



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/12/21
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/08/14
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2015/01/27
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/06/19
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/002147
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/096072
(30) Priorité/Priority: 2006/12/21 (FR0611177)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C04B 35/482* (2006.01),
C04B 38/00 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
FERRIER, MELUSINE, FR;
PILUSO, PASCAL, FR
(73) Propriétaire/Owner:
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE - CEA, FR
(74) Agent: RIDOUT & MAYBEE LLP

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU CERAMIQUE REFRACTAIRE A HAUTE TEMPERATURE DE SOLIDUS

(54) Title: METHOD FOR MAKING A REFRACTORY CERAMIC MATERIAL HAVING A HIGH SOLIDUS TEMPERATURE

(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un matériau céramique réfractaire, comprenant les étapes successives suivantes : (i) obtention d'un mélange sec d'une poudre de dioxyde de hafnium HfO_2 et d'une poudre d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , (ii) granulation par pelletisation du mélange sec sous agitation afin d'obtenir un mélange granulé, la granulation comprenant la pulvérisation dans le mélange sec d'une solution aqueuse comprenant de l'alcool polyvinylique (PVA) et du polyéthylène glycol (PEG), (iii) séchage du mélange granulé, (iv) remplissage d'un moule avec le mélange granulé, (v) pressage isostatique ou semi-isostatique du mélange granulé afin d'obtenir un mélange compact, (vi) frittage du mélange compact afin d'obtenir un matériau céramique réfractaire à température de solidus comprise entre 25000°C et 28000°C.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
14 août 2008 (14.08.2008)(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/096072 A3(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/482 (2006.01) **C04B 38/00** (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/002147(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2007 (21.12.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0611177 21 décembre 2006 (21.12.2006) FR(71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **COM-**
MISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE - CEA
[FR/FR]; 25 rue Leblanc, Immeuble " Le Ponant D ",
F-75015 Paris (FR).(72) **Inventeurs; et**(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **FERRIER,**
Mélusine [FR/FR]; 14 rue Deguerry, F-75011 Paris (FR).
PILUSO, Pascal [FR/FR]; Rue des Rosiers, F-84120 Per-
tuis (FR).(74) **Mandataire** : **BONNEAU, Gérard**; Conseil en Propriété
Industrielle, 561 Chemin de Roubion, F-06600 Antibes
(FR).(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de*
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre*
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))***Publiée :**— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des*
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues(88) **Date de publication du rapport de recherche**
internationale: 23 octobre 2008(54) **Title:** METHOD FOR MAKING A REFRACTORY CERAMIC MATERIAL HAVING A HIGH SOLIDUS TEMPERATURE(54) **Titre :** PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU CERAMIQUE REFRACTAIRE A HAUT TEMPERATURE DE
SOLIDUS(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing by sintering a refractory ceramic material, that comprises the follow-
ing successive steps: (i) obtaining a dry mixture of hafnium dioxide powder HfO_2 and of yttrium oxide powder Y_2O_3 ; (ii) granulating
by pelletisation and under agitation the dry mixture in order to obtain a granulated mixture, wherein the granulation comprises spray-
ing into the dry mixture an aqueous solution containing polyvinyl alcohol (PVA) and polyethylene glycol (PEG); (iii) drying the
granulated mixture; (iv) filling a mould with the granulated mixture; (V) isostatically or semi-isostatically pressing the granulated
mixture in order to obtain a compact mixture; (vi) sintering the compact mixture in order to obtain a refractory ceramic material
having a solidus temperature of between 25000°C and 28000°C.(57) **Abrégé :** Procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un matériau céramique réfractaire, comprenant les étapes suc-
cessives suivantes : (i) obtention d'un mélange sec d'une poudre de dioxyde de hafnium HfO_2 et d'une poudre d'oxyde d' yttrium
 Y_2O_3 , (ii) granulation par pelletisation du mélange sec sous agitation afin d'obtenir un mélange granulé, la granulation comprene-
nant la pulvérisation dans le mélange sec d'une solution aqueuse comprenant de l'alcool polyvinylique (PVA) et du polyéthylène
glycol (PEG), (iii) séchage du mélange granulé, (iv) remplissage d'un moule avec le mélange granulé, (v) pressage isostatique ou
semi-isostatique du mélange granulé afin d'obtenir un mélange compact, (vi) frittage du mélange compact afin d'obtenir un matériau
céramique réfractaire à température de solidus comprise entre 25000°C et 28000°C.

A3

WO 2008/096072

**PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU CERAMIQUE
REFRACTAIRE A HAUTE TEMPERATURE DE SOLIDUS.**

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait au domaine des
5 matériaux réfractaires et concerne en particulier un
procédé de fabrication d'un matériau réfractaire à haute
température de solidus.

ETAT DE LA TECHNIQUE

10 Dans une centrale nucléaire, une défaillance des
moyens d'évacuation de la puissance résiduelle du réacteur
nucléaire peut induire une perte du refroidissement du
combustible nucléaire. Dans certains cas, cette perte
pourrait aboutir à la fusion partielle ou totale du cœur.
15 La probabilité d'un tel accident, bien qu'extrêmement
faible, est non nulle.

Afin de prévenir et de gérer les conséquences d'un
tel accident tant sur la population que sur
l'environnement, on simule un accident grave de cœur de
20 réacteur nucléaire (notamment un Réacteur à Eau sous
Pression (REP)) en faisant fondre dans un four à
induction, constitué de matériaux réfractaires à base
d'oxydes, des tronçons de crayons de combustibles
nucléaires préalablement irradiés.

