

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 juin 2019 (13.06.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/110602 A1

(51) Classification internationale des brevets :

<i>C04B 35/10</i> (2006.01)	<i>B01D 39/00</i> (2006.01)
<i>C04B 35/111</i> (2006.01)	<i>B01D 39/20</i> (2006.01)
<i>C04B 35/622</i> (2006.01)	<i>B01D 53/34</i> (2006.01)
<i>C04B 35/626</i> (2006.01)	<i>C01F 7/02</i> (2006.01)
<i>C04B 35/64</i> (2006.01)	<i>B01D 35/00</i> (2006.01)
<i>C04B 35/80</i> (2006.01)	<i>B22D 43/00</i> (2006.01)

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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2018/083519

(22) Date de dépôt international :

04 décembre 2018 (04.12.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1761730 06 décembre 2017 (06.12.2017) FR

Publiée:

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

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

(72) Inventeurs : M'BARKI, Amin ; Chez Laurianne Michel-
land 19 rue Jean Moulin, 93260 LES LILAS (FR). CHE-
VALIER, Gautier ; 85 rue Marguerite Yourcenar, 26500
BOURG-LES-VALENCE (FR). STEVENSON, Adam ;
5132 Evergreen Drive, Wilmington, MA 01887 (US).

(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,

(54) Title: SINTERED PLATELET ALUMINA PRODUCT

(54) Titre : PRODUIT FRITTE D'ALUMINE PLAQUETTAIRE

(57) Abstract: Sintered product having: - a relative density of greater than 80%; - a chemical composition such that, in percentages by weight: - Al_2O_3 : balance to 100%, - SiO_2 : 0.1% - 5%, - CaO : 0.02% - 1%, with an SiO_2/CaO weight ratio of between 1 and 7, - other elements: < 10% - a microstructure consisting of a stack of superposed strata, each stratum consisting of adjacent solid tubes consisting of grains agglomerated by sintering, each tube comprising: - a tubular peripheral wall of axis X at least partially shared with an adjacent tube, having a density of greater than 80% and comprising more than 80% of alumina platelets extending parallel to the axis X, - a core filling a tubular volume delimited by the peripheral wall and having a density lower than the density of the peripheral wall. The invention also relates to a method for manufacturing such a product.

(57) Abrégé : Produit fritté présentant : - une masse volumique relative supérieure à 80%; - une composition chimique telle que, en pourcentage massique : - Al_2O_3 : complément à 100%, - SiO_2 : 0,1% - 5%, - CaO : 0,02% - 1%, avec un rapport massique SiO_2/CaO compris entre 1 et 7, - autres éléments : < 10%. - une microstructure constituée d'un empilement de strates superposées, chaque strate étant constituée de tubes pleins adjacents constitués de grains agglomérés par frittage, chaque tube comportant : - une paroi périphérique tubulaire d'axe X au moins partiellement commune avec un tube adjacent, présentant une densité supérieure à 80% et comportant plus de 80% de plaquettes d'alumine s'étendant parallèlement à l'axe X, - un noyau remplissant un volume tubulaire délimité par la paroi périphérique et présentant une densité inférieure à la densité de la paroi périphérique. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel produit.

WO 2019/110602 A1

PRODUIT FRITTE D'ALUMINE PLAQUETTAIRE

Domaine technique

L'invention se rapporte à un produit fritté principalement constitué de plaquettes d'alumine, à un procédé de fabrication d'un tel produit, et à des dispositifs comportant un tel produit.

Etat de la technique

5 Parmi les techniques de fabrication additive, la micro-extrusion, en anglais « *Robocasting* » ou « *Direct Ink Writing* » (DIW), consiste à déposer des filaments d'une suspension, appelée "encre" par analogie avec l'impression conventionnelle, pour définir une préforme. Les filaments, dont le diamètre équivalent est typiquement compris entre 30 et 500 μm , sont extrudés à travers une filière, généralement appelée « buse », et déposés suivant la forme de la préforme
10 souhaitée. La préforme est ensuite frittée pour obtenir une bonne résistance mécanique.

Par ailleurs, les produits à base d'alumine présentent des propriétés qui les rendent adaptés à des applications spécifiques, par exemple comme supports de catalyseur, billes de broyage, creusets, prothèses et filtres.

Le document « *Micro- and macroscopic design of alumina ceramics by robocasting* », par Fu et
15 Al., JECS, 37, 3115-3124 (2017) décrit un exemple d'utilisation de la technique de la micro-extrusion dans lequel la suspension extrudée comporte des plaquettes d'alumine. La résistance mécanique du produit fritté obtenu est cependant limitée.

Il existe donc un besoin pour un produit fritté principalement constitué de plaquettes d'alumine et présentant, à masse volumique relative identique, une résistance mécanique supérieure à celle
20 des produits connus.

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

Résumé de l'invention

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un produit fritté présentant :

- une masse volumique relative supérieure à 80% ;
- 25 - une composition chimique telle que, en pourcentage massique :
 - Al_2O_3 : complément à 100%,
 - SiO_2 : 0,1% - 5%,
 - CaO : 0,02% - 1%, avec un rapport massique SiO_2/CaO compris entre 1 et 7,
 - autres éléments : < 10%.

- une microstructure constituée d'un empilement de strates superposées, de préférence planes,
chaque strate étant constituée de tubes pleins adjacents constitués de grains agglomérés par frittage,
- 5 chaque tube comportant :
 - une paroi périphérique tubulaire d'axe X partiellement, voire complètement lorsque le tube est au sein du produit, commune avec au moins un tube adjacent, présentant une densité supérieure à 80% et comportant plus de 80% de plaquettes d'alumine en pourcentage surfacique, l'ensemble desdites plaquettes d'alumine
 - 10 s'étendant parallèlement à l'axe X,
 - un noyau remplissant un volume tubulaire délimité par la paroi périphérique et présentant une densité inférieure à la densité de la paroi périphérique.

Comme cela apparaîtra dans la suite de la description, la microstructure d'un produit selon l'invention lui confère une résistance mécanique accrue. Sans être liés par cette théorie, les

15 inventeurs expliquent ces résultats par la présence d'un réseau tridimensionnel formé par les parois, qui constitue une ossature résistante, et de noyaux moins denses permettant de limiter la masse volumique du produit.

De préférence, un produit selon l'invention comporte encore une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles suivantes :

- 20 - le produit se présente sous la forme d'un bloc dont toutes les dimensions sont supérieures à 5 mm ;
- le produit présente une masse volumique relative supérieure à 90%, de préférence une masse volumique relative supérieure à 95% ;
- le produit présente une teneur en SiO_2 supérieure à 0,15%, de préférence supérieure à
- 25 0,25% et inférieure à 4,5%, de préférence inférieure à 1,5%, en pourcentage massique sur la base des oxydes ;
- le produit présente une teneur en CaO supérieure à 0,03%, de préférence supérieure à 0,05% et inférieure à 0,9%, de préférence inférieure à 0,4%, en pourcentage massique sur la base des oxydes ;
- 30 - le produit présente un rapport massique SiO_2/CaO supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 3 et inférieur à 6 ;
- le produit présente une teneur en éléments autres que Al_2O_3 , SiO_2 et CaO , inférieure à 6%, de préférence inférieure à 1% ;

- le produit présente, dans un plan de coupe quelconque, une quantité d'interstices présentant un diamètre équivalent supérieur à 15 μm inférieure à 1 interstice par 10 mm^2 , de préférence sensiblement nulle ;
- le rapport de la densité de la paroi périphérique d'un tube quelconque sur la densité du noyau dudit tube est supérieur à 1,05 ;
- chaque tube du produit présente une épaisseur de paroi périphérique supérieure à 10 μm , de préférence supérieure à 100 μm , et inférieure à 300 μm ;
- chaque tube du produit présente une paroi périphérique comportant de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95% de plaquettes d'alumine, en pourcentage surfacique sur la base de la surface totale des grains ;
- chaque tube du produit présente un diamètre équivalent supérieur à 100 μm , de préférence supérieur à 150 μm , et inférieur à 500 μm , de préférence inférieur à 300 μm ;
- l'épaisseur moyenne des plaquettes d'alumine de la paroi périphérique d'un tube quelconque, en moyenne sur l'ensemble des plaquettes de la paroi périphérique, est supérieure à 0,5 μm , de préférence supérieure à 2 μm , et inférieure à 15 μm , de préférence inférieure à 7 μm ;
- la densité de la paroi périphérique d'un tube quelconque est supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95% ;
- chaque tube du produit présente un noyau comportant plus de 70%, de préférence plus de 90% de plaquettes d'alumine, en pourcentage surfacique, lesdites plaquettes étant orientées de manière aléatoire ;
- la paroi périphérique d'un tube, de préférence d'un tube quelconque, comporte des portions dans lesquelles l'ensemble des plaquettes d'alumine s'étend orthoradialement, l'ensemble desdites portions s'étendant de préférence sur plus de 50%, de préférence sur plus de 60%, de préférence sur plus de 70%, de préférence sur plus de 80% de la surface de la paroi périphérique, dans une section transversale, lesdites portions pouvant notamment être des portions simples séparant chacune le noyau dudit tube et un noyau d'un unique tube adjacent respectif ;
- dans plus de 50%, de préférence dans plus de 60%, de préférence dans plus de 70%, de préférence dans plus de 80%, de préférence dans plus de 90%, de préférence dans plus de 95%, de préférence dans sensiblement 100% de la surface des autres portions de la paroi périphérique, l'ensemble des plaquettes d'alumine s'étend suivant une direction privilégiée respective, lesdites autres portions pouvant notamment être des

portions d'intersection séparant chacune le noyau dudit tube et une paroi périphérique séparant les noyaux de deux autres tubes.

La microstructure d'un produit selon l'invention peut en particulier être obtenue par la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention comportant les étapes suivantes :

- 5 a) préparation d'une suspension comportant un ensemble de particules céramiques et une phase liquide constituée d'un acide et d'un solvant,
l'ensemble des particules céramiques comportant :
- 10 – des particules de boehmite constituant ensemble une première fraction particulaire présentant une taille médiane, après mise en suspension, égale à D_{150} , et représentant plus de 40% et moins de 65% de la masse totale de la première fraction particulaire et du solvant ;
 - 15 – des particules fines d'alumine présentant chacune une longueur inférieure à $0,5\ \mu\text{m}$, constituant ensemble une deuxième fraction particulaire présentant une taille médiane D_{250} , et représentant plus de 0,35% et moins de 10,5% de la masse de la première fraction particulaire, la taille médiane D_{250} étant supérieure à la taille médiane D_{150} ;
 - 20 – des plaquettes d'alumine présentant chacune une longueur supérieure ou égale à $0,5\ \mu\text{m}$, constituant ensemble une troisième fraction particulaire présentant une épaisseur moyenne E_m , et représentant plus de 0,5% et moins de 13,7% de la masse totale des première et deuxième fractions particulaires, l'épaisseur moyenne E_m étant supérieure à la taille médiane D_{250} , et
 - 25 – des particules de SiO_2 et des particules de CaO , et/ou des particules de silicate de calcium, constituant ensemble une quatrième fraction particulaire présentant une taille médiane D_{450} inférieure ou égale à $100\ \mu\text{m}$, la quantité de SiO_2 étant supérieure à 0,07% et inférieure à 3,72%, et la quantité de CaO étant supérieure à 0,014% et inférieure à 0,74%, en pourcentages massiques sur la base de la masse totale des première, deuxième et troisième fractions particulaires, le rapport massique de la quantité de SiO_2 sur la quantité de CaO étant supérieur à 1 et inférieur à 7,
 - 30 les première, deuxième, troisième et quatrième fractions particulaires représentant ensemble plus de 90% de l'ensemble des particules céramiques de la suspension, en pourcentage massique,
 - les particules céramiques pouvant être remplacées, partiellement ou totalement, par des quantités équivalentes de précurseur équivalent auxdites particules céramiques,

la quantité d'acide étant telle que le rapport de la quantité molaire d'ions H^+ apportés par ledit acide sur la quantité molaire d'ions Al^{3+} apportés par la première fraction particulaire soit supérieur à 1 et inférieur à 10,

- b) élimination, au moins partielle, des bulles d'air contenues dans la suspension,
- 5 c) micro-extrusion de ladite suspension, de manière à obtenir une préforme constituée d'un empilement de strates de filaments extrudés, avec recouvrement partiel des filaments d'une même strate,
- d) séchage de la préforme,
- e) frittage à une température comprise entre 1400°C et 1700°C de la préforme de manière à
- 10 obtenir un produit fritté.

Comme cela apparaîtra dans la suite de la description, un tel procédé permet de fabriquer un produit selon l'invention de manière rapide et fiable. En particulier, chaque filament conduit à un tube respectif. L'extrusion permet une orientation des plaquettes d'alumine exclusivement à la périphérie des filaments. La présence simultanée de particules fines d'alumine, ou « seeds », et

15 de particules de boehmite permet de faire croître les plaquettes d'alumine, en particulier en périphérie des filaments, et ainsi d'accroître la densité locale en conservant une microstructure plaquettaire. La présence simultanée de SiO_2 et de CaO , dans un rapport massique spécifique, permet de créer une phase vitreuse favorisant la densification, notamment en liant les plaquettes d'alumine. Enfin le recouvrement des filaments permet de réduire, et même de supprimer, les

20 défauts d'impression entre les tubes.

