

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication :

**3 039 829**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

**15 57571**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 04 B 35/63** (2015.01), C 04 B 35/115, C 04 B 35/  
44, C 04 B 35/505

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION DE CERAMIQUES DE YAG POLYCRISTALLIN ET UTILISA-  
TION DES CERAMIQUES OBTENUES.

②② Date de dépôt : 06.08.15.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 10.02.17 Bulletin 17/06.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 04.03.22 Bulletin 22/09.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *UNIVERSITE DE LIMOGES  
Etablissement public — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *RABINOVITCH YOEL, BOULESTEIX  
REMY et MAITRE ALEXANDRE.*

⑦③ Titulaire(s) : *UNIVERSITE DE LIMOGES  
Etablissement public.*

⑦④ Mandataire(s) : *AQUINOV.*

**FR 3 039 829 - B1**



**PROCEDE DE FABRICATION DE CERAMIQUES DE YAG POLYCRISTALLIN  
ET UTILISATION DES CERAMIQUES OBTENUES**

La présente invention concerne un procédé de fabrication de céramiques YAG polycristallin, et l'utilisation de ce procédé notamment pour la fabrication de pièces décoratives transparentes.

Actuellement, les pièces décoratives transparentes sont réalisées avec du saphir  
5 monocristallin, du verre ou du cristal. Les pièces obtenues sont de qualité, mais présentent de nombreux inconvénients. En particulier, les procédés de fabrication des cristaux nécessitent la mise en œuvre de températures élevées généralement supérieures à leur température de fusion. De plus, la forme et les couleurs des pièces obtenues avec les matériaux actuellement utilisés sont limitées et le nombre de pièces pouvant être produites avec un four est faible. En  
10 outre, pour les matériaux vitreux (verre classique ou d'appellation « cristal »), la production de pièces par moulage ou soufflage est possible mais ces matériaux sont fragiles et sensibles à la rayure. Par ailleurs, les pièces en saphir monocristallin ( $Al_2O_3$ ) actuellement utilisées en horlogerie ou en joaillerie ne peuvent pas être obtenues sous formes complexes sans une étape d'usinage très coûteuse à cause de la dureté de ce matériau (9 sur l'échelle de Mohs).  
15 D'autres matériaux comme l'alumine ont été proposés, notamment dans la demande EP.1.507.180, mais les coloris et la transparence de ce matériau restent limités. Plus précisément, la transmittance reste encore inférieure à 75% dans le spectre visible, quel que soit le procédé céramique utilisé (SPS, HIP, frittage sous vide, etc.) comme reporté dans la publication intitulée « *Highly Dense, Transparent  $Al_2O_3$  Ceramics From Ultrafine Nanoparticles*  
20 *Via a Standard SPS Sintering* » N. Roussel, *J. Am. Ceram. Soc.* 1-4 (2013). Cette valeur reste relativement faible au regard de la transmittance théorique, de l'ordre de 85% à une longueur d'onde de 600 nm pour ce matériau.

La présente invention a pour objectif de pallier les inconvénients de l'art antérieur en proposant un procédé permettant la fabrication de pièces décoratives aux propriétés  
25 mécaniques proches du saphir et aux couleurs et formes plus variées que les matériaux actuels, pour un coût de fabrication moins élevé et une rentabilité plus importante.

En particulier l'invention propose un procédé de fabrication de céramiques de YAG polycristallin ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) transparentes.

Les céramiques de YAG polycristallin, sont des matériaux connus, en particulier du fait de leurs propriétés optiques comparables aux monocristaux et sont généralement utilisées comme milieu amplificateur dans les lasers solides de forte puissance.

De nombreuses publications et brevets ont décrits ces céramiques, comme la publication « *Transparent sintered corundum with high hardness and strength* » (Andreas Krell et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 86[1] 12-18 (2003)) ou « *Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications* » (Andras Krell et al., *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 207-221) ou encore l'article « *Ceramic laser materials* » (Akio Ikesue et al., 2008 Macmillan Publishers Limited). On peut citer également le brevet WO.2010.048.529 qui décrit des composés céramiques transparents et des méthodes de fabrication.

Néanmoins, ces documents ne concernent pas les pièces décoratives et les procédés connus pour la fabrication de céramiques de YAG polycristallin. Ils ne permettent pas de fabriquer des pièces décoratives de formes et de couleurs variées, avec des propriétés mécaniques proches ou identiques à celles des matériaux utilisés actuellement tels que le saphir.

Pour répondre à cet objectif, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication de céramiques de YAG polycristallin ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) transparentes comprenant la mise en œuvre des étapes suivantes :

- a) mélange de poudres d'oxydes primaires d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) et d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) et d'au moins un agent de frittage en milieu aqueux basique,
- b) mise en forme dans un moule de la suspension obtenue à l'étape (a) pour obtenir des pièces solides, par coulage-gélification en présence d'au moins un agent gélifiant,
- c) déliantage sous atmosphère oxydante à pression atmosphérique à une température inférieure à 1200°C,
- d) frittage réactif sous vide des pièces obtenues à une température supérieure à 1550°C.

Un tel procédé permet d'obtenir des céramiques de YAG polycristallin de formes et de couleurs variées, qui peuvent être utilisées comme objets de décoration, mais également dans d'autres domaines comme notamment les lasers, les lentilles optiques, les hublots résistants aux hautes températures, les scintillateurs et le blindage.