25 Au cours de ces expériences dans lesquelles on fait
varier la température (pouvant aller jusqu'à 2600°C) et
l'atmosphère (par exemple neutre ou oxydante), le
comportement du combustible nucléaire est étudié, les
produits de fission et les actinides relâchés sont
30 identifiés et analysés.

Les pièces réfractaires à base d'oxydes du four
doivent au moins répondre aux critères suivants :

- une résistance mécanique jusqu'à une température de
2600°C,

- une étanchéité aux gaz générés lors de l'expérimentation,
- une résistance chimique à différents types d'atmosphères (notamment réductrice, oxydante, neutre, comprenant de l'air, de la vapeur d'eau),
- une résistance chimique pendant au moins 15 minutes à la corrosion et/ou à l'ablation à haute température pouvant être provoquées par des bains constitués d'oxydes et de métaux. De telles interactions sont par exemple générées lors du contact du matériau réfractaire avec le corium. Ce dernier est un magma qui résulte de la fusion à haute température du combustible nucléaire puis de la réaction du combustible fondu avec sa gaine et les éléments de la structure du réacteur nucléaire. Il est le plus souvent composé de bains corrosifs d'oxydes et de métaux, chauffés au-dessus de leur température de fusion ou de solidus. Ces oxydes sont notamment les oxydes d'uranium, de zirconium et de fer.

Afin de répondre à de tels critères, les pièces réfractaires de ces fours étaient fabriquées jusqu'en 2003 en dioxyde de thorium ThO_2 , oxyde dont la température de fusion est de 3380°C .

Toutefois, le dioxyde de thorium ThO_2 étant radioactif, il est contraignant à mettre en œuvre et on cherche à le remplacer par un autre matériau réfractaire non radioactif qui réponde par ailleurs aux critères exposés ci-dessus. Un matériau envisageable est le dioxyde de hafnium HfO_2 .

Le dioxyde de hafnium HfO_2 présente trois structures cristallines ayant chacune leur domaine de stabilité en fonction de la température et de la pression. A la pression atmosphérique, ces domaines sont les suivants :

- en dessous de 1700°C : structure monoclinique,

- de 1700°C à 2600°C : structure quadratique,
- de 2600°C à 2810°C : structure cubique,
- au delà de 2810°C : état liquide.

Le dioxyde de hafnium HfO_2 présente une température
5 de fusion de 2810°C et est par ailleurs bien connu pour
résister aux interactions chimiques à chaud. Il semble
donc constituer un bon candidat pour remplacer le dioxyde
de thorium ThO_2 en tant que matériau réfractaire rentrant
dans la composition des pièces des fours permettant de
10 réaliser les simulations précitées.

Le dioxyde de hafnium HfO_2 pur présente néanmoins un
inconvenient majeur pour les applications à haute
température, à savoir que lors de cycles (montée/descente)
de températures, sa transformation allotropique de la
15 phase monoclinique vers la phase quadratique s'accompagne
d'une contraction (ou d'une expansion volumique lors de la
transformation inverse) de 3,4 % entre 1500°C et 1800°C.
Cette importante variation volumique a pour conséquence
réduisant la fissuration du matériau céramique
20 réfractaire constitué de dioxyde de hafnium HfO_2 .

De par le document US 5,681,784, il est connu que
cette variation volumique peut être évitée en stabilisant,
à l'aide d'additifs, le dioxyde de hafnium HfO_2 dans sa
phase cubique (phase haute température). Pour cela, on
25 ajoute, au matériau en dioxyde de hafnium HfO_2 , 8 % à 12 %
en moles d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et 0,25 % à 4 % en poids
d'aides au frittage. Le matériau ainsi constitué présente
une température de solidus peu élevée (bien inférieure à
2500°C) qui le rend impropre à son utilisation en tant que
30 matériau réfractaire constitutif des fours de simulation
précités.

EXPOSE DE L'INVENTION

Un des buts de l'invention est donc de réaliser un procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un matériau céramique réfractaire à base de dioxyde de hafnium HfO_2 qui ne se fissure pas lors de cycles de montée et de descente en température incluant l'intervalle 1500°C-1800°C.

Un autre but de l'invention est de réaliser un procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un matériau céramique réfractaire à base de dioxyde de hafnium HfO_2 qui possède une température de solidus supérieure à 2500°C.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un matériau céramique réfractaire comprenant :

- des grains de dioxyde de hafnium HfO_2 de structure monoclinique,
- des grains de dioxyde de hafnium HfO_2 de structure cubique stabilisée par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 ,
l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 représentant 0,5 % à 8 % en moles par rapport au nombre total de moles de dioxyde de hafnium HfO_2 ,
- des pores ouverts qui ne sont pas interconnectés,
- des pores fermés,

le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

(i) obtention d'un mélange sec d'une poudre de dioxyde de hafnium HfO_2 et d'une poudre d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , chacun de ces oxydes étant mélangé selon les proportions en moles dans lesquelles il se trouve dans le matériau céramique,

(ii) granulation par pelletisation du mélange sec sous agitation afin d'obtenir un mélange granulé, la granulation comprenant la pulvérisation dans le mélange sec d'une solution aqueuse comprenant, par rapport au

poids du mélange sec, 5 % en poids d'alcool polyvinylique (PVA) de masse moléculaire comprise entre 50000 et 90000 g/mol et 5 % en poids de polyéthylène glycol (PEG) de masse moléculaire comprise entre 180 et 420 g/mol,

- 5 (iii) séchage du mélange granulé,
(iv) remplissage d'un moule avec le mélange granulé,
(v) pressage isostatique ou semi-isostatique du mélange granulé remplissant le moule afin d'obtenir un mélange compact,
10 (vi) frittage du mélange compact afin d'obtenir le matériau céramique réfractaire.

