



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **717 918 A2**

(51) Int. Cl.: **C04B 35/645** (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 70346/21

(22) Date de dépôt: 05.10.2021

(43) Demande publiée: 14.04.2022

(30) Priorité: 06.10.2020 FR 2010185

(71) Requérant:
AUTHENTIC MATERIAL, Cemes, 29 rue Jeanne Marvig,
BP 94347
31055 Toulouse Cedex 4 (FR)

(72) Inventeur(s):
Margaux Her Jumeaux, 31500 Toulouse (FR)

(74) Mandataire:
BOVARD SA Conseils en propriété intellectuelle,
Optingenstrasse 16
3013 Bern (CH)

(54) **Procédé de fabrication d'une pièce à partir d'une substance minérale particulière.**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce sous forme d'un bloc solide en matériau minéral, comprenant une étape de traitement par frittage flash de particules à l'état sec d'une substance minérale du groupe des silicates de structure cristalline choisie parmi les quartz, les aiguës-marines, les topazes et les grenats, à une température de chauffage comprise entre 1150 et 1700 °C et sous compression à une pression comprise entre 20 et 150 MPa.

Description

[0001] La présente invention s'inscrit dans le domaine de la valorisation des matières minérales, et plus particulièrement des silicates.

[0002] Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce sous forme d'un bloc solide à partir d'une substance minérale sous forme particulaire.

[0003] Les substances minérales, et plus particulièrement les substances du groupe des silicates qualifiées de pierres fines ou semi-précieuses, sont présentes en quantités limitées sur la terre. Nombre d'industries génèrent, en tant que déchets, des poudres à base de telles substances. A titre d'exemple, on peut citer les poudres de quartz qui constituent un déchet important de l'industrie minière. Le domaine de la joaillerie par exemple génère également, lors du travail des pierres fines ou semi-précieuses, des déchets constitués de poudres de substances minérales de forte valeur.

[0004] La présente invention vise notamment à valoriser ces poudres de déchets de minéraux rares et de haute valeur, en particulier afin de créer une nouvelle catégorie de matériaux créatifs, innovants et présentant un fort intérêt en termes de marketing. L'invention vise à cet effet de proposer un procédé qui permette, de manière simple, rapide, et peu coûteuse, de fabriquer des pièces massives, denses, reproduisant l'aspect du matériau d'origine et présentant de bonnes propriétés de résistance mécanique.

[0005] Il a été découvert par les présents inventeurs que ces objectifs peuvent être atteints par mise en oeuvre d'une technique particulière, le frittage flash, selon des conditions opératoires spécifiques.

[0006] Ainsi, il est proposé selon la présente invention un procédé de fabrication d'une pièce sous forme d'un bloc solide en matériau minéral, à partir d'une substance minérale sous forme particulaire. Ce procédé comprend une étape de traitement par frittage flash de particules à l'état sec d'une substance minérale du groupe des silicates choisie parmi les minéraux de structure cristalline des familles des tectosilicates, des néosilicates et des cyclosilicates, plus particulièrement choisie parmi les quartz, les aigues-marines, les topazes et les grenats, ceci en l'absence de tout liant polymère. En outre, cette substance minérale n'est mélangée à aucun autre composant ou est en mélange avec un ou plusieurs additifs, ces additifs étant présents dans le mélange dans une quantité inférieure à 10 % en poids par rapport au poids total du mélange. Ce traitement par frittage flash est réalisé à une température de chauffage comprise entre 1150 et 1700 °C et sous compression à une pression comprise entre 20 et 150 MPa.

[0007] On entend dans la présente description, par „silicates“, de manière classique en elle-même dans le domaine de la minéralogie, les minéraux formés à partir d'un motif élémentaire SiO_4 . Cette définition inclut les tectosilicates, constitués de molécules de silice SiO_2 , tels que les minéraux de la famille du quartz.

[0008] La technique de frittage flash (dite SPS, pour l'anglais „Spark Plasma Sintering“), est bien connue dans le domaine de l'électronique. Elle consiste à faire passer un courant électrique pulsé à travers un moule en matériau électriquement conducteur contenant la matière à traiter, sur laquelle est en même temps exercée une compression selon une direction uniaxiale. Les électrons passent en partie au travers du moule tandis que l'autre partie passe au travers de la matière. Ceci provoque le chauffage de la matière, à une température dite de chauffage, par effet Joule et conduction électrique et thermique. La technique de frittage flash diffère notamment des techniques de frittage traditionnelles, qui utilisent une source de chaleur externe, lorsque la technique de frittage flash assure le chauffage par passage d'un courant électrique dans le moule mis en oeuvre.

