

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 647 137**

(51) Int. Cl.:

<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)	<b>C04B 35/583</b>	(2006.01)	<b>H01M 10/0562</b>	(2010.01)
<b>C04B 35/634</b>	(2006.01)	<b>B28B 1/00</b>	(2006.01)		
<b>C04B 38/06</b>	(2006.01)	<b>C04B 38/00</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/472</b>	(2006.01)	<b>H01M 8/02</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/497</b>	(2006.01)	<b>H01M 8/12</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/499</b>	(2006.01)	<b>H01M 8/124</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/111</b>	(2006.01)	<b>H01M 8/1246</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/119</b>	(2006.01)	<b>C04B 111/00</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/495</b>	(2006.01)	<b>B01J 35/04</b>	(2006.01)		
<b>C04B 35/626</b>	(2006.01)	<b>B01J 20/00</b>	(2006.01)		

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2014 PCT/IB2014/062129**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15189659**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 14739233 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 3003969**

(54) Título: **Producto cerámico con partículas orientadas y su procedimiento de fabricación**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.12.2017**

(73) Titular/es:

**SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPÉEN (100.0%)  
Les Miroirs 18 Avenue d'Alsace  
92400 Courbevoie, FR**

(72) Inventor/es:

**DEVILLE, SYLVAIN;  
BOUVILLE, FLORIAN y  
STEVENSON, ADAM**

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 647 137 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Producto cerámico con partículas orientadas y su procedimiento de fabricación

5 Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un producto, eventualmente sinterizado, obtenido por congelación orientada de una barbotina, después eliminación de los cristales obtenidos por dicha congelación. La invención se refiere también a un producto con poros tubulares troncocónicos, así como a un producto denso obtenido a partir de tal producto con poros tubulares troncocónicos.

Estado de la técnica

15 Un producto, eventualmente sinterizado, obtenido por congelación orientada de una barbotina, después eliminación de los cristales obtenidos por dicha congelación presenta unos poros tubulares troncocónicos y se utiliza clásicamente en numerosas aplicaciones, y en particular en una pila de combustible, como soporte de catalizador, o en un intercambiador térmico.

20 El artículo "Lightweight and stiff cellular ceramic structures by ice templating", F. Bouville *et al.*, J. Mater Res., Vol. 29, Nº 2, 2014, describe un procedimiento de fabricación, por congelación orientada, de un producto que presenta una estructura en nido de abejas con unos poros de 30 µm de diámetro.

25 El artículo "Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents", F. Bouville *et al.*, Nature Materials, Vol. 13, Nº 5, marzo de 2014, describe un procedimiento de fabricación de un producto cerámico denso, comprendiendo el procedimiento una etapa de congelación orientada de una barbotina.

30 Existe una necesidad permanente de un producto con poros tubulares troncocónicos adaptados a estas aplicaciones y que presentan una baja porosidad abierta en las paredes de los poros tubulares troncocónicos ("macroporos") a fin de obtener unas propiedades mecánicas particularmente elevadas.

35 Existe también una necesidad de un producto denso que presenta un buen compromiso entre las diferentes propiedades mecánicas, en particular entre la tenacidad y la resistencia a la ruptura en flexión de tres puntos.

Un objeto de la invención es satisfacer, al menos parcialmente, estas necesidades.

35 Resumen de la invención

La invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1.

40 Como se verá más en detalle a continuación en la descripción, los inventores han descubierto que un procedimiento según la invención permite fabricar, al final de la etapa e), una preforma macroporosa cuyas paredes