Avantageusement, la température de solidus du matériau céramique réfractaire obtenu par le procédé de l'invention est comprise entre 2500°C et 2800°C. La
15 température de solidus est la température en dessous de laquelle les dernières parties liquides du matériau en cours de solidification se sont solidifiées. Elle est considérée à pression atmosphérique.

Par ailleurs, on entend par « pores fermés » des
20 pores ne communiquant pas avec la surface du matériau et par « pores ouverts » des pores communiquant avec la surface du matériau, ces pores ouverts présentant en outre la particularité de ne pas être interconnectés. Optionnellement, pour une partie ou la totalité des pores
25 fermés du matériau céramique réfractaire de l'invention, les pores fermés ne sont pas interconnectés.

Par pressage isostatique, on entend l'application d'une pression uniforme, quelle que soit la direction considérée, sur une poudre contenue dans un sac de
30 pressage flexible maintenu généralement par un moule support rigide.

Par pressage semi-isotatique, on entend un pressage dans lequel un poinçon applique une pression uniaxiale sur la surface la plus simple du mélange compact et une
35 membrane flexible applique une pression isostatique sur

l'autre face du mélange compact, soit la face de géométrie plus complexe.

Le pressage isostatique et semi-isostatique sont particulièrement, mais non exclusivement, adaptés à la
5 réalisation de tubes.

Le PVA et le PEG compris dans la solution aqueuse jouent respectivement le rôle de liant et de plastifiant.

De façon générale, la répartition homogène d'une faible quantité de poudre dans une autre est un problème
10 délicat. Ce problème est d'autant plus compliqué que le mélange sec de la présente invention comprend deux poudres dont les densités sont assez différentes (à savoir : densité HfO_2 pur = $9,68 \text{ g.cm}^{-3}$; densité Y_2O_3 pur = 5 g.cm^{-3}).

15 Or, il est très important d'obtenir un mélange sec dans lequel ces deux poudres sont réparties de façon homogène puisque l'augmentation de la teneur de Y_2O_3 dans une zone du matériau induit après frittage une importante diminution de la température de solidus dans cette zone,
20 et donc une fragilité de l'ensemble du matériau céramique, ce qui impose son utilisation à des températures inférieures à celles prévues.

Les inventeurs ont découvert que seule une étape de granulation par pelletisation associée à la solution
25 aqueuse spécifique de l'invention permet de produire un mélange granulé dans lequel d'une part les poudres de HfO_2 et de Y_2O_3 sont réparties de façon homogène, et d'autre part les granules denses ont à la fois une tenue mécanique suffisante pour être manipulés et une déformation
30 autorisant un aplatissement au cours de l'étape de pressage. Au sens de l'invention, on entend notamment par « granulation par pelletisation » un procédé dans lequel on pulvérise une suspension organique sur une poudre céramique en rotation dans un plateau tournant incliné.

Après séchage, le mélange granulé obtenu est fritté afin d'obtenir, par le procédé de l'invention, un matériau céramique réfractaire qui est à la fois composite (c'est à dire que les grains de dioxyde de hafnium HfO_2 sont de
5 deux types, à savoir des grains de structure monoclinique et de structure cubique stabilisée par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3) et homogène (ces grains sont répartis de façon homogène dans l'ensemble du volume du matériau).

Ce matériau est non fissuré et une part importante
10 de sa porosité est fermée. Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, cette porosité fermée, inattendue, peut être attribuée à l'effet Kirkendall propre au couple $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Préférentiellement, les pores fermés représentent 1 % à 15 % du volume du matériau obtenu par
15 le procédé de l'invention.

Par ailleurs, avantageusement, les pores ouverts de ce matériau représentent moins de 3 %, préférentiellement moins de 1 %, encore plus préférentiellement environ 0,5 %, du volume du matériau. Ces pores ouverts ne sont pas
20 interconnectés, ce qui a pour effet qu'ils ne traversent pas le matériau céramique réfractaire.

La part importante de pores fermés, ainsi que le fait que les pores ouverts ne sont pas interconnectés, renforce l'étanchéité aux gaz du matériau céramique
25 réfractaire selon l'invention et augmente la résistance chimique aux gaz et aux liquides en diminuant la surface d'échange disponible.

De façon inattendue, malgré la quantité significative de plastifiant contenue dans la solution
30 aqueuse, à savoir 5 % en poids de polyéthylène glycol (PEG), le matériau céramique obtenu par le procédé de l'invention n'en reste pas moins suffisamment dense, sa compacité ayant été mesurée comme étant supérieure à 85 %.

Avantageusement, cette compacité a pour effet que le
35 matériau céramique selon l'invention présente une bonne

tenue mécanique, en particulier jusqu'à 2600°C, et qu'il confine le plus possible les gaz générés par exemple lors des expériences de simulation précitées. La part importante de pores fermés renforce également l'étanchéité
5 aux gaz du matériau.

La compacité étant le complément de la porosité, le matériau céramique réfractaire obtenu par le procédé de l'invention présente donc une porosité inférieure ou égale à 15 %. Cette porosité est constituée à la fois de pores
10 ouverts qui ne sont pas interconnectés et de pores fermés. L'unité de mesure de la compacité ou de la porosité est le pourcentage en volume.

La porosité ouverte est mesurée par une méthode connue de l'homme du métier telle que la méthode
15 d'immersion réalisée avec une cloche à vide. Sa soustraction à la porosité totale permet d'obtenir la valeur de la porosité fermée.