Avantageusement, les températures mises en œuvre dans le procédé selon l'invention sont inférieures à celles mises en œuvre avec les cristaux ce qui permet de consommer moins d'énergie, les formes et les couleurs qui peuvent être obtenues sont plus variées, le nombre de pièces pouvant être produites avec un four est plus élevé et l'usinage est moins coûteux car les pièces sont élaborées avec des dimensions proches des cotes finales. En outre, les propriétés mécaniques des produits obtenus sont meilleures que celles des matériaux vitreux, et très proches de celles du saphir.

L'invention est à présent décrite en détails en regard des figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 représente une pièce céramique transparente colorée de couleur grise polie sous forme de rose composée de  $Y_3Al_5O_{12}$  et fabriquées par coulage-gélification à base d'agarose selon l'invention (exemple 1) ;
  - la figure 2 représente une pièce céramique transparente colorée de couleur grise polie sous forme d'étoile composée de  $Y_3Al_5O_{12}$  et fabriquées par coulage-gélification à base d'alginate selon l'invention (exemple 2) ;
  - la figure 3 représente une pièce céramique transparente colorée de couleur rouge sous forme de polygone facetté poli composée de  $0,1at.\%Zr:Y_3Al_5O_{12}$  et fabriquée par coulage-gélification à base d'agarose selon l'invention (exemple 3) ;
  - la figure 4 représente une pièce céramique transparente colorée de couleur bleue sous forme de cylindre poli composée de  $0,1at.\%Eu:Y_3Al_5O_{12}$  fabriquée par coulage-gélification à base d'alginate selon l'invention (exemple 4) ;
  - la figure 5 représente une pièce céramique transparente colorée à gradient de coloration rouge au cœur et incolore en périphérie sous forme de cylindre poli composée de  $0,2at.\%Zr:Y_3Al_5O_{12}$  et fabriquée par coulage-gélification à base d'agarose selon l'invention (exemple 5).
- L'invention concerne donc un procédé de fabrication de céramiques de YAG polycristallin ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) transparentes comprenant la mise en œuvre des étapes suivantes :
- a) mélange de poudres d'oxydes primaires d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) et d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) et d'au moins un agent de frittage en milieu aqueux basique,
  - b) mise en forme dans un moule de la suspension obtenue à l'étape (a) pour obtenir au moins une pièce solide, par coulage-gélification en présence d'au moins un agent gélifiant,
  - c) déliantage de la pièce obtenue à l'étape b) sous atmosphère oxydante à pression atmosphérique à une température inférieure à  $1200^\circ C$ ,

- d) frittage réactif sous vide de la pièce obtenue à l'étape c) à une température supérieure à 1550°C.

L'étape a) est réalisée en milieu aqueux basique (pH supérieur à 7), c'est-à-dire dans l'eau pure ou dans un mélange d'eau et d'un agent basique. Cette première étape consiste à mélanger  
5 des poudres d'oxydes primaires d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Ces poudres sont préférentiellement des poudres d'oxydes primaires d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) dont les particules constitutives sont de taille nanométrique (diamètre inférieur à 500 nm). Les proportions stœchiométriques de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doivent permettre d'obtenir après l'étape (d) le composé de formule  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

10 Aux poudres de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  est ajouté au moins un agent de frittage. Par « agent de frittage » au sens de l'invention on entend un composé qui favorise la densification du matériau au cours de son frittage. Il peut s'agir notamment des composés contenant l'élément chimique Silicium et des composés contenant l'élément chimique Magnésium. Préférentiellement, le ou les agents de frittage sont introduits sous la forme d'oxydes ou de  
15 carbonates. A titre d'exemples d'agents de frittage particulièrement adaptés à la présente invention, on peut citer  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgCO}_3$ .

Préférentiellement, le ou les agents de frittage sont présents dans le mélange à raison de 0,01% mol. à 3% mol., encore plus préférentiellement entre 0,1% mol. et 1,5% mol.

Selon une variante, le mélange de l'étape (a) peut également comprendre un ou plusieurs  
20 agent(s) dopant(s). Par « agents dopants » au sens de l'invention on entend un composé qui se substitue en solution solide dans la maille cristalline à des atomes de Al ou Y en proportions inférieures à 10%mol., de préférence inférieures à 1,5%mol. Il peut s'agir en particulier d'agents capables de colorer les céramiques. Ils sont préférentiellement choisi(s) parmi les éléments chimiques de la famille des lanthanides et des métaux de transition et encore plus  
25 préférentiellement parmi les composés suivants :  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Pour faciliter la dispersion des poudres dans la suspension, en particulier dans le cas où le mélange comprend des agents dopants de la famille des lanthanides, l'étape a) peut être  
réalisée en présence d'au moins un agent dispersant, c'est à dire un composé qui favorise la  
30 dispersion des particules de poudres dans le solvant. Il est préférentiellement choisi parmi les polyacrylates, les polyméthacrylates, l'ammoniaque et les citrates. Préférentiellement, le ou

les agents dispersants sont présents dans le mélange à raison de 0,01% à 4% par rapport à la masse de poudre, encore plus préférentiellement entre 0,1% et 2% en masse de poudre.

L'étape (a) permet ainsi d'obtenir une suspension d'un mélange particules de poudres.