Un procédé selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes, qui peuvent être combinées suivant toutes les combinaisons possibles :

- les première, deuxième, troisième et quatrième fractions particulières représentent ensemble plus de 95%, de préférence plus de 99%, de préférence 100% en masse de
- 25 l'ensemble des particules céramiques en suspension ;
- l'ensemble des particules céramiques représente plus de 90%, de préférence plus de 97% de la masse des particules en suspension ;
- la première fraction particulaire est présente en une quantité inférieure à 50%, de préférence inférieure à 45%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale de la
- 30 première fraction particulaire et du solvant ;
- la deuxième fraction particulaire est présente en une quantité supérieure à 0,7% et inférieure à 7%, de préférence inférieure à 4%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la première fraction particulaire ;

- la troisième fraction particulaire est présente en une quantité supérieure à 0,7%, de préférence supérieure à 1,4%, et inférieure à 9,4%, de préférence inférieure à 5,8%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale des première et deuxième fractions particulières ;
- 5 - la quantité de particules de SiO_2 est supérieure à 0,2% et inférieure à 3,5%, de préférence inférieure à 1,5%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale des première, deuxième et troisième fractions particulières ;
- le rapport massique de la quantité de SiO_2 sur la quantité de CaO est supérieur à 2, de préférence supérieur à 3, et inférieur à 6, de préférence inférieur à 5 ;
- 10 - le rapport de la quantité molaire d'ions H^+ apportés par ledit acide sur la quantité molaire d'ions Al^{3+} apportés par la première fraction particulaire est supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2 et inférieur à 7, de préférence inférieur à 5 ;
- la taille médiane de la première fraction particulaire après mise en suspension, D_{150} , est inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 60 nm, et supérieure à 10 nm, de préférence supérieure à 30 nm ;
- 15 - la taille médiane D_{250} de la deuxième fraction particulaire est telle que $\text{D}_{250} / \text{E}_m < 0,5$, de préférence $< 0,2$;
- la taille médiane D_{250} de la deuxième fraction particulaire est telle que $\text{D}_{250} / \text{D}_{150} > 1,1$, de préférence $> 1,2$;
- 20 - la troisième fraction particulaire présente une épaisseur moyenne E_m supérieure à 0,1 μm , de préférence supérieure à 0,2 μm , et inférieure à 2 μm , de préférence inférieure à 1 μm ;
- la troisième fraction particulaire présente une longueur moyenne supérieure à 5 μm , de préférence supérieure à 7 μm , et inférieure à 20 μm , de préférence inférieure à 15 μm ;
- la quatrième fraction particulaire présente une taille médiane D_{450} inférieure ou égale à 30 μm , de préférence inférieure ou égale à 5 μm ;
- 25 - les particules fines d'alumine présentent chacune une longueur inférieure à 0,2 μm , de préférence inférieure à 0,1 μm ;
- l'acide est l'acide nitrique ;
- à l'étape c), on extrude les filaments à travers une filière se déplaçant à une vitesse supérieure à 2 mm/s et inférieure à 30 mm/s ;
- 30 - à l'étape c), on extrude les filaments à travers une filière circulaire, présentant un diamètre équivalent supérieur à 150 μm et inférieur à 600 μm , se déplaçant, à une vitesse supérieure à 2 mm/s et inférieure à 30 mm/s, en effectuant des aller-retours, le

recouvrement étant déterminé de manière qu'à la fin l'étape c), du fait de la déformation des filaments, il ne subsiste sensiblement pas de lumière entre les filaments adjacents ;

- à l'étape c), on extrude les filaments de manière que les strates de filaments successives soient identiques.

5 L'invention concerne encore un dispositif choisi parmi un filtre pour liquides, en particulier pour un métal en fusion, un filtre pour gaz, en particulier un filtre pour extraire des poussières contenues dans un gaz, un support de catalyseur, le dispositif comportant un produit selon l'invention et/ou fabriqué par un procédé selon l'invention.

Définitions

- 10 - On appelle « solvant » le complément à l'acide de la phase liquide. La nature du solvant n'est pas limitative.
- On appelle « particules » les éléments solides constitutifs d'une poudre ou d'une préforme.
- On appelle « grains » les éléments solides d'un produit fritté présentant une taille
15 supérieure à 0,5 μm et agglomérés par frittage.
- On appelle « précurseur équivalent » à une particule qui, lors de l'exécution d'un procédé selon l'invention, et en particulier lors du frittage, se transforme en un élément, par exemple en un grain, un objet différent de ladite particule et qui, lors de ladite exécution, se transforme en ledit élément. Une particule de CaCO_3 est par exemple un précurseur
20 équivalent à une particule de CaO . Le tétraéthylorthosilicate est un exemple de précurseur équivalent à des particules de silice.
- On appelle « matériau céramique » tout matériau non métallique et non organique.
- Une particule « en » un matériau ou « d' » un matériau, en particulier une particule ou un grain « d'alumine » (particule fine d'alumine, plaquette d'alumine), une particule de boehmite, une particule de CaO ou une particule de SiO_2 , est une particule ou un grain
25 qui comporte plus de 90%, de préférence plus de 92%, de préférence plus de 94%, de préférence plus de 96%, de préférence plus de 98%, de préférence plus de 99% de ce matériau, en pourcentage massique.
- Par « boehmite », on entend le composé AlOOH .
- 30 - 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 .

- 5 - Dans un souci de clarté, lorsqu'on évoque deux strates superposées l'une à l'autre et en contact, on les distingue en qualifiant une première de ces strates de « strate inférieure » et l'autre de « strate supérieure ». Hors les strates d'extrémité, le produit comporte donc un empilement de strates inférieures imbriquées ou « prises en sandwich », entre deux strates supérieures, et réciproquement. Les qualificatifs « supérieur » et « inférieur » ne sont utilisés que pour distinguer les différentes strates en superposition.

- 10 - Par « tube adjacent » à un premier tube, on entend un tube qui s'étend le long du premier tube, dans la même strate que le premier tube et en contact avec le premier tube.

- Une coupe transversale d'un tube est une coupe dans un plan perpendiculaire à l'axe du tube.

15 On appelle « section transversale » d'un tube, la section de ce tube dans un plan de coupe transversal. La longueur d'un tube est classiquement la dimension mesurée suivant son axe, entre ses deux extrémités.

- On appelle « diamètre équivalent » d'une section la moyenne du grand axe et du petit axe de la plus petite ellipse dans laquelle ladite section peut être inscrite.
- L'épaisseur d'une paroi périphérique est l'épaisseur en moyenne le long de cette paroi, dans une coupe transversale.

- 20 - Un angle entre deux droites est un angle entre deux plans qui leurs sont respectivement perpendiculaires.

- On appelle « interface » la frontière qui sépare la paroi périphérique et le noyau d'un tube. Le point de l'interface qui est le plus proche du centre d'une plaquette est dit « à proximité immédiate » de cette plaquette.

- 25 - On considère que l'ensemble des plaquettes de la paroi périphérique d'un tube, ou d'une portion de cette paroi, s'étend parallèlement à l'axe X de ce tube lorsque la déviation parallèle moyenne, mesurée sur plus de 40 plaquettes choisies aléatoirement dans au moins trois sections longitudinales (incluant l'axe X) du tube elles-mêmes choisies aléatoirement, est inférieure à 30° , de préférence inférieure à 25° , de préférence inférieure à 20° , de préférence inférieure à 15° , la déviation parallèle moyenne étant la moyenne des angles mesurés dans lesdites sections, pour chaque plaquette dudit ensemble, entre la direction générale de la plaquette et l'axe X.
- 30

- On considère que l'ensemble des plaquettes d'une portion de la paroi périphérique d'un tube s'étend circonférentiellement lorsque la déviation circonférentielle moyenne, mesurée sur plus de 40 plaquettes choisies aléatoirement dans au moins trois sections transversales (perpendiculaires à l'axe X) du tube elles-mêmes choisies aléatoirement, est inférieure à 30°, de préférence inférieure à 25°, de préférence inférieure à 20°, de préférence inférieure à 15°, la déviation circonférentielle moyenne étant la moyenne des angles mesurés dans lesdites sections, pour chaque plaquette dudit ensemble, entre la direction générale de la plaquette et la droite tangente à l'interface au point de l'interface qui est le plus proche du centre de la plaquette.

- Une plaquette de la paroi périphérique d'un tube s'étend orthoradialement lorsqu'elle s'étend parallèlement à un plan tangent à l'interface et passant par un point de l'interface à proximité immédiate de la plaquette.

On considère que l'ensemble des plaquettes d'une portion de la paroi périphérique d'un tube s'étend orthoradialement lorsque cet ensemble de plaquettes s'étend parallèlement à l'axe X et circonférentiellement. Bien entendu, les plaquettes considérées pour évaluer l'orientation parallèle et l'orientation circonférentielle sont différentes dans les deux sections utilisées.

- Dans une section transversale, on considère qu'une direction est une direction privilégiée pour un ensemble de plaquettes d'une portion de paroi périphérique lorsque, après avoir tracé trois normales à ladite direction, la moyenne des angles mesurés entre la direction générale de chaque plaquette interceptée par une dite normale et ladite direction est inférieure à 30°, de préférence inférieure à 25°, de préférence inférieure à 20°, de préférence inférieure à 15°.

- Une particule ou un grain présente une forme en « plaquette » lorsqu'elle ou il respecte les deux conditions suivantes :

1) $2 \leq L/E$, de préférence $2,5 \leq L/E$, de préférence $3 \leq L/E$, de préférence $3,5 \leq L/E$, de préférence $4 \leq L/E$, et

2) $W \geq 0,6*L$, optionnellement $W \geq 0,7*L$, optionnellement $W \geq 0,8*L$, optionnellement $W \geq 0,85*L$, optionnellement $W \geq 0,9*L$, optionnellement $W \geq 0,95*L$,

L étant la « longueur » de la plaquette, c'est-à-dire sa plus grande dimension observable sur un cliché pris suivant une direction perpendiculaire au plan sur lequel repose, à plat, ladite plaquette,

W étant « largeur » et E « l'épaisseur » de la plaquette, c'est-à-dire les longueurs des grand et petit axes, respectivement, de l'ellipse E* la plus petite possible (c'est-à-dire d'aire minimale) dans laquelle peut être inscrite la section transversale médiane de ladite plaquette (c'est-à-dire dans le plan de coupe A sur la figure 4).

5 La figure 4 représente le schéma d'une plaquette 8. Sur la figure 4a, la plaquette 8 est représentée en perspective. La figure 4b représente la section de la plaquette 8 suivant le plan transversal médian A (plan perpendiculaire à la direction de la longueur L, passant à mi-longueur de la plaquette).

10 De préférence, la plaquette, lorsqu'elle est observée suivant la direction de son épaisseur, est sensiblement polygonale et, de préférence encore, comporte 6 cotés.

De préférence, les grandes faces d'une plaquette sont sensiblement planes, et de préférence parallèles l'une à l'autre.

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

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

20 - On appelle « taille médiane » d'une poudre de particules, généralement notée D_{50} , la taille divisant les particules de cette poudre en première et deuxième populations égales en volume, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure ou égale, ou inférieure respectivement, à la taille médiane. La taille médiane peut par exemple être mesurée à l'aide d'un granulomètre laser.

25 - Le « pourcentage surfacique » de plaquettes dans une paroi périphérique ou un noyau d'un tube est le rapport de la surface totale des plaquettes sur la surface totale des grains, y compris des plaquettes, de ladite paroi périphérique ou dudit noyau, respectivement, dans un cliché d'une coupe transversale du tube, c'est-à-dire dans un plan perpendiculaire à l'axe du tube.

30 - La « densité » de la paroi périphérique ou du noyau d'un tube est le rapport de la surface totale des grains sur la surface totale représentée dans un cliché d'une coupe transversale de ladite paroi périphérique ou dudit noyau, respectivement.

- Par « masse volumique relative » d'un produit, on entend le rapport égal à la masse volumique apparente divisée par la masse volumique absolue, exprimé en pourcentage.

- Par « masse volumique apparente », d'un produit, on entend classiquement le rapport égal à la masse dudit produit fritté divisée par le volume qu'occupe ledit produit. Elle peut être mesurée par imbibition, selon le principe de la poussée d'Archimède.
- Par « masse volumique absolue » d'un matériau, on entend classiquement le rapport égal à la masse de matière sèche dudit matériau mesurée après un broyage à une finesse telle qu'il ne demeure sensiblement aucun pore fermé, divisée par le volume de cette masse après broyage. Elle peut être mesurée par pycnométrie à hélium.
- Les différentes caractéristiques d'un produit selon l'invention peuvent être déterminées par les méthodes de caractérisation utilisées pour les exemples ci-dessous.
- Sauf indication contraire, une moyenne est une moyenne arithmétique.

Brève description des figures

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

- la figure 1 (1a et 1b) représente schématiquement une strate de filaments et une coupe transversale d'un filament ;
- la figure 2 illustre le recouvrement entre deux filaments ;
- la figure 3 (3a et 3b) représente des modes de réalisation de produits selon l'invention ;
- la figure 4 (4a et 4b) représente schématiquement une plaquette ;
- la figure 5 représente une photographie d'une surface de fracture transversale du produit fritté de l'exemple 2, selon l'invention.

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

Description détaillée

Procédé selon l'invention

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

A l'étape a), on prépare une suspension d'un ensemble de particules céramiques dans une phase liquide.

- L'ensemble des particules céramiques représente de préférence plus de 90%, de préférence plus de 92%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100% de la masse des particules en suspension.

L'ensemble des particules céramiques comporte des première, deuxième, troisième et quatrième fractions particulières qui représentent ensemble de préférence plus de 92%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 99%, de préférence sensiblement 100%, en masse de l'ensemble des particules céramiques en suspension.

- 5 La première fraction particulière est constituée des particules de boehmite (AlOOH).

La première fraction particulière est présente en une quantité de préférence supérieure à 41%, de préférence supérieure à 42% et/ou de préférence inférieure à 60%, de préférence inférieure à 55%, de préférence inférieure à 50%, de préférence inférieure à 45%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale de la première fraction particulière et du solvant.

- 10 La taille médiane après mise en suspension D_{150} de la première fraction particulière est de préférence inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 80 nm, de préférence inférieure à 60 nm et supérieure à 10 nm, de préférence supérieure à 30 nm.

La taille médiane après mise en suspension D_{150} de la première fraction particulière peut être déterminée par diffusion dynamique de la lumière (ou « dynamic light scattering » en anglais) d'une suspension comportant 99% en masse du solvant utilisé dans le procédé selon l'invention et 1% en masse d'un mélange de la poudre de boehmite et de l'acide utilisé dans le procédé selon l'invention, le rapport de la quantité molaire d'ions H^+ apportés par ledit acide sur la quantité molaire d'ions Al^{3+} apportés par la boehmite étant identique au même rapport utilisé dans le procédé selon l'invention.

- 20 La deuxième fraction particulière est constituée des particules fines d'alumine. La forme de ces particules fines n'est pas limitative.