[0009] Les avantages, pour le traitement des minéraux de structure cristalline des familles des tectosilicates, des néosilicates et des cyclosilicates, de la mise en oeuvre de la technique de frittage flash, sont multiples, notamment une rapidité et un faible besoin en énergie du traitement.

[0010] Dans le cadre du procédé selon l'invention, cette technique peut être mise en oeuvre dans un dispositif de frittage flash classique en lui-même. L'outillage utilisé peut par exemple consister en des matrices et pistons en graphite, mais tout autre matériau conducteur d'électricité résistant aux températures appliquées dans le dispositif est également adapté à la mise en oeuvre de l'invention.

[0011] La substance minérale à traiter, sous forme particulaire, est ainsi tout d'abord introduite dans un moule électriquement conducteur pour la mise en oeuvre de l'étape de traitement par frittage flash du procédé selon l'invention.

[0012] Lors de la mise en oeuvre de cette étape de frittage flash, dans les conditions opératoires préconisées par l'invention, les grains de substance minérale se soudent entre eux, ce qui crée une cohésion au sein du matériau, et permet l'obtention d'une pièce massive et dense, en particulier bien plus dense que la substance minérale sous forme particulaire de départ.

[0013] Le procédé selon l'invention permet avantageusement d'obtenir, sans nécessiter la mise en oeuvre d'un liant, à partir de la substance minérale sous forme particulaire, une pièce massive dure présentant une bonne cohésion, un faible degré de porosité et des propriétés de résistance mécanique particulièrement bonnes, ainsi qu'une structuration homogène et une bonne stabilité tant physique qu'esthétique, notamment une bonne résistance à l'humidité. Cette pièce présente en outre avantageusement l'aspect esthétique de la substance minérale de départ.

[0014] Ces résultats avantageux sont obtenus de manière simple et rapide, en maîtrisant les propriétés de la pièce formée, notamment par ajout éventuel d'additifs adéquats à la substance minérale initiale.

[0015] Il permet en outre de maîtriser parfaitement la forme et les dimensions de la pièce formée, par un choix adéquat de la forme et des dimensions du moule utilisé, si bien qu'il est possible de fabriquer facilement des pièces adaptées pour toutes les applications souhaitées.

[0016] L'étape de traitement par frittage flash de la substance minérale est de préférence réalisée à sec, en ce sens qu'elle ne met en oeuvre aucun solvant. La substance minérale est ainsi soumise au traitement par frittage flash à l'état sec, et non en suspension dans un liquide. Ceci n'exclut pas que la substance minérale présente un taux d'humidité non nul, résultant notamment de ses conditions d'obtention, stockage et/ou transport. Préférentiellement, le taux d'humidité des particules de la substance minérale soumises à l'étape de traitement par frittage flash est inférieur à 5 % dans des conditions de 60 % d'humidité relative de l'air et à une température de 20 °C.

[0017] Le procédé selon l'invention peut en outre répondre à l'une ou plusieurs des caractéristiques décrites ci-après, mises en oeuvre isolément ou en chacune de leurs combinaisons techniquement opérantes.

[0018] Préférentiellement, lors de l'étape de traitement par frittage flash, la compression est exercée à une pression comprise entre 25 et 100 MPa, notamment d'environ 50 MPa.

[0019] La température de chauffage peut être comprise entre 1200 et 1450 °C. Dans des modes de mise en oeuvre préférés de l'invention, la température de chauffage est comprise entre 1250 et 1600 °C, de préférence entre 1250 et 1450 °C, préférentiellement comprise entre 1250 et 1350 °C, notamment d'environ 1300 °C.

[0020] On entend dans la présente description, par les valeurs de température, les valeurs relevées à la pression donnée dans le dispositif de frittage flash utilisé pour la mise en oeuvre du procédé, étant entendu que le procédé de frittage flash peut être réalisé à pression atmosphérique ou sous pression réduite.

[0021] Préférentiellement, lorsque la substance minérale présente une température de fusion, la température de chauffage est comprise entre 100 et 450 °C, de préférence entre 250 et 450 °C, et préférentiellement entre 300 et 400 °C, en-dessous de la température de fusion de la substance minérale. L'application d'une température de chauffage dans de telles plages de valeurs améliore d'autant plus les performances mécaniques de la pièce formée.

