 53,0%, de préférence supérieure à 56,0%, de préférence supérieure à 57,0% et inférieure à 80,2%, de préférence inférieure à 75,0%, de préférence inférieure à 72,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et

- une teneur en  $\text{HfO}_2$  inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- une teneur en  $\text{SiO}_2$  supérieure à 4,5%, de préférence supérieure à 6,0%, de préférence supérieure à 7,5% et inférieure à 13,6%, de préférence inférieure à 12,0%,  
5 de préférence inférieure à 11,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieure à 10,5%, de préférence supérieure à 12,0% et inférieure à 34,9%, de préférence inférieure à 32,0%, de préférence inférieure à 30,0%, de préférence inférieure à 27,0%, de préférence inférieure à 25,0%, de  
10 de préférence inférieure à 23,0%, de préférence inférieure à 20,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- une teneur en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  supérieure à 2,8%, de préférence supérieure à 3,0%, de préférence supérieure à 3,6%, de préférence supérieure à 4,0%, de préférence supérieure à 4,5% et inférieure à 19,2%, de préférence inférieure à 18,0%, de  
15 de préférence inférieure à 16,0%, de préférence inférieure à 15,0%, de préférence inférieure à 14,0%, de préférence inférieure à 13,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- une teneur en  $\text{MgO}$  supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,15%, voire supérieure à 0,2%, voire supérieure à 0,3%, et inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%,  
20 de préférence inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxyde, et
- une teneur en  $\text{CaO}$  supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,2%, de préférence supérieure à 0,3% et inférieure à 1,5%, préférence inférieure à 1,0%, en  
25 pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- une teneur en oxydes autres que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, voire inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes (de préférence, la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  est inférieure à 0,8%, de  
30 de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2% et/ou la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  est inférieure à 0,8%, de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2%), et
- tout oxyde autre que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  étant de préférence présent en une quantité inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%, de  
35 de préférence inférieure à 1,0%, voire inférieure à 0,8%, voire inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,3%, et

- les oxydes autres que  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$  et  $MgO$  étant de préférence des impuretés, et
- la teneur en oxydes étant de préférence supérieure à 99%, de préférence supérieure à 99,5%, de préférence supérieure à 99,9%, et, de préférence encore, sensiblement égale à 100% de la masse totale de ladite bille.

Dans un **deuxième mode de réalisation**, une bille frittée selon l'invention présente :

- une teneur en corindon, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, supérieure à 10%, de préférence supérieure à 15% et inférieure à 35%, de préférence inférieure à 30%, de préférence inférieure à 28%, de préférence inférieure à 26%, de préférence inférieure à 25%, et
- une teneur en zircone stabilisée, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, supérieure à 50%, de préférence supérieure à 60% et inférieure à 90%, de préférence inférieure à 85%, le taux de zircone cubique étant supérieur à 50%, de préférence supérieur à 55%, de préférence supérieur à 60%, de préférence supérieur à 65%, de préférence supérieur à 70%, de préférence supérieur à 75%, de préférence supérieur à 80%, voire supérieur à 85%, voire supérieur à 90%, voire supérieur à 95%,
- une teneur en zircone monoclinique, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, inférieure à 5%, de préférence sensiblement nulle, et
- une teneur en zircon, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, inférieure à 4%, de préférence sensiblement nulle, et
- une teneur en phases cristallisées autres que zircon, zircone stabilisée, zircone monoclinique et corindon, en pourcentage en masse sur la base de la quantité totale de phases cristallisées, inférieure à 6%, voire inférieure à 5%, voire inférieure à 4%, et
- de préférence, une quantité massique de phase amorphe, en pourcentage en masse par rapport à la masse de la bille inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, et
- une teneur en  $ZrO_2+HfO_2$  supérieure à 44,6%, de préférence supérieure à 46,0%, de préférence supérieure à 50,0%, de préférence supérieure à 53,0%, de préférence supérieure à 56,0%, de préférence supérieure à 57,0% et inférieure à 82,9%, de préférence inférieure à 80,2%, de préférence inférieure à 75,0%, de préférence inférieure à 72,0%, de préférence inférieure à 70,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- une teneur en  $HfO_2$  inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et

- une teneur en  $\text{SiO}_2$  supérieure à 1,0%, de préférence supérieure à 1,3%, de préférence supérieure à 2,0%, de préférence supérieure à 2,5% et inférieure à 6,1%, de préférence inférieure à 5,5%, de préférence inférieure à 5,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- 5 - une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieure à 10,5%, de préférence supérieure à 12,0%, de préférence supérieure à 15,0%, de préférence supérieure à 18,0%, de préférence supérieure à 20,0% et inférieure à 34,9%, de préférence inférieure à 32,0%, de préférence inférieure à 30,0%, de préférence inférieure à 28,0%, de préférence inférieure à 26,0%, de préférence inférieure à 25,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- 10 - une teneur en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  supérieure à 3,6%, de préférence supérieure à 4,0%, de préférence supérieure à 4,5%, de préférence supérieure à 5,0%, de préférence supérieure à 5,5% et inférieure à 21,6%, de préférence inférieure à 20,0%, de préférence inférieure à 19,2%, de préférence inférieure à 18,0%, de préférence inférieure à 16,0%, de préférence inférieure à 15,0%, de préférence inférieure à 14,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- 15 - une teneur en  $\text{MgO}$  supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,15%, voire supérieure à 0,2%, voire supérieure à 0,3%, et inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes ;
- 20 - une teneur en  $\text{CaO}$  supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,2%, de préférence supérieure à 0,3% et inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes, et
- 25 - une teneur totale en oxydes autres que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, voire inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1,0%, en pourcentages en masse sur la base des oxydes (de préférence, la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  est inférieure à 0,8%, de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2% et/ou la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  est inférieure à 0,8%, de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2%), et
- 30 - tout oxyde autre que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  étant de préférence présent en une quantité inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,0%, voire inférieure à 0,8%, voire inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,3%, et
- 35 - les oxydes autres que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  étant de préférence des impuretés, et

- la teneur en oxydes étant de préférence supérieure à 99%, de préférence supérieure à 99,5%, de préférence supérieure à 99,9%, et, de préférence encore, sensiblement égale à 100% de la masse totale de ladite bille.

Procédé de fabrication des billes frittées

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

**A l'étape a)**, on prépare un mélange particulaire présentant une taille médiane inférieure à 0,6  $\mu\text{m}$ . La composition du mélange particulaire est également adaptée, d'une manière connue en soi, pour que les billes frittées aient une composition conforme à l'invention.

10 Les poudres sont mélangées intimement.

Les poudres de matières premières peuvent être broyées individuellement ou, de préférence, cobroyées afin que le mélange particulaire obtenu présente une taille médiane inférieure à 0,6  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 0,4  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ . Ce broyage peut être un broyage humide.

15 Un broyage ou un cobroyage peuvent être également utilisés pour obtenir un mélange intime.

Le mélange particulaire peut comporter une poudre de zircon qui, de préférence, présente une aire spécifique, calculée par la méthode BET, supérieure à 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence supérieure à 8  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence supérieure à 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , et/ou inférieure à 30  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20 La teneur en zircone stabilisée dans le mélange particulaire est supérieure à 45% et inférieure à 88%, de préférence inférieure à 83%, en masse sur la base de la masse du mélange particulaire.