Les particules fines d'alumine présentent chacune une longueur de préférence inférieure à 0,4 μm , de préférence inférieure à 0,3 μm , de préférence inférieure à 0,2 μm , de préférence inférieure à 0,1 μm , de préférence inférieure à 0,09 μm , de préférence inférieure à 0,08 μm .

- 25 La taille médiane D_{250} de la deuxième fraction particulière est inférieure à E_m . De préférence $D_{250} / E_m < 0,8$, de préférence $D_{250} / E_m < 0,5$, de préférence $D_{250} / E_m < 0,3$, de préférence $D_{250} / E_m < 0,2$. Avantagusement, la réaction avec la boehmite en est améliorée.

La taille médiane D_{250} de la deuxième fraction particulière est supérieure à D_{150} . De préférence $D_{250} / D_{150} > 1,1$, de préférence $D_{250} / D_{150} > 1,2$.

- 30 La deuxième fraction particulière représente de préférence plus de 0,7% et/ou de préférence moins de 9%, de préférence moins de 7%, de préférence moins de 5,5%, de préférence moins de 4%, de préférence moins de 3,5% de la masse de la première fraction particulière.

La quantité de la deuxième fraction particulaire est exprimée par rapport à la quantité de la première fraction particulaire, la quantité de la deuxième fraction particulaire ayant un impact sur la transformation de la boehmite en alumine lors du frittage, notamment sur la température à laquelle se déroule cette transformation.

- 5 La troisième fraction particulaire est constituée des plaquettes d'alumine présentant une longueur supérieure ou égale à 0,5 μm . Elle est présente en une quantité de préférence supérieure à 0,7%, de préférence supérieure à 1,4%, et/ou de préférence inférieure à 12,3%, de préférence inférieure à 10,8%, de préférence inférieure à 9,4%, de préférence inférieure à 7,2%, de préférence inférieure à 5,8%, de préférence inférieure à 3,6%, en pourcentage massique sur la base de la
- 10 masse totale des première et deuxième fractions particulières.

La troisième fraction particulaire présente une épaisseur moyenne E_m de préférence supérieure à 0,1 μm , de préférence supérieure à 0,2 μm et/ou inférieure à 2 μm , de préférence inférieure à 1,5 μm , de préférence inférieure à 1 μm , de préférence inférieure à 0,8 μm .

- La troisième fraction particulaire présente une longueur moyenne de préférence supérieure à 5
- 15 μm , de préférence supérieure à 7 μm et/ou inférieure à 20 μm , de préférence inférieure à 15 μm , de préférence inférieure à 12 μm .

- La quantité de la troisième fraction particulaire est exprimée par rapport à la quantité totale des première et deuxième fractions particulières, ces dernières coalesçant avec les plaquettes lors du frittage de manière notamment à former des plaquettes de plus grande épaisseur, améliorer
- 20 l'empilement des plaquettes et réduire les interstices entre les plaquettes.

La quatrième fraction particulaire est constituée des particules de SiO_2 et des particules de CaO .

- La quantité de particules de SiO_2 est de préférence supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,15%, de préférence supérieure à 0,2%, de préférence supérieure à 0,25% et/ou de préférence inférieure à 3,5%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,5%, de
- 25 préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,7%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale des première, deuxième et troisième fractions particulières.

- La quantité de la quatrième fraction particulaire est exprimée par rapport à la quantité totale des première, deuxième et troisième fractions particulières. En effet, la silice et CaO vont former une
- 30 phase vitreuse lors du frittage qui va favoriser le frittage des grains.

La quatrième fraction particulaire présente une taille médiane D_{450} de préférence inférieure ou égale à 80 μm , de préférence inférieure ou égale à 60 μm , de préférence inférieure ou égale à 50

μm , de préférence inférieure ou égale à 30 μm , de préférence inférieure ou égale à 10 μm , de préférence inférieure ou égale à 5 μm , de préférence inférieure ou égale à 2 μm .

Le rapport massique de la quantité de SiO_2 sur la quantité de CaO est de préférence supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2, de préférence supérieur à 3 et/ou de préférence inférieur à 6, de
5 préférence inférieur à 5.

La suspension comporte un acide, en une quantité telle que le rapport de la quantité molaire d'ions H^+ apportés par ledit acide sur la quantité molaire d'ions Al^{3+} apportés par la première fraction particulaire soit de préférence supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2 et/ou de préférence inférieur à 9, de préférence inférieur à 8, de préférence inférieur à 7, de préférence
10 inférieur à 6, de préférence inférieur à 5. La présence de cet acide permet d'obtenir une bonne dispersion de la boehmite dans la suspension.

La quantité d'acide est exprimée à l'aide du rapport de la quantité molaire d'ions H^+ apportés par l'acide sur la quantité molaire d'ions Al^{3+} apportés par la boehmite, les ions H^+ permettant de catalyser la réaction d'hydrolyse de la boehmite.

15 De préférence, l'acide est l'acide nitrique.

Le solvant est de préférence un liquide aqueux, de préférence de l'eau, de préférence de l'eau déionisée.

Dans un mode de réalisation, pour fabriquer la suspension, on mélange les première, deuxième, troisième et quatrième fractions particulières et l'acide dans le solvant, de préférence dans de
20 l'eau.

De préférence, l'ordre d'introduction des constituants de la suspension dans le solvant est le suivant : acide, puis deuxième fraction particulaire, puis troisième fraction particulaire, puis quatrième fraction particulaire, puis première fraction particulaire.

Dans un mode de réalisation préféré, les première, deuxième fraction particulières et l'acide sont
25 mélangés avant leur introduction dans le solvant.

A l'étape b), on élimine, au moins partiellement, de préférence sensiblement complètement les bulles d'air.

Tous les moyens connus à cet effet sont utilisables, notamment l'utilisation d'un mélangeur sous vide. De préférence, quelques gouttes d'octanol sont ajoutées pour déstabiliser les bulles.

30 Dans un mode de réalisation préféré, l'étape b) est une partie de l'étape a).

A l'étape c), on procède à la micro-extrusion de la suspension sous la forme de filaments 10 d'axe X (figure 2).

Une première strate 12 est formée en déposant côte-à-côte, sur un substrat 14, des filaments 10, de préférence sensiblement identiques. Le dépôt d'un filament peut être suivant un axe rectiligne, 5 comme représenté, ou non.

De préférence le dépôt des filaments de la première strate, de préférence de chaque strate, de préférence de la préforme, est réalisé de manière continue, la buse effectuant des mouvements d'aller-retours. Le nombre d'arrêts et de redémarrages de l'alimentation en suspension en est avantageusement réduit.

10 Le dépôt des filaments peut être effectué sous air ou dans un bain d'huile ne mouillant pas les filaments. De préférence, le dépôt des filaments est effectué sous air, de préférence sur un support, de préférence sur un support en téflon.

De préférence, le dépôt des filaments s'effectue à un débit volumétrique de suspension sensiblement constant, en adaptant la vitesse de déplacement de la buse et la pression appliquée à 15 la suspension dans la buse.

Après l'étape b), la rhéologie de la suspension évolue au cours du temps. Ce phénomène est entre autre décrit dans « *Linking Rheology and printability for dense and strong ceramics by Direct Ink Writing* », par M'Barki et Al., Scientific Reports 2017, 7 : 6017. De préférence, la valeur du paramètre Ξ de la suspension est sensiblement égale à 1.

20 La valeur du paramètre Ξ peut être diminuée en diminuant le temps de repos entre la fin de l'étape b) et le début de l'étape c), et/ou en utilisant une buse de diamètre équivalent plus grand et/ou en diminuant la quantité de la première fraction particulaire et/ou d'acide.

De préférence, la vitesse de déplacement de la buse est supérieure à 2 mm/s, de préférence supérieure à 5 mm/s, de préférence supérieure à 10 mm/s et inférieure à 30 mm/s, de préférence 25 inférieure à 25 mm/s.

De préférence, la pression appliquée à la suspension est ajustée de manière à ce que le diamètre équivalent des filaments soit sensiblement égal au diamètre équivalent de la buse. Si le diamètre équivalent des filaments est trop faible, la pression appliquée à la suspension dans la buse peut être augmentée et/ou la vitesse de déplacement de la buse peut être réduite.

30 Si les strates déposées s'affaissent et que la géométrie souhaitée n'est pas obtenue, le temps de repos entre la fin de l'étape b) et le début de l'étape c) peut être augmenté et/ou la quantité de la première fraction particulaire et/ou le rapport de la quantité molaire d'ions H^+ apportés par

l'acide sur la quantité molaire d'ions Al^{3+} apportés par la boehmite peut être augmenté et/ou le diamètre équivalent de la buse peut être augmenté.

Par ailleurs, pour réduire la pression d'extrusion de la suspension, le temps de repos entre la fin de l'étape b) et le début de l'étape c) peut être diminué, et/ou la quantité de la première fraction
5 particulaire et/ou et/ou le rapport de la quantité molaire d'ions H^+ apportés par l'acide sur la quantité molaire d'ions Al^{3+} apportés par la boehmite peut être diminué et/ou le diamètre équivalent de la buse peut être augmenté.

La section transversale d'un filament dépend de la buse. De préférence, la buse est sensiblement circulaire.

10 Le diamètre équivalent de la section transversale d'un filament est de préférence sensiblement égal au diamètre équivalent de la buse.

De préférence, le diamètre équivalent moyen de la section transversale d'un filament est supérieur à 150 μm et/ou inférieur à 600 μm . L'homme du métier sait adapter les paramètres de la micro-extrusion, et notamment les dimensions de la filière d'extrusion, les paramètres
15 rhéologiques de la suspension, la pression d'extrusion et la vitesse d'avancement de la filière à cet effet.

La micro-extrusion a un effet mécanique sur les plaquettes d'alumine 20 en périphérie d'un filament 10. Comme représenté schématiquement sur la figure 2, dans une couche périphérique 22 qui s'étend, à partir de la surface extérieure d'un filament sur une profondeur p_{22} , ces
20 plaquettes tendent à s'orienter orthoradialement par rapport à l'axe X du filament. Dans le cas d'un filament de section transversale circulaire, les plaquettes d'alumine s'orientent sensiblement dans des plans tangentiels à des cylindres d'axe X.

La profondeur p_{22} dépend notamment de la vitesse de déplacement de la filière d'extrusion, ou « buse », du taux de recouvrement des filaments, de la contrainte seuil de la suspension, de la
25 forme de la buse, de la tortuosité de la buse, du diamètre équivalent de la buse, de la longueur de la buse, et de la pression d'extrusion. De simples essais permettent de comprendre l'influence de chacun de ces paramètres. En particulier, la profondeur p_{22} augmente lorsque la vitesse de déplacement de la buse augmente et/ou lorsque la longueur de la buse augmente.

Le cœur 24 du filament, qui s'étend sous la couche périphérique 22, a une composition
30 sensiblement identique à celle de la couche périphérique. L'orientation des plaquettes d'alumine, non représentées, y est cependant sensiblement aléatoire.

De préférence, deux filaments adjacents se touchent. De préférence, ils se superposent partiellement (« *overlapping* »). Sur la figure 2, la partie hachurée représente la section transversale de la partie du filament en cours de dépôt qui vient en recouvrement. Le taux de recouvrement est le rapport entre le diamètre équivalent de cette section transversale sur le diamètre équivalent de la section transversale du filament en cours de dépôt. De préférence, le taux de recouvrement est supérieur à 5%, de préférence supérieur à 10% et/ou inférieur à 20%, de préférence inférieur à 15%.

Le recouvrement est de préférence déterminé de manière qu'à la fin l'étape c), du fait de la déformation des filaments, il ne subsiste sensiblement pas de lumière entre les filaments adjacents. Les filaments de la figure 1a ont ainsi tendance à s'affaisser en venant combler les lumières 26. Par compression réciproque, leur section transversale tend à devenir polygonale, et en particulier parallélépipédique, comme représenté sur la figure 3.

Chaque filament est à l'origine d'un tube respectif. L'absence de lumière 26 entre les filaments adjacents après affaissement conduit donc à l'absence de défaut d'impression dans le produit.

Les strates de filaments successives peuvent être identiques ou différentes.

Dans un mode de réalisation préféré, les strates de filaments successives sont identiques.

Dans un mode de réalisation, les filaments d'une première strate croisent ceux d'une strate inférieure ou supérieure, c'est-à-dire qui s'étend immédiatement en dessous ou au-dessus de la première strate, respectivement, en formant un angle α supérieur à 40°, à 60°, à 80°, et/ou inférieur 130°, à 110°, à 100°, de préférence d'environ 90°.

La succession des strates de filaments peut être régulière ou non. Tous les motifs de strates de filaments sont possibles.

De préférence, l'agencement des filaments et des strates de filaments est adapté en fonction des contraintes auxquelles le produit fabriqué sera soumis en service.

A l'issue de l'étape c), on obtient une préforme.

A l'étape d), le séchage de la préforme est effectué, de préférence sous atmosphère contrôlée, de préférence à une température comprise entre 20°C et 35°C et avec un taux d'humidité compris entre 70% et 99%. Le séchage est de préférence poursuivi jusqu'à ce que la préforme soit manipulable sans être détériorée. La durée du séchage est notamment fonction des dimensions de la préforme. L'homme du métier sait adapter la durée du séchage en fonction des dimensions de la préforme.

A l'étape e), la préforme est frittée.

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

5 Le frittage de la préforme est effectué à une température de préférence supérieure à 1450°C et/ou de préférence inférieure à 1600°C, de préférence inférieure à 1550°C. De préférence, cette température est d'autant plus élevée que la quantité de troisième fraction particulaire est importante et/ou que la quantité de deuxième fraction particulaire est faible.

Le temps de maintien à la température maximale est de préférence supérieur à 1 heure et de préférence inférieur à 5 heures.

10 Le frittage se déroule de préférence sous air.

De préférence, la vitesse de montée et/ou de descente en température est de préférence supérieure à 3°C/min, de préférence supérieure 5°C/min et inférieure à 15°C/min, de préférence inférieure à 10°C/min.

Dans un mode de réalisation, les étapes d) et e) sont réalisées dans une seule et unique étape.