[0022] Dans des modes de mise en oeuvre particuliers de l'invention, la substance minérale n'est mélangée à aucun autre composant pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention. Elle n'est dans tous les cas mélangée à aucun liant synthétique ou d'origine naturelle, tel qu'une résine thermoplastique ou thermodurcissable.

[0023] Dans d'autres modes de mise en oeuvre particuliers de l'invention, préalablement à la mise en oeuvre de l'étape de traitement par frittage flash, le procédé selon l'invention comprend une étape de mélange de la substance minérale sous forme particulière avec un ou plusieurs additifs, autres qu'un liant, ces additifs étant présents dans le mélange dans une quantité inférieure à 10 % en poids, de préférence inférieure à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange.

[0024] Des additifs particulièrement préférés dans le cadre de l'invention sont les substances colorantes, tels que les pigments, par exemple l'oxyde de fer, le dioxyde de titane ou encore le noir de carbone, de tels exemples n'étant nullement limitatifs de l'invention.

[0025] L'étape de traitement par frittage flash peut être appliquée à une seule substance minérale choisie parmi les minéraux de structure cristalline des familles des tectosilicates, des néosilicates et des cyclosilicates, ou à un mélange de plusieurs telles substances.

[0026] La substance minérale à partir de laquelle est mis en oeuvre le procédé selon l'invention est choisie les minéraux de structure cristalline de la famille des tectosilicates, en particulier les quartz, et les minéraux de structure cristalline des familles des néosilicates et des cyclosilicates.

[0027] A titre de substances minérales du groupe des néosilicates utilisables dans le cadre de l'invention, on peut citer les topazes et les grenats. Parmi les substances minérales du groupe des cyclosilicates, les aigues-marines s'avèrent particulièrement intéressantes dans le cadre de l'invention.

[0028] Ainsi, dans des modes de mise en oeuvre particuliers de l'invention, la substance minérale est choisie parmi les quartz, tels que le quartz citrine, le quartz rose, le quartz prase, le quartz citron, le quartz améthyste, le quartz fumé, etc. ; les aigues-marines, telle que l'aigue-marine laiteuse ; les topazes, telles que la topaze céleste, la topaze de Londres, la topaze incolore, etc. ; et les grenats.

[0029] Les particules de substance minérale du groupe des silicates de structure cristalline, auxquelles est appliqué le procédé selon l'invention, présentent de préférence une taille inférieure ou égale à 500 µm, préférentiellement inférieure ou égale à 100 µm. Cette taille peut notamment être mesurée par granulométrie laser.

[0030] Ces particules de substance minérale peuvent présenter toute forme. Leur forme est de préférence sensiblement sphérique, leur taille telle que mesurée étant alors leur diamètre. Lorsque les particules ne sont pas sensiblement sphériques, on entend, par leur taille, leur plus grande dimension.

[0031] Préférentiellement, les particules de substance minérale auxquelles s'applique le procédé selon l'invention présentent une bonne homogénéité de taille. Elles présentent en outre de préférence une bonne homogénéité de forme, dont il est notamment possible de s'assurer par observation au microscope électronique.

[0032] Le procédé selon l'invention est cependant tout autant applicable aux particules de la substance minérale dont la taille est supérieure à 500 μm , et y compris lorsque ces particules présentent un diamètre ou une longueur d'un ou plusieurs centimètres.

[0033] Lors de la mise en oeuvre du traitement par frittage flash, la température de chauffage est de préférence maintenue pendant une durée comprise entre 2 et 8 minutes.

[0034] Dans des modes de mise en oeuvre particuliers de l'invention, le traitement par frittage flash comprend une phase initiale de montée en température, depuis la température ambiante, à une vitesse, pouvant être de valeur constante ou de valeur variable, comprise entre 10 et 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, jusqu'à atteindre la température de chauffage.

[0035] La phase de montée en température peut notamment être interrompue par un ou plusieurs paliers de température, et/ou comprendre une ou des phases de ralentissement et/ou d'accélération de la montée en température.

[0036] La compression est de préférence appliquée sur la substance minérale, contenue dans un moule électriquement conducteur, dès le début de l'étape de traitement par frittage flash, c'est-à-dire avant ou en même temps que le démarrage du chauffage de la matière (ce chauffage étant réalisé par application d'un courant électrique de forte intensité à travers le moule).

[0037] Dans des modes de mise en oeuvre particuliers de l'invention, l'étape de traitement par frittage flash est suivie d'une étape de refroidissement de la pièce en matériau minéral obtenue à l'issue de l'étape de traitement par frittage flash. Ce refroidissement peut être réalisé de toute manière, par exemple par dissipation de chaleur à l'air ambiant.