L'étape (b) du procédé selon l'invention consiste à mettre en forme dans un moule la suspension obtenue à l'étape (a) pour obtenir des pièces solides. Cette étape est réalisée par coulage-gélification en présence d'au moins un agent gélifiant. Par « coulage-gélification » au sens de l'invention on entend un procédé qui permet d'obtenir une pièce solide après coulage puis gélification de la suspension dans un moule non poreux de la forme désirée.

Par « agent gélifiant » au sens de l'invention, on entend une ou plusieurs molécules possédant des propriétés de gélification c'est-à-dire capable d'augmenter la viscosité d'un milieu liquide sous l'effet d'un processus physico-chimique donné. Les molécules gélifiantes utilisées pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, doivent permettre d'obtenir des suspensions de particules des poudres stables c'est-à-dire correctement dispersées. A cet effet, les agents gélifiants utilisés sont préférentiellement des agents gélifiants dont les propriétés sont effectives à pH basique (pH supérieur à 7).

En outre, les agents gélifiants utilisés pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention, sont préférentiellement des agents gélifiants constitués exclusivement des éléments C, O, H, et N c'est-à-dire contenant des éléments autres (par exemple Na, Cl, S, etc.) en des proportions inférieures à 1% en mole, de façon à limiter la pollution de la pièce finale.

De façon préférée également, il doit s'agir d'agents gélifiants capables d'être éliminées lors du déliantage à l'étape (c), de façon à ce que la quantité de résidu d'impuretés dans les pièces finales n'excède pas 0,1% en masse de la pièce frittée.

Selon un mode de réalisation préféré, le ou les agents gélifiants de l'étape b) sont choisis parmi les polysaccharides, les amides, les amines, les polyols modifiés et les résines époxy. Il peut s'agir en particulier d'au moins un agent gélifiant choisi parmi les alginates, l'agarose, la méthylcellulose, la gélatine, les carraghénanes, l'hexaméthylènetétramine, l'acrylamide, le méthylènebisacrylamide, le sorbitol polyglycidyl ether, le dipropylènetriamine, les résines époxy solubles en milieux aqueux, les PEG réticulables.

Préférentiellement, le ou les agents gélifiants sont ajouté(s) à raison de 0,05% à 12% en masse par rapport à la masse totale de la suspension aqueuse de mélange de poudres.

Selon un mode de réalisation particulièrement adapté, l'étape (b) est réalisée en présence d'agarose et à une température comprise entre 20°C et 80°C. Préférentiellement l'agarose est

ajouté à raison de 0,05% à 10% en masse par rapport à la masse totale de la suspension aqueuse de mélange de poudres, encore plus préférentiellement de 0,2% à 2%. L'agarose est une molécule complexe (sucre) qui se solubilise dans l'eau, de préférence à chaud. Les solutions obtenues ont la propriété de gélifier en se refroidissant grâce à la formation de ponts formés par des liaisons chimiques de type « hydrogène » entre les molécules. Les gels obtenus sont plus ou moins solides (résistance généralement comprise entre 100 et 10000 g/cm<sup>2</sup>) selon le pourcentage d'agarose et la nature de la molécule utilisée. A titre d'exemple, la résistance à la compression d'un gel d'agarose concentré à 1% en masse est généralement proche de 1200 g/cm<sup>2</sup>. Les suspensions en température (20°C < T < 80°C) sont ensuite coulées dans un moule avec la forme désirée et constitué d'une matière étanche (silicone, PE, acier, etc.). Après refroidissement (0°C < T < 20°C), les pièces obtenues sont solides, légèrement plastiques, et peuvent être aisément manipulées. L'agarose est une molécule contenant uniquement les éléments C, H et O (traces de sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < 1%) ce qui permet de l'éliminer facilement et totalement lors de l'étape de déliantage. Sa mise en œuvre requiert un contrôle pointu de la température mais cette molécule présente l'avantage d'être non toxique et peu chère.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement adapté, l'étape (b) est réalisée en présence d'alginate(s) à température ambiante. Préférentiellement l'alginate est ajoutée à raison de 0,05% à 5% en masse par rapport à la masse de solvant, encore plus préférentiellement de 0,2% à 2%. La solidification de l'alginate diffère de celle de l'agarose. Habituellement, il est connu que la présence de cations multivalents (c'est à dire de valence supérieure ou égale à +2) tels que le calcium Ca<sup>2+</sup> déclenche le processus de gélification de l'alginate. Dans notre cas, ce sont les ions Y<sup>3+</sup> naturellement présents dans les suspensions qui sont responsables de cet effet. En effet, en milieu aqueux basique une faible proportion de l'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se dissout en libérant des cations Y<sup>3+</sup> en solution dans le solvant.

Une fois l'étape de coulage-gélification terminée, les pièces sont ensuite séchées puis traitées thermiquement, en particulier par une étape de déliantage, puis une étape de frittage.

L'étape (c) consiste en effet en un déliantage des pièces obtenues à l'étape (b). Par « déliantage » au sens de l'invention on entend l'élimination des composés organiques par dégradation thermique. Le déliantage est réalisé sous atmosphère oxydante à pression atmosphérique et à une température inférieure à 1200°C, préférentiellement comprise entre 300°C et 1000°C.