15 Dans un mode de réalisation, notamment si une des fractions particulières utilisées à l'étape a) contient une partie organique susceptible d'être éliminée lors de l'étape e), ladite étape e) comporte de préférence un palier à une température permettant l'élimination de ladite partie organique sans générer des défauts dans le produit fritté, comme par exemple des fissures. L'homme du métier sait déterminer la température et le temps de maintien à ce palier, ainsi que
20 la vitesse de montée en température au dit palier.

Le frittage transforme la morphologie des particules fines d'alumine et de la boehmite disposée entre les plaquettes d'alumine. Plus précisément, les particules fines d'alumine et la boehmite coalescent avec les plaquettes, de manière à former des plaquettes de plus grande épaisseur, améliorer l'empilement des plaquettes et réduire les interstices entre les plaquettes. Il en résulte
25 notamment une densité et des propriétés mécaniques remarquables.

Du fait de l'orientation et de la superposition des plaquettes, les particules fines d'alumine et de boehmite sont plus proches des plaquettes dans la couche périphérique que dans le cœur des filaments. La coalescence est donc plus efficace dans la couche périphérique que dans le cœur. Il peut donc demeurer plus de grains fins d'alumine (issus des particules fines d'alumine) dans le
30 noyau que dans la paroi périphérique. De préférence, la composition de la suspension et le frittage sont adaptés de manière qu'après frittage, il ne reste sensiblement plus de grains fins d'alumine ni dans la paroi périphérique, ni dans le noyau.

Lors du frittage, les limites entre les différents filaments et entre les différentes strates s'effacent. L'orientation des plaquettes d'alumine, en particulier dans la couche périphérique 22, la composition de la matière céramique, c'est-à-dire de l'ensemble des particules céramiques ne sont cependant pas substantiellement modifiées pendant le frittage.

- 5 Le produit fritté, représenté schématiquement sur la figure 3, se présente de préférence sous la forme d'un bloc dont toutes les dimensions sont supérieures à 5 mm, de préférence supérieures à 10 mm, de préférence supérieures à 15 mm.

De préférence, le produit fritté se présente sous la forme d'un bloc dont la plus grande dimension est supérieure à 25 mm, de préférence supérieure à 30 mm, de préférence supérieure à 40 mm, de
10 préférence supérieure à 70 mm.

De préférence, le produit fritté présente une masse volumique relative supérieure à 82%, de préférence supérieure à 85%, de préférence supérieure à 87%, de préférence supérieure à 89%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 91%, de préférence supérieure à 92%, de préférence supérieure à 93%, de préférence supérieure à 94%, de préférence supérieure
15 à 95% et/ou inférieure à 99%. En particulier, la masse volumique relative diminue lorsque la quantité de la troisième fraction particulaire augmente et/ou lorsque la température de frittage diminue.

De préférence le produit présente une teneur en SiO_2 supérieure à 0,15%, de préférence supérieure à 0,2%, de préférence supérieure à 0,25% et/ou inférieure à 4,5%, de préférence
20 inférieure à 3,5%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,5%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,7%, en pourcentage massique.

De préférence le produit présente une teneur en CaO supérieure à 0,03%, de préférence supérieure à 0,05%, de préférence supérieure à 0,07% et/ou inférieure à 0,9%, de préférence
25 inférieure à 0,7%, de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,16%, en pourcentage massique.

De préférence, le produit présente un rapport massique SiO_2/CaO est supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2, de préférence supérieur à 3 et/ou inférieur à 6, de préférence inférieur à
30 5.

De préférence, le produit présente une teneur en « autres éléments », c'est-à-dire en éléments autres que Al_2O_3 , SiO_2 et CaO , inférieure à 9%, 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%, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, en pourcentage massique. Dans un mode de réalisation, les autres éléments sont des impuretés.

La microstructure du produit comporte un assemblage de tubes 110, qui correspondent chacun à un filament 10 (c'est-à-dire que le filament 10 est à l'origine du tube 110), disposés en strates 112, qui correspondent chacune à une strate 12. Les limites entre les tubes et entre les strates ont disparu pendant le frittage. Sur la figure 3, ces limites ont été représentées sous la forme de traits pointillés, respectivement, sur le produit fritté.

Les tubes sont de préférence sensiblement identiques. Seul un tube est décrit en détail ci-après.

Chaque tube 110 comporte une paroi périphérique 122 et un noyau 124, comme représentés sur la figure 5. La limite entre la paroi périphérique et le noyau, ou « interface » 125, est définie par la surface séparant la région périphérique dans laquelle les plaquettes sont ordonnées et la région centrale dans laquelle les plaquettes sont orientées sensiblement aléatoirement.

Pour chaque tube à l'intérieur du produit, la paroi périphérique 122 correspond à la réunion de la couche périphérique 22 d'un filament correspondant avec une partie des couches périphériques de filaments en contact avec ce filament, en particulier disposés de chaque côté de ce filament, dans la même strate (filament adjacents), et de filaments de strates immédiatement au-dessus et en dessous de la strate du filament considéré (filaments supérieurs et inférieurs).

La paroi périphérique du tube est donc commune, par morceaux, avec celle des tubes qui sont en contact avec lui.

Au sein du produit, c'est-à-dire hors tubes définissant la surface extérieure du produit, la paroi d'un tube quelconque est de préférence entièrement commune avec des tubes avec lesquels ledit tube est en contact.

De préférence, dans un plan de coupe du produit, la quantité d'interstices présentant un diamètre équivalent supérieur à 15 μm , ou « défaut d'impression », est inférieure à 1 par 10 mm^2 de produit, de préférence sensiblement nulle.

En particulier, de préférence, le produit ne présente pas de lumière longitudinale s'étendant le long des tubes, comme représenté sur la figure 3.

Le noyau 124 correspond au cœur 24 d'un filament 10. Le noyau 124 remplit le volume défini par la paroi périphérique 122. On appelle « filament correspondant » à un tube le filament dont le cœur est à l'origine du noyau du tube.

L'épaisseur p_{122} de la paroi périphérique d'un tube dépend de la profondeur p_{22} de la couche périphérique du filament correspondant et de la profondeur des couches périphériques des filaments en contact avec ce filament.

5 L'épaisseur p_{122} de la paroi périphérique d'un tube et/ou l'épaisseur moyenne des parois périphériques de tous les tubes d'une strate et/ou de toutes les strates est de préférence supérieure à 10 μm , de préférence supérieure à 35 μm , et/ou de préférence inférieure à 300 μm , de préférence inférieure à 200 μm , de préférence inférieure à 150 μm , de préférence inférieure à 100 μm , de préférence inférieure à 75 μm .

10 La paroi périphérique 122 comporte de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90%, plus de 92%, de préférence plus de 94%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 96%, de préférence plus de 97% de plaquettes d'alumine, en pourcentage surfacique sur la base de la surface totale des grains, y compris des plaquettes.

15 Le diamètre équivalent d'un tube et/ou le diamètre équivalent moyen des tubes d'une strate et/ou de l'ensemble des strates est de préférence supérieur à 100 μm , de préférence supérieur à 150 μm , et/ou inférieur à 500 μm , de préférence inférieur à 400 μm , de préférence inférieur à 300 μm .

20 L'épaisseur moyenne E_m des plaquettes d'alumine de la paroi périphérique, en moyenne sur l'ensemble des plaquettes de la paroi périphérique, est de préférence supérieure à 0,5 μm , de préférence supérieure à 1 μm , de préférence supérieure à 1,5 μm , de préférence supérieure à 2 μm , de préférence supérieure 2,5 μm et/ou inférieure à 15 μm , de préférence inférieure à 12 μm , de préférence inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 9 μm , de préférence inférieure à 8 μm , de préférence inférieure à 7 μm , de préférence inférieure à 6 μm , de préférence inférieure à 5 μm . Une épaisseur réduite permet d'atteindre une densité élevée de la paroi périphérique et confère avantageusement une résistance mécanique très élevée. La microstructure du produit
25 permet cependant d'obtenir cette résistance avec une masse volumique relative elle-même très élevée, supérieure à 80%.

Le rapport de l'épaisseur de la paroi périphérique sur l'épaisseur moyenne des plaquettes de la paroi périphérique est de préférence supérieur à 10, de préférence supérieur à 15, de préférence supérieur à 20 et de préférence inférieur à 30.

30 Le rapport du diamètre équivalent d'un tube sur l'épaisseur de la paroi périphérique dudit tube est de préférence supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2 et de préférence inférieur à 5, de préférence inférieur à 4.

Le rapport du diamètre équivalent moyen des tubes d'une strate sur l'épaisseur moyenne des plaquettes des parois périphériques de ladite strate est de préférence supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2 et de préférence inférieur à 5, de préférence inférieur à 4. Le rapport du diamètre équivalent moyen des tubes de l'ensemble des strates sur l'épaisseur moyenne des plaquettes des parois périphériques de l'ensemble des strates est de préférence supérieur à 1,5 de préférence supérieur à 2 et de préférence inférieur à 5, de préférence inférieur à 4.

L'ensemble des plaquettes d'alumine de la paroi périphérique s'étend parallèlement à l'axe X du tube. Autrement dit, sensiblement chacune des plaquettes d'alumine s'étend sensiblement parallèlement à l'axe X du tube.

10 Dans un plan de coupe transversal, comme représenté sur la figure 5, on peut distinguer les portions de la paroi périphérique d'un tube qui chacune sépare le noyau 124 de ce tube du noyau d'un unique tube adjacent 124' respectif, ou « portions simples » 130, et les portions assurant une jonction avec les noyaux de plusieurs tubes adjacents, ou « portions d'intersection » 132. Si la paroi périphérique était une route, les portions simples seraient ainsi les portions de la route dépourvues de croisement et les portions d'intersection seraient les portions de la route qui se divisent (croisements).

Dans une portion simple, l'ensemble des plaquettes d'alumine s'étend orthoradialement. Les plaquettes sont ainsi empilées sensiblement parallèlement à la partie de l'interface 125 qui délimite la portion simple.

20 Dans les portions d'intersection, l'ensemble des plaquettes est également orienté parallèlement à l'axe X, mais pas nécessairement circonférentiellement.

Dans le plan de coupe transversal, l'ensemble des plaquettes d'une portion d'intersection peut être orienté suivant une direction privilégiée. De préférence, dans les portions d'intersection dans lesquelles l'ensemble des plaquettes n'est pas orienté circonférentiellement, il existe une telle direction privilégiée.

En complément à 100% aux plaquettes d'alumine, la paroi périphérique comporte CaO et SiO₂ et/ou un mélange de ces oxydes, formant une phase liante assurant une liaison entre les plaquettes, et, optionnellement, d'autres grains.

La composition de la paroi périphérique 122 d'un tube, de préférence d'un tube quelconque, est de préférence sensiblement identique à celle du produit fritté. En particulier, elle peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques relatives à la composition du produit fritté décrites précédemment.

L'ordonnancement des plaquettes dans la paroi périphérique et la présence d'une phase liante présentant la composition décrite ci-dessus permet d'augmenter la densité de cette paroi. De préférence, la densité de la paroi périphérique est supérieure à 85%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 92%, de préférence supérieure à 93%, de préférence supérieure à 94%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 96%, de préférence supérieure à 97%, voire supérieure à 98%, voire supérieure à 99%.

La composition du noyau 124 d'un tube, de préférence d'un tube quelconque, est de préférence sensiblement identique à celle de la paroi périphérique de ce tube. En particulier, elle peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques relatives à la composition du produit fritté décrites ci-dessus. Il en est alors de même pour le produit dans son ensemble.

Les longueur et largeur des plaquettes d'alumine du noyau 124 peuvent être également sensiblement identiques à celle des plaquettes d'alumine de la paroi périphérique du tube.

L'épaisseur moyenne des plaquettes d'alumine du noyau peut être inférieure ou égale à l'épaisseur moyenne des plaquettes de la paroi périphérique. De préférence, le rapport de l'épaisseur moyenne des plaquettes du noyau sur l'épaisseur moyenne des plaquettes de la paroi périphérique est supérieur à 0,8 et inférieur ou égal à 1.

A la différence de la paroi périphérique, les plaquettes du noyau ne sont pas ordonnées, c'est-à-dire sont orientées de manière aléatoire. La densité du noyau est donc inférieure à celle de la paroi périphérique. De préférence, le rapport de la densité de la paroi périphérique sur la densité du noyau est supérieur à 1,01, de préférence supérieur à 1,02, de préférence supérieur à 1,03, de préférence supérieur à 1,04, de préférence supérieur à 1,05 et/ou inférieur à 1,35, de préférence inférieur à 1,30, de préférence inférieur à 1,25, de préférence inférieur à 1,20, de préférence inférieur à 1,15, de préférence inférieur à 1,10.

La densité réduite du noyau permet avantageusement de limiter la masse volumique relative du produit, sans réduire substantiellement la résistance mécanique.

Le noyau 124 comporte de préférence plus de 70%, de préférence plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95% de plaquettes d'alumine, en pourcentage surfacique sur la base de la surface totale des grains, y compris des plaquettes.

Tous les agencements de tubes sont envisagés.

Les strates 112 superposées peuvent être identiques ou différentes.

Dans un mode de réalisation préféré, tous les tubes d'une même strate « n » sont parallèles.

Dans un mode de réalisation, tous ces tubes sont également parallèles à ceux d'une strate « $n+i$ », c'est-à-dire séparée de ladite strate « n » par $(i-1)$ strates intermédiaires. Par exemple, sur la figure 3b, $i = 4$. Quand $i = 2$, les tubes de toutes les strates « paires » sont parallèles et les tubes des strates « impaires ».

- 5 Dans un mode de réalisation préféré, tous les tubes de toutes les strates sont parallèles.

Dans un mode de réalisation, comme sur la figure 3b, les tubes d'une strate inférieure sont orientés suivant une première direction Δ_1 et les tubes d'une strate supérieure qui s'étend sur la strate inférieure, sont orientés suivant une deuxième direction Δ_2 formant avec la première direction un angle α supérieur à 40° , à 60° , à 80° , et/ou inférieur 130° , à 110° , à 100° , de préférence d'environ 90° .

Les sections transversales des tubes, qui dépendent notamment des sections des filières d'extrusion, ne sont pas limitatives.

De préférence, les sections transversales des tubes d'une strate sont toutes identiques, de préférence polygonales, de préférence parallélépipédiques.

- 15 Dans un mode de réalisation, tous les tubes d'une strate « n » présentent des sections transversales identiques.