[0038] La compression exercée sur la matière peut être maintenue ou non pendant l'étape de refroidissement.

[0039] Le procédé selon l'invention, notamment l'étape de traitement par frittage flash, peut être mis en oeuvre à pression atmosphérique, ou à pression réduite.

[0040] Préalablement à l'étape de traitement par frittage flash, le procédé selon l'invention peut comprendre des étapes de nettoyage et/ou triage de la substance minérale initiale, ainsi, le cas échéant, qu'une étape préalable de broyage de cette substance de sorte à assurer qu'elle se présente sous une forme particulière, et si nécessaire à la granulométrie souhaitée, et/ou une étape de séchage, pour obtenir le taux d'humidité souhaité.

[0041] La pièce en matériau minéral obtenue à l'issue du procédé selon l'invention trouve application dans de nombreux domaines. Elle peut notamment entrer dans la constitution d'objets de décoration, ou de pièces de joaillerie ou de bijouterie, ou encore de pièces de montre, d'inclusions décoratives, etc.

[0042] Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples de mise en oeuvre ci-après, fournis à simple titre illustratif et nullement limitatifs de l'invention, avec l'appui des figures 1 et 2, dans lesquelles :

La figure 1 montre une photographie d'une pièce obtenue par un procédé conforme à l'invention, à partir de poudre de quartz.

La figure 2 montre une image obtenue par observation à la loupe binoculaire, en grossissement x6, de la pièce de la figure 1.

Exemple 1 - Procédé conforme à l'invention

[0043] Un procédé conforme à l'invention est mis en oeuvre de la façon suivante.

[0044] Pour cet exemple, la matière de départ est une poudre de particules de quartz blanches de 40 μm de diamètre, de densité 1,2.

[0045] La température de fusion du quartz est de 1650 $^{\circ}\text{C}$.

[0046] Le taux d'humidité de la poudre, mesuré à 60 % d'humidité relative de l'air et 20 $^{\circ}\text{C}$, est de 1,2 %.

[0047] 11,3 g de cette poudre sont introduits dans un moule en graphite de diamètre 36 mm, recouvert en son intérieur d'une feuille de graphite Papyex®.

[0048] Le dispositif mis en oeuvre est un dispositif de frittage flash Sumitomo Dr Sinter 2080, fonctionnant par séries de 12 impulsions de courant.

[0049] Une pression réduite est appliquée dans le dispositif.

[0050] Il est appliqué à la poudre un profil de température comprenant une rampe de montée en température, depuis la température ambiante, à 116 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, interrompue par un palier optionnel de 4 minutes à 600 $^{\circ}\text{C}$, jusqu'à atteindre la température de chauffage de 1300 $^{\circ}\text{C}$. Cette température de chauffage est maintenue pendant 3 min.

[0051] Parallèlement, la compression appliquée sur la poudre est augmentée progressivement, en 2 min, jusqu'à 50 MPa, et elle est maintenue à cette valeur pendant 11 min.

[0052] La compression est ensuite relâchée, et la pièce obtenue est laissée à refroidir.

[0053] On obtient ainsi une pièce cohésive, de couleur blanc mat, montrée sur la figure 1.

[0054] Une observation de cette pièce à la loupe binoculaire montre une absence de grains apparents, comme montré sur la figure 2, confirmant que le frittage des grains de poudre s'est bien réalisé. Aucune porosité n'est visible, démontrant une densification optimale.

Détermination des propriétés du matériau obtenu

Test de flexion

[0055] Ce test est réalisé sur 7 éprouvettes du matériau, sur un banc de flexion en utilisant la méthode de la norme NFENISO 178-1 :2011. Une force est appliquée par le poinçon supérieur à une vitesse constante de 2,5 mm/min à 23°C. La force est enregistrée par un capteur de force de 500 N.

[0056] On obtient les données suivantes :

- contrainte maximale : 56,7 MPa ;
- déformation maximale : 0,8 % ;
- module en flexion : 6,8 GPa.

[0057] Cette performance mécanique est particulièrement bonne, et permet une utilisation de la pièce dans de nombreux domaines, par exemple pour la fabrication d'objets décoratifs, ou en tant que pièce d'utilité, notamment dans le domaine de la joaillerie ou de la bijouterie.

Test de caractérisation hydrique

[0058] Ce test est réalisé par immersion dans l'eau à 25 °C de 3 éprouvettes rondes de diamètre 36 mm. La masse et les dimensions des éprouvettes sont mesurées avant l'immersion dans l'eau, puis toutes les heures après l'immersion, après séchage complet à 50°C.