Quant au caractère non interconnecté de la porosité ouverte du matériau céramique réfractaire obtenu par le
20 procédé de l'invention, il s'apprécie qualitativement à l'aide de méthodes connues de l'homme du métier qui montrent le caractère non traversant de tels pores.

Parmi ces méthodes, figure un test d'étanchéité tel que le test de bullage. Ce test consiste à plonger dans un
25 récipient d'eau un échantillon du matériau, par exemple un tube fermé à une extrémité. De l'air est ensuite injecté sous pression à l'intérieur du tube dont l'extrémité fermée est dirigée vers le haut. Si la porosité ouverte est « traversante », l'air va se propager à travers la
30 paroi du tube jusqu'à ce que des bulles d'air se forment à sa surface externe. En revanche si les pores ouverts ne sont pas interconnectés, le tube est étanche et aucune bulle d'air n'apparaît.

Une autre méthode consiste à réaliser plusieurs
35 coupes dans le matériau et examiner à l'aide d'un cliché

réalisé à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) en électrons secondaires si les pores ouverts de ce matériau sont interconnectés ou non.

De préférence, ce matériau est tel que le dioxyde de hafnium HfO_2 cubique est stabilisé par 3 % à 8 %, voire 3 % à 5 %, en moles d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 .

Encore plus préférentiellement, ce matériau est tel que le dioxyde de hafnium HfO_2 cubique est stabilisé par 0,7 % à 1,5 % (préférentiellement 1 %) en moles d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , il présente alors une compacité comprise entre 96 % et 97 %.

Une des caractéristiques essentielles du matériau céramique réfractaire selon l'invention est la quantité particulière d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 qu'il contient, à savoir une quantité de 0,5 % à 8 % en moles par rapport au nombre total (monoclinique et cubique) de moles de dioxyde de hafnium HfO_2 . En effet, une telle quantité fait en sorte que le matériau est composite, à savoir qu'il comprend le dioxyde de hafnium HfO_2 dans deux phases cristallines distinctes et réparties de façon homogène dans l'ensemble du volume du matériau, à savoir une phase comprenant des grains à structure cubique (stabilisée par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3) et une phase comprenant des grains à structure monoclinique. De par ce caractère composite, le matériau n'est que partiellement stabilisé par la formation d'une solution solide de structure cubique.

Le caractère monoclinique des grains de dioxyde de hafnium HfO_2 ou le caractère cubique des grains de dioxyde de hafnium HfO_2 stabilisé par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 peut être déterminé par diffraction des rayons X.

Préférentiellement, la microstructure des matériaux céramiques réfractaires obtenus selon le procédé de l'invention et comprenant 0,5 % à 8 % en moles d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est telle que :

- les grains de dioxyde de hafnium HfO_2 de structure monoclinique présentent une forme allongée et/ou une taille moyenne comprise entre 1 μm et 3 μm ,

- les grains de dioxyde de hafnium HfO_2 de structure cubique stabilisée par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 présentent une forme symétrique de section carrée et/ou une taille moyenne comprise entre 3 μm et 15 μm .

Ces caractéristiques microstructurales peuvent notamment être déterminées à l'aide de clichés MEB du matériau, après traitement par une méthode connue de l'homme du métier tel qu'un polissage suivi d'une attaque thermique ou chimique aux joints de grain.

Le caractère composite du matériau céramique réfractaire obtenu par le procédé de l'invention présente l'avantage à la fois i) d'éviter l'expansion volumique précitée et ii), de préserver au mieux une haute température de solidus, la plus proche possible de la température de fusion du dioxyde de hafnium HfO_2 pur, ceci associé au fait que l'on évite l'ajout d'aides au frittage.

Pour les matériaux comprenant 1 % en moles de Y_2O_3 (typiquement pour lesquels les grains du dioxyde de hafnium HfO_2 cubique sont stabilisés par 0,7 % à 1,5 % en moles d'oxyde d'yttrium Y_2O_3), les grains du dioxyde de hafnium HfO_2 cubique sont répartis de manière particulièrement homogène dans l'ensemble du volume du matériau céramique.

La répartition est particulièrement homogène en ce sens qu'on ne peut détecter, à l'aide d'un cliché MEB en mode électrons rétrodiffusés, de ségrégation, d'inclusions de la phase de dioxyde de hafnium HfO_2 cubique au sein de la phase constituée de dioxyde de hafnium HfO_2 monoclinique. Ceci a pour effet de renforcer la résistance à la fissuration lors de montées/descentes en température entre 1500°C et 1800°C.

Cette excellente homogénéité dans la microstructure du matériau implique que ce dernier ne possède pas de points dans lesquels l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est localement plus concentré que dans le reste du matériau. En d'autres termes, la teneur de 0,7 % à 1,5 %, de préférence 1 %, en moles d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est rencontrée en pratique dans l'ensemble du volume du matériau. Ceci a pour avantage que la température de solidus est pratiquement la même en tout point du matériau, à savoir de l'ordre de 10 2800°C, et qu'elle n'est pas abaissée localement par une teneur en oxyde d'yttrium Y_2O_3 plus élevée ce qui entraînerait des points chauds sources de fragilité mécanique pour le matériau.

D'autres objets, caractéristiques et avantages de 15 l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, donnée à titre illustratif et non limitatif.

Les exemples 1 et 2 qui suivent illustrent la fabrication par le procédé de l'invention d'un tube dont 20 l'épaisseur de la paroi est respectivement inférieure et supérieure à 10 mm, cette différence qui se traduisant notamment par des procédés aux conditions de pressage différentes.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

25 1 - Fabrication par métallurgie des poudres d'un tube constitué de matériau céramique réfractaire comprenant 3 % en moles de Y_2O_3 et dont la paroi est d'une épaisseur inférieure à 10 mm.