Dans un mode de réalisation, tous les tubes d'une strate « n » présentent des sections transversales identiques, tous les tubes d'une strate « $n+1$ » présentent des sections transversales identiques, mais différentes de celles des tubes de la strate « n ».

- 20 Dans un mode de réalisation, tous les tubes d'une strate « n » présentent des sections transversales identiques à celles des tubes d'une strate « $n+i$ », c'est-à-dire séparée de ladite strate « n » par $(i-1)$ strates intermédiaires. Par exemple, sur la figure 3b, $i = 4$. Dans un mode de réalisation, tous les tubes des $(i-1)$ strates intermédiaires présentent des sections transversales identiques et différentes de celles des tubes des strates « n » et « $n+i$ ».

- 25 La forme, l'orientation et la section transversale des tubes, ainsi que l'épaisseur de leurs parois périphériques sont de préférence adaptées en fonction des contraintes locales auxquelles le produit fritté sera soumis en service, de manière qu'il présente une résistance mécanique accrue dans les régions qui subissent les contraintes les plus élevées.

Exemples

- 30 Les matières premières suivantes ont été utilisées :
- Poudre de plaquettes d'alumine RonaFlair White Sapphire commercialisée par la société Merck, chacune des plaquettes présentant une longueur supérieure ou égale à $0,5 \mu\text{m}$,

- Poudre fine d'alumine présentant une pureté supérieure à 99,5% en masse, une taille médiane égale à 50 nm, chaque particule étant présentant une longueur inférieure à 80 nm,
- Une poudre de boehmite CATAPAL[®] B, commercialisée par la société SASOL,
- 5 - Solution de tétraéthylorthosilicate TEOS, de pureté supérieure ou égale à 99,9%, commercialisée par la société Sigma-Aldrich,
- Poudre de carbonate de calcium CaCO₃ de pureté supérieure ou égale à 99% présentant une taille médiane égale à 1,5 µm commercialisée par la société Sigma-Aldrich,
- De l'acide nitrique de pureté supérieure à 99% commercialisé par la société Sigma-
- 10 Aldrich.

Les méthodes de caractérisation suivantes ont été utilisées :

Les mesures du diamètre équivalent d'un tube, du diamètre équivalent moyen des tubes, et de l'épaisseur de la paroi périphérique d'un tube sont déterminées de la manière suivante :

Une surface de fracture effectuée perpendiculairement à l'axe X, est observée. 5 clichés au minimum sont réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), de préférence dans un mode utilisant les électrons rétrodiffusés (mode BSE) afin d'obtenir un très bon contraste. Le grandissement utilisé est tel que la largeur de l'image soit comprise entre 3 fois et 8 fois le diamètre équivalent moyen des tubes.

Dans chaque cliché, on sélectionne les tubes visibles entièrement et ayant une paroi périphérique complètement commune avec des tubes adjacents (tubes au sein du produit).

Pour chaque tube, on trace la frontière médiane qui s'étend au milieu de la paroi périphérique du tube. Le diamètre équivalent d'un tube est celui de la section délimitée par sa frontière médiane. Le diamètre équivalent moyen est la moyenne des diamètres équivalents des tubes.

Par ailleurs, pour chaque tube, on effectue quatre mesures d'épaisseur en quatre points de la paroi périphérique choisis aléatoirement. L'épaisseur de la paroi périphérique du tube est déterminée est la moyenne de ces quatre mesures.

Les mesures de l'épaisseur E, de la longueur L des particules et de l'épaisseur moyenne E_m de la poudre de particules sont déterminées par la méthode suivante.

De la poudre de particules est mise en suspension dans de l'éthanol, de manière à bien les disperser. Cette suspension est ensuite étalée sur un support conducteur. Au moins 5 clichés sont réalisés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), chaque cliché présentant au minimum 1280x960 pixels, sans la barre d'échelle. Le grandissement est tel que la largeur de l'image permette de visualiser entre 2 et 20 particules individuelles, c'est-à-dire non

agglomérées. Si ce n'est pas le cas, il est nécessaire de recommencer avec une suspension présentant un rapport volume de particules sur volume d'éthanol plus faible. Le cliché doit présenter des particules dont l'épaisseur apparaît comme sensiblement parallèle au plan de visualisation.

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

La mesure de la déviation circonférentielle moyenne des plaquettes d'un tube au sein d'un produit est déterminée par la méthode suivante. Une surface de fracture effectuée perpendiculairement à l'axe X, est observée. Pour un tube, deux clichés sont réalisés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Chaque cliché présente au minimum 1280x960 pixels, sans la barre d'échelle. Le grandissement est tel que la longueur de l'image soit comprise entre 4 et 6 fois la longueur moyenne des plaquettes, et l'image contient l'interface entre la paroi périphérique et le noyau du tube, la surface couverte par la paroi périphérique représentant sensiblement 80% de la surface de l'image. Pour chacun des deux clichés, 20 plaquettes sont choisies aléatoirement et pour chaque plaquette, on mesure l'angle entre la direction générale de la plaquette représentée et la droite tangente à l'interface au point de l'interface qui est le plus proche du centre de la plaquette (déviation circonférentielle). La déviation circonférentielle moyenne est la moyenne des déviations circonférentielles des 40 plaquettes choisies aléatoirement.

25 **La mesure de la déviation parallèle moyenne des plaquettes d'un tube au sein d'un produit** est déterminée par la méthode suivante. Une tranche du produit à analyser est découpée longitudinalement selon l'axe X, ladite tranche étant rectifiée de manière à ce que l'axe X d'un tube soit présent dans ladite tranche. Ladite tranche est ensuite polie afin d'obtenir un bon état de surface, ledit polissage comprenant une dernière étape utilisant une pâte diamantée 1 μm . La surface polie subit ensuite une attaque thermique de 1 heure à 1300°C de manière à révéler les joints de grains. Deux clichés sont ensuite réalisés à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Chaque cliché présente au minimum 1280x960 pixels, sans la barre d'échelle, le grandissement est tel que la longueur de l'image soit comprise entre 4 et 6 fois la longueur moyenne des plaquettes, et l'image contient l'interface entre la paroi périphérique et le noyau du tube, la surface couverte par la paroi périphérique représentant sensiblement 80% de la surface

30

35

de l'image. Pour chacun des deux clichés, 20 plaquettes sont choisies aléatoirement et pour chaque plaquette, on mesure l'angle entre la direction générale de la plaquette représentée et l'axe X. La déviation parallèle moyenne est la moyenne des angles mesurés pour chacune des 40 plaquettes choisies aléatoirement dans les deux clichés.

- 5 **La mesure de l'orientation préférentielle de l'ensemble des plaquettes dans une portion de la paroi périphérique d'un tube au sein d'un produit** est déterminée par la méthode suivante. Une surface de fracture effectuée perpendiculairement à l'axe X, est observée. Pour un tube, un cliché est réalisé à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), le grandissement utilisé étant tel que le cliché représente la section complète d'un seul tube, autrement dit la paroi
- 10 périphérique et le noyau dudit tube.

A l'aide d'un logiciel de traitement d'image, par exemple du logiciel Fiji, la surface de la portion à analyser est sélectionnée. Pour cette portion, on trace une direction apparaissant comme privilégiée. 3 normales à cette direction, distantes les unes des autres d'au moins 2 fois l'épaisseur moyenne des plaquettes de la portion, sont tracées. Chaque normale coupe les

15 plaquettes de la portion en un point, et en ce point, on détermine l'angle entre la direction générale de la plaquette et la direction qui apparaît privilégiée. La moyenne des angles entre la direction générale des plaquettes interceptées par les trois normales et ladite direction représente la dispersion moyenne par rapport à ladite direction. On considère que la direction est privilégiée lorsque la dispersion moyenne est inférieure à 30°.

- 20 **Les mesures de la taille médiane, de la taille minimale et de la taille maximale d'une poudre de particules** sont déterminées à l'aide d'un granulomètre laser.

La masse volumique absolue du produit, est le rapport égal à la masse de matière sèche dudit produit après un broyage à une finesse telle qu'il ne demeure sensiblement aucun pore fermé, divisée par le volume de cette masse après broyage. Elle peut être mesurée par pycnométrie à

25 hélium.

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

Le **module de rupture en flexion 3 points** est déterminé par la méthode suivante. 10 barrettes de longueur x largeur x épaisseur sensiblement égales à 25x3x2 mm³ sont réalisées dans le

30 matériau à tester, les barrettes étant telles que leur longueur soit selon la direction de micro-extrusion, autrement dit pour le produit de l'exemple 2, les tubes de la microstructure s'étendent selon la longueur des barrettes.

Avant essai de flexion, les barrettes ne sont pas rectifiées, ni chanfreinées.

Les mesures de flexion s'effectuent à température ambiante.

Chaque barrette est placée sur deux cylindres parallèles d'appui en acier de diamètre égal à 3 mm, la section 25x3 mm² de la barrette étant en contact avec lesdits cylindres d'appui. Chaque cylindre est disposé à 10 mm de part et d'autre du milieu de la barrette. Un troisième cylindre en
5 acier présentant un diamètre égal à 3 mm est placé sur la barrette, à mi-distance entre les deux cylindres d'appui et parallèlement à ceux-ci. Le montage est placé dans une presse AGS-X commercialisée par la société Shimadzu. La charge est appliquée à une vitesse de déplacement constante et égale à 0,2 mm/min. La charge maximale supportée par la barrette est enregistrée.

Pour chaque barrette, le module de rupture, exprimé en N/mm² est égal à $\sigma_f = \frac{3Fl}{2bh^2}$, avec F, la
10 charge maximale à la rupture en Newton ; b la largeur de la barrette en mm, ici égale à 3 mm ; h l'épaisseur de la barrette en mm, ici égale à 2 mm ; et l la distance entre les cylindres d'appui en mm, ici égale à 20 mm. Le module de rupture est la moyenne du module de rupture déterminé sur chacune des 10 barrettes.

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

La **densité de la paroi périphérique et du noyau** d'un tube sont déterminées par la méthode suivante.

20 Une coupe de l'échantillon à analyser est effectuée, perpendiculairement à l'axe X du tube, puis polie afin d'obtenir un bon état de surface, ledit polissage comprenant une dernière étape utilisant une pâte diamantée 1 µm. 1 cliché est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), de préférence dans un mode utilisant les électrons rétrodiffusés (mode BSE) afin d'obtenir un très bon contraste. Le cliché présente au minimum 1280x960 pixels, sans la
25 barre d'échelle. Le grandissement utilisé est tel que l'image contienne une section entière du tube, autrement dit la paroi périphérique et le noyau dudit tube. Pour chaque image, on trace l'interface séparant la paroi périphérique du noyau.

Chaque image est ensuite analysée à l'aide du logiciel imageJ, disponible sur le site <http://rsbweb.nih.gov/ij/> selon la méthode suivante :

- 30 - ouvrir l'image dans imageJ ;
- découper l'image (fonction « Crop ») pour enlever la barre d'échelle ou toute autre information complémentaire se trouvant sur l'image ;

- ajuster la luminosité avec la fonction « Image>Adjust>Brightness/contrast », puis cliquer sur « Auto » ;
 - binariser l'image avec la fonction « Image > Type > 8 bits », puis appliquer la fonction « Adjust > Threshold > Auto » ;
- 5 - s'assurer que les grains apparaissent bien en noir sur l'image (valeur 255 pour le blanc, 0 pour le noir). Dans le cas contraire, inverser l'image à l'aide de la fonction « Edit>Invert » ;
- considérer la paroi périphérique ou le noyau ;
 - calculer le nombre de pixels couvert par les grains et le nombre total de pixels de la zone analysée (paroi ou noyau) à l'aide de la fonction « Measure ».
- 10 La densité de la région considérée (paroi ou noyau), est égale au chiffre donné par « %Area » des pixels représentant les grains (de couleur noir).

Le pourcentage de plaquettes présentes dans une région d'un tube (paroi périphérique ou noyau) sur la base des grains $S_{\text{plaquettes/grains}}$ est égal au rapport de la surface d'une image de cette région qui est couverte par des plaquettes ($S_{\text{plaquettes}}$) sur la surface de cette image couverte par les grains (S_{grains}), exprimé en pourcentage.

15

Pour des raisons pratiques, la surface des plaquettes est préférence évaluée par différence entre la surface des grains et la surface S_{autres} des grains qui ne sont pas des plaquettes : $S_{\text{plaquettes}} = S_{\text{grains}} - S_{\text{autres}}$.

La méthode suivante peut être mise en œuvre.

- 20 Une coupe de l'échantillon à analyser est effectuée, perpendiculairement à l'axe X, puis polie afin d'obtenir un bon état de surface, ledit polissage comprenant une dernière étape utilisant une pâte diamantée 1 μm .

Un cliché de cette coupe polie est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), de préférence dans un mode utilisant les électrons rétrodiffusés (mode BSE) afin d'obtenir un très bon contraste. Chaque cliché présente au minimum 1280x960 pixels, sans la barre d'échelle. Le grandissement utilisé est tel que le cliché représente la section complète d'un seul tube, autrement dit la paroi périphérique et le noyau dudit tube.

25

On trace l'interface séparant la paroi périphérique du noyau.

Dans chaque région ainsi délimitée, on sélectionne deux images différentes dont la longueur est comprise entre 4 et 6 fois la longueur moyenne des plaquettes. Pour chaque image d'une région, on détermine la surface de l'image couverte par les pores, sensiblement égale à la surface non couverte par des grains, et la surface de l'image couverte par les grains autres que des plaquettes.

30

La détermination de ces surfaces s'effectue par une analyse d'image classique : On colorie en noir les éléments dont on veut évaluer la surface cumulée (pores ou grains autres que les plaquettes), puis on détermine cette surface cumulée à l'aide du logiciel imageJ, disponible sur le site <http://rsbweb.nih.gov/ij/>. Plus précisément, classiquement, on effectue les opérations suivantes:

- ouvrir l'image dans imageJ ;
- découper l'image (fonction « Crop ») pour enlever la barre d'échelle ou toute autre information complémentaire se trouvant sur l'image ;
- ajuster la luminosité avec la fonction « Image>Adjust>Brightness/contrast », puis cliquer sur « Auto » ;
- binariser l'image avec la fonction « Image > Type > 8 bits », puis appliquer la fonction « Adjust > Threshold > Auto » ;
- s'assurer que les éléments dont on veut évaluer la surface cumulée apparaissent en noir. Dans le cas contraire, inverser l'image à l'aide de la fonction « Edit>Invert » ;
- calculer le nombre de pixels couverts par lesdits éléments et le nombre total de pixels de l'image à l'aide de la fonction « Measure ».

