

WO 2010/001064 A2

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2010/001064 A2

PCT

(51) Classification internationale des brevets :  
*C04B 35/478* (2006.01)    *C04B 35/653* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2009/051294

(22) Date de dépôt international :  
2 juillet 2009 (02.07.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0854577                  4 juillet 2008 (04.07.2008)                  FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
BOUSSANT-ROUX, Yves [FR/FR]; 1350 Chemin de la Verdière, F-84140 Montfavet (FR). CABODI, Isabelle [FR/FR]; Résidence Grands Grès, 173 rue des Iris, F-84300 Cavaillon (FR). MARLIN, Samuel [FR/FR]; 123 rue des Romarins, F-13750 Plan D'orgon (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 Quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : FUSED GRAINS OF OXIDES COMPRISING AL, TI AND MG AND CERAMIC PRODUCTS COMPRISING SUCH GRAINS

(54) Titre : GRAINS FONDUS D'OXYDES COMPRENANT AL, TI et MG ET PRODUITS CÉRAMIQUES COMPORANT DE TELS GRAINS

(57) Abstract : The invention relates to a mixture of fused grains mainly comprising or composed of an oxide phase of pseudo-brookite type and comprising titanium, aluminium and magnesium, said fused grains having the following chemical composition, in weight percentages on the basis of the oxides: less than 55% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, more than 30% and less than 70% of TiO<sub>2</sub>, more than 1% and less than 15% of MgO, said fused grains also corresponding to the following composition, in molar percentages and on the basis of the single oxides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO: 180 ≤ 3t + a ≤ 220, a ≤ 50, m = 100-a-t, in which a is the molar percentage of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, t is the molar percentage of TiO<sub>2</sub>, m is the molar percentage of MgO. The invention also relates to a ceramic product obtained from such fused grains.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un mélange de grains fondus comprenant principalement ou constitué par une phase oxyde du type pseudo-brookite et comprenant du titane, de l'aluminium et du magnésium, lesdits grains fondus présentant la composition chimique suivante, en pourcentages poids sur la base des oxydes : moins de 55% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plus de 30% et moins de 70% de TiO<sub>2</sub>, plus de 1% et moins de 15% de MgO, lesdits grains fondus répondant en outre à la composition suivante, en pourcentage molaire et sur la base des seuls oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO : 180 ≤ 3t + a ≤ 220, a ≤ 50, m = 100-a-t, dans laquelle a est le pourcentage molaire d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, t est le pourcentage molaire de TiO<sub>2</sub>, m est le pourcentage molaire de MgO. L'invention se rapporte également à un produit céramique obtenu à partir de tels grains fondus.

**GRAINS FONDUS D'OXYDES COMPRENANT AL, TI ET MG ET PRODUITS  
CERAMIQUES COMPORTANT DE TELS GRAINS**

5

L'invention se rapporte à des grains pour applications céramiques constitués majoritairement d'oxydes des cations Mg, Al et Ti. L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication de tels grains, ainsi qu'à des 10 produits céramiques constitués à partir desdits grains ou comprenant ceux-ci, en particulier mais pas uniquement à des structures filtrantes ou des supports catalytiques, notamment utilisées dans une ligne d'échappement d'un moteur à combustion interne du type diesel.

15 Dans la suite de la description, on décrit l'application des grains selon l'invention et leurs avantages dans le domaine spécifique des filtres ou supports catalytiques permettant l'élimination des polluants contenus dans les gaz d'échappement issus d'un 20 moteur thermique essence ou diesel. Il est cependant bien entendu que de tels grains, par les avantages qu'ils procurent, sont susceptibles d'être utilisés avantageusement dans de nombreuses autres applications dans le domaine des céramiques, notamment dans tout domaine pour 25 lequel une bonne stabilité thermique et/ou un faible coefficient de dilatation thermique (CTE) sont recherchés. On peut citer en particulier, mais sans s'y restreindre, les domaines suivants : fabrication de pièces réfractaires utilisées au contact de l'aluminium ou des métaux fondus, 30 plaques à tiroirs, filtres à métaux ou fabrication de gazetterie pour les fours de frittage.

Dans le cas particulier des structures de dépollution des gaz d'échappement, celles ci présentent en général une structure en nid d'abeille.

De façon connue, durant son utilisation, un filtre à particules est soumis à une succession de phases de filtration (accumulation des suies) et de régénération (élimination des suies). Lors des phases de filtration, les 5 particules de suies émises par le moteur sont retenues et se déposent à l'intérieur du filtre. Lors des phases de régénération, les particules de suie sont brûlées à l'intérieur du filtre, afin de lui restituer ses propriétés de filtration. On conçoit donc que les propriétés de 10 résistance mécanique aussi bien à basse qu'à haute température du matériau constitutif du filtre sont primordiales pour une telle application. De même, le matériau doit présenter une structure suffisamment stable pour supporter, notamment sur toute la durée de vie du 15 véhicule équipé, des températures qui peuvent monter localement jusqu'à des valeurs qui peuvent être supérieures à 1000°C, notamment si les phases de régénérations sont mal contrôlés.

A l'heure actuelle, les filtres sont principalement en 20 matière céramique poreuse, par exemple en carbure de silicium, en cordiérite, ou en titanate d'aluminium. De tels filtres catalytiques en carbure de silicium sont par exemple décrits dans les demandes de brevets EP 816 065, EP 1 142 619, EP 1 455 923 ou encore WO 2004/090294 et 25 WO 2004/065088. De tels filtres permettent d'obtenir des structures filtrantes chimiquement inertes, d'excellente conductivité thermique et présentant des caractéristiques de porosité, en particulier la taille moyenne et la répartition en taille des pores, idéales pour une 30 application de filtrage des suies issues d'un moteur thermique.