L'étape (c) est suivie d'une étape (d) de frittage sous vide des pièces obtenues. Par « frittage » au sens de l'invention on entend un traitement thermique à haute température qui conduit à la densification de la pièce céramique. Par « frittage réactif » au sens de l'invention on entend un frittage au cours duquel interviennent une ou plusieurs réactions chimiques qui visent à  
5 obtenir la phase souhaitée, dans ce cas la phase YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), à partir des composés présents dans la pièce de départ (dans ce cas  $Al_2O_3$  et  $Y_2O_3$ ). Ce traitement thermique est réalisé à une température supérieure à  $1550^\circ C$ , préférentiellement entre  $1600^\circ C$  et  $1850^\circ C$ . Il permet de favoriser la densification du matériau. La densité relative finale des pièces visée est supérieure à 99,9%, et de préférence supérieure à 99,99%, de manière à obtenir un matériau transparent  
10 dans le domaine visible du spectre optique.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape (e) de finition après frittage qui consiste en un ou plusieurs traitement(s) thermique(s) supplémentaires(s) sous pression partielle d'oxygène contrôlée et/ou une étape de polissage.

Le ou les traitement(s) thermique(s) supplémentaire(s) sont effectués de manière à contrôler  
15 la couleur et/ou le gradient de couleur des pièces élaborées. Le ou les traitement(s) thermique(s) supplémentaire(s) sont préférentiellement réalisé(s) sous atmosphère oxydante, par exemple sous air, sous  $N_2+O_2$  ou  $Ar+O_2$ , ou sous atmosphère réductrice, par exemple sous vide, sous un mélange d'un gaz neutre ( $Ar$ ,  $N_2$ ,  $He$ ) et de  $H_2$ ,  $CO$  ou  $CO_2$ .

Par exemple, si de l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) est utilisé comme agent dopant à l'étape (a), à  
20 l'issue du premier cycle de frittage, les pièces obtenues présentent généralement une coloration rouge plus ou moins intense suivant la concentration en cations de zirconium (probablement sous la forme  $Zr^{3+}$ ) dans la matrice de YAG. Cette coloration peut être dans un premier cas renforcée par un traitement thermique supplémentaire sous atmosphère réductrice. Un tel traitement peut être mené par exemple dans un four en graphite sous argon  
25 (présence de  $Ar$ ,  $CO$  et  $CO_2$  à des températures comprises entre  $1000^\circ C$  et  $1800^\circ C$ ). Dans un second cas, le matériau peut être partiellement ou totalement décoloré par un traitement sous atmosphère oxydante (oxydation des ions  $Zr^{3+}$  en ions  $Zr^{4+}$  incolores). Un tel traitement peut être mené par exemple dans un four en alumine sous air à des températures comprises  
30 entre  $1000^\circ C$  et  $1800^\circ C$ . Ce principe s'applique aux autres agents dopants comme par exemple  $Eu_2O_3$  ( $Eu^{2+}$  (bleu)/ $Eu^{3+}$  (incolore)) ou  $Yb_2O_3$  ( $Yb^{2+}$  (vert)/ $Yb^{3+}$  (incolore)), etc.

Des pièces à gradient de couleur peuvent être aussi élaborées. L'épaisseur de la coloration peut en effet être contrôlée par la température et le temps de traitement thermique, qui



contrôlent la diffusion de l'oxygène dans le matériau. C'est en effet le potentiel d'oxygène dans le matériau qui contrôle les états d'équilibre entre les différents degrés d'oxydation des éléments à valence multiple cités plus haut (Zr, Eu, Yb, etc.). Par exemple, une pièce avec un cœur rouge et une zone périphérique incolore d'une épaisseur de l'ordre de 2 mm peut être

5 obtenue par frittage sous vide d'une pièce de YAG dopée au zirconium (couleur rouge,  $1500^{\circ}\text{C} < T < 1800^{\circ}\text{C}$ ), suivi d'un traitement thermique sous atmosphère oxydante (par exemple sous air) à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant quelques dizaines d'heures. Il est ainsi possible d'élaborer des pièces avec une répartition des couleurs sous formes de strates (ou couches) dont la répartition et l'épaisseur est contrôlée par autant de traitement thermiques différents.

10 Les pièces après frittage et éventuels traitement(s) thermique(s) supplémentaires, peuvent également être polies. Les pièces de formes complexes peuvent être traitées par tribofinition à l'aide de pâtes diamantées. Les pièces planes telles que des disques seront préférentiellement traitées par polissage mécano-chimique double face en présence de pâtes diamantées ou d'oxyde de cérium.

15 Avantageusement, le procédé selon l'invention permet d'obtenir aisément des pièces de formes complexes, en particulier grâce à l'étape (b) car la suspension prend la forme du moule. Les pièces obtenues selon l'invention sont transparentes et peuvent être élaborées sous la forme désirée, même complexe comme une sphère par exemple. Les figures 1 à 5 représentent des pièces obtenues selon l'invention sous forme de fleur (figure 1), d'étoile

20 (figure 2), de polygones facettés polis (figure 3), de cylindre colorée (figure 4) ou de pièce à gradient de couleur (figure 5).

Les pièces obtenues peuvent être utilisées pour des applications décoratives, mais également dans d'autres domaines comme notamment les lasers, les lentilles optiques, les hublots résistants aux hautes températures ou à la rayure, les scintillateurs et le blindage.