1.1 - Mélange à sec des poudres de HfO_2 et de Y_2O_3 .

30 Afin de réaliser un matériau céramique réfractaire à base de HfO_2 comprenant 3 % en moles de Y_2O_3 , on a mélangé 96,79 g d'une poudre de HfO_2 et 3,21 g d'une poudre de Y_2O_3 représentant respectivement 97 % en moles et 3 % en moles du mélange final.

La poudre de dioxyde de hafnium HfO_2 , fournie par la Société CEZUS (France), avait les caractéristiques suivantes :

- Pureté = 99,9 % en poids.
- 5 - Surface spécifique (BET) = 12,99 m^2/g .
- Taille des particules denses (BET) = 47,6 nm, calculée d'après la surface spécifique en supposant que les grains étaient sphériques.
- Taille moyenne de grains = 2 μm , mesurée par voie
- 10 humide avec un granulomètre laser après ajout d'un dispersant qui était le polyméthacrylate d'ammonium (vendu sous le nom de DARWAN C).
- Système cristallin : essentiellement monoclinique (densité = 9,7 g.cm^{-3}).

15 La Surface Spécifique (BET) et la taille des particules denses (BET) sont déterminées par adsorption d'azote conformément à la norme ISO 9277:1995 établie à partir de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (dite BET).

Les principaux éléments chimiques constituant des
20 impuretés (en ppm en poids par rapport au dioxyde de hafnium HfO_2) étaient les suivants :

Al	< 100	Co	< 20	Fe	< 100
Ca	< 25	Cr	< 20	Mg	< 20
Cd	< 20	Cu	< 100	Mn	< 0
Mo	< 20	P	< 20	Ti	< 100
Na	< 20	Pb	< 20	V	< 20
Ni	< 100	Sn	< 20		

La poudre d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , fournie par la
25 Société PIDC (USA), avait les caractéristiques suivantes :

- Pureté = 99,999 % en poids.
- Densité = 5,01 g.cm^{-3} .

- Surface spécifique (BET) = 2,38 m²/g.
- Taille des particules denses (BET) = 0,5 µm, calculée d'après la surface spécifique en supposant que les grains étaient sphériques.
- 5 - Taille moyenne de grains = 3 µm, mesurée par voie humide avec un granulomètre laser après ajout de dispersant DARWAN C.

Les poudres ont été mélangées à sec à l'aide d'un mélangeur de poudres céramiques non spécifique (de type
10 Turbula[®] dans le cas présent) pendant un temps minimum de 20 minutes.

1.2 - Granulation par pelletisation.

Afin de réaliser la granulation par pelletisation du mélange sec de poudres, son agitation a été poursuivie
15 dans un plateau tournant incliné tout en pulvérisant progressivement dans le mélange sec de poudres une solution aqueuse comprenant de l'alcool polyvinylique (PVA) de masse moléculaire comprise entre 50000 et 90000 g/mol et du polyéthylène glycol 300 (PEG 300), la quantité
20 de PVA et la quantité de PEG pulvérisées représentant chacune 5 % en poids par rapport au poids du mélange sec de poudres.

Le PEG 300 est un polyéthylène glycol de masse moléculaire comprise entre 285 et 315 g/mol.

25 1.3 - Séchage.

Le mélange granulé obtenu a été séché à l'étuve à 50°C jusqu'à ce que les granules soient sèches, soit dans le cas présent au bout de 20 minutes. Une température de séchage comprise entre 40°C et 60°C peut également
30 convenir. Elle permet de ne pas trop durcir le liant (PVA), ce qui rendrait les granules incompressibles lors du pressage.

1.4 - Tamisage.

Le mélange granulé et séché obtenu par « voie sèche » lors des étapes précédentes a ensuite été introduit dans une tamiseuse automatique pour subir un double tamisage afin qu'il ne contienne plus que des granules dont la taille était comprise entre 60 et 250 μm . Cette taille de granules est suffisamment grosse pour présenter de bonnes propriétés d'écoulement permettant le bon remplissage du moule. Elle est par ailleurs suffisamment petite pour que les granules n'induisent pas de défaut de pressage, tel que par exemple un manque local du mélange qui peut être à l'origine d'un macro-pore non-éliminable lors du frittage.

1.5 - Pressage.

Afin d'obtenir un mélange compact, un moule pour pressage semi-isostatique de tubes cylindriques circulaires a été utilisé. Ce moule était composé de trois éléments principaux : i) un corps métallique troué (moule support), ii) une gaine plastique souple en polyuréthane de longueur = 750 mm et de diamètre intérieur = 15,5 mm et iii) un mandrin cylindrique en métal de longueur = 600 mm de diamètre = 9 mm. Le corps métallique était troué pour permettre au fluide (mélange d'eau et d'huile classiquement utilisé dans de telles presses) d'appliquer une pression uniforme sur la gaine plastique en polyuréthane.

Le dioxyde de hafnium HfO_2 contenu dans le mélange granulé étant très acide, il peut oxyder l'acier ordinaire constituant le mandrin, ce qui peut provoquer sa détérioration, des difficultés de démoulage ou une pollution par le fer du mélange compact. Afin d'éviter une telle oxydation, toute la surface du mandrin métallique a été recouverte de 10 μm d'une première couche de nickel chimique, puis de 10 μm d'une seconde couche de polytétrafluoroéthylène (téflon).