Cependant, certains inconvénients propres à ce matériau subsistent encore :

Un premier inconvénient est lié au coefficient de dilatation thermique un peu élevé du SiC, supérieur à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , qui n'autorise pas la fabrication de filtres monolithiques de grande taille et oblige le plus souvent à 5 segmenter le filtre en plusieurs éléments en nid d'abeille liés par un ciment, tel que cela est décrit dans la demande EP 1 455 923. Un deuxième inconvénient, de nature économique, est lié à la température de cuisson extrêmement élevée, typiquement supérieure à  $2100^\circ\text{C}$ , permettant un 10 frittage assurant une résistance thermo-mécanique suffisante des structures en nid d'abeille, notamment lors des phases successives de régénération du filtre. De telles températures nécessitent la mise en place d'équipements spéciaux qui augmentent de façon sensible le coût du filtre 15 finalement obtenu.

D'un autre côté, si les filtres en cordiérite sont connus et utilisés depuis longtemps, du fait de leur faible coût, il est aujourd'hui connu que des problèmes peuvent survenir dans de telles structures, notamment lors des 20 cycles de régénération mal contrôlés, au cours desquels le filtre peut être soumis localement à des températures supérieures à la température de fusion de la cordiérite. Les conséquences de ces points chauds peuvent aller d'une perte d'efficacité partielle du filtre à sa destruction 25 totale dans les cas les plus sévères. En outre, la cordiérite ne présente pas une inertie chimique suffisante, au regard des températures atteintes lors des cycles successifs de régénération et est de ce fait susceptible de réagir et d'être corrodée par les espèces provenant des 30 résidus de lubrifiant, carburant ou autres huiles, accumulés dans la structure lors des phases de filtration, ce phénomène pouvant également être à l'origine de la détérioration rapide des propriétés de la structure.

Par exemple, de tels inconvénients sont décrits dans la demande de brevet WO 2004/011124 qui propose pour y remédier un filtre à base de titanate d'aluminium (60 à 90% poids), renforcé par de la mullite (10 à 40% poids), dont 5 la durabilité est améliorée.

Selon une autre réalisation, la demande EP 1 559 696 propose l'utilisation de poudres pour la fabrication de filtres en nid d'abeille obtenues par frittage réactif des oxydes d'aluminium, de titane et de magnésium entre 1000 et 10 1700 °C. Le matériau obtenu après frittage se présente sous la forme d'un mélange de deux phases : une phase majoritaire de type structural pseudo-brookite ou titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) contenant du titane, de l'aluminium et du magnésium et une phase minoritaire 15 feldspath, du type  $\text{Na}_{y}\text{K}_{1-y}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ .

Cependant, les expérimentations effectuées par le demandeur ont montré qu'il était difficile à l'heure actuelle de garantir les performances d'une structure à base de matériaux du type titanate d'aluminium, en 20 particulier d'atteindre des valeurs de stabilité thermique, de coefficient de dilatation thermique et de résistance à la corrosion, propre par exemple à la rendre directement utilisable dans une application haute température du type filtre à particules.

25 En particulier, dans l'application particulière de filtration des particules par un matériau du groupe des oxydes, la résistance à la corrosion doit être contrôlée, de manière à éviter des modifications de la porosité du filtre. Plus précisément, une forte propension à la 30 corrosion du matériau utilisé comme constituant du filtre provoque une réaction susceptible de refermer la porosité et diminuer considérablement la capacité de filtration et, dans les cas les plus sévères, peut être à l'origine d'une fuite par perçage d'une paroi filtrante.

Le but de la présente invention est ainsi de fournir de nouveaux grains comprenant ou constitué par un matériau oxyde du type pseudo-brookite, présentant des propriétés, telles que précédemment décrites, sensiblement améliorées, 5 notamment de manière à en rendre plus avantageux l'utilisation dans de nombreux domaines d'application des matériaux céramiques et en particulier pour la fabrication d'une structure filtrante et/ou catalytique, typiquement en nid d'abeille.

10 Plus précisément, la présente invention se rapporte à des grains fondus comprenant principalement ou constitué par une phase oxyde du type pseudo-brookite et comprenant du titane, de l'aluminium et du magnésium, lesdits grains fondus présentant la composition chimique suivante, en 15 pourcentages poids sur la base des oxydes:

- moins de 52% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- plus de 30% et moins de 70% de  $\text{TiO}_2$ ,
- plus de 1% et moins de 15% de  $\text{MgO}$ ,

lesdits grains fondus répondant en outre à la composition 20 suivante, en pourcentage molaire et sur la base des seuls oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ :

$$180 \leq 3t + a \leq 220,$$

$$a \leq 50,$$

$$m = 100 - a - t$$

25 dans laquelle :

- a est le pourcentage molaire d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- t est le pourcentage molaire de  $\text{TiO}_2$ ,
- m est le pourcentage molaire de  $\text{MgO}$ .

Par « principalement », il est entendu au sens de la 30 présente description que la phase du type pseudo-brookite représente au moins 60% et de préférence au moins 70% ou même 80% du poids total des grains.

Par le terme « sur la base des oxydes », il est entendu que les pourcentages poids ou molaires précédents

sont calculés sur la base des oxydes correspondants aux éléments présents dans lesdits grains.

De préférence, dans la formulation précédente,  
185 ≤ 3t + a ≤ 215 et de manière très préférée  
5 190 ≤ 3t + a ≤ 210.

De préférence,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  représente plus de 15% de la composition chimique, les pourcentages étant donnés en poids sur la base des oxydes correspondants aux éléments présents dans lesdits grains. Par exemple, notamment pour  
10 une application du type structure poreuse,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut représenter plus de 25% et de préférence encore plus de 35%, voire plus de 39% de la composition chimique. De préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3$  représente moins de 51% de la composition chimique, les pourcentages étant donnés en poids sur la  
15 base des oxydes.

De préférence,  $\text{TiO}_2$  représente plus de 35% et de manière très préférée plus de 39% de la composition chimique. De préférence  $\text{TiO}_2$  représente moins de 60% et de manière très préférée moins de 55%, de la composition  
20 chimique, les pourcentages étant donnés en poids sur la base des oxydes.