25 L'invention est à présent illustrée par des exemples de mise en œuvre du procédé.

#### Exemple 1

*Fabrication d'une pièce céramique transparente de couleur grise sous forme de rose composée de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  par coulage-gélification à base d'agarose.*

Des poudres de particules d'oxydes de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ayant une granulométrie avec un

30  $d_{50} \approx 0,5 \mu\text{m}$  sont pesés dans des proportions stœchiométriques puis mélangées et homogénéisées dans un broyeur. Le broyage est effectué dans l'eau en présence polyacrylate d'ammonium utilisé comme dispersant. La suspension obtenue présente un pH basique

compris entre 9 et 11 et la concentration en masse de poudre d'oxydes primaires est comprise entre 50% et 80%. Le broyage est effectué pendant une durée d'au moins 6 heures.

La suspension obtenue est ensuite chauffée à une température comprise entre 40°C et 80°C.

Une solution aqueuse d'agarose contenant entre 0,5% et 5% en masse d'agarose, laquelle est  
5 chauffée à une température comprise entre 40°C et 95°C, est ajoutée à la suspension. La teneur en agarose dans la suspension ainsi obtenue est comprise entre 0,2% et 2% par rapport à la masse de poudre d'oxydes primaires.

La suspension contenant l'agent gélifiant est ensuite coulée dans un moule étanche en téflon ou en silicone dont la forme de l'empreinte donnera à la pièce la forme désirée. L'ensemble  
10 est laissé à refroidir à température comprise entre 1°C et 20°C pendant une nuit pour que s'opère la gélification de la suspension.

La pièce est ensuite démoulée, séchée et enfin déliantée sous air à une température comprise entre 500°C et 1000°C pendant 96 heures. La pièce déliantée est ensuite frittée dans un four sous vide (pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-6}$  mbar), ou éventuellement sous argon  
15 hydrogéné, hydrogène ou hélium. Les températures et temps de frittage dépendent de la composition du matériau, notamment en agent dopants et en agents de frittage. Dans le cas de  $Y_3Al_5O_{12}$ , le palier à la température maximale de 1750°C dure pendant 10 h.

Les pièces obtenues après frittage sont naturellement de couleur grise pour  $Y_3Al_5O_{12}$ .

Elles sont ensuite éventuellement polies par une machine de tribofinition en présence de pâte  
20 diamantée.

Des pièces transparentes sous forme de rose qui peuvent ensuite être utilisées pour l'application désirée sont ainsi obtenues (figure 1).

### Exemple 2

*Fabrication d'une pièce céramique transparente de couleur grise sous forme d'étoile composée  
25 de  $Y_3Al_5O_{12}$  par coulage-gélification à base d'alginate.*

Des poudres de particules d'oxydes de  $Y_2O_3$  et  $Al_2O_3$  ayant un  $d_{50} \approx 0,5 \mu m$  sont pesées dans des proportions stœchiométriques puis mélangées et homogénéisées dans un broyeur. Le broyage est effectué dans l'eau en présence de polyacrylate d'ammonium utilisé comme dispersant. La suspension obtenue présente un pH basique compris entre 9 et 11 et la  
30 concentration en masse de poudre d'oxydes primaires est comprise entre 50% et 80%. Le broyage est effectué pendant une durée d'au moins 6 heures.

Une solution aqueuse d'alginate d'ammonium contenant entre 0,5% et 5% en masse d'alginate est ajoutée à la suspension. La teneur en alginate dans la suspension ainsi obtenue est comprise entre 0,2% et 2% par rapport à la masse de poudre d'oxydes primaires.

La suspension contenant l'agent gélifiant est ensuite coulée dans un moule étanche en téflon  
5 ou en silicone dont la forme de l'empreinte donnera à la pièce la forme désirée. L'ensemble est laissé au repos pendant une nuit pour que s'opère la gélification chimique de la suspension.

La pièce est ensuite démoulée, séchée et enfin déliantée sous air à une température comprise entre 500°C et 1000°C pendant 96 heures. La pièce déliantée est ensuite frittée dans un four  
10 sous vide (pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-6}$  mbar), ou éventuellement sous argon hydrogéné, hydrogène ou hélium. Les températures et temps de frittage dépendent de la composition du matériau, notamment en agent dopants et en agents de frittage.

Dans le cas de  $Y_3Al_5O_{12}$ , le palier à la température maximale de 1750°C dure pendant 10 h.

Les pièces obtenues après frittage sont naturellement de couleur grise pour  $Y_3Al_5O_{12}$ .

15 Elles sont ensuite éventuellement polies par une machine de tribofinition en présence de pâte diamantée.

Des pièces transparentes sous forme d'étoile sont ainsi obtenues (figure 2).

### Exemple 3

*Fabrication d'une pièce céramique transparente colorée composée de 0,1at.%Zr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> par  
20 coulage-gélification à base d'agarose.*

Des poudres de particules d'oxydes de  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  et  $Zr_2O_3$  ayant un  $d_{50} \approx 0,5 \mu m$  sont pesées dans des proportions stœchiométriques puis mélangées et homogénéisées dans un broyeur. Le broyage est effectué dans l'eau en présence polyacrylate d'ammonium utilisé comme dispersant. La suspension obtenue présente un pH basique compris entre 9 et 11 et la  
25 concentration en masse de poudre d'oxydes primaires est comprise entre 50% et 80%. Le broyage est effectué pendant une durée d'au moins 6 heures.

La suspension obtenue est ensuite chauffée à une température comprise entre 40°C et 80°C.