25 De préférence, le mélange particulaire comporte une poudre de zircone stabilisée qui, de préférence, présente une aire spécifique, calculée par la méthode BET, supérieure à 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence supérieure à 1  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence supérieure à 1,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , et/ou inférieure à 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence inférieure à 18  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence inférieure à 15  $\text{m}^2/\text{g}$ . Avantageusement, le broyage optionnel, généralement en suspension, en est facilité. De plus, la température de frittage à l'étape f) peut être réduite.

30 Plus de 50% en masse de la zircone stabilisée dans le mélange particulaire est sous la forme cubique. De préférence, plus de 55%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 65%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 75%, de préférence plus de 80%, voire plus de 85%, voire plus de 90%, voire plus de 95% en masse de la zircone

stabilisée est sous la forme cubique. Dans un mode de réalisation, la zirconne stabilisée est présente sensiblement uniquement sous la forme cubique.

De préférence, le mélange particulaire comporte une poudre de zirconne cubique. De préférence, la teneur molaire en  $Y_2O_3$  de la poudre de zirconne cubique est comprise entre 7,5 mol% et 11 mol%, sur la base de la teneur totale en  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  et  $HfO_2$ .

Le mélange particulaire peut encore comporter une poudre de zirconne quadratique et/ou une poudre de zirconne monoclinique en une quantité inférieure ou égale à (10% – 0,2 fois la teneur massique de poudre de zirconne quadratique dans le mélange particulaire). De préférence, le mélange particulaire ne contient pas de poudre de zirconne monoclinique.

Selon l'invention, il est essentiel que la zirconne stabilisée soit au moins en partie, de préférence totalement stabilisée au moyen de  $Y_2O_3$ . De préférence, sensiblement toute la zirconne cubique, de préférence toute la zirconne stabilisée, est stabilisée avec  $Y_2O_3$ .

Le mélange particulaire comporte de préférence une poudre de corindon qui, de préférence, présente une taille médiane inférieure à 7  $\mu m$ , de préférence inférieure à 6  $\mu m$ , voire inférieure à 3  $\mu m$ , voire inférieure à 2  $\mu m$ , voire inférieure à 1,5  $\mu m$ .

Le mélange particulaire contient de préférence une poudre de corindon dans une quantité supérieure à 4,5%, de préférence supérieure à 7,3%, de préférence supérieure à 9,1%, de préférence supérieure à 13,6% et inférieure à 44%, de préférence inférieure à 39,2%, de préférence inférieure à 34,3%, de préférence inférieure à 29,4%, en masse sur la base de la masse du mélange particulaire. De préférence, la poudre de corindon est une poudre d'alumine réactive et/ou une poudre d'alumine calcinée. De préférence la poudre de corindon est une poudre d'alumine réactive.

Dans un premier mode de réalisation, le mélange particulaire comporte une poudre d'un composé apportant  $SiO_2$  choisie parmi une poudre de particules en un verre contenant  $SiO_2$ , une poudre de particules de silice, une poudre de particules en une vitrocéramique contenant  $SiO_2$ , et leurs mélanges, de préférence en une quantité de préférence supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, et/ou inférieure à 6%, de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, en pourcentage massique sur la base de la masse du mélange particulaire. De préférence ladite poudre d'un composé apportant  $SiO_2$  contient plus de 40%, de préférence plus de 50%, voire plus de 60%, voire plus de 70%, voire plus de 80% en masse de  $SiO_2$ . De préférence, la poudre d'un composé apportant  $SiO_2$  est choisie parmi une poudre de particules en un verre contenant  $SiO_2$ , une poudre de

particules de silice et leurs mélanges. De préférence encore, la poudre de vitrocéramique comporte également MgO.

Le composé comportant MgO et SiO<sub>2</sub> comporte également, de préférence, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De préférence, ledit composé est choisi parmi un talc, la cordiérite et leurs mélanges. De préférence, ledit composé est la cordiérite.

Dans un deuxième mode de réalisation, le mélange particulaire contient de la cordiérite, de préférence en une quantité de préférence supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, de préférence supérieure à 1,5%, et/ou inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, en pourcentage massique sur la base de la masse du mélange particulaire.

Dans un troisième mode de réalisation, le mélange particulaire contient une argile, de préférence en une quantité supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, de préférence supérieure à 1,5%, et/ou inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, en pourcentage massique sur la base de la masse du mélange particulaire.

Dans un mode de réalisation, les premier à troisième modes de réalisation décrits immédiatement ci-dessus sont combinés.

Dans un procédé selon l'invention, le mélange particulaire comporte des poudres

- de zircone cubique,
- de corindon,
- de verre contenant SiO<sub>2</sub> et/ou de silice et/ou de vitrocéramique contenant SiO<sub>2</sub> et/ou d'un composé comportant MgO et SiO<sub>2</sub>, et
- optionnellement, de zircon ZrSiO<sub>4</sub> et/ou de zircone monoclinique et/ou de zircone quadratique.

Dans un premier mode de réalisation principal, le mélange particulaire contient :

- une poudre de zircon, dans une quantité supérieure à 9,1%, de préférence supérieure à 13,6% et inférieure à 24,5%, de préférence inférieure à 19,6%, en masse sur la base de la masse du mélange particulaire, et
- une poudre de particules de zircone stabilisée à Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en une quantité supérieure à 45% et inférieure à 78,4%, de préférence inférieure à 68,6%, en masse sur la base de la masse du mélange particulaire, plus de 50%, de préférence plus de 55%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 65%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 75%, de préférence plus de 80%, voire plus de

85%, voire plus de 90%, voire plus de 95% en masse des particules de zircone stabilisée étant sous la forme cubique, la teneur molaire en  $Y_2O_3$  de la poudre de zircone cubique étant de préférence comprise entre 7,5 mol% et 11 mol%, sur la base de la teneur totale en  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  et  $HfO_2$ , et

5 - une poudre de corindon, dans une quantité supérieure à 9,1%, de préférence supérieure à 13,6% et inférieure à 34,3%, de préférence inférieure à 29,4%, en masse sur la base de la masse du mélange particulaire, de préférence, la poudre de corindon étant une poudre d'alumine réactive et/ou une poudre d'alumine calcinée, de préférence la poudre de corindon étant une poudre d'alumine réactive, et

10 - une poudre de silice, en une quantité de préférence supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, et/ou inférieure à 6%, de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, en pourcentage massique sur la base de la masse du mélange particulaire, et

15 - une poudre de cordiérite en une quantité de préférence supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, de préférence supérieure à 1,5%, et/ou inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, en pourcentage massique sur la base de la masse du mélange particulaire, et

20 - une poudre d'argile, de préférence en une quantité supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, de préférence supérieure à 1,5%, et/ou inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, en pourcentage massique sur la base de la masse du mélange particulaire.