Puis, le mélange des poudres granulées a été introduit entre le mandrin métallique et la gaine plastique. Afin d'améliorer le taux de compaction de la poudre, le remplissage du moule a été effectué lentement et sur une table vibrante, ceci afin d'éviter d'introduire des défauts non éliminables lors du frittage.

Le mélange des poudres granulées a ensuite été soumis au cycle de pressage suivant :

- augmentation de la pression selon une vitesse de 1,5 MPa/s pour atteindre une pression maximum (dite contrainte de mise en forme palier) de 200 MPa qui a été maintenue pendant 120 s,
- diminution de la pression selon une vitesse de 0,2 MPa/s afin d'atteindre la pression atmosphérique.

Alternativement, l'augmentation de la pression pour atteindre la contrainte de mise en forme palier peut être effectuée selon au moins une vitesse comprise entre 0,5 et 2,5 MPa/s, la contrainte de mise en forme palier peut être maintenue pendant une durée comprise entre 60 s et 180 s, la diminution de la pression afin d'atteindre la pression atmosphérique peut être effectuée selon au moins une vitesse comprise entre 0,1 et 1 MPa/s.

Lors du pressage, le mélange granulé était comprimé entre le mandrin fixe et la gaine flexible.

Lorsque le tube cylindrique compact a une paroi d'épaisseur inférieure à 10 mm, la pression maximum est d'au moins de 200 MPa afin d'obtenir un matériau suffisamment compact et ne doit en tous cas pas excéder 250 MPa afin de prévenir toute fissuration du matériau après frittage.

A l'issue de ce pressage, on a obtenu un tube compact aux dimensions suivantes : longueur = 600 mm, diamètre externe = 12 mm et diamètre interne = 9 mm.

1.6 - Frittage.

Le tube compact a été fritté sous air selon le cycle suivant : montée en température selon une vitesse de 5°C/min jusqu'à une température de 1600°C maintenue pendant un palier de 1 heure, puis descente en température
5 suivant l'inertie du four. Avantageusement, le tube compact présentant une paroi d'épaisseur inférieure à 10 mm, le liant (PVA) et le plastifiant (PEG) ont été éliminés du mélange compact par pyrolyse lors de l'étape de frittage.

10 Après frittage, on a obtenu un tube cylindrique de section circulaire en matériau céramique réfractaire de diamètre extérieur de 8,3 mm et de diamètre intérieur de 6,8 mm. A noter que d'autres tubes cylindriques à section non circulaires, par exemple elliptiques, pourraient aussi
15 être élaborés, seuls les tubes cylindriques présentant des arrêtes étant peu à même d'être réalisés par pressage semi-isostatique ou isostatique.

Différents cycles de frittage sous air ont été testés pour évaluer l'influence de la température et du
20 temps de palier sur la compacité et la porosité ouverte. Ces tests ont permis de déterminer qu'un cycle de frittage qui peut également convenir comprend le chauffage du mélange compact à une température comprise entre 1550°C et 1650°C, pendant une durée comprise entre 30 et 90 minutes.
25 Si de telles conditions ne sont pas respectées un taux de porosité ouverte peu propice au confinement de gaz peut être obtenu.

Par ailleurs, les inventeurs ont mis en évidence le fait que pour un même cycle de frittage, plus la teneur
30 d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est importante moins le retrait au frittage est grand et plus la température à laquelle le mélange compact commence à densifier est élevée (900°C pour un mélange compact de HfO_2 pur contre 1200°C pour un mélange compact de HfO_2 comprenant 8% en moles de Y_2O_3).

Avantageusement, les températures de solidus du matériau céramique réfractaire de l'invention doivent être comprises entre 2500°C et 2800°C. Pour obtenir ce matériau avec une compacité suffisante, on s'attend donc à appliquer
5 une température de frittage élevée, en tous cas bien supérieure à la limite pouvant être atteinte par les fours de frittage standards qui ne dépassent pas en général 1700°C à 1800°C.

Même si d'autres fours peuvent produire des
10 températures supérieures à 1800°C, ils travaillent généralement sous atmosphère contrôlée et sont peu développés en industrie. Ces fours utilisent le plus souvent des éléments chauffants et des matériaux réfractaires en carbone. Or le carbone interagit avec le dioxyde de hafnium
15 HfO_2 , ce qui rend impropre l'utilisation de tels fours pour fritter un mélange de poudres comprenant du HfO_2 .

De façon inattendue, bien que l'étape de frittage selon l'invention comprenne un chauffage à des températures voisines de 1600°C, elle permet néanmoins d'obtenir un
20 matériau céramique de compacité suffisante et qui présente une part importante de porosité fermée. Cela autorise par ailleurs l'emploi de fours standards et donc évite toute interaction néfaste avec le carbone.

Il est à noter que les pores ouverts du matériau selon
25 l'invention se sont révélés être des pores ouverts qui ne sont pas interconnectés et qui ne sont donc pas traversants. En d'autres termes, ces pores contenus dans la paroi du tube cylindrique étaient de dimension suffisamment réduites pour que le volume interne du tube ne communique pas avec son
30 volume externe, assurant ainsi une totale imperméabilité entre ces deux volumes. Cela renforce donc le confinement des gaz recherché pour des pièces de fours de simulation.

1.7 - Usinage-rectification.

Afin de réaliser une pièce de structure d'un four de simulation, le tube de matériau céramique réfractaire obtenu à l'étape précédente a été rectifié aux dimensions voulues par usinage. L'usinage n'a créé aucune fissure au
5 niveau du matériau.

2 - Fabrication par métallurgie des poudres d'un tube cylindrique constitué de matériau céramique réfractaire comprenant 3 % en moles de Y_2O_3 et dont la paroi est d'une épaisseur supérieure à 10 mm.