Une solution aqueuse d'agarose contenant entre 0,5% et 5% en masse d'agarose, laquelle est chauffée à une température comprise entre 40°C et 95°C, est ajoutée à la suspension. La  
30 teneur en agarose dans la suspension ainsi obtenue est comprise entre 0,2% et 2% par rapport à la masse de poudre d'oxydes primaires.

La suspension contenant l'agent gélifiant est ensuite coulée dans un moule étanche en téflon ou en silicone dont la forme de l'empreinte donnera à la pièce la forme désirée. L'ensemble est laissé à refroidir à température comprise entre 1°C et 20°C pendant une nuit pour que s'opère la gélification thermique de la suspension.

- 5 La pièce est ensuite démoulée, séchée et enfin déliantée sous air à une température comprise entre 500°C et 1000°C pendant 96 heures. La pièce déliantée est ensuite frittée dans un four sous vide (pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-6}$  mbar), ou éventuellement sous argon hydrogéné, hydrogène ou hélium. Les températures et temps de frittage dépendent de la composition du matériau, notamment en agent dopants et en agents de frittage. Dans le cas
- 10 de 0,1at.%Zr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ils sont de l'ordre de 1750°C pendant 10 h.

Les pièces obtenues après frittage sont naturellement de couleur rouge pour 0,1at.%Zr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

Les faces planes des pièces sont ensuite polies par polissage mécano-chimique en présence de pâtes diamantées de taille décroissante jusqu'à une taille minimale de 1 µm.

- 15 Des pièces transparentes colorées qui peuvent ensuite être utilisées pour l'application désirée sont ainsi obtenues (figure 3).

#### Exemple 4

*Fabrication d'une pièce céramique transparente colorée composée de 0,1at.%Eu:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> par coulage-gélification à base d'alginate.*

- 20 Des poudres de particules d'oxydes de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant un d<sub>50</sub>≈0,5µm sont pesées dans des proportions stœchiométriques puis mélangées et homogénéisées dans un broyeur. Le broyage est effectué dans l'eau en présence polyacrylate d'ammonium utilisé comme dispersant. La suspension obtenue présente un pH basique compris entre 9 et 11 et la concentration en masse de poudre d'oxydes primaires est comprise entre 50% et 80%. Le
- 25 broyage est effectué pendant une durée d'au moins 6 heures.

Une solution aqueuse d'alginate d'ammonium contenant entre 0,5% et 5% en masse d'alginate est ajoutée à la suspension. La teneur en alginate dans la suspension ainsi obtenue est comprise entre 0,2% et 2% par rapport à la masse de poudre d'oxydes primaires.

- 30 La suspension contenant l'agent gélifiant est ensuite coulée dans un moule étanche en téflon ou en silicone dont la forme de l'empreinte donnera à la pièce la forme désirée. L'ensemble est laissé pendant une nuit pour que s'opère la gélification chimique de la suspension.

La pièce est ensuite démoulée, séchée et enfin déliantée sous air à une température comprise entre 500°C et 1000°C pendant 96 heures. La pièce déliantée est ensuite frittée dans un four sous vide (pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-6}$  mbar), ou éventuellement sous argon hydrogéné, hydrogène ou hélium. Les températures et temps de frittage dépendent de la composition du matériau, notamment en agent dopants et en agents de frittage. Dans le cas

5

de 0,1%Eu:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ils sont de l'ordre de 1750°C pendant 10 h. Les pièces obtenues après frittage sont naturellement de couleur bleue pour 0,1at.%Eu:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

Les faces planes des pièces sont ensuite polies par polissage mécano-chimique double face en présence de pâtes diamantées de taille décroissante jusqu'à une taille minimale de 1 µm.

10

Des pièces transparentes colorées qui peuvent ensuite être utilisées pour l'application désirée sont ainsi obtenues (figure 4).

#### Exemple 5

*Fabrication d'une pièce céramique transparente colorée à effet de cœur composée de*

15

*0,2at.%Zr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> par coulage-gélification à base d'agarose.*

Des poudres de particules d'oxydes de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant un d<sub>50</sub>≈0,5µm sont pesées dans des proportions stœchiométriques puis mélangées et homogénéisées dans un broyeur. Le broyage est effectué dans l'eau en présence polyacrylate d'ammonium utilisé comme dispersant.. La suspension obtenue présente un pH basique compris entre 9 et 11 et la concentration en masse de poudre d'oxydes primaires est comprise entre 50% et 80%. Le broyage est effectué pendant une durée d'au moins 6 heures.

20

La suspension obtenue est ensuite chauffée à une température comprise entre 40°C et 80°C. Une solution aqueuse d'agarose contenant entre 0,5% et 5% en masse d'agarose, laquelle est chauffée à une température comprise entre 40°C et 95°C, est ajoutée à la suspension. La teneur en agarose dans la suspension ainsi obtenue est comprise entre 0,2% et 2% par rapport à la masse de poudre d'oxydes primaires.

25

La suspension contenant l'agent gélifiant est ensuite coulée dans un moule étanche en téflon ou en silicone dont la forme de l'empreinte donnera à la pièce la forme désirée. L'ensemble est laissé à refroidir à température comprise entre 1°C et 20°C pendant une nuit pour que s'opère la gélification thermique de la suspension.