25 Dans un deuxième mode de réalisation principal, le mélange particulaire contient :

- une poudre de corindon, dans une quantité supérieure à 9,1%, de préférence supérieure à 13,6% et inférieure à 34,3%, de préférence inférieure à 29,4%, en masse sur la base de la masse du mélange particulaire, de préférence, la poudre de corindon étant une poudre d'alumine réactive et/ou une poudre d'alumine calcinée, de préférence la poudre de corindon étant une poudre d'alumine réactive, et

30 - une poudre de particules de zircone stabilisée à  $Y_2O_3$  en une quantité supérieure à 45%, de préférence supérieure à 54,5% et inférieure à 88%, de préférence inférieure à 83,3%, en masse sur la base de la masse du mélange particulaire, plus de 50%, de préférence plus de 55%, de préférence plus de 60%, de

35

préférence plus de 65%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 75%, de préférence plus de 80%, voire plus de 85%, voire plus de 90%, voire plus de 95% en masse des particules de zircon stabilisée étant sous la forme cubique, la teneur molaire en  $Y_2O_3$  de la poudre de zircon cubique étant de préférence comprise entre 7,5 mol% et 11 mol%, sur la base de la teneur totale en  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  et  $HfO_2$ , et

- une poudre de silice, en une quantité de préférence supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, et/ou inférieure à 6%, de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, en pourcentage massique sur la base de la masse du mélange particulaire, et
- une poudre de cordiérite en une quantité de préférence supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, de préférence supérieure à 1,5%, et/ou inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, de préférence inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, en pourcentage massique sur la base de la masse du mélange particulaire, et
- une poudre d'argile, de préférence en une quantité supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, de préférence supérieure à 1,5%, et/ou inférieure à 5%, de préférence inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, en pourcentage massique sur la base de la masse du mélange particulaire.

Les poudres apportant les oxydes sont de préférence choisies de manière que la teneur totale en oxydes autres que  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  et  $Y_2O_3$  soit inférieure à 5%, en pourcentage massique sur la base des oxydes.

De préférence, aucune matière première autre que les poudres de zircon cubique, optionnellement de zircon quadratique, optionnellement de zircon monoclinique, optionnellement de zircon, de corindon, de verre contenant  $SiO_2$ , et/ou de silice, et/ou de vitrocéramique contenant  $SiO_2$ , et/ou de composé comportant  $MgO$  et  $SiO_2$  n'est introduite volontairement dans le mélange particulaire, les autres oxydes présents étant des impuretés.

De préférence, les poudres utilisées, notamment les poudres de zircon cubique, de corindon, de verre contenant  $SiO_2$ , et/ou de silice, et/ou de vitrocéramique contenant  $SiO_2$ , et/ou de composé comportant  $MgO$  et  $SiO_2$ , les poudres optionnelles de zircon, de zircon monoclinique et de zircon quadratique, présentent chacune une taille médiane inférieure à 5  $\mu m$ , voire inférieure à 3  $\mu m$ , inférieure à 1  $\mu m$ , inférieure à 0,7  $\mu m$ , de préférence inférieure à 0,6  $\mu m$ , de préférence inférieure à 0,5  $\mu m$ , de préférence

inférieure à 0,4  $\mu\text{m}$ , voire inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ . Avantageusement, lorsque chacune de ces poudres présente une taille médiane inférieure à 0,6  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 0,4  $\mu\text{m}$ , voire inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ , le broyage est optionnel.

5 Quel que soit le mode de réalisation, une ou plusieurs des poudres du mélange particulaire décrites précédemment peuvent être remplacées, au moins partiellement, par des poudres équivalentes, c'est-à-dire par des poudres qui, lors de la fabrication d'une bille selon l'invention, conduisent, dans ladite bille, aux mêmes constituants (même composition, même phase cristallographique), dans les mêmes quantités.

10 En particulier, les poudres de zircon cubique et de zircon quadratique peuvent être remplacées, partiellement ou totalement, par des poudres comportant des particules contenant  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ , et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , de préférence intimement mélangés, la quantité de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  étant adaptée pour obtenir, à l'issue de l'étape g), des zircons cubique et quadratique, respectivement.

15 Une poudre équivalente à une poudre de corindon est par exemple une poudre d'alumine de transition.

**A l'étape b)**, optionnelle, les poudres de matières premières broyées sont séchées, par exemple en étuve ou par atomisation, en particulier si elles ont été obtenues par broyage humide. De préférence, la température et/ou la durée de l'étape de séchage sont  
20 adaptées de manière à ce que l'humidité résiduelle des poudres de matières premières soit inférieure à 2%, voire inférieure à 1,5%.

**A l'étape c)**, on prépare, de préférence à température ambiante, une charge de départ comportant le mélange particulaire obtenu en fin d'étape a) ou en fin d'étape b) et, optionnellement, un solvant, de préférence de l'eau, dont la quantité est adaptée à la  
25 méthode de mise en forme de l'étape d).

Comme cela est bien connu de l'homme du métier, la charge de départ est adaptée au procédé de mise en forme de l'étape d).

La mise en forme peut en particulier résulter d'un procédé de gélification. A cet effet, un solvant, de préférence de l'eau, est de préférence ajouté à la charge de départ de  
30 manière à réaliser une suspension.

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

La suspension peut encore comporter un ou plusieurs des constituants suivants :

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

Les dispersants, modificateurs de tension de surface et agents gélifiants sont bien connus de l'homme du métier.

A titre d'exemples, on peut citer,

- 10 - comme dispersants, la famille des polyméthacrylates de sodium ou d'ammonium, la famille des polyacrylates de sodium ou d'ammonium, la famille des citrates, par exemple d'ammonium, la famille des phosphates de sodium, et la famille des esters de l'acide carbonique ;
- comme modificateurs de tension de surface, les solvants organiques tels que des
- 15 alcools aliphatiques ;
- comme agents gélifiants, des polysaccharides naturels.

Le mélange particulière est de préférence ajouté dans un mélange d'eau et de dispersants/défloculants dans un broyeur à boulets. Après agitation, on ajoute de l'eau dans laquelle a été préalablement dissout un agent gélifiant de manière à obtenir une

20 suspension.

Si la mise en forme résulte d'une extrusion, des polymères thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables peuvent être ajoutés à la charge de départ, ladite charge de départ ne contenant de préférence pas de solvant.

**A l'étape d)**, tout procédé conventionnel de mise en forme connu pour la fabrication de billes frittées peut être mis en œuvre.

25

Parmi ces procédés, on peut citer :

- les procédés de granulation, mettant par exemple en œuvre des granulateurs, des granulateurs à lit fluidisé, ou des disques de granulation,
- les procédés de gélification,
- 30 - les procédés de moulage par injection ou extrusion, et
- les procédés de pressage.

Dans un procédé de gélification, des gouttes de la suspension décrite ci-dessus sont obtenues par écoulement de la suspension à travers un orifice calibré. Les gouttes sortant de l'orifice tombent dans un bain d'une solution de gélification (électrolyte adapté

pour réagir avec l'agent gélifiant) où elles durcissent après avoir recouvert une forme sensiblement sphérique.

**A l'étape e)**, optionnelle, les billes crues obtenues lors de l'étape précédente sont lavées, par exemple à l'eau.

5 **A l'étape f)**, optionnelle, les billes crues, éventuellement lavées, sont séchées, par exemple à l'étuve.