10 Afin de tenir compte de problèmes spécifiques rencontrés lors de la fabrication d'un mélange compact de géométrie telle qu'il présente une épaisseur supérieure à 10 mm selon au moins un plan de coupe, le procédé de fabrication selon l'exemple précédent a été modifié afin
15 de réaliser un tube cylindrique dont la paroi était d'épaisseur supérieure à 10 mm.

2.1 - Cycle de pressage.

La presse semi-isotatique comprenait une gaine en polyuréthane de longueur = 30 mm et de diamètre intérieur
20 = 60 mm, ainsi qu'un mandrin cylindrique en métal de longueur = 125 mm et de diamètre = 20,8 mm.

Afin d'obtenir un matériau céramique réfractaire à la fois dense (c'est à dire de compacité supérieure à 85 %), sans défaut d'empilement et ne se fissurant pas, le
25 cycle de pressage de l'exemple précédent a été modifié en appliquant une pression maximum (encore appelée contrainte de mise en forme palier) de 100 MPa et en réalisant la diminution de cette pression en deux étapes afin qu'elle soit plus progressive.

30 Le protocole utilisé était ainsi le suivant :

- augmentation de la pression selon une vitesse de 1,5 MPa/s pour atteindre la pression maximum (dite contrainte de mise en forme palier) de 100 MPa qui a été maintenue pendant 120 s,

- diminution de cette pression maximum selon une vitesse de 0,5 MPa/s afin d'atteindre une pression intermédiaire de 30 MPa, puis poursuite de la diminution de la pression selon une vitesse de 0,2 MPa/s afin d'atteindre la pression atmosphérique.

Alternativement, la diminution de la contrainte de mise en forme palier peut être effectuée selon une vitesse comprise entre 0,2 et 1 MPa/s afin d'atteindre une pression intermédiaire de 30 MPa et la diminution de la pression intermédiaire peut être effectuée selon une vitesse comprise entre 0,1 et 0,5 MPa/s afin d'atteindre la pression atmosphérique.

La pression maximum peut être au moins de 80 MPa afin d'obtenir un matériau suffisamment compact et ne doit en tous cas pas excéder 150 MPa afin de prévenir toute fissuration du matériau après frittage.

A l'issue de ce pressage, on a obtenu un tube cylindrique compact de section circulaire aux dimensions suivantes : longueur = 130 mm, diamètre externe = 48 mm et diamètre interne = 20,8 mm.

2.2 - Déliantage.

Entre l'étape de pressage et l'étape de frittage, une étape de déliantage a été ajoutée pour permettre une élimination de la quantité importante (due à l'épaisseur importante du tube) du liant (PVA) et du plastifiant (PEG) contenus dans le tube compact. Cette élimination doit être suffisamment progressive afin d'éviter toute fissuration du matériau céramique réfractaire lors de l'étape de frittage.

L'étape de déliantage comprenait l'augmentation de la température du tube compact selon une vitesse de 0,2°C/min (vitesse pouvant être comprise entre 0,1°C/min et 0,5°C/min) jusqu'à atteindre une température de 600°C (température pouvant être comprise entre 550°C et 650°C)

maintenue pendant 2 heures (durée pouvant être comprise entre 1 et 3 heures).

2.3 - Ouverture du tube cylindrique.

Comme cela est courant lors de la réalisation d'un
5 tube cylindrique par pressage semi-isostatique ou isostatique, le mélange granulé a été ajouté en excès afin de réaliser un « bouchon » au-dessus du mandrin et obtenir après frittage un tube cylindrique fermé à une de ses extrémités, c'est à dire un tube cylindrique en forme de
10 creuset. Le tube cylindrique fermé compact obtenu après pressage présentait toutefois un défaut de géométrie à chacune de ses extrémités, à savoir que chaque extrémité présentait un élargissement par rapport au diamètre moyen du tube cylindrique (cet évasement est couramment appelé
15 « patte d'éléphant » dans le domaine des céramiques). Ce défaut est couramment observé lorsque la gaine est mal adaptée au corps métallique troué. Il engendre de fortes contraintes durant le déliantage et le frittage, et peut provoquer une fissuration du tube en matériau céramique
20 réfractaire obtenu après frittage.

Afin d'éviter cette fissuration, entre l'étape de pressage et l'étape de déliantage, le tube cylindrique compact a été découpé transversalement à sec à chaque extrémité de telle sorte qu'il ne présente plus cet
25 évasement à ses extrémités et que le diamètre du tube soit sensiblement le même sur toute sa longueur.

Il ressort clairement de la description ci-dessus que le procédé spécifique de l'invention permet de fabriquer une pièce en matériau céramique réfractaire qui
30 ne se fissure pas lors de cycles de montée et de descente en température incluant l'intervalle 1500°C-1800°C et qui possède une température de solidus supérieure à 2500°C.