Le pourcentage de l'image couvert par lesdits éléments est donné par « %Area ».

On considère que la surface totale de l'image est de 100. « %Area » est alors la surface de l'image couverte par lesdits éléments.

La différence entre la surface de l'image et la somme de la surface couverte par les pores et de la surface couverte par les grains autres que des plaquettes est égale à la surface couverte par les plaquettes.

Le pourcentage de plaquettes sur la base des grains $S_{\text{plaquettes/grains}}$ est égal au rapport de la surface couverte par les plaquettes sur la surface couverte par les grains, c'est-à-dire sur la somme de la surface couverte par les plaquettes et de la surface couverte par les grains autres que des plaquettes.

Pour que l'évaluation soit représentative, les deux images différentes de la région considérée sont analysées et le pourcentage de plaquettes $S_{\text{plaquettes/grains}}$ est évalué par la moyenne des pourcentages de plaquettes $S1_{\text{plaquettes/grains}}$ et $S2_{\text{plaquettes/grains}}$ mesurés sur ces deux images.

On peut considérer que « chaque » tube d'un échantillon respecte une condition, par exemple que chaque tube comporte une paroi périphérique comportant plus de x% de plaquettes, lorsque cette condition est vérifiée sur cinq clichés représentant des tubes différents.

Le produit de l'exemple 1 a été réalisé de la manière suivante.

A l'étape a), les constituants figurant dans le tableau 1 ci-dessous ont été mélangés de la manière suivante : la totalité de l'eau, soit 50 grammes, a été incorporée dans un mélangeur dont les pales sont en mouvement. La moitié de la quantité de la poudre de boehmite, de la poudre d'alumine et de l'acide nitrique est progressivement versée dans l'eau, sous agitation. Le temps total de mélange est égal à 5 minutes. Puis des ultrasons ont été appliqués au mélange obtenu, de la manière suivante : le récipient contenant la suspension a été posé dans un appareil à ultrasons Digital Sonifier 250, commercialisé par la société Branson. L'intensité des ultrasons était réglée à 40% de l'intensité maximale, soit un réglage sur une puissance égale à 80W. Les ultrasons ont été appliqués pendant 4 secondes, puis arrêtés pendant 1 seconde, ce cycle étant répété pendant 1 minute. Le mélange a ensuite été dégazé dans un mélangeur sous vide VM D-18, commercialisé par la société Harnisch & Rieth, en appliquant une dépression égale à 999 mbar pendant 15 minutes, le mélange étant maintenu en agitation.

Le mélange obtenu a de nouveau été incorporé dans un mélangeur dont les pales étaient en mouvement. La seconde moitié de la quantité de la poudre de boehmite, de la poudre d'alumine et d'acide nitrique a été progressivement versée dans le mélange, sous agitation. Le temps total de mélange était égal à 5 minutes. Puis des ultrasons ont été appliqués à la suspension obtenue, de la manière suivante : le récipient contenant la suspension a été posé dans un appareil à ultrasons Digital Sonifier 250, commercialisé par la société Branson. L'intensité des ultrasons était réglée à 50% de l'intensité maximale, soit un réglage sur une puissance égale à 100 Watt. Les ultrasons ont été appliqués pendant 1 seconde, puis arrêtés pendant 0,5 seconde, ce cycle étant répété pendant 1 minute. La suspension a ensuite été dégazée dans un mélangeur sous vide VM D-18 en appliquant une dépression égale à 999 mbar pendant 15 minutes, le mélange étant maintenu en agitation.

L'étape b) a donc été réalisée pour partie dans l'étape a).

Constituants	Exemple 1
Eau dé ionisée, en pourcentage en masse sur la base de la masse de l'eau dé ionisée et de la boehmite	57,7
Poudre de boehmite CATAPAL® B, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la boehmite et de la masse d'eau dé ionisée	42,3
Poudre fine d'alumine, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la boehmite	1,05
Acide nitrique, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la boehmite	2,5
Rapport de la quantité molaire d'ions H ⁺ apportés par l'acide sur la quantité molaire d'ions Al ³⁺ apportés par la boehmite	2,4

Tableau 1

La suspension a ensuite été introduite dans une seringue Optimum[®] commercialisée par la société Nordson EFD, présentant un volume égal à 30 cm³, bouchée en sortie et fermée par un piston. Ladite seringue a ensuite été placée dans un appareil de micro-extrusion modèle SL940 commercialisé par la société Nordson EFD, puis prolongée d'une buse en acier inoxydable
5 présentant un diamètre intérieur égal à 500 µm et une longueur égale à 6,35 mm.

Un temps de repos égal à 40 heures a été respecté avant l'étape c) de micro-extrusion. Ce temps de repos a permis aux strates de ne pas s'affaisser après dépôt lors de l'étape c).

A l'étape c), la suspension a été déposée par micro-extrusion sur une plaque de téflon. La vitesse de déplacement de la buse était égale à 20 mm/s. La pression appliquée à la suspension était
10 égale à 1 bar. Une première strate composée de 13 filaments présentant chacun une longueur égale à 47 mm a été déposée sur la plaque de téflon, avec un recouvrement partiel de chaque filament égal à 50 µm, le dépôt s'effectuant de manière continue à l'aide d'allers et retours, un filament étant déposé à chaque « aller » et un filament étant déposé à chaque « retour ». Une deuxième strate a ensuite été déposée sur la première strate, suivant la même technique utilisée
15 pour déposer la première strate. L'opération a été répétée jusqu'à avoir déposé au total 11 strates. La préforme obtenue présentait une longueur égale à 47 mm, une largeur égale à 5 mm et une hauteur égale à 5,5 mm.

A l'étape d), la préforme a été séchée dans une étuve à atmosphère contrôlée, à une température égale à 25°C et un taux d'humidité égal à 95% pendant 48 heures, puis égal à 90% pendant 24
20 heures, puis 80% pendant 24 heures, puis 70% pendant 24 heures, puis 60% pendant 24 heures, soit un temps total de séchage égal à 144 heures.

A l'étape e), la préforme a été frittée sous air à une température égale à 1250°C, avec un temps de maintien à cette température égal à 0,5 heure, la vitesse de montée à cette température étant égale à 600°C/h, la descente étant libre.

25 A la fin de l'étape e), le produit fritté obtenu présentait une longueur égale à 26 mm, une largeur égale à 3 mm et une hauteur égale à 2 mm.

Le produit de l'exemple 2 a été réalisé à l'aide d'un procédé selon l'invention, de la manière suivante.

30 A l'étape a), les constituants figurant dans le tableau 2 ci-dessous ont été mélangés de la manière suivante : la totalité de l'eau, soit 50 grammes, a été incorporée dans un mélangeur dont les pales étaient en mouvement.

La totalité de la poudre de plaquettes, du carbonate de calcium et du TEOS a été progressivement versée dans l'eau, sous agitation. Le temps total de mélange a été de 5 minutes. Puis, des ultrasons ont été appliqués au mélange obtenu, de la manière suivante : le récipient contenant la suspension a été posé dans un appareil à ultrasons Digital Sonifier 250, commercialisé par la société Branson. L'intensité des ultrasons était réglée à 40% de l'intensité maximale, soit un réglage sur une puissance égale à 80W. Les ultrasons ont été appliqués pendant 4 secondes, puis arrêtés pendant 1 seconde, ce cycle étant répété pendant 1 minute.

Le mélange obtenu a de nouveau été incorporé dans un mélangeur dont les pales étaient en mouvement. La moitié de la quantité de la poudre de boehmite, de la poudre d'alumine et de l'acide nitrique a été progressivement versée dans le mélange, sous agitation. Le temps total de mélange a été de 5 minutes. Puis des ultrasons ont été appliqués au mélange obtenu, de la manière suivante : le récipient contenant la suspension a été posé dans un appareil à ultrasons Digital Sonifier 250, commercialisé par la société Branson. L'intensité des ultrasons était réglée à 50% de l'intensité maximale, soit un réglage sur une puissance égale à 100 Watt. Les ultrasons ont été appliqués pendant 1 seconde, puis arrêtés pendant 0,5 seconde, ce cycle étant répété pendant 1 minute. Le mélange a ensuite été dégazé dans un mélangeur sous vide VM D-18 en appliquant une dépression égale à 1 bar pendant 15 minutes, le mélange étant maintenu en agitation.

Le mélange obtenu a de nouveau été incorporé dans un mélangeur dont les pales étaient en mouvement. La seconde moitié de la quantité de la poudre de boehmite, de la poudre d'alumine et d'acide nitrique a été progressivement versée dans le mélange, sous agitation. Le temps total de mélange a été de 5 minutes. Puis, des ultrasons ont été appliqués à la suspension obtenue, de la manière suivante : le récipient contenant la suspension a été posé dans un appareil à ultrasons Digital Sonifier 250, commercialisé par la société Branson. L'intensité des ultrasons était réglée à 50% de l'intensité maximale, soit un réglage sur une puissance égale à 100 Watt. Les ultrasons ont été appliqués pendant 1 seconde, puis arrêtés pendant 0,5 seconde, ce cycle étant répété pendant 1 minute. La suspension a ensuite été dégazée dans un mélangeur sous vide VM D-18 en appliquant une dépression égale à 999 mbar pendant 15 minutes, le mélange étant maintenu en agitation.

L'étape b) a donc été réalisée pour partie dans l'étape a).

Constituants	Exemple 2
Eau dé ionisée, en pourcentage en masse sur la base de la masse de l'eau dé ionisée et de la boehmite	58,7
Première fraction particulaire : Poudre de boehmite CATAPAL® B, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la boehmite et de la masse d'eau	41,3
Deuxième fraction particulaire : Poudre fine d'alumine, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la boehmite	1,05
Troisième fraction particulaire : poudre de plaquettes RonalFlair White Sapphire, en pourcentage en masse, sur la base de la somme de la boehmite et de la poudre fine d'alumine	1,76
Quatrième fraction particulaire : TEOS, en pourcentage en masse, sur la base de la somme de la boehmite, de la poudre d'alumine et de la poudre de plaquettes	1,13
Quatrième fraction particulaire : carbonate de calcium, en pourcentage en masse sur la base de la somme de la boehmite, de la poudre d'alumine et de la poudre de plaquettes	0,11
Rapport massique SiO ₂ /CaO des particules de la quatrième fraction particulaire	5,4
Acide nitrique : en pourcentage en masse de la masse de la première fraction particulaire	2,5
Rapport de la quantité molaire d'ions H ⁺ apportés par l'acide sur la quantité molaire d'ions Al ³⁺ apportés par la boehmite	2,4
Taille médiane D ₁₅₀ des particules de la première fraction particulaire après mise en suspension (µm)	0,04
Taille médiane D ₂₅₀ des particules de la deuxième fraction particulaire (µm)	0,05
Epaisseur moyenne E _m de la troisième fraction particulaire (µm)	0,5
D ₂₅₀ / E _m	0,1
D ₂₅₀ / D ₁₅₀	1,25
Taille médiane D ₄₅₀ des particules de la quatrième fraction particulaire (µm)	<1,5 µm
% de l'ensemble des particules céramiques représenté par les première, deuxième, troisième et quatrième fractions particulières, en pourcentage massique	100

Tableau 2

- 5 La suspension a ensuite été introduite dans une seringue Optimum® commercialisé par la société Nordson EFD et présentant un volume égal à 30 cm³, bouchée en sortie et fermée par un piston. La seringue a ensuite été placée dans un appareil de micro-extrusion modèle SL940 commercialisé par la société Nordson EFD, ladite seringue étant prolongée d'une buse en acier inoxydable présentant un diamètre intérieur égal à 500 µm et une longueur égale à 6,35 mm.
- 10 Un temps de repos égal à 24 heures a été respecté avant l'étape c) de micro-extrusion. Ce temps de repos a permis aux strates de ne pas s'affaisser après dépôt lors de l'étape c).
- A l'étape c), la suspension a été déposée par micro-extrusion sur une plaque de téflon. La vitesse de déplacement de la buse était égale à 20 mm/s. La pression appliquée à la suspension était égale à 1,68 bar. Une première strate composée de 11 filaments présentant chacun une longueur
- 15 égale à 47 mm a été déposée sur une plaque de téflon, avec un recouvrement partiel de chaque

filament égal à 50 μm , le dépôt s'effectuant de manière continue à l'aide d'allers et retours, un filament étant déposé à chaque « aller » et un filament étant déposé à chaque « retour ». Une deuxième strate a ensuite été déposée sur la première strate, suivant la même technique utilisée pour déposer la première strate. L'opération a été répétée jusqu'à avoir déposé au total 11 strates.

- 5 La préforme obtenue présentait une longueur égale à 47 mm, une largeur égale à 4,5 mm et une hauteur égale à 5,5 mm.

A l'étape d), la préforme a été séchée dans une étuve à atmosphère contrôlée, à une température égale à 25°C et un taux d'humidité égal à 95% pendant 48 heures, puis égal à 90% pendant 24 heures, puis 80% pendant 24 heures, puis 70% pendant 24 heures, puis 60% pendant 24 heures, soit un temps total de séchage égal à 144 heures.

10

A l'étape e), la préforme a été frittée sous air dans le cycle suivant :

15

- De la température ambiante à 600°C : montée à 0,5 °C/min,
- Palier de 1 heure à 600°C
- De 600°C à 1500°C : montée à 5°C/min
- Palier de 4 heures à 1500°C,
- Descente libre.