30

La pièce est ensuite démoulée, séchée et enfin déliantée sous air à une température comprise entre 500°C et 1000°C pendant 96 heure. La pièce déliantée est ensuite frittée dans un four

sous vide (pression comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-6}$  mbar), ou éventuellement sous argon hydrogéné, hydrogène ou hélium. Les températures et temps de frittage dépendent de la composition du matériau, notamment en agent dopants et en agents de frittage. Dans le cas de 0,2at.%Zr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ils sont de l'ordre de 1750°C pendant 10 h.

5 Les pièces obtenues après frittage sont naturellement de couleur rouge pour 0,2at.%Zr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

Les faces planes des pièces sont ensuite polies par polissage mécano-chimique double face en présence de pâtes diamantées de taille décroissante jusqu'à une taille minimale de 1 µm.

10 Les pièces frittées et polies sont ensuite recuites dans un four sous atmosphère oxydante (dioxygène pur, air ou mélange de dioxygène avec un gaz neutre comme l'argon, l'azote, etc.) à une pression comprise entre 0,01 bar et 30 bars. Les températures et temps de recuit dépendent de la géométrie du gradient de coloration souhaité et de la composition du matériau, notamment en agent dopants. Dans le cas de 0,2at.%Zr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> qui présente une coloration rouge à cœur et une surface incolore sur 1 mm d'épaisseur, les conditions de recuit  
15 sous air à pression atmosphérique (1,013 bars) sont de l'ordre de 1150°C pendant 10 h.

Des pièces transparentes colorées à gradient de couleur du rouge à l'incolore qui peuvent ensuite être utilisées pour l'application désirée sont ainsi obtenues (figure 5).

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de céramiques de YAG polycristallin ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) transparentes comprenant la mise en œuvre des étapes suivantes :

- a) mélange en milieu aqueux basique de poudres d'oxydes primaires d'alumine ( $Al_2O_3$ ) et d'yttrine ( $Y_2O_3$ ) et d'au moins un agent de frittage choisi parmi les composés contenant l'élément chimique Si et les composés contenant l'élément chimique Mg introduits sous la forme d'oxydes ou de carbonates, en présence d'au moins un agent dispersant choisi parmi les polyacrylates, les polyméthacrylates, l'ammoniaque et les citrates.

- b) mise en forme dans un moule de la suspension obtenue à l'étape a) pour obtenir au moins une pièce solide, par coulage-gélification en présence d'au moins un agent gélifiant constitué exclusivement des éléments C,H,O et/ou N,

- c) déliantage de la pièce obtenue à l'étape b) sous atmosphère oxydante à pression atmosphérique à une température inférieure à  $1200^{\circ}C$ ,

- d) frittage réactif sous vide de la pièce obtenue à l'étape c) à une température supérieure à  $1550^{\circ}C$ ,

caractérisé en ce que le ou les agents de frittage sont choisis parmi  $SiO_2$  et  $MgCO_3$ .

2. Procédé de fabrication de céramiques selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les agents de frittage sont présents à raison de 0,01%mol. A 3%mol.

3. Procédé de fabrication de céramiques selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce que le ou les agents de frittage sont présents à raison de 0,1%mol. A 1,5%mol.

4. Procédé de fabrication de céramiques selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce que le mélange à l'étape a) comprend également au moins un agent dopant.

5. Procédé de fabrication de céramiques selon la précédente revendication, caractérisé en ce que le ou les agent(s) dopant(s) sont des agents capables de colorer les céramiques.

6. Procédé de fabrication de céramique selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le ou les agent(s) dopant(s) sont choisi(s) parmi les éléments chimiques de la famille de lanthanides et les métaux de transition, et parmi les composés suivants :  $ZrO_2$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ .

7. Procédé de fabrication de céramiques selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce que le ou les agents gélifiants de l'étape b) sont choisis parmi les polysaccharides, les amides, les amines, les polyols modifiés et les résines époxy.

8 Procédé de fabrication de céramiques selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce que le ou les agents gélifiants de l'étape b) est ajouté à raison de 0,05% à 12% en masse par rapport à la masse totale de la suspension obtenue à l'étape a).

9 Procédé de fabrication de céramiques selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce que le ou les agents gélifiants de l'étape b) sont choisis parmi les alginates, l'agarose, la méthylcellulose, la gélatine, les carraghénanes, l'hexaméthylènetétramine, l'acrylamide, le méthylènebisacrylamide, le sorbitol polyglycidyl ether, le dipropylentriamine, les résines époxy solubles en milieux aqueux, les PEG réticulables.

10. Procédé de fabrication de céramiques selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée en présence d'agarose et à une température comprise entre 20°C et 80°C.

11. Procédé de fabrication de céramiques selon la précédente revendication, caractérisé en ce que l'agarose est ajouté à raison de 0,05% à 10% en masse par rapport à la masse totale de la suspension obtenue à l'étape a).

12. Procédé de fabrication de céramiques selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée en présence d'alginate(s) à température ambiante.

13. Procédé de fabrication de céramiques selon la précédente revendication, caractérisé en ce que l'alginate est ajoutée à raison de 0,05% à 5% en masse par rapport à la masse totale de la suspension obtenue à l'étape a).

14 Procédé de fabrication de céramiques selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de finition e) qui comprend un ou plusieurs traitement(s) thermique(s) supplémentaire(s) sous pression partielle d'oxygène contrôlée.