**A l'étape g)**, les billes crues, éventuellement lavées et/ou séchées, sont frittées. De préférence, le frittage s'effectue sous air, de préférence dans un four électrique, de préférence à pression atmosphérique.

10 Le frittage à l'étape g) est effectué à une température supérieure à 1330°C, de préférence supérieure à 1340°C, de préférence supérieure à 1350°C, de préférence supérieure à 1360°C, de préférence supérieure à 1370°C, et inférieure à 1450°C, de préférence inférieure à 1430°C, de préférence inférieure à 1410°C, de préférence inférieure à 1400°C, de préférence inférieure à 1390°C. Une température de frittage  
15 égale à 1375°C est bien adaptée.

De préférence, la durée de frittage est comprise entre 2 et 5 heures. Une durée de frittage égale à 4 heures est bien adaptée.

Les billes frittées obtenues présentent de préférence un plus petit diamètre supérieur à 0,005 mm, de préférence supérieur à 0,1 mm, de préférence supérieur à 0,15 mm et  
20 inférieur à 10 mm, de préférence inférieur à 2,5 mm.

Les billes frittées selon l'invention sont particulièrement bien adaptées comme agents de broyage ou comme agents de dispersion en milieu humide, ainsi que pour le traitement de surfaces. L'invention concerne donc également l'utilisation d'une poudre de billes selon l'invention, ou de billes fabriquées suivant un procédé selon l'invention,  
25 en tant qu'agents de broyage, ou agents de dispersion en milieu humide.

Les propriétés des billes selon l'invention, notamment leur résistance mécanique, leur densité, ainsi que leur facilité d'obtention, les rendent aptes à d'autres applications, notamment comme agents de soutènement ou d'échange thermique, ou encore pour le traitement de surfaces (par projection des billes selon l'invention en particulier).

30 L'invention concerne donc encore un dispositif choisi parmi une suspension, un broyeur, un appareil de traitement de surfaces et un échangeur thermique, ledit dispositif comportant une poudre de billes selon l'invention.

### **Exemples**

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

#### Protocoles de mesure

Les méthodes suivantes ont été utilisées pour déterminer certaines propriétés de différents mélanges de billes frittées. Elles permettent une excellente simulation du comportement réel en service dans l'application de microbroyage.

Pour déterminer la **sphéricité** d'une bille, les plus petit et plus grand diamètres de Ferret sont mesurés sur un Camsizer XT commercialisé par la société Horiba.

Pour déterminer l'**usure dite « planétaire »**, 20 ml (volume mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée) de billes à tester de taille comprise entre 1,8 et 2,0 mm, sont pesées (masse m0) et introduites dans un des 4 bols revêtus d'alumine frittée dense, de contenance de 125 ml, d'un broyeur planétaire rapide du type PM400 de marque RETSCH. Sont ajoutés dans le même bol contenant déjà les billes, 2,2 g de carbure de silicium de marque Presi (présentant une taille médiane D50 de 23 µm) et 40 ml d'eau.

Le bol est refermé et mis en rotation (mouvement planétaire) à 400 tr/min avec inversion du sens de rotation toutes les minutes pendant 1h30. Le contenu du bol est ensuite lavé sur un tamis de 100 µm de manière à enlever le carbure de silicium résiduel ainsi que les arrachements de matière dus à l'usure lors du broyage. Après un tamisage sur un tamis de 100 µm, les billes sont séchées à l'étuve à 100 °C pendant 3h puis pesées (masse m1). Lesdites billes (masse m1) sont à nouveau introduites dans un des bols avec une suspension de SiC (même concentration et quantité que précédemment) et subissent un nouveau cycle de broyage, identique au précédent. Le contenu du bol est ensuite lavé sur un tamis de 100 µm de manière à enlever le carbure de silicium résiduel ainsi que les arrachements de matière dus à l'usure lors du broyage. Après un tamisage sur un tamis de 100 µm, les billes sont séchées à l'étuve à 100 °C pendant 3h puis pesées (masse m2). Lesdites billes (masse m2) sont à nouveau introduites dans un des bols avec une suspension de SiC (même concentration et quantité que précédemment) et subissent un nouveau cycle de broyage, identique au précédent. Le contenu du bol est ensuite lavé sur un tamis de 100 µm de manière à enlever le carbure de silicium résiduel ainsi que les arrachements de matière dus à l'usure lors du broyage. Après un tamisage sur un tamis de 100 µm, les billes sont séchées à l'étuve à 100 °C pendant 3h puis pesées (masse m3).

L'usure planétaire (UP) est exprimée en pourcentage (%) et est égale à la perte de masse des billes ramenée à la masse initiale des billes, soit :  $100(m2-m3) / (m2)$  ; le résultat UP est donné dans le tableau 2.

L'**attaque hydrothermale** des billes des exemples est effectuée selon le protocole suivant : pour chacun des exemples, 30 ml de billes (volume mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée) sont introduits dans un autoclave comportant une chambre en téflon de contenance totale égale à 45 ml et contenant 20 ml d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  présentant un pH réglé égal à 9,3 et contenant 70 % de matière sèche, et dont 40 % des grains de  $\text{CaCO}_3$  en volume sont inférieurs à 1  $\mu\text{m}$ . Après fermeture de l'autoclave, le tout est porté dans une étuve à une température égale à 140°C et maintenu pendant 24 heures à cette température. L'autoclave est ensuite sorti de l'étuve, puis refroidit naturellement jusqu'à la température ambiante. L'attaque hydrothermale permet de mettre en évidence le comportement des billes en conditions hydrothermales.

La **quantification des phases cristallisées** présentes dans les billes frittées avant et après attaque hydrothermale est effectuée directement sur les billes, lesdites billes étant collées sur une pastille carbone autocollante, de manière à ce que la surface de ladite pastille soit recouverte au maximum de billes.

Les phases cristallisées présentes dans les billes frittées selon l'invention sont mesurées par diffraction X, par exemple au moyen d'un appareil du type diffractomètre X'Pert PRO de la société Panalytical pourvu d'un tube DX en cuivre. L'acquisition du diagramme de diffraction est réalisée à partir de cet équipement, sur un domaine angulaire  $2\theta$  compris entre 5° et 100°, avec un pas de 0,017°, et un temps de comptage de 150s/pas. L'optique avant comporte une fente de divergence programmable utilisée fixe de 1/4°, des fentes de Soller de 0,04 rad, un masque égal à 10mm et une fente anti diffusion fixe de 1/2°. L'échantillon est en rotation sur lui-même afin de limiter les orientations préférentielles. L'optique arrière comporte une fente anti diffusion programmable utilisée fixe de 1/4°, une fente de Soller de 0,04 rad et un filtre Ni.

Les diagrammes de diffraction ont ensuite été analysés qualitativement à l'aide du logiciel EVA et de la base de données ICDD2016.