[0059] On constate une résistance de la pièce à l'eau de plus d'1 semaine sans modification ni de la masse ni des dimensions de la pièce, ce qui démontre que le matériau formé présente un très faible taux de porosité. On n'observe pas non plus de perte de matière par dissolution dans l'eau.

Mesure de la densité par immersion dans un solvant

[0060] Cette mesure est réalisée selon le principe de la poussée d'Archimède. La masse d'un échantillon du matériau obtenu est mesurée avant (dans l'air) puis après son immersion dans le cyclohexane. La densité ρ de l'échantillon est déterminée par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{W(a)[\rho(fl)-0.0012]}{0,99983 [W(a)-W(fl)]} + \rho(a)$$

dans laquelle $W(a)$ représente la masse de l'échantillon dans l'air, $\rho(fl)$ représente la masse volumique du cyclohexane à la température de la pièce, $W(fl)$ représente la masse de l'échantillon dans le cyclohexane et $\rho(a)$ représente la masse volumique de l'air.

[0061] La densité du matériau obtenu est déterminée à une valeur de 2,37, c'est-à-dire à une valeur bien supérieure à celle de la densité de la poudre de départ.

Résistance à la chute

[0062] La pièce obtenue subit une chute d'1 mètre avec atterrissage sur sa face ou sur sa tranche, avec 5 répétitions, sans appliquer de force, de sorte à ce qu'elle soit soumise uniquement à la force de gravité.

[0063] Les éventuels défauts physiques, casses, éclats, sont observés.

[0064] On observe que la pièce résiste à ces chutes successives : elle ne casse pas, et présente seulement un léger éclat après la 5^{ème} chute à plat (et aucun éclat après 5 chutes sur la tranche).

Exemple 2 - Procédé conforme à l'invention

[0065] Un procédé est mis en oeuvre de la même manière et à partir de la même matière minérale que le procédé décrit dans l'Exemple 1, à la différence que la température de chauffage est fixée à 1200 °C et la rampe de montée en température est de 120 °C/min.

[0066] On obtient une pièce cohésive et uniforme, dont l'observation ne fait pas apparaître de joints de grains.

[0067] Cette pièce est caractérisée comme décrit à l'Exemple 1. Sa densité est déterminée à 2,23. Ses performances mécaniques sont satisfaisantes, bien que moins bonnes que celles de la pièce de l'Exemple 1 : contrainte maximale 26,3 MPa, déformation maximale 0,4 % et module en flexion 6,4 GPa.

Exemple 3 - Procédé non conforme à l'invention

[0068] Un procédé est mis en oeuvre de la même manière et à partir de la même matière minérale que le procédé décrit dans l'Exemple 1, à la différence que la température de chauffage est fixée à 1100°C et la rampe de montée en température est de 125 °C/min.

[0069] On obtient à l'issue du procédé une pièce peu cohésive, qui s'effrite et ne peut être caractérisée.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pièce sous forme d'un bloc solide en matériau minéral, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de traitement par frittage flash de particules à l'état sec d'une substance minérale du groupe des silicates choisie parmi les quartz, les aigues-marines, les topazes et les grenats, en l'absence de tout liant polymère, ladite substance minérale n'étant mélangée à aucun autre composant ou étant en mélange avec un ou plusieurs additifs, ces additifs étant présents dans le mélange dans une quantité inférieure à 10 % en poids par rapport au poids total dudit mélange, et ledit traitement par frittage flash étant réalisé à une température de chauffage comprise entre 1150 et 1700 °C et sous compression à une pression comprise entre 20 et 150 MPa.
2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel ladite température de chauffage est comprise entre 1200 et 1450 °C.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, selon lequel la compression est exercée à une pression comprise entre 25 et 100 MPa.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon lequel ledit traitement par frittage flash comprend une phase initiale de montée en température, à une vitesse comprise entre 10 et 200 °C/min, jusqu'à atteindre ladite température de chauffage.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon lequel ledit traitement par frittage flash comprend le maintien à ladite température de chauffage pendant une durée comprise entre 2 et 8 min.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, selon lequel ladite étape de traitement par frittage flash est suivie d'une étape de refroidissement de la pièce en matériau minéral obtenue à l'issue de ladite étape de traitement par frittage flash.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, selon lequel lesdites particules présentent une taille inférieure ou égale à 100 Dm.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lequel lesdites particules présentent un taux d'humidité inférieur à 5 % dans des conditions de 60 % d'humidité relative de l'air et à une température de 20 °C.