De préférence,  $\text{MgO}$  représente plus de 1,5% et de manière très préférée plus de 2% de la composition chimique. De préférence,  $\text{MgO}$  représente moins de 10% et de  
25 manière très préférée moins de 5% de la composition chimique, les pourcentages étant donnés en poids et sur la base des oxydes.

Rapportée au pourcentage poids de la totalité des oxydes correspondants, les grains selon l'invention peuvent  
30 en outre comprendre d'autres éléments minoritaires. En particulier, les grains peuvent comprendre du silicium, dans une quantité par exemple comprise entre 0,01 et 20%, de préférence entre 0,1 et 10%, sur une base  $\text{SiO}_2$ .

Les grains peuvent en outre comprendre d'autres éléments tels que Ca, Na, K, Fe, Zr, la quantité sommée totale desdits éléments présents étant de préférence inférieure à 3% poids, de préférence inférieure à 2% poids 5 sur la base des oxydes correspondants, rapportée au pourcentage poids de la totalité des oxydes présents dans lesdits grains. Le pourcentage poids de chaque élément minoritaire, sur la base du poids de l'oxyde correspond, est de préférence inférieur à 0,7%.

10 Afin de ne pas alourdir inutilement la présente description, toutes les combinaisons possibles selon l'invention entre les différentes modes préférés des compositions des grains selon l'invention, tels qu'ils viennent d'être décrits précédemment, ne sont pas 15 reportées. Il est cependant bien entendu que toutes les combinaisons possibles des domaines et valeurs initiaux et/ou préférés précédemment décrits sont envisagées et doivent être considérées comme décrites par le demandeur dans le cadre de la présente description (notamment de 20 deux, trois combinaisons ou plus).

Les grains selon l'invention peuvent en outre comprendre une phase minoritaire constituée par une phase silicatée, dans des proportions pouvant aller de 0 à 40% du poids total des grains, de préférence de 0 à 30% et de 25 manière très préférée de 0 à 25% du poids total des grains. Selon l'invention, ladite phase silicatée peut être constituée principalement de silice et d'alumine. De préférence, la proportion de silice dans la phase silicatée est supérieure à 50%, voire supérieure à 60%.

30 Les grains selon l'invention peuvent en outre comprendre une phase minoritaire comprenant essentiellement de l'oxyde de titane  $TiO_2$ . Par le terme « comprenant essentiellement », il est entendu que le pourcentage poids

de  $\text{TiO}_2$  dans cette phase est de l'ordre d'au moins 80%, voire d'au moins 90%.

Le plus souvent, la phase oxyde du type pseudo-brookite présente dans les grains fondus est une solution solide qui 5 peut répondre sensiblement à la formulation  $(\text{Al}_2\text{TiO}_5)_x(\text{MgTi}_2\text{O}_5)_{1-x}$ , dans laquelle x est supérieur à 0 et peut varier entre 0 et 1.

L'invention se rapporte également à des produits céramiques comprenant des grains tels que précédemment 10 décrits, notamment pour une utilisation dans les domaines suivants : fabrication de pièces réfractaires utilisées au contact de l'aluminium ou des métaux fondus, plaques à tiroirs, filtres à métaux ou fabrication de gazetterie pour les fours de frittage.

15 L'invention se rapporte en outre à des produits céramiques obtenus après frittage des grains précédents, à une température comprise entre 1300 et 1800°C, lesdits produits se caractérisant en ce qu'ils sont constitués par un matériau céramique comprenant principalement ou 20 constitué par une phase oxyde du type pseudo-brookite et comprenant du titane, de l'aluminium et du magnésium, dans des proportions telles que la phase du type pseudo-brookite répond sensiblement à la formulation  $(\text{Al}_2\text{TiO}_5)_x(\text{MgTi}_2\text{O}_5)_{1-x}$ , ledit matériau présentant la composition chimique 25 suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes:

- moins de 55% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- plus de 30% et moins de 70% de  $\text{TiO}_2$ ,
- plus de 1% et moins de 15% de  $\text{MgO}$ .

Par « sensiblement », il est entendu au sens de la 30 présente description que le pourcentage calculé pour chacun des oxydes correspondants aux éléments présents dans la phase principale du type pseudo-brookite (Al, Ti, Mg) ne s'éloigne pas de plus de 5% et de préférence pas plus de 2%

autour du pourcentage correspondant à une formulation idéale  $(\text{Al}_2\text{TiO}_5)_x(\text{MgTi}_2\text{O}_5)_{1-x}$ .

5 Selon l'invention la valeur de  $x$  n'est pas particulièrement limitée et dépend de l'application envisagée et des propriétés recherchées pour les grains.

A titre d'exemple, pour une application du type structure filtrante et/ou catalytique, typiquement en nid d'abeille pour ligne d'échappement automobile, la valeur de  $x$  peut être comprise entre 0,7 et 1 (la valeur  $x = 1$  étant 10 exclue), par exemple entre 0,8 et 0,95.

Selon un mode de réalisation possible, la phase du type pseudo-brookite du matériau céramique présente la composition chimique suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes :

- 15 - plus de 39% et moins de 54% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , par exemple plus de 45% et moins de 52% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- plus de 45% et moins de 55% de  $\text{TiO}_2$ , par exemple moins de 50% de  $\text{TiO}_2$ ,
- plus de 1% et moins de 5% de  $\text{MgO}$ .

20 Le produit céramique peut comprendre une phase principale du type pseudo-brookite et au moins une phase secondaire, ladite phase secondaire étant une phase silicatée et/ou une phase constituée essentiellement d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ .

25 Par exemple, la phase secondaire est constituée par une phase silicatée, dans des proportions pouvant aller de 0 à 40% du poids total du matériau.

Selon des modes de réalisation possibles selon l'invention, les domaines de composition préférés du 30 matériau céramique sont identiques à ceux déjà décrits précédemment en relation avec les grains fondus. Afin de ne pas alourdir inutilement la présente description, toutes les combinaisons possibles entre les différentes modes préférés des valeurs et domaines de compositions décrits

précédemment en relation avec la composition des grains ne sont donc pas répétés pour le matériau céramique mais doivent être considéré comme compris dans la présente description.

5

Les grains de l'invention peuvent avantageusement être élaborés par électrofusion, ce qui permet la fabrication de grandes quantités de grains avec des rendements intéressants et un très bon rapport prix/performance.

10 L'invention se rapporte également au procédé de fabrication de grains précédemment décrits, comportant les étapes suivantes :

- a) mélange des matières premières pour former la charge de départ ;
- 15 b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention du liquide en fusion ;
- c) refroidissement dudit liquide en fusion de manière à ce que le liquide fondu soit entièrement solidifié, par exemple en moins de 3 minutes;
- 20 d) optionnellement, broyage de ladite masse solide de manière à obtenir un mélange de grains.

Selon l'invention, les matières premières sont choisies à l'étape a) de manière à ce que les grains obtenus à l'étape d) soit conformes à l'invention.

25 Bien entendu, sans sortir du cadre de l'invention, tout autre procédé conventionnel ou connu de fabrication de grains fondus peut également être mis en œuvre, pourvu que la composition de la charge de départ permette d'obtenir des grains présentant une composition conforme à celle des 30 grains de l'invention.

A l'étape b), on utilise de préférence un four à arc électrique, mais tous les fours connus sont envisageables, comme un four à induction ou un four à plasma, pourvu qu'ils permettent de faire fondre complètement la charge de

départ. La cuisson est de préférence effectuée dans des conditions neutres, par exemple sous argon, ou oxydantes, de préférence à pression atmosphérique.

A l'étape c), le refroidissement peut être rapide, 5 c'est-à-dire que le liquide fondu est entièrement solidifié en moins de 3 minutes. De préférence il résulte d'un coulage dans des moules CS tels que décrits dans le brevet US 3,993,119 ou d'une trempe.

A l'étape d), la masse solide est broyée, selon des 10 techniques conventionnelles, jusqu'à obtenir la taille des grains propre à l'application envisagée.

Selon une application particulière, la présente invention se rapporte à une structure du type en nid d'abeilles, faite d'un matériau céramique poreux, ladite 15 structure étant constitué d'un matériau céramique poreux obtenu à partir d'au moins 5% poids de grains selon l'invention et de préférence d'au moins 20%, 50%, 80% voire 100% poids de grains selon l'invention, ladite structure présentant en outre une porosité supérieure à 10% et une 20 taille des pores centrée entre 5 et 60 microns.

Lorsque les structures obtenues selon l'invention sont destinées à une utilisation comme filtre à particules, elles présentent une porosité adaptée en général comprise entre 20 et 65%, la taille moyenne des pores étant 25 idéalement comprise entre 10 et 20 microns.

De telles structures filtrantes présentent le plus souvent une partie centrale comprenant un élément filtrant en nid d'abeille ou une pluralité d'éléments filtrants en nid d'abeille reliés entre eux par un ciment de joint, le 30 ou lesdits éléments comprenant un ensemble de conduits ou canaux adjacents d'axes parallèles entre eux séparés par des parois poreuses, lesquels conduits étant obturés par des bouchons à l'une ou l'autre de leurs extrémités pour

délimiter des chambres d'entrée s'ouvrant suivant une face d'admission des gaz et des chambres de sortie s'ouvrant suivant une face d'évacuation des gaz, de telle façon que le gaz traverse les parois poreuses.

5

Un procédé de fabrication d'une telle structure à partir d'un mélange initial de grains selon l'invention est par exemple le suivant :

Dans un premier temps, on mélange des grains fondus selon 10 l'invention tels que précédemment décrits. Par exemple, les grains fondus ont été broyés de telle façon qu'ils présentent un diamètre médian inférieur à 50 microns.

Le procédé de fabrication comprend typiquement une étape de malaxage d'un mélange initial comprenant les grains, un 15 liant organique du type méthylcellulose et un porogène puis en ajoutant de l'eau jusqu'à obtenir la plasticité souhaitée pour permettre l'étape d'extrusion qui suit.

Par exemple, au cours de la première étape, on malaxe un mélange comprenant :

20 - au moins 5%, par exemple au moins 50%, voire au moins 90% ou même 100% de grains selon l'invention, le reste du mélange pouvant être constitué de poudre ou de grains d'autres matériaux ou encore d'oxydes simples des éléments Al, Ti, Mg ou de précurseurs

25 desdits oxydes, par exemple sous forme de carbonates, hydroxydes ou autres organométalliques des précédents éléments,

- éventuellement de 1 à 30 % en masse d'au moins un agent porogène choisi en fonction de la taille des 30 pores recherchée,

- au moins un plastifiant organique et/ou un liant organique,

- une quantité appropriée d'eau pour permettre la mise en forme du produit.

Le malaxage résulte en un produit homogène sous la forme d'une pâte. L'étape d'extrusion de ce produit à travers une filière appropriée permet d'obtenir des monolithes en forme de nid d'abeilles. Le procédé comprend 5 par exemple ensuite une étape de séchage des monolithes obtenus. Au cours de l'étape de séchage, les monolithes céramiques crus obtenus sont typiquement séchés par micro-onde ou à une température pendant un temps suffisant pour amener la teneur en eau non liée chimiquement à moins de 1% 10 en masse. Dans le cas où l'on souhaite obtenir un filtre à particules, le procédé peut comprendre en outre une étape de bouchage d'un canal sur deux à chaque extrémité du monolithe.

L'étape de cuisson des monolithes est réalisée à une 15 température supérieure à 1300°C mais ne dépassant pas 1800°C, de préférence ne dépassant pas 1750°C. Par exemple, durant cette étape de cuisson, la structure monolithe est portée à une température comprise entre 1400°C et 1600°C, sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou un gaz 20 neutre.

Le procédé peut éventuellement comprendre une étape d'assemblage des monolithes en une structure de filtration assemblée selon des techniques bien connues, par exemple décrites dans la demande EP 816 065.

La présente invention se rapporte également à un 25 filtre ou un support catalytique obtenu à partir d'une structure telle que précédemment décrite et par dépôt, de préférence par imprégnation, d'au moins une phase catalytique active supportée ou de préférence non supportée, comprenant typiquement au moins un métal précieux tel que Pt et/ou Rh et/ou Pd et éventuellement un oxyde tel que CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. De telles structures trouvent notamment leur application comme support catalytique dans une ligne d'échappement d'un moteur diesel 30

ou essence ou comme filtre à particules dans une ligne d'échappement d'un moteur diesel.

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture des exemples non limitatifs qui suivent. Dans les 5 exemples, tous les pourcentages sont donnés en poids.

**Exemples :**

Dans tous les exemples, les échantillons ont été préparés à partir des matières premières suivantes :

- 10 - Anathase comportant plus de 98% de  $TiO_2$ , commercialisée par la société Altichem ou rutile comportant plus de 95% de  $TiO_2$  et présentant un diamètre médian  $d_{50}$  d'environ 120  $\mu m$ , commercialisée par la société Europe Minerals,
- 15 - Alumine AR75 comportant plus de 98% d' $Al_2O_3$ , commercialisée par la société Alcan et présentant un diamètre médian  $d_{50}$  d'environ 85  $\mu m$ ,
- $SiO_2$  avec un taux de pureté supérieur à 99,5% et de diamètre médian  $d_{50}$  : 208  $\mu m$ , commercialisée par la 20 société Sifraco,
- MgO avec un taux de pureté supérieur à 98% avec plus de 80% de particules présentant un diamètre compris entre 0,25 et 1 mm, commercialisée par la société Nedmag,
- 25 - Chaux comportant environ 97% de CaO, avec plus de 80% de particules présentant un diamètre inférieur à 80 $\mu m$ ,
- Carbonate de potassium comportant plus de 99,5% de  $K_2CO_3$ , commercialisée par la société Albemarle avec plus de 80% de particules présentant un diamètre compris entre 0,25 et 1 mm.
- 30

Les échantillons des exemples 1, 2, 4 et 5 selon l'invention ont été obtenus par fusion du mélange des poudres précédentes, dans les proportions appropriées.

Plus précisément, les mélanges de réactifs initiaux 5 ont été fondus au four à arcs électriques, sous air. Le mélange fondu a ensuite été coulé en moule CS de façon à obtenir un refroidissement rapide. Le produit obtenu est broyé et tamisé pour retenir la poudre passant à 36 µm. Cette poudre est utilisée pour réaliser des échantillons 10 pressés de diamètre 35 mm qui sont ensuite frittés à une température de 1450°C pendant 4 heures.

Sur la figure 1, on montre une analyse par microsonde électronique de l'échantillon selon l'exemple 4. On observe en noir des porosités 1, en gris foncé une phase 15 majoritaire 2 comprenant du titane, de l'aluminium et du magnésium sous forme d'une solution solide d'un oxyde et en gris clair une deuxième phase 3 constituée majoritairement de TiO<sub>2</sub>. On constate également l'absence de phase silicatée.

20 L'échantillon de l'exemple 3, non conforme à l'invention, a été synthétisé à titre comparatif. Dans l'exemple 3, les oxydes initiaux ont été directement mélangés dans les mêmes proportions que pour l'exemple 2 selon l'invention. Conformément à l'enseignement de l'art 25 antérieur, les matières premières de l'exemple 2 ont été préalablement mélangées dans les mêmes proportions puis frittées à 1450°C pendant 4 heures. Le produit ainsi obtenu a ensuite été broyé puis pressé et fritté à 1450°C pendant 4 heures. L'échantillon obtenu au final selon l'exemple 3 30 est non conforme à l'invention et donné uniquement à titre comparatif.

Les échantillons préparés sont ensuite analysés. Les résultats des analyses pratiquées sur chacun des

échantillons des exemples 1 à 5 sont regroupés dans les tableaux 1 et 2.

Dans les tableaux 1 et 2 :

1°) La composition chimique, indiquée en pourcentages poids sur la base des oxydes, a été déterminée par fluorescence des rayons X.

2°) Les phases cristallines présentes dans les produits réfractaires ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Dans le tableau 1, « M » correspond à la phase principale, « S » indique la phase secondaire, « ~ » signifie que la phase est présente sous forme de traces, AMTx indique une solution solide du type  $(Al_2TiO_5)_x(MgTi_2O_5)_{1-x}$ , P2 indique la présence d'une deuxième phase minoritaire et PS indique la présence supplémentaire d'une phase silicatée.

3°) La stabilité des phases cristallines présentes est évaluée par un test consistant à comparer par diffraction des RX les phases cristallines présentes initialement à celles présentes après un traitement thermique de 10 ou 100 heures à 1100 °C. Si les phases restent identiques après ce traitement, le produit est considéré comme étant stable.

4°) Le coefficient de dilatation thermique (CTE) correspond classiquement à la moyenne des valeurs obtenues de 25 °C à 1000 °C par dilatométrie sur des pastilles préparées à partir de poudres de même tranche granulométrique, dont le diamètre médian  $d_{50}$  est inférieur à 50 µm. Les pastilles sont obtenues par pressage puis frittage à 1450 °C pendant 3h sous air.

5°) La résistance à la corrosion est évaluée en mettant un échantillon de poudre pressée et frittée, sous la forme d'un disque de diamètre 35 mm, en présence de  $K_2SO_4$ . 0,2 grammes de poudre de  $K_2SO_4$  sont déposés de façon uniforme sur la surface du disque. L'échantillon ainsi

recouvert est ensuite porté à 1300 °C sous air pendant 5 heures. Après refroidissement, l'échantillon est découpé selon une coupe radiale et préparé pour une observation en coupe au Microscope Electronique à Balayage. On évalue 5 alors visuellement sur les photographies MEB la profondeur E de l'échantillon, à partir de la surface initiale du disque, affectée par la corrosion.

6°) Le module de rupture (MOR) est déterminé à la température ambiante en flexion 4 points de manière 10 classique sur des barrettes de dimensions 45 mm x 4 mm x 3 mm.

Exemple	1 (inv.)	2 (inv.)	3 (comp)	4 (inv.)	5 (inv.)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,1	40,0	41,0	46,7	50,0
TiO <sub>2</sub>	44,5	49,1	48,2	50,5	40,3
MgO	3,56	4,17	4,67	1,19	2,67
SiO <sub>2</sub>	6,46	5,08	4,08	0,31	5,75
CaO	0,04	0,22	0,28	0,03	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,12	0,26	0,11	0,21
K <sub>2</sub> O	0,13	0,64	0,46	<0,01	<0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,64	0,61	0,61	0,44
ZrO <sub>2</sub>	<0,1	0,03	0,05	0,55	0,57
a	40,7	35,3	35,3	40,7	46,0
t	51,2	55,3	55,3	56,2	47,3
m	8,1	9,3	9,3	2,6	6,2
3t+a	194	201	201	209	188
Phases	AMTx	M	M	M	M
	P2	non	~	~	S
	Autre phase	non	non	non	non
	PS	oui	oui	oui	oui
Stabilité	10 heures	oui	oui	oui	oui
	100 heures	oui	oui	oui	ND
CTE (10 <sup>-6</sup> /°C)	2,4	4,1	ND	1,2	ND
Profondeur E affectée par l'érosion (µm)	ND	20	150	ND	ND
MOR (MPa)	ND	12,2	ND	7,5	ND

ND : non déterminé

Tableau 1

On constate par comparaison des données du tableau 1 que les grains selon l'invention permettent d'obtenir au final des produits céramiques se caractérisant à la fois par une bonne stabilité thermique, une résistance mécanique suffisante, ainsi qu'une résistance à la corrosion améliorée très fortement, comme le montre la comparaison des profondeurs érodées des échantillons des exemple 2 et 3.

10 La composition de chaque phase a ensuite été analysée par analyse microsonde, les résultats de l'analyse étant donnés dans le tableau 2. Sur la base de ces résultats, le pourcentage pondéral de chaque phase ainsi que la valeur de  $x$  dans la formule  $(\text{Al}_2\text{TiO}_5)_x(\text{MgTi}_2\text{O}_5)_{1-x}$  de la phase principale  $\text{AMTx}$  a pu être estimé par calcul.

Exemple	1			2			4	
Phase	AMTx	PS	P2	AMTx	PS	P2	AMTx	P2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	46,3	19,3	0,2	48,2	23,5		50,4	0,7
$\text{TiO}_2$	49,8	2,9	99,0	48,5	5,0	96,2	46,9	91,8
$\text{MgO}$	3,54	9,9		2,5	3,8		1,44	
$\text{SiO}_2$	0,29	66,3		0,2	59		0,1	0,2
$\text{CaO}$		0,9			2,8			
$\text{Na}_2\text{O}$		0,7			1,3			
$\text{K}_2\text{O}$					4,4			
$\text{Fe}_2\text{O}_3$				0,4	0,1		0,5	0,2
$\text{ZrO}_2$				0,1	0,1	3,0	0,48	6,96
$x$ estimé (%)	0,842	-	-	0,875	-	-	0,915	-
% estimé	89	9	2	85	10	5	93	7

Tableau 2

20 **Exemple d'application :** propriétés du matériau pour une utilisation spécifique comme filtre à particules

Pour étudier les caractéristiques de pièces mises en forme du matériau obtenu selon l'invention, notamment pour

une application comme filtres à particules, des échantillons ont été préparés à partir des grains fondus conformes à l'invention et préparés selon l'exemple 1 et d'un mélange de matières premières (nouvel exemple 6).

5 Dans l'exemple 6 on a utilisé comme réactifs des poudres commerciales des oxydes simples d'aluminium, silicium, magnésium et titane.

Toutes les poudres de départ (grains fondus et matières premières) présentent un diamètre médian inférieur à 100 10 micromètres. Au sens de la présente description, le diamètre médian désigne le diamètre des particules au dessous duquel se trouve 50% en volume de la population.

Tel que décrit précédemment dans la description, un matériau céramique poreux est obtenu de la façon suivante :

15 les poudres (grains fondus pour l'exemple 1 et oxydes simples pour l'exemple 6) sont mélangées avec 5%, par rapport au poids total du mélange des poudres, d'un liant organique du type méthylcellulose et 8% d'un agent porogène. De l'eau est ajoutée en malaxant jusqu'à obtenir 20 une pâte homogène et dont la plasticité permet l'extrusion d'un échantillon sous la forme d'une barrette de taille 6 mm x 8 mm x 60 mm, qui est ensuite frittée à 1450°C pendant 4 heures.

Sur ces échantillons, afin d'estimer la valeur du matériau 25 utilisé dans une application « filtre à particules », on mesure le coefficient de dilatation thermique, le module de rupture ainsi que des caractéristiques de porosité. De façon classique ces caractéristiques sont mesurées par les techniques bien connues de porosimétrie à haute pression de 30 mercure, au moyen d'un porosimètre de type Micromeritics 9500.