Une fois les phases présentes mises en évidence, les diagrammes de diffraction ont été analysés quantitativement avec le logiciel High Score Plus par affinement Rietveld selon la stratégie suivante :

- Un affinement du signal de fond est réalisé à l'aide de la fonction « treatment », « determine background » avec les choix suivants : « bending factor » égal à 0 et « granularity » égal à 40;
- Classiquement, les fiches ICDD des phases présentes mises en évidence et quantifiables sont sélectionnées, et donc prises en compte dans l'affinement ;

- Un affinement automatique est ensuite réalisé en sélectionnant le signal de fond déterminé précédemment « use available background » et en sélectionnant le mode « automatic : option phase fit-default Rietveld » ;
- Un affinement manuel du paramètre « B overall » de toutes les phases sélectionnées est ensuite effectué de manière simultanée ;
- Enfin, un affinement manuel simultané du paramètre  $W$  de Caglioti des phases zirconate quadratique et zirconate cubique est réalisé si la fonction automatique ne l'a pas effectué. Dans ce cas, «  $W$  » est sélectionné pour lesdites phases de zirconate et l'affinement est à nouveau effectué. Les résultats ne sont conservés que si le paramètre « Goodness of fit » du deuxième affinement est inférieur à celui du premier affinement.

La quantité de **phase amorphe** présente dans les billes frittées selon l'invention est mesurée par diffraction X, par exemple au moyen d'un appareil du type diffractomètre X'Pert PRO de la société Panalytical pourvu d'un tube DX en cuivre. L'acquisition du diagramme de diffraction est réalisée à partir de cet équipement, de la même manière que pour la détermination des phases cristallisées présentes dans les billes, l'échantillon analysé se présentant sous la forme d'une poudre. La méthode appliquée consiste en l'ajout d'une quantité connue d'un étalon totalement cristallisé, dans le cas présent une poudre d'oxyde de zinc, ZnO en une quantité égale à 20%, sur la base de la masse d'oxyde de zinc et d'échantillon de billes frittées broyées selon l'invention. La taille maximale de la poudre d'oxyde de zinc est égale à 1  $\mu\text{m}$  et les billes selon l'invention sont broyées de manière à obtenir une poudre présentant une taille maximale inférieure à 40  $\mu\text{m}$ .

La taille maximale des particules de ZnO est entrée dans le logiciel High Score Plus de manière à limiter les effets de micro-absorption.

Le taux de phase amorphe, en pourcentage, se calcule à l'aide de la formule suivante,  $Q_{\text{ZnO}}$  étant la quantité de ZnO déterminée à partir du diagramme de diffraction :

$$\text{Taux de phase amorphe} = 100 * (100 / (100 - 20)) * (1 - (20 / Q_{\text{ZnO}})).$$

Par exemple, si  $Q_{\text{ZnO}}$  est égal à 22%, alors le taux de phase amorphe est égal à  $100 * (100 / (100 - 20)) * (1 - (20 / 22)) = 11,4\%$ .

La **densité des billes**, en  $\text{g/cm}^3$ , est mesurée à l'aide d'un pycnomètre hélium (AccuPyc 1330 de la société Micromeritics®), selon une méthode basée sur la mesure du volume de gaz déplacé (dans le cas présent l'hélium).

Protocole de fabrication

Des billes frittées ont été préparées à partir :

- d'une poudre de zircon, présentant une aire spécifique de l'ordre de 8 m<sup>2</sup>/g, une taille médiane égale à 1,5 µm et une teneur totale en oxydes autres que ZrO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> égale à 1,1%,
- 5 - d'une poudre de cordiérite de pureté supérieure à 95% et de taille médiane inférieure à 63 µm,
- d'une poudre d'argile de taille médiane inférieure à 53 µm, présentant une perte au feu réalisée à 1000°C comprise entre 10% et 15% et présentant une teneur totale SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supérieure à 82%,
- 10 - d'une poudre de silice de pureté supérieure à 98,5% et présentant une taille médiane égale à 1,5 µm, et, en fonction des exemples réalisés,
- d'une poudre d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de pureté égale à 99,5% et de taille médiane inférieure à 5 µm,
- d'une poudre de zircone stabilisée CY3Z commercialisée par Saint-Gobain ZirPro, présentant une teneur molaire en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égale à 3% et se présentant majoritairement
- 15 sous une forme cristallographique quadratique,
- et d'une poudre de zircone stabilisée TZ-10Y, commercialisée par TOSOH, présentant une teneur molaire en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égale à 10% et se présentant sous une forme cristallographique sensiblement entièrement cubique.

Le tableau 1 suivant résume les mélanges particuliers des exemples.

20 [Tableau 1]

Exemples	1 (*)	2	3
<b>Composition du mélange particulaire</b>			
Poudre de zircon	-	-	19,2
Poudre de zircone stabilisée CY3Z	71,2	-	-
Poudre de zircone stabilisée TZ-10Y	-	79,2	60
poudre d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	15	15
Poudre de silice	1,4	1,4	1,4
Poudre de cordiérite	1,9	1,9	1,9
Poudre d'argile	2,5	2,5	2,5

(\*) : hors invention

Les différentes poudres ont été mélangées puis cobroyées en milieu humide jusqu'à obtention d'un mélange particulaire présentant une taille médiane inférieure à 0,3 µm. Le mélange particulaire a ensuite été séché.

25 Pour les exemples 1 et 2, une charge de départ consistant en une suspension aqueuse comportant, en pourcentages en pourcentage massique sur la base de la matière sèche, 1% d'un dispersant de type ester d'acide carboxylique, 3% d'un dispersant de type acide

carboxylique et 0,4% d'un agent gélifiant, à savoir un polysaccharide de la famille des alginates, a ensuite été préparée à partir du mélange particulaire de l'exemple 1 et 2, respectivement.

Pour l'exemple 3, une charge de départ consistant en une suspension aqueuse comportant, en pourcentages en pourcentage massique sur la base de la matière sèche, 1% d'un dispersant de type ester d'acide carboxylique, 0,7% d'un dispersant de type phosphate de sodium, 3% d'un dispersant de type acide carboxylique et 0,4% d'un agent gélifiant, à savoir un polysaccharide de la famille des alginates, a ensuite été préparée à partir du mélange particulaire de l'exemple 3.

Un broyeur à boulets a été utilisé pour cette préparation de manière à obtenir une bonne homogénéité de la charge de départ : Une solution contenant l'agent gélifiant a d'abord été formée. Successivement on a ajouté dans de l'eau, le mélange particulaire et les dispersants. La solution contenant l'agent gélifiant a ensuite été ajoutée. Le mélange ainsi obtenu a été agité pendant 8 heures. La taille des particules a été contrôlée l'aide d'un granulomètre laser de modèle LA950V2 commercialisé par la société Horiba (taille médiane < 0,3  $\mu\text{m}$ ), puis de l'eau a été ajoutée en une quantité déterminée pour obtenir une suspension aqueuse à 68% en matière sèche et une viscosité, mesurée au viscosimètre Brookfield à l'aide du mobile LV3 à une vitesse égale à 20 tours/minutes, inférieure à 5000 centipoises. Le pH de la suspension était alors d'environ 9 après un ajustement optionnel à l'aide d'une base forte.

La suspension a été forcée à travers un trou calibré et à un débit permettant d'obtenir après frittage des billes d'environ 1,8 mm à 2,0 mm dans le cadre de cet exemple. Les gouttes de suspension tombaient dans un bain de gélification à base d'un électrolyte (sel de cation divalent), réagissant avec l'agent gélifiant. Les billes crues ont été collectées, lavées, puis séchées à 80°C pour éliminer l'humidité. Les billes ont ensuite été transférées dans un four de frittage où elles ont été portées, à une vitesse de 100°C/h, jusqu'à la température égale à 1375°C. A la fin d'un palier de 4 heures à cette température, la descente en température a été effectuée par refroidissement naturel.

### Résultats

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2 suivant.

[Tableau 2]

Exemples	1 (*)	2	3
<b>Analyse chimique, en pourcentages en masse sur la base des oxydes</b>			
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> (%)	66,9	64,7	61,5
SiO <sub>2</sub> (%)	3,7	3,6	10,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	24,4	16,5	16,2

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,9	14,3	10,4
CaO (%)	0,6	0,4	0,8
MgO (%)	0,3	0,2	0,3
Autres oxydes (%)	0,2	0,3	0,8
dont P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-	-	0,5
<b>Phases cristallisées, en % en masse sur la base de la masse des phases cristallisées, avant attaque hydrothermale</b>			
Zircon (%)	-	-	19
Zircone monoclinique (%)	-	-	-
Zircone quadratique (%)	62	-	-
Zircone cubique (%)	8	76	58
Corindon (%)	30	24	23
Autres phases cristallisées (%)	-	-	-
<b>Caractéristiques</b>			
Densité billes g/cm <sup>3</sup>	5,0	5,1	4,8
Usure planétaire UP (en %)	1,4	1,4	1,5
% de zircone quadratique et cubique transformée en zircone monoclinique après attaque hydrothermale	12,8%	0%	0%

(\*) : hors invention

Les poudres de billes des exemples présentent une sphéricité moyenne supérieure à 0,9.

5 Les billes des exemples 1 à 3 présentent une quantité de phase amorphe inférieure à 10% en masse.

Les billes de référence de l'exemple 1, hors invention, sont des billes frittées de type alumine-zircone.

10 Les inventeurs considèrent que l'usure planétaire d'un exemple n'est significativement pas différente de celle de l'exemple comparatif lorsque l'écart entre ces deux usures planétaires est inférieur à 10%.

Les inventeurs considèrent également qu'une transformation en zircone monoclinique de plus de 10% en masse de zircone stabilisée sous la forme quadratique et cubique, après attaque hydrothermale, est préjudiciable à la performance au broyage des billes frittées.

15 Une comparaison de l'exemple 1 hors invention, et de l'exemple 2 selon l'invention comportant 79,2% d'une poudre de zircone cubique dans le mélange particulière, montre que l'exemple 2 présente une usure planétaire sensiblement identique à celle de l'exemple 1 de référence, mais que la zircone stabilisée de l'exemple 2 n'est sensiblement pas transformée en zircone monoclinique lors de l'attaque hydrothermale,  
20 contrairement à l'exemple 1 hors invention dont 12,8% de la zircone stabilisée sous forme quadratique s'est transformée en zircone monoclinique lors de l'attaque hydrothermale.

5 Une comparaison de l'exemple 1 hors invention, et de l'exemple 3 selon l'invention comportant 60% d'une poudre de zircon cubique dans le mélange particulaire, montre que l'exemple 3 présente une usure planétaire sensiblement identique à celle de l'exemple 1 de référence, mais que la zircon stabilisée de l'exemple 3 n'est sensiblement pas transformée en zircon monoclinique lors de l'attaque hydrothermale, contrairement à l'exemple 1 hors invention dont 12,8% de la zircon stabilisée sous forme quadratique s'est transformée en zircon monoclinique lors de l'attaque hydrothermale.

10 Les exemples montrent que, de façon surprenante, et contrairement aux connaissances générales de l'homme du métier, les billes selon l'invention testées, fabriquées à partir d'un mélange particulaire comportant de la zircon cubique présentent, par rapport aux billes de référence, une amélioration de la résistance en conditions hydrothermales sans augmentation significative de l'usure planétaire.

## REVENDEICATIONS

1. Bille frittée présentant :
- la composition cristallographique suivante, en pourcentages en masse sur la base de la masse totale des phases cristallisées et pour un total de 100% :
    - zircon < 25% ;
    - $50\% \leq$  zircone cubique + zircone quadratique  $\leq 95\%$ , le taux de zircone cubique étant supérieur à 50%, le taux de zircone cubique étant le rapport massique (zircone cubique / (zircone cubique + zircone quadratique)) ;
    - $0 \leq$  zircone monoclinique  $\leq (10 - 0,2 \cdot \text{zircone quadratique})\%$  ;
    - $5\% \leq$  corindon  $\leq 50\%$  ;
    - phases cristallisées autres que zircon, zircone cubique, zircone quadratique, zircone monoclinique et corindon < 10% ;
  - la composition chimique suivante, en pourcentages en masse sur la base des oxydes :
    - $34\% \leq \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  étant le complément à 100% ;
    - $\text{HfO}_2 \leq 4,0\%$  ;
    - $0,5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 14,1\%$  ;
    - $4,5\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 49,6\%$  ;
    - $2,75\% \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 22,8\%$  ;
    - $\text{MgO} \leq 5\%$  ;
    - $\text{CaO} \leq 2\%$  ;
    - oxydes autres que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  < 5,0%.
2. Bille frittée selon la revendication précédente dans laquelle, en pourcentages en masse sur la base de la masse totale des phases cristallisées, la teneur en zircon est inférieure à 24% et/ou la teneur totale en (zircone cubique + zircone quadratique) est inférieure à 90% et/ou le taux de zircone cubique est supérieur à 60% et/ou la teneur en zircone monoclinique est inférieure à 8% et/ou la teneur en corindon est supérieure à 8% et/ou la teneur en phases cristallisées autres que zircon, zircone cubique, zircone quadratique, zircone monoclinique et corindon est inférieure à 8%.
3. Bille frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle, en pourcentage en masse sur la base de la masse totale des phases cristallisées, la teneur en zircone monoclinique est sensiblement nulle et/ou la teneur en corindon est inférieure à 45%.

4. Bille frittée selon la revendication précédente, dans laquelle en pourcentage en masse sur la base de la masse totale des phases cristallisées, la teneur en corindon est inférieure à 35%.
5. Bille frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle en pourcentages en masse sur la base des oxydes,  $ZrO_2+HfO_2 > 37,0\%$  et/ou  $SiO_2 > 1,0\%$  et/ou  $Al_2O_3 > 7,0\%$  et/ou  $Y_2O_3 > 2,8\%$  et/ou  $MgO > 0,1\%$  et/ou  $CaO > 0,1\%$ .
10. Bille frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle en pourcentages en masse sur la base des oxydes,  $ZrO_2+HfO_2 > 44,6\%$  et/ou  $SiO_2 > 2,0\%$  et/ou  $Al_2O_3 > 10,5\%$  et/ou  $Y_2O_3 > 3,6\%$  et/ou  $MgO > 0,15\%$  et/ou  $CaO > 0,2\%$ .
15. Bille frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle en pourcentages en masse sur la base des oxydes,  $ZrO_2+HfO_2 < 85,0\%$  et/ou  $HfO_2 < 3,0\%$  et/ou  $SiO_2 < 13,6\%$  et/ou  $Al_2O_3 < 45,0\%$  et/ou  $Y_2O_3 < 21,6\%$  et/ou  $MgO < 4,0\%$  et/ou  $CaO < 1,5\%$  et/ou la teneur en oxydes autres que  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$  et  $MgO$  est inférieure à 4,0%.
20. Bille frittée selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle en pourcentages en masse sur la base des oxydes,  $ZrO_2+HfO_2 < 75,0\%$  et/ou  $HfO_2 < 2,0\%$  et/ou  $SiO_2 < 12,0\%$  et/ou  $Al_2O_3 < 34,9\%$  et/ou  $Y_2O_3 < 18,0\%$  et/ou  $MgO < 2,0\%$  et/ou  $CaO < 1,0\%$  et/ou la teneur en oxydes autres que  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$  et  $MgO$  est inférieure à 2,0%.
25. Bille frittée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle en pourcentages en masse sur la base de la masse totale des phases cristallisées,  
- la teneur en zircon est supérieure ou égale à 10% et inférieure à 25% ; et  
- la teneur en zircone stabilisée est supérieure à 50% et inférieure à 80%, le taux de zircone cubique étant supérieur à 50% ; et  
- la teneur en zircone monoclinique est inférieure à 5% ; et  
- la teneur en corindon est supérieure à 10% et inférieure à 35% ; et  
- la teneur totale en phases cristallisées autres que zircon, zircone stabilisée, zircone  
30 monoclinique et corindon est inférieure à 6% ; et  
en pourcentages en masse sur la base des oxydes,  
 $80,2\% > ZrO_2+HfO_2 > 43,5\%$  ; et  
 $HfO_2 < 4,0\%$  ; et  
 $13,6\% > SiO_2 > 4,5\%$  ; et

34,9% > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 10,5% ; et

19,2% > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 2,8% ; et

4,0% > MgO > 0,1% ; et

1,5% > CaO > 0,1% ; et

5 la teneur en oxydes autres que ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO et MgO est inférieure à 4,0%.

10. Bille frittée selon la revendication précédente, dans laquelle en pourcentages en masse sur la base de la masse totale des phases cristallisées,

- la teneur en zircon est supérieure ou égale à 15% et inférieure à 20% ; et

10 - la teneur en zircone stabilisée est inférieure à 70%, le taux de zircone cubique étant supérieur à 70% ; et

- la teneur en zircone monoclinique est sensiblement nulle ; et

- la teneur en corindon est supérieure à 15% et inférieure à 30% ; et

en pourcentages en masse sur la base des oxydes,

15 72,0% > ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub> > 57,0 % ; et

HfO<sub>2</sub> < 3,0% ; et

11,0% > SiO<sub>2</sub> > 7,5% ; et

20,0% > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 12,0% ; et

13,0% > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 4,5% ; et

20 2,0% > MgO > 0,15% ; et

1,0% > CaO > 0,3% ; et

la teneur en oxydes autres que ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO et MgO est inférieure à 2,0%.

11. Bille frittée selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle en pourcentages en masse sur la base de la masse totale des phases cristallisées,

25

- la teneur en zircon est inférieure à 4% ; et

- la teneur en zircone stabilisée est supérieure à 50% et inférieure à 90%, le taux de zircone cubique étant supérieur à 50% ; et

- la teneur en zircone monoclinique est inférieure à 5% ; et

30 - la teneur en corindon est supérieure à 10% et inférieure à 35% ; et

- la teneur totale en phases cristallisées autres que zircon, zircone stabilisée, zircone monoclinique et corindon est inférieure à 6% ; et

en pourcentages en masse sur la base des oxydes,

82,9% > ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub> > 44,6% ; et

35 HfO<sub>2</sub> < 4,0% ; et

6,1% > SiO<sub>2</sub> > 1,0% ; et  
34,9% > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 10,5% ; et  
21,6% > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 3,6% ; et  
4,0% > MgO > 0,1% ; et

5 1,5% > CaO > 0,1% ; et

la teneur en oxydes autres que ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO et MgO est inférieure à 4,0%.

12. Bille frittée selon la revendication précédente, dans laquelle en pourcentages en masse sur la base de la masse totale des phases cristallisées,

10 - la teneur en zircon est sensiblement nulle ; et

- la teneur en zircone stabilisée est supérieure à 60% et inférieure à 85%, le taux de zircone cubique étant supérieur à 70% ; et

- la teneur en zircone monoclinique est sensiblement nulle ; et

- la teneur en corindon est supérieure à 15% et inférieure à 30% ; et

15 en pourcentages en masse sur la base des oxydes,

70% > ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub> > 53,0% ; et

HfO<sub>2</sub> < 3,0% ; et

5,0% > SiO<sub>2</sub> > 2,5% ; et

30,0% > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 20,0% ; et

20 14,0% > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5,5% ; et

2,0% > MgO > 0,15% ; et

1,0% > CaO > 0,3% ; et

la teneur en oxydes autres que ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO et MgO est inférieure à 2,0%.

25 13. Poudre comprenant plus de 90% en pourcentages en masse, de billes selon l'une quelconque des revendications précédentes.

14. Dispositif choisi parmi une suspension, un broyeur, un appareil de traitement de surfaces et un échangeur thermique, ledit dispositif comportant une poudre de billes selon la revendication immédiatement précédente.

30 15. Procédé de fabrication de billes frittées selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, comprenant les étapes successives suivantes :

a) préparation d'un mélange particulaire présentant une taille médiane inférieure à 0,6 µm et une composition adaptée pour obtenir, à l'issue de l'étape g), des billes frittées selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, le mélange particulaire comportant plus de

- 0,5% en masse de particules en un verre contenant  $\text{SiO}_2$ , et/ou de particules de silice, et/ou de particules en une vitrocéramique contenant  $\text{SiO}_2$  et/ou de particules en un composé comportant  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$ , et/ou de particules équivalentes à ces particules,
- b) optionnellement, séchage dudit mélange particulaire,
- 5 c) préparation d'une charge de départ à partir dudit mélange particulaire, optionnellement séché,
- d) mise en forme de la charge de départ sous la forme de billes crues,
- e) optionnellement, lavage,
- f) optionnellement, séchage,
- 10 g) frittage à une température de frittage supérieure à  $1330^\circ\text{C}$  et inférieure à  $1450^\circ\text{C}$  de manière à obtenir des billes frittées.
16. Procédé de fabrication selon la revendication précédente, dans lequel à l'étape a), une ou plusieurs poudres de matières premières introduites dans ledit mélange particulaire sont broyées, de préférence cobroyées.
- 15 17. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel à l'étape a), le mélange particulaire comporte une poudre de zircon stabilisée, en une quantité massique, sur la base du mélange particulaire, supérieure à 45% et inférieure à 88%, plus de 50% en masse de ladite poudre de zircon stabilisée étant sous la forme cubique, ladite zircon stabilisée étant au moins en partie, de
- 20 préférence totalement stabilisée au moyen d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ .
18. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes, dans lequel à l'étape a), le mélange particulaire comporte, en pourcentages massiques sur la base du mélange particulaire :
- 25 - une poudre de zircon en une quantité supérieure à 9,1% et inférieure à 24,5% ; et
- une poudre de zircon stabilisée à  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en une quantité supérieure à 45% et inférieure à 78,4%, plus de 50% des particules de zircon stabilisée étant sous la forme cubique, en pourcentage en masse sur la base des particules de zircon stabilisée ; et
- une poudre de corindon dans une quantité supérieure à 9,1% et inférieure à 34,3% ; et
- une poudre de silice en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 6% ; et
- 30 - une poudre de cordiérite en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 8% ; et
- une poudre d'argile en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 5%.
19. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans lequel à l'étape a), le mélange particulaire comporte, en pourcentages massiques sur la base du mélange particulaire :