REVENDICATION

1) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un matériau céramique réfractaire comprenant:

- des grains de dioxyde de hafnium HfO_2 de structure monoclinique,

des grains de dioxyde de hafnium HfO_2 de structure cubique stabilisée par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , ledit oxyde d'yttrium Y_2O_3 représentant 0,5 % à 8 % en moles par rapport au nombre total de moles de dioxyde de hafnium HfO_2 ,

des pores ouverts qui ne sont pas interconnectés, des pores fermés,

ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes:

(i) obtention d'un mélange sec d'une poudre de dioxyde de hafnium HfO_2 et d'une poudre d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , chacun de ces oxydes étant mélangé selon les proportions en moles dans lesquelles il se trouve dans ledit matériau céramique,

(ii) granulation par pelletisation dudit mélange sec sous agitation afin d'obtenir un mélange granulé, ladite granulation comprenant la pulvérisation dans ledit mélange sec d'une solution aqueuse comprenant, par rapport au poids dudit mélange sec, 5 % en poids d'alcool polyvinylique (PVA) de masse moléculaire comprise entre 50000 et 90000 g/mol et 5 % en poids de polyéthylène glycol (PEG) de masse moléculaire comprise entre 180 et 420 g/mol,

(iii) séchage dudit mélange granulé,

(iv) remplissage d'un moule avec ledit mélange granulé,

(v) pressage isostatique ou semi-isostatique dudit mélange granulé remplissant ledit moule afin d'obtenir un mélange compact,

(vi) frittage dudit mélange compact afin d'obtenir ledit matériau céramique réfractaire.

2) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit pressage comprend les étapes successives suivantes:

- l'augmentation de la pression pour atteindre une contrainte de mise en forme palier, selon au moins une vitesse comprise entre 0,5 et 2,5 MPa/s,
- le maintien de ladite contrainte de mise en forme palier pendant une durée comprise entre 60 s et 180 s,
- la diminution de la pression afin d'atteindre la pression atmosphérique, selon au moins une vitesse comprise entre 0,1 et 1 MPa/s.

3) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite étape d'augmentation de la pression pour atteindre une contrainte de mise en forme palier est réalisée avec au moins une vitesse de 1,5 MPa/s.

4) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que ladite étape de maintien de ladite contrainte de mise en forme palier est réalisée avec une durée de 120 s.

5) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que ladite étape de la diminution de la pression afin d'atteindre la pression atmosphérique est réalisée à une vitesse de 0,2 MPa/s.

6) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que ladite contrainte de mise en forme palier est comprise entre 200 et 250 MPa.

7) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite contrainte de mise en forme palier est de 200 MPa.

8) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que ladite contrainte de mise en forme palier est comprise entre 80 et 150 MPa.

9) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite contrainte de mise en forme palier est de 100 MPa.

10) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que ladite diminution de la pression comprend:

- la diminution de ladite contrainte de mise en forme palier selon une vitesse comprise entre 0,2 et 1 MPa/s afin d'atteindre une pression intermédiaire de 30 MPa, puis

- la diminution de ladite pression intermédiaire selon une vitesse comprise entre 0,1 et 0,5 MPa/s afin d'atteindre la pression atmosphérique.

11) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite diminution de ladite contrainte de mise en forme palier est réalisée selon une vitesse de 0,5 MPa/s.

12) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que ladite diminution de ladite pression intermédiaire est réalisée selon une vitesse de 0,2 MPa/s.

13) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'entre ladite étape de pressage et ladite étape de frittage, on effectue une étape de déliantage comprenant l'augmentation de la température dudit mélange compact selon une vitesse comprise entre 0,1 °C/min et 0,5 °C/min jusqu'à atteindre une température comprise entre 550 °C et 650 °C pendant une durée comprise entre 1 et 3 heures.

14) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite étape de déliantage comprend l'augmentation de la température dudit mélange compact selon une vitesse de 0,2 °C/min.

15) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que ladite température qui est atteinte est de 600 °C.

16) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 8 à 15 caractérisé

en ce que ledit mélange compact est un tube cylindrique compact et qu'après ladite étape de pressage et avant ladite étape de frittage ou de déliantage, ledit tube est découpé transversalement de telle sorte qu'il ne présente plus d'évasement à ses extrémités.

17) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'avant ladite étape de remplissage, on recouvre d'une première couche de nickel chimique puis d'une seconde couche de polytétrafluoroéthylène, la surface de tout élément métallique dudit moule destinée à venir en contact avec ledit mélange granulé lors de ladite étape de pressage.

18) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse comprend, par rapport au poids dudit mélange sec, 5 % en poids d'alcool polyvinylique (PVA) de masse moléculaire comprise entre 50000 et 90000 g/mol et 5 % en poids de polyéthylène glycol de masse moléculaire comprise entre 285 et 315 g/mol (PEG 300).

19) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que lesdites étapes (i) de mélange ou (ii) de granulation sont réalisées sous agitation desdites poudres ou dudit mélange sec à l'aide d'un mélangeur de poudres céramiques.

20) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que ledit séchage comprend le chauffage dudit mélange à une température comprise entre 40°C et 60°C.

21) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit séchage comprend le chauffage dudit mélange à une température de 50 °C.

22) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'après ladite étape de séchage et avant ladite étape de pressage, ledit mélange granulé est tamisé afin qu'il ne contienne plus que des granules dont la taille est comprise entre 60 et 250 µm.

23) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que ledit frittage comprend le chauffage dudit mélange compact à une température comprise entre 1550 °C et 1650 °C pendant une durée comprise entre 30 et 90 minutes.

24) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon la revendication 23, caractérisé en ce que ledit frittage comprend le chauffage dudit mélange compact à une température de 1600 °C.

25) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que ledit frittage comprend le chauffage dudit mélange compact pendant une durée de 60 minutes.

26) Procédé de fabrication par métallurgie des poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce qu'après ladite étape de frittage, il comprend en outre une étape d'usinage (vii) dudit matériau céramique réfractaire.

27) Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, dans lequel ledit mélange compact est un tube cylindrique compact dont la paroi présente une épaisseur inférieure à 10 mm.

28) Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 16, dans lequel ledit mélange compact est un tube cylindrique compact dont la paroi présente une épaisseur supérieure à 10 mm.