Le retrait au frittage exprime la variation dimensionnelle de l'échantillon après le frittage à 1450°C. Plus précisément, selon l'invention on entend par retrait

au frittage la diminution moyenne selon chacune des deux dimensions de la section du matériau, persistante à basse température, c'est-à-dire à une température inférieure à 400°C et notamment à l'ambiente. Dans le tableau 3, la 5 valeur reportée du retrait correspond à la moyenne du retrait pour les deux dimensions, exprimé en pourcentage de la dimension initiale de la barrette avant frittage, pour chacune desdites dimensions. Cette caractéristique est extrêmement importante pour estimer la faisabilité du 10 procédé de fabrication de la structure poreuse. En effet un fort retrait au frittage implique que le nid d'abeille constitué du matériau présente des difficultés majeures d'industrialisation, notamment pour obtenir avec une reproductibilité acceptable des structures dont les 15 caractéristiques dimensionnelles peuvent être garanties avec une précision suffisante pour en permettre sans difficultés l'utilisation notamment dans une ligne d'échappement automobile.

Le module de rupture (MOR) est déterminé à la température 20 ambiante en flexion 3 points sur des barrettes poreuses de taille 6 mm x 8 mm x 60 mm obtenues précédemment.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Exemple	1 (inv.)	6 (comp.)	5 (inv.)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,1	44,9	50,0
TiO <sub>2</sub>	44,5	44,7	40,3
MgO	3,56	3,55	2,67
SiO <sub>2</sub>	6,46	6,49	5,75
CaO	0,04	0,03	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,15	0,21
K <sub>2</sub> O	0,13	0,08	<0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,05	0,44
ZrO <sub>2</sub>	<0,1	<0,1	0,57
MOR	7,1	7,3	6,9
Porosité %	38,2	30,3	42,5
Diamètre médian des pores (microns)	13,8	8,6	11,5
Retrait au frittage en %	14,6	14,8	10,2
CTE (10 <sup>-6</sup> /°C)	0,50	0,79	0,36

Tableau 3**5**

Les résultats reportés dans le tableau 3 montrent que les grains de l'invention permettent d'obtenir des matériaux et des produits dont les caractéristiques globales sont sensiblement meilleures que celles des 10 produits conventionnellement obtenus en utilisant comme réactifs initiaux les matières premières habituelles du type SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.

En particulier, on peut voir, par comparaison des données du tableau 1, l'amélioration significative de la 15 résistance mécanique qui résulte de l'utilisation de grains fondus selon l'invention comme produits initiaux lors de la synthèse des monolithes : La résistance MOR des barrettes poreuses selon l'exemple 1 est en effet comparable à celles de l'exemple 6, alors que le matériau constitutif des 20 barrettes selon l'exemple 1 présente une porosité supérieure de plus de 25% et un diamètre de pore supérieure

de plus de 60% à ceux du matériau conventionnel selon l'exemple 6.

Le matériau obtenu selon l'exemple 5 présente une résistance mécanique MOR très légèrement inférieure à celle 5 obtenue pour les exemples 1 et 6 mais des caractéristiques et propriétés de porosité, retrait au frittage et coefficient de dilatation thermique sensiblement améliorées.

Dans les exemples et la description qui précèdent, 10 l'invention a été surtout décrite en relation avec les avantages qu'elle procure par rapport à une utilisation dans le domaine des filtres à particules.

Cependant, il est bien évident que l'invention concerne également l'utilisation des grains de l'invention dans 15 d'autres applications, en particulier toutes celles où une bonne stabilité thermique ainsi qu'un bon CTE sont nécessaires. Selon l'application, on pourra notamment adapter la taille des grains fondus selon l'invention, en particulier en choisissant un mode de broyage adapté.

REVENDICATIONS

1. Grains fondus comprenant principalement ou constitués par une phase oxyde du type pseudo-brookite et comprenant du titane, de l'aluminium et du magnésium, lesdits grains fondus présentant la composition chimique suivante, en pourcentages poids sur la base des oxydes:
  - moins de 52% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
  - plus de 30% et moins de 70% de  $\text{TiO}_2$ ,
  - plus de 1% et moins de 15% de  $\text{MgO}$ ,lesdits grains fondus répondant en outre à la composition suivante, en pourcentage molaire et sur la base des seuls oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ :
$$180 \leq 3t + a \leq 220,$$
$$a \leq 50,$$
$$m = 100 - a - t$$
dans laquelle :
  - $a$  est le pourcentage molaire d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
  - $t$  est le pourcentage molaire de  $\text{TiO}_2$ ,
  - $m$  est le pourcentage molaire de  $\text{MgO}$ .
2. Grains fondus selon la revendication 1, présentant la composition chimique suivante, en pourcentages poids sur la base des oxydes:
  - plus de 15% et moins de 52% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
  - plus de 35% et moins de 70% de  $\text{TiO}_2$ ,
  - plus de 1% et moins de 10% de  $\text{MgO}$ .
- 30 3. Grains fondus selon la revendication 2, présentant la composition chimique suivante, en pourcentages poids sur la base des oxydes:
  - plus de 39% et moins de 52% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
  - plus de 39% et moins de 55% de  $\text{TiO}_2$ ,

- plus de 1% et moins de 5% de MgO.

4. Grains fondus selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre du silicium dans une quantité comprise entre 0,01 et 20%, de préférence entre 0,1 et 10%, sur une base SiO<sub>2</sub> et rapportée au pourcentage poids sur la base des oxydes.
5. Grains fondus selon l'une des revendications précédentes comprenant une phase principale et au moins une phase secondaire, comprenant une phase principale constituée par la phase du type pseudo-brookite et au moins une phase secondaire, ladite phase secondaire étant une phase silicatée et/ou une phase constituée essentiellement d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>.
6. Grains fondus selon l'une des revendications précédentes, dans lesquels la phase oxyde du type pseudo-brookite est une solution solide répondant sensiblement à la formulation (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>)<sub>x</sub>(MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub>, dans laquelle x est supérieur à 0.
7. Procédé de fabrication de grains selon l'une des revendications précédentes, comportant les étapes suivantes :
  - a) mélange des matières premières pour former la charge de départ,
  - b) fusion de la charge de départ jusqu'à obtention du liquide en fusion,
  - c) refroidissement rapide dudit liquide en fusion de manière à ce que le liquide fondu soit entièrement solidifié,

d) broyage de la masse solide obtenu au cours de l'étape c) de manière jusqu'à obtenir un mélange de grains.