A la fin de l'étape e), le produit fritté obtenu présentait une longueur égale à 30 mm, une largeur égale à 3 mm et une hauteur égale à 2 mm.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 4 suivant :

	Exemple 1	Exemple 2
Al ₂ O ₃ (% en masse)	Complément à 100%	Complément à 100%
SiO ₂ (% en masse)	-	0,3
CaO (% en masse)	-	0,08
Rapport massique SiO ₂ /CaO	-	3,75
Autres éléments (% en masse)	< 0,1%	< 0,1 %
Masse volumique relative (%)	94,5	94,7
Module de rupture en flexion 3 points (MPa)	300	430
Microstructure constituée d'un empilement de strates superposées planes	Oui	Oui
Chaque strate constituée de tubes pleins adjacents	Oui	Oui
Diamètre équivalent moyen des tubes de l'ensemble des strates (µm)		250
Epaisseur moyenne des parois périphériques de toutes les strates (µm)	-	50
Densité de la paroi périphérique (%) *	-	95
% surfacique de plaquettes d'alumine dans la paroi périphérique, sur la base de la surface des grains *	-	>99,9
Déviati on circonférentielle moyenne dans les portions simples de la paroi périphérique, en degré *		10
Déviati on parallèle moyenne dans la paroi périphérique, en degré		4
Epaisseur moyenne des plaquettes de la paroi périphérique (µm)		2,6
Densité du noyau (%) *	-	90
Rapport de la densité de la paroi périphérique sur la densité du noyau *	-	1,05
Orientation des plaquettes d'alumine dans le noyau	-	aléatoire
% surfacique de plaquettes d'alumine dans le noyau, sur la base de la surface des grains situés dans le noyau *	-	> 99,9
% de la surface de la paroi périphérique couverte par des plaquettes orientées orthoradialement *	-	65

* : calculé en moyenne sur 5 tubes choisis aléatoirement

Tableau 4

Dans l'exemple 2, toutes les portions de la paroi périphérique qui ne sont pas des portions couvertes par des plaquettes orientées orthoradialement, présentent une direction privilégiée (en moyenne sur 5 tubes choisis aléatoirement).

Les autres éléments sont des impuretés.

Comme cela apparaît clairement à présent, le produit fritté selon l'invention présente un compromis entre masse volumique relative / module de rupture en flexion 3 points particulièrement remarquable, ledit produit fritté pouvant présenter des dimensions quelconques.

Le procédé selon l'invention permettant de fabriquer un tel produit combine avantageusement la préparation d'une suspension spécifique, une mise en forme par micro-extrusion et un frittage. Il est avantageusement simple à mettre en œuvre.

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

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

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un produit fritté, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

a) préparation d'une suspension comportant un ensemble de particules céramiques et une phase liquide constituée d'un acide et d'un solvant,

5 l'ensemble de particules céramiques comportant :

– des particules de boehmite constituant ensemble une première fraction particulaire présentant une taille médiane, après mise en suspension, égale à D_{150} , et représentant plus de 40% et moins de 65% de la masse totale de la première fraction particulaire et du solvant ;

10 – des particules fines d'alumine présentant chacune une longueur inférieure à $0,5\ \mu\text{m}$, constituant ensemble une deuxième fraction particulaire présentant une taille médiane D_{250} , et représentant plus de 0,35% et moins de 10,5% de la masse de la première fraction particulaire, la taille médiane D_{250} étant supérieure à la taille médiane D_{150} ;

15 – des plaquettes d'alumine présentant chacune une longueur supérieure ou égale à $0,5\ \mu\text{m}$, constituant ensemble une troisième fraction particulaire présentant une épaisseur moyenne E_m , et représentant plus de 0,5% et moins de 13,7% de la masse totale des première et deuxième fractions particulières, l'épaisseur moyenne E_m étant supérieure à la taille médiane D_{250} , et

20 – des particules de SiO_2 et des particules de CaO , et/ou des particules de silicate de calcium, constituant ensemble une quatrième fraction particulaire présentant une taille médiane D_{450} inférieure ou égale à $100\ \mu\text{m}$, la quantité de SiO_2 étant supérieure à 0,07% et inférieure à 3,72%, et la quantité de CaO étant supérieure à 0,014% et inférieure à 0,74%, en pourcentages massiques sur la base de la masse totale des première, deuxième et troisième fractions particulières, le rapport massique de la

25 quantité de SiO_2 sur la quantité de CaO étant supérieur à 1 et inférieur à 7,

les première, deuxième, troisième et quatrième fractions particulières représentant ensemble plus de 90% de l'ensemble des particules céramiques de la suspension, en pourcentage massique,

30 les particules céramiques pouvant être remplacées, partiellement ou totalement, par des quantités équivalentes de précurseurs équivalents auxdites particules céramiques, la quantité d'acide étant telle que le rapport de la quantité molaire d'ions H^+ apportés par ledit acide sur la quantité molaire d'ions Al^{3+} apportés par la première fraction particulaire soit supérieur à 1 et inférieur à 10,

- b) élimination, au moins partielle, des bulles d'air contenues dans la suspension,
- c) micro-extrusion de ladite suspension, de manière à obtenir une préforme constituée d'un empilement de strates de filaments extrudés, avec recouvrement partiel des filaments d'une même strate,
- 5 d) séchage de la préforme,
- e) frittage à une température comprise entre 1400°C et 1700°C de la préforme de manière à obtenir un produit fritté.

2. Procédé selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel

- 10 – les première, deuxième, troisième et quatrième fractions particulières représentent ensemble plus de 95%, en masse de l'ensemble des particules céramiques en suspension, et/ou
- l'ensemble des particules céramiques représente plus de 90% de la masse des particules en suspension, et/ou
- 15 – la première fraction particulière est présente en une quantité inférieure à 50%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale de la première fraction particulière et du solvant, et/ou
- la deuxième fraction particulière est présente en une quantité supérieure à 0,7% et/ou inférieure à 7%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la première fraction particulière, et/ou
- 20 – la troisième fraction particulière est présente en une quantité supérieure à 0,7% et/ou inférieure à 9,4%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale des première et deuxième fractions particulières, et/ou
- la quantité de particules de SiO₂ est supérieure à 0,2% et/ou inférieure à 3,5%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale des première, deuxième et troisième
- 25 fractions particulières, et/ou
- le rapport massique de la quantité de SiO₂ sur la quantité de CaO est supérieur à 2 et/ou inférieur à 6, et/ou
- le rapport de la quantité molaire d'ions H⁺ apportés par ledit acide sur la quantité molaire d'ions Al³⁺ apportés par la première fraction particulière est supérieur à 1,5 et/ou
- 30 inférieur à 7.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel

- les première, deuxième, troisième et quatrième fractions particulières représentent ensemble plus de 99%, en masse de l'ensemble des particules céramiques en suspension, et/ou

- l'ensemble des particules céramiques représente plus de 97% de la masse des particules en suspension, et/ou
 - la première fraction particulaire est présente en une quantité inférieure à 45%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale de la première fraction particulaire et du solvant, et/ou
 - la deuxième fraction particulaire est présente en une quantité inférieure à 4%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la première fraction particulaire, et/ou
 - la troisième fraction particulaire est présente en une quantité supérieure à 1,4% et/ou inférieure à 5,8%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale des première et deuxième fractions particulaires, et/ou
 - la quantité de particules de SiO_2 est inférieure à 1,5%, en pourcentage massique sur la base de la masse totale des première, deuxième et troisième fractions particulaires, et/ou
 - le rapport massique de la quantité de SiO_2 sur la quantité de CaO est supérieur à 3 et/ou inférieur à 5, et/ou
 - le rapport de la quantité molaire d'ions H^+ apportés par ledit acide sur la quantité molaire d'ions Al^{3+} apportés par la première fraction particulaire est supérieur à 2 et/ou inférieur à 5.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
- la taille médiane après mise en suspension D_{150} de la première fraction particulaire est inférieure à 100 nm et supérieure à 10 nm ; et/ou
 - la taille médiane D_{250} de la deuxième fraction particulaire est telle que $\text{D}_{250} / \text{E}_m < 0,5$; et/ou
 - la taille médiane D_{250} de la deuxième fraction particulaire est telle que $\text{D}_{250} / \text{D}_{150} > 1,1$; et/ou
 - la troisième fraction particulaire présente une épaisseur moyenne E_m supérieure à 0,1 μm et/ou inférieure à 2 μm ; et/ou
 - la troisième fraction particulaire présente une longueur moyenne supérieure à 5 μm et/ou inférieure à 20 μm ; et/ou
 - la quatrième fraction particulaire présente une taille médiane D_{450} inférieure ou égale à 30 μm .
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
- la taille médiane après mise en suspension D_{150} de la première fraction particulaire est inférieure à 60 nm et supérieure à 30 nm ; et/ou

- la taille médiane D_{250} de la deuxième fraction particulaire est telle que $D_{250} / E_m < 0,2$;
et/ou
 - la taille médiane D_{250} de la deuxième fraction particulaire est telle que $D_{250} / D_{150} > 1,2$.
 - la troisième fraction particulaire présente une épaisseur moyenne E_m supérieure à $0,2 \mu\text{m}$
et/ou inférieure à $1 \mu\text{m}$; et/ou
 - la troisième fraction particulaire présente une longueur moyenne supérieure à $7 \mu\text{m}$ et/ou
inférieure à $15 \mu\text{m}$; et/ou
 - la quatrième fraction particulaire présente une taille médiane D_{450} inférieure ou égale à $5 \mu\text{m}$.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les particules fines d'alumine présentent chacune une longueur inférieure à $0,2 \mu\text{m}$.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les particules fines d'alumine présentent chacune une longueur inférieure à $0,1 \mu\text{m}$.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'acide est l'acide nitrique.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape c), on extrude les filaments à travers une filière se déplaçant à une vitesse supérieure à 2 mm/s et inférieure à 30 mm/s .
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape c), on extrude les filaments à travers une filière circulaire, présentant un diamètre équivalent supérieur à $150 \mu\text{m}$ et inférieur à $600 \mu\text{m}$, se déplaçant, à une vitesse supérieure à 2 mm/s et inférieure à 30 mm/s , en effectuant des aller-retours, le recouvrement étant déterminé de manière qu'à la fin l'étape c), du fait de la déformation des filaments, il ne subsiste sensiblement pas de lumière entre les filaments adjacents.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape c), on extrude les filaments de manière que les strates de filaments successives soient identiques.
12. Produit fritté présentant :
- une masse volumique relative supérieure à 80% ;
 - une composition chimique telle que, en pourcentage massique :
 - Al_2O_3 : complément à 100% ,

- SiO_2 : 0,1% - 5%,
 - CaO : 0,02% - 1%, avec un rapport massique SiO_2/CaO compris entre 1 et 7,
 - autres éléments : < 10%.
 - une microstructure constituée d'un empilement de strates superposées, de préférence planes,
chaque strate étant constituée de tubes pleins adjacents constitués de grains agglomérés par frittage,
chaque tube comportant :
 - une paroi périphérique tubulaire d'axe X au moins partiellement commune avec au moins un tube adjacent, présentant une densité supérieure à 80% et comportant plus de 80% de plaquettes d'alumine en pourcentage surfacique, l'ensemble desdites plaquettes d'alumine s'étendant parallèlement à l'axe X,
 - un noyau remplissant un volume tubulaire délimité par la paroi périphérique et présentant une densité inférieure à la densité de la paroi périphérique.
13. Produit fritté selon la revendication immédiatement précédente, se présentant sous la forme d'un bloc dont toutes les dimensions sont supérieures à 5 mm.
14. Produit selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, présentant une masse volumique supérieure à 90%.
15. Produit fritté selon la revendication immédiatement précédente, présentant une masse volumique relative supérieure à 95%.
16. Produit selon l'une quelconque des quatre revendications immédiatement précédentes, présentant :
 - une teneur en SiO_2 supérieure à 0,15% et/ou inférieure à 4,5%, en pourcentage massique sur la base des oxydes ; et/ou
 - une teneur en CaO supérieure à 0,03% et/ou inférieure à 0,9%, en pourcentage massique sur la base des oxydes ; et/ou
 - un rapport massique SiO_2/CaO supérieur à 1,5 et/ou inférieur à 6 ; et/ou
 - une teneur en éléments autres que Al_2O_3 , SiO_2 et CaO , inférieure à 6%.
17. Produit selon l'une quelconque des cinq revendications immédiatement précédentes, présentant :
 - une teneur en SiO_2 supérieure à 0,25% et/ou inférieure à 1,5%, en pourcentage massique sur la base des oxydes ; et/ou

- une teneur en CaO supérieure à 0,05% et/ou inférieure à 0,4%, en pourcentage massique sur la base des oxydes ; et/ou
- un rapport massique SiO_2/CaO supérieur à 3 ; et/ou
- une teneur en éléments autres que Al_2O_3 , SiO_2 et CaO, inférieure à 1%.

5 18. Produit selon l'une quelconque des six revendications immédiatement précédentes, dans lequel la quantité d'interstices présentant un diamètre équivalent supérieur à 15 μm est inférieure à 1 par 10 mm^2 , de préférence sensiblement nulle.

10 19. Produit selon l'une quelconque des six revendications immédiatement précédentes, dans lequel le rapport de la densité de la paroi périphérique sur la densité du noyau est supérieur à 1,05.

20. Produit selon l'une quelconque des sept revendications immédiatement précédentes, dans lequel

- l'épaisseur (p_{122}) de la paroi périphérique d'un tube est supérieure à 10 μm et inférieure à 300 μm ; et/ou
- 15 - la paroi périphérique (122) comporte plus de 90% de plaquettes d'alumine, en pourcentage surfacique sur la base de la surface totale des grains ; et/ou
- le diamètre équivalent d'un tube est supérieur à 100 μm et inférieur à 500 μm ; et/ou
- l'épaisseur moyenne (E_m) des plaquettes d'alumine de la paroi périphérique, en moyenne sur l'ensemble des plaquettes de la paroi périphérique, est supérieure à 0,5 μm et
- 20 inférieure à 15 μm ; et/ou
- la densité de la paroi périphérique est supérieure à 90% ; et/ou
- le noyau (124) comporte plus de 70% de plaquettes d'alumine, en pourcentage surfacique, lesdites plaquettes étant orientées de manière aléatoire.

25 21. Produit selon l'une quelconque des huit revendications immédiatement précédentes, dans lequel

- l'épaisseur (p_{122}) de la paroi périphérique d'un tube est inférieure à 100 μm ; et/ou
- la paroi périphérique (122) comporte plus de 95% de plaquettes d'alumine, en pourcentage surfacique sur la base de la surface totale des grains ; et/ou
- le diamètre équivalent d'un tube est supérieur à 150 μm et inférieur à 300 μm ; et/ou
- 30 - l'épaisseur moyenne (E_m) des plaquettes d'alumine de la paroi périphérique, en moyenne sur l'ensemble des plaquettes de la paroi périphérique, est supérieure à 2 μm et inférieure à 7 μm ; et/ou

- la densité de la paroi périphérique est supérieure à 95% ; et/ou
- le noyau (124) comporte plus de 90% de plaquettes d'alumine, en pourcentage surfacique.

- 5 22. Produit selon l'une quelconque des neuf revendications immédiatement précédentes, dans lequel la paroi périphérique d'un tube comporte des portions (130) dans lesquelles l'ensemble des plaquettes d'alumine s'étend orthoradialement, l'ensemble desdites portions s'étendant de préférence sur plus de 50% de la surface de la paroi périphérique dans une section transversale.
- 10 23. Produit selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel dans plus de 50% de la surface des autres portions de ladite paroi périphérique, l'ensemble des plaquettes d'alumine s'étend suivant une direction privilégiée respective.
- 15 24. Dispositif choisi parmi un filtre pour liquides, en particulier pour un métal en fusion, un filtre pour gaz, en particulier un filtre pour extraire des poussières contenues dans un gaz, un support de catalyseur, le dispositif comportant un produit selon l'une quelconque des onze revendications immédiatement précédentes et/ou fabriqué par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

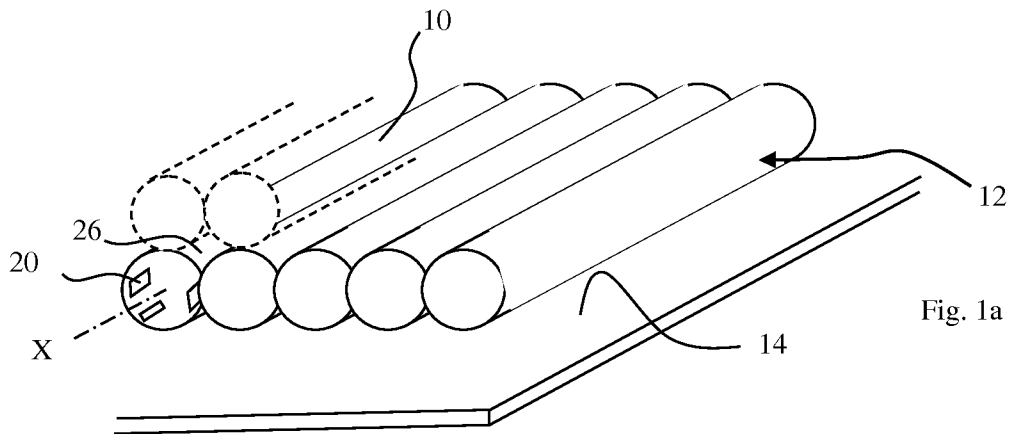


Fig. 1a

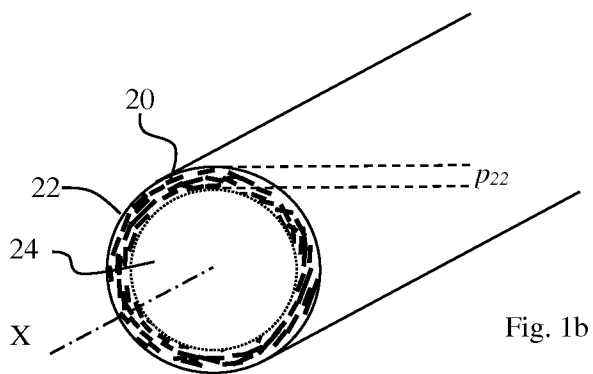


Fig. 1b

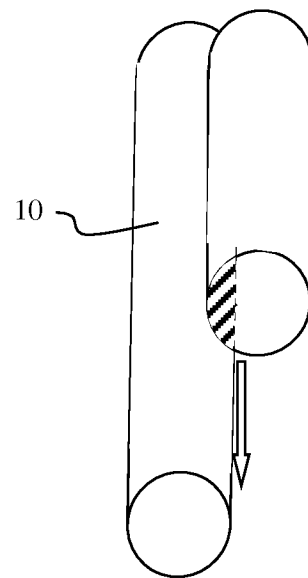


Fig. 2

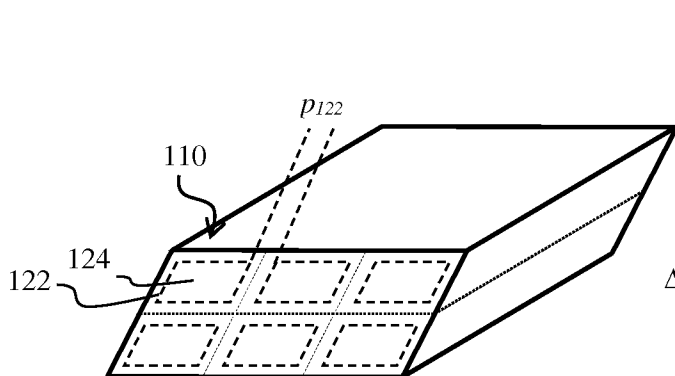


Fig. 3a

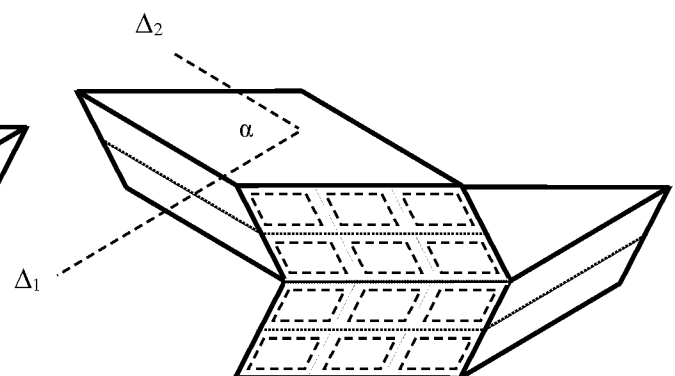


Fig. 3b

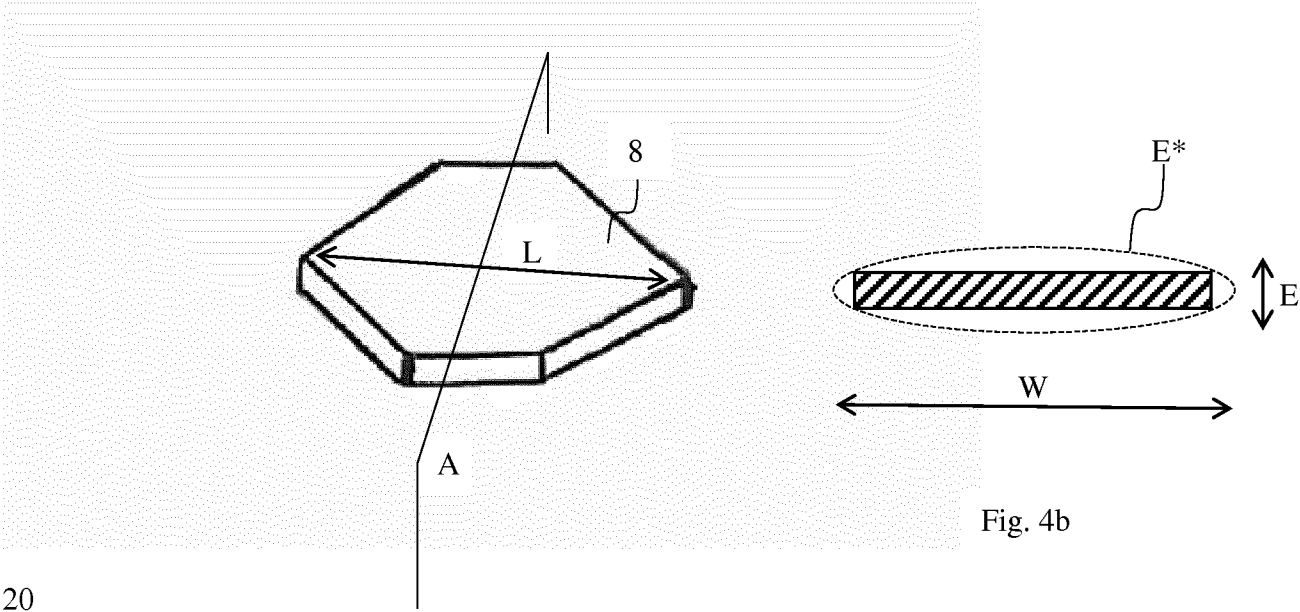


Fig. 4a

Fig. 4b

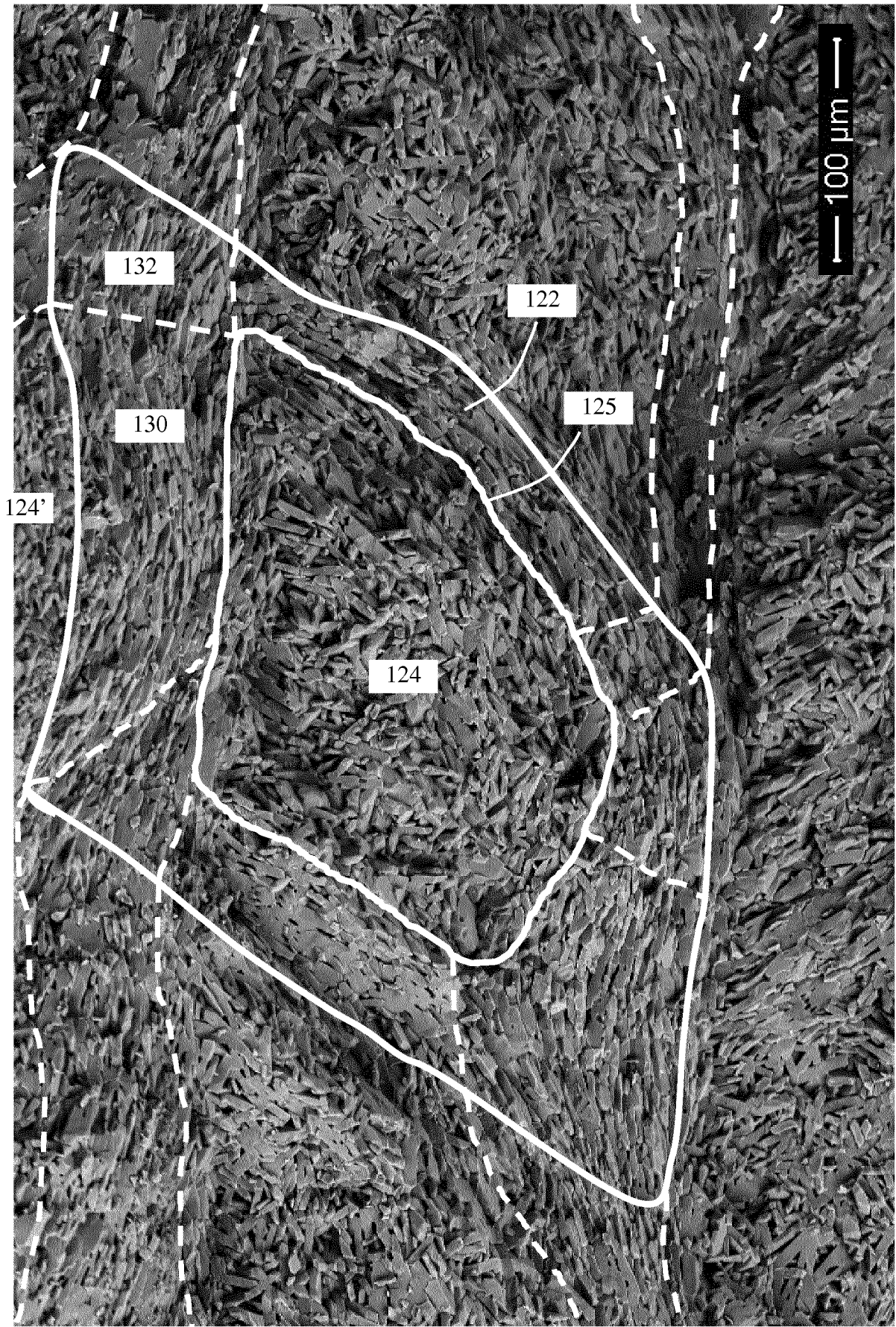


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/083519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/10 C04B35/111 C04B35/622 C04B35/626 C04B35/64
C04B35/80 B01D39/00 B01D39/20 B01D53/34 C01F7/02
B01D35/00 B22D43/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B B01D C01G C01F B22D

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, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FU ZONGWEN ET AL: "Micro- and macroscopic design of alumina ceramics by robocasting", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 37, no. 9, 10 April 2017 (2017-04-10), pages 3115-3124, XP029987334, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.03.052 page 3116, column gauche, line 40 page 3115, column gauche, line 15 - line 20 page 3116, column gauche, line 20 - line 34; figure 4 page 3116, column gauche, line 20 - line 34 page 3115, column droite, line 21 - line 26 page 3118, column droite, line 7 - line	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

4 January 2019

Date of mailing of the international search report

15/01/2019

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fortunati, Taddiano

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/083519

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	11 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/083519

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B35/10 C04B35/111 C04B35/622 C04B35/626 C04B35/64 C04B35/80 B01D39/00 B01D39/20 B01D53/34 C01F7/02 B01D35/00 B22D43/00				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B B01D C01G C01F B22D				
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, INSPEC, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées
X	FU ZONGWEN ET AL: "Micro- and macroscopic design of alumina ceramics by robocasting", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 37, no. 9, 10 avril 2017 (2017-04-10), pages 3115-3124, XP029987334, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.03.052 page 3116, colonne gauche, ligne 40 page 3115, colonne gauche, ligne 15 - ligne 20 page 3116, colonne gauche, ligne 20 - ligne 34; figure 4 page 3116, colonne gauche, ligne 20 - ligne 34 page 3115, colonne droite, ligne 21 - ligne 26 page 3118, colonne droite, ligne 7 -			1-24
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☐ 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			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
4 janvier 2019			15/01/2019	
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 Fortunati, Taddiano	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
	ligne 11 -----	