- une poudre de zircone stabilisée à  $Y_2O_3$  en une quantité supérieure à 45% et inférieure à 88%, plus de 50% des particules de zircone stabilisée étant sous la forme cubique, en pourcentage en masse sur la base des particules de zircone stabilisée ; et
- une poudre de corindon dans une quantité supérieure à 9,1% et inférieure à 34,3% ; et
- 5 - une poudre de silice en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 6% ; et
- une poudre de cordiérite en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 8% ; et
- une poudre d'argile en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 5%.

20. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des cinq revendications immédiatement  
précédentes, dans lequel une ou plusieurs des poudres du mélange particulaire sont  
10 remplacées, au moins partiellement, par des poudres équivalentes qui conduisent, dans  
lesdites billes, aux mêmes constituants, dans les mêmes quantités, avec les mêmes phases  
cristallographiques.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/051178

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C04B 35/488</i> (2006.01)i; <i>B02C 17/20</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B; B04C; B02C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2016008967 A1 (MAGOTTEAUX INT [BE]) 21 January 2016 (2016-01-21) page 1, line 1 - line 11; claim 6; examples 1-5 page 9, line 10 - line 30 page 14, line 26 page 16, line 11 - line 15 page 17, line 21 - line 30; claim 31	1-20 1-20
Y	WO 2015055950 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 23 April 2015 (2015-04-23) the whole document	1-20
Y	XIN GUO ET AL. "Hydrothermal degradation of cubic zirconia" <i>ACTA MATERIALIA.</i> , GB, Vol. 51, No. 17, October 2003 (2003-10), pages 5123-5130 DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00362-8 ISSN: 1359-6454, XP055630531 the whole document	1-20
A	FR 2882749 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 08 September 2006 (2006-09-08) the whole document	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>23 March 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>31 March 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Bonneau, Sébastien</b> Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/051178**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016008967	A1	21 January 2016	AU	2015289117	A1	23 February 2017
				BR	112017000716	A2	16 January 2018
				CA	2955298	A1	21 January 2016
				CL	2017000086	A1	25 August 2017
				CN	107074660	A	18 August 2017
				EP	3169645	A1	24 May 2017
				JP	2017521249	A	03 August 2017
				KR	20170058913	A	29 May 2017
				US	2017152193	A1	01 June 2017
				WO	2016008967	A1	21 January 2016
WO	2015055950	A1	23 April 2015	FR	3012135	A1	24 April 2015
				WO	2015055950	A1	23 April 2015
FR	2882749	A1	08 September 2006	AT	472519	T	15 July 2010
				AU	2006219849	A1	08 September 2006
				CA	2599421	A1	08 September 2006
				CN	101133002	A	27 February 2008
				DK	1853532	T3	18 October 2010
				EA	200701668	A1	28 February 2008
				EP	1853532	A1	14 November 2007
				ES	2348147	T3	30 November 2010
				FR	2882749	A1	08 September 2006
				JP	5112084	B2	09 January 2013
				JP	2008531455	A	14 August 2008
				KR	20070122204	A	28 December 2007
				PL	1853532	T3	31 December 2010
				PT	1853532	E	22 September 2010
				SI	1853532	T1	29 October 2010
				TW	200635875	A	16 October 2006
				US	2009120010	A1	14 May 2009
WO	2006092486	A1	08 September 2006				
ZA	200707503	B	31 December 2008				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/051178

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C04B35/488 B02C17/20 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B B04C B02C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	WO 2016/008967 A1 (MAGOTTEAUX INT [BE]) 21 janvier 2016 (2016-01-21)	1-20		
Y	page 1, ligne 1 - ligne 11; revendication 6; exemples 1-5 page 9, ligne 10 - ligne 30 page 14, ligne 26 page 16, ligne 11 - ligne 15 page 17, ligne 21 - ligne 30; revendication 31	1-20		
Y	----- WO 2015/055950 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 23 avril 2015 (2015-04-23) le document en entier -----	1-20		
	-/--			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">23 mars 2020</p>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">31/03/2020</p>			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Bonneau, Sébastien</p>			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>XIN GUO ET AL: "Hydrothermal degradation of cubic zirconia",                      ACTA MATERIALIA.,                      vol. 51, no. 17, octobre 2003 (2003-10),                      pages 5123-5130, XP055630531,                      GB                      ISSN: 1359-6454, DOI:                      10.1016/S1359-6454(03)00362-8                      le document en entier                      -----</p>	1-20
A	<p>FR 2 882 749 A1 (SAINT GOBAIN CT                      RECHERCHES [FR])                      8 septembre 2006 (2006-09-08)                      le document en entier                      -----</p>	1-20

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/051178

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016008967 A1	21-01-2016	AU 2015289117 A1	23-02-2017
		BR 112017000716 A2	16-01-2018
		CA 2955298 A1	21-01-2016
		CL 2017000086 A1	25-08-2017
		CN 107074660 A	18-08-2017
		EP 3169645 A1	24-05-2017
		JP 2017521249 A	03-08-2017
		KR 20170058913 A	29-05-2017
		US 2017152193 A1	01-06-2017
		WO 2016008967 A1	21-01-2016
WO 2015055950 A1	23-04-2015	FR 3012135 A1	24-04-2015
		WO 2015055950 A1	23-04-2015
FR 2882749 A1	08-09-2006	AT 472519 T	15-07-2010
		AU 2006219849 A1	08-09-2006
		CA 2599421 A1	08-09-2006
		CN 101133002 A	27-02-2008
		DK 1853532 T3	18-10-2010
		EA 200701668 A1	28-02-2008
		EP 1853532 A1	14-11-2007
		ES 2348147 T3	30-11-2010
		FR 2882749 A1	08-09-2006
		JP 5112084 B2	09-01-2013
		JP 2008531455 A	14-08-2008
		KR 20070122204 A	28-12-2007
		PL 1853532 T3	31-12-2010
		PT 1853532 E	22-09-2010
		SI 1853532 T1	29-10-2010
		TW 200635875 A	16-10-2006
		US 2009120010 A1	14-05-2009
		WO 2006092486 A1	08-09-2006
ZA 200707503 B	31-12-2008		