5 8. Produit céramique comprenant des grains selon l'une des revendications 1 à 6, notamment pour une utilisation dans les domaines suivants : fabrication de pièces réfractaires utilisées au contact de l'aluminium ou des métaux fondus, plaques à tiroirs, 10 filtres à métaux ou fabrication de gazetterie pour les fours de frittage.

9. Produit céramique se caractérisant en ce qu'il comprend un matériau céramique obtenu après un procédé 15 comprenant une étape de cuisson des grains selon l'une des revendications 1 à 6, à une température comprise entre 1300°C et 1800°C, ledit matériau comprenant principalement ou étant constitué par une phase oxyde du type pseudo-brookite comprenant du titane, de 20 l'aluminium et du magnésium, dans des proportions telles que la phase du type pseudo-brookite répond sensiblement à la formulation  $(Al_2TiO_5)_x(MgTi_2O_5)_{1-x}$ , ledit matériau présentant la composition chimique suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes:

25 - moins de 55% d' $Al_2O_3$ ,  
- plus de 30% et moins de 70% de  $TiO_2$ ,  
- plus de 1% et moins de 15% de  $MgO$ .

10. Produit céramique selon la revendication 9, dans 30 lequel la phase du type pseudo-brookite présente la composition chimique suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes :

- plus de 39% et moins de 54% d' $Al_2O_3$ ,
- plus de 45% et moins de 55% de  $TiO_2$ ,

- plus de 1% et moins de 5% de MgO.

11. Produit céramique selon la revendication 9 ou 10 comprenant une phase principale constituée par la phase du type pseudo-brookite et au moins une phase secondaire, ladite phase secondaire étant une phase silicatée et/ou une phase constituée essentiellement d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>.
- 10 12. Produit céramique selon la revendication 11 dans lequel une phase secondaire est constituée par une phase silicatée, dans des proportions pouvant aller de 0 à 40% du poids total du matériau.
- 15 13. Produit céramique selon l'une des revendications 9 à 12, présentant une structure du type en nid d'abeilles, en particulier support catalytique ou filtre pour application automobile, le matériau céramique constituant ladite structure ayant une porosité supérieure à 10% et une taille des pores centrée entre 5 et 60 microns.
- 20 25. 14. Produit céramique selon la revendication 13, dans lequel ledit matériau céramique présente une valeur x comprise entre 0,7 et 1 exclu.

1/1

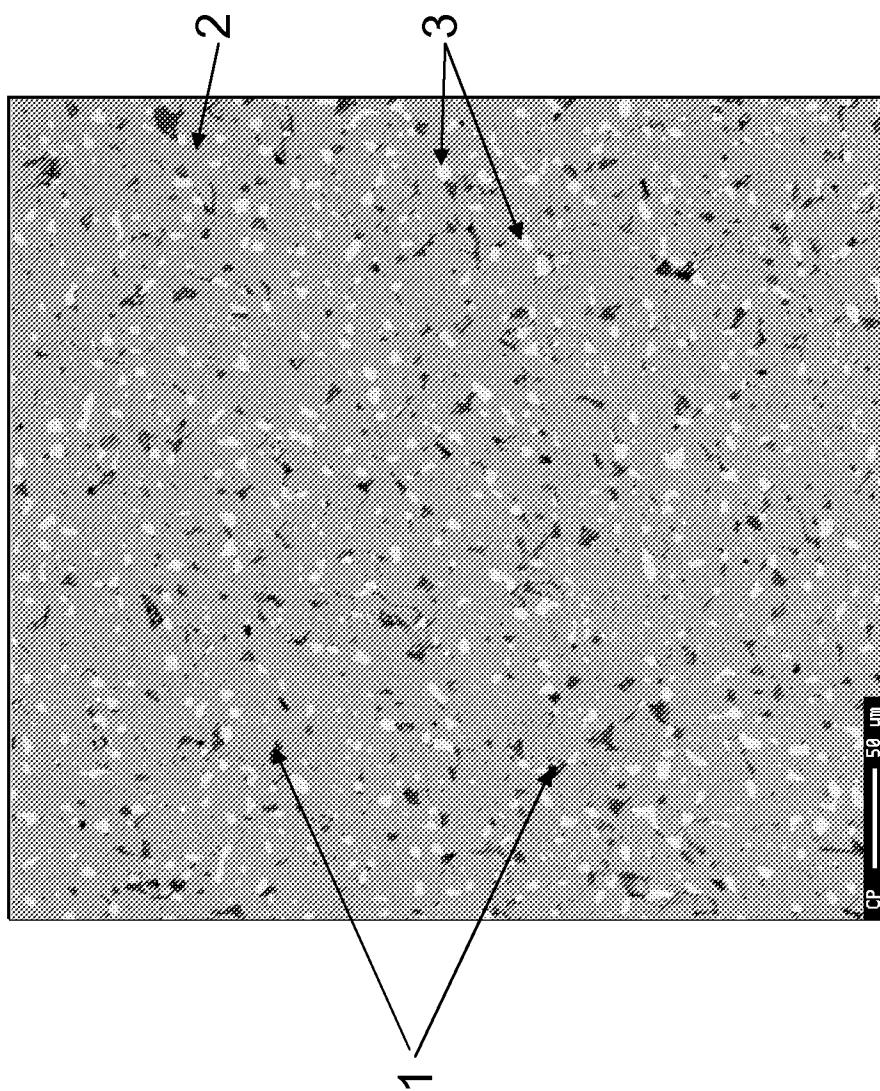


FIGURE 1