15 Procédé de fabrication de céramiques selon la revendication 15, caractérisé en ce que le ou les traitement(s) thermique(s) supplémentaire(s) sont réalisés sous atmosphère oxydante.

16 Procédé de fabrication de céramiques selon la revendication 15, caractérisé en ce que le ou les traitement(s) thermique(s) supplémentaire(s) sont réalisés sous atmosphère réductrice.



17 Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que le ou les traitement(s) thermique(s) supplémentaire(s) sont réalisés sous contrôle de la diffusion de l'oxygène.

18. Procédé de fabrication selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce qu'il comprend également une étape finale de polissage.

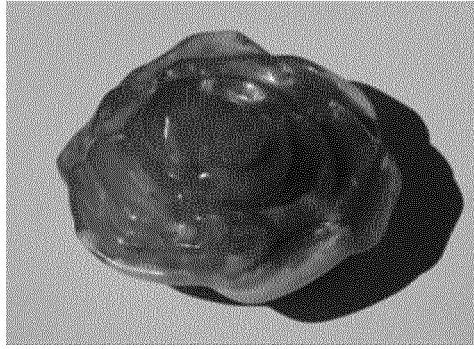


Figure 1

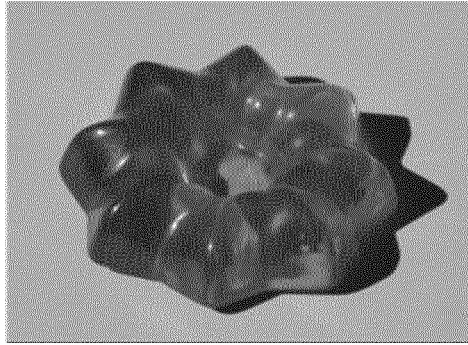


Figure 2

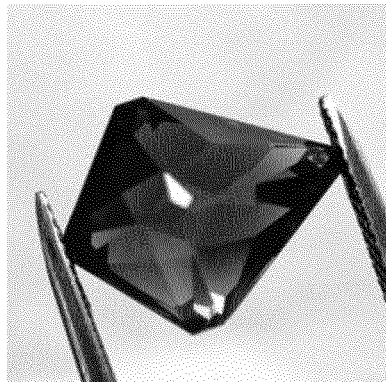


Figure 3

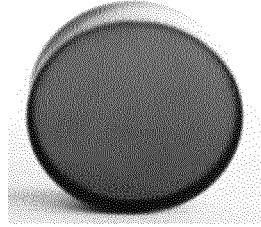


Figure 4

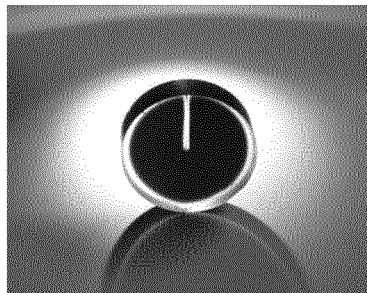


Figure 5

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

SANG-HO LEE ET AL: "Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd:YAG Ceramics", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 89, no. 6, 1 juin 2006 (2006-06-01), pages 1945-1950, XP055050397, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01051.x

HAO YANG ET AL: "Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with both TEOS and MgO additives", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 509, no. 17, 4 novembre 2010 (2010-11-04), pages 5274-5279, XP028372574, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2010.11.030 [extrait le 2010-11-13]

US 2007/091950 A1 (TAKATA MASAHIRO [JP] ET AL) 26 avril 2007 (2007-04-26)

CN 103 102 156 A (FUJIAN MATTER STRUCTURE) 15 mai 2013 (2013-05-15)

DATABASE WPI Week 197850 Thomson Scientific, London, GB; AN 1978-90544A XP002758013, & JP S53 128587 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 9 novembre 1978 (1978-11-09)

FEY TOBIAS ET AL: "Microstructural, mechanical and thermal characterization of alumina gel-cast foams manufactured with the use of agarose as gelling agent", JOURNAL OF POROUS MATERIALS, SPRINGER, DORDRECHT, NL, vol. 22, no. 5, 30 juin 2015 (2015-06-30), pages 1305-1312, XP035539767, ISSN: 1380-2224, DOI: 10.1007/S10934-015-0009-7 [extrait le 2015-06-30]

E R Xie ET AL: "A new gel casting of ceramics by reaction of sodium alginate and calcium iodate at increased temperatures", , 1 janvier 2001 (2001-01-01), pages 1255-1257, XP055275109, Extrait de l'Internet: URL: [http://download.springer.com/static/pdf/215/art%3A10.1023%2FA%3A1010943427450.pdf?originUrl=http://link.springer.com/article/10.1023/A:1010943427450&token2=exp=1464%20113591~acl=/static/pdf/215/art%253A10.1023%252FA%253A1010943427450.pdf?originUrl=htt p%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1023%2FA%](http://download.springer.com/static/pdf/215/art%3A10.1023%2FA%3A1010943427450.pdf?originUrl=http://link.springer.com/article/10.1023/A:1010943427450&token2=exp=1464%20113591~acl=/static/pdf/215/art%253A10.1023%252FA%253A1010943427450.pdf?originUrl=htt%20p%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1023%2FA%) [extrait le 2016-05-24]

JIA Y ET AL: "New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 22, no. 12, 1 novembre 2002 (2002-11-01), pages 1911-1916, XP004355173, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00513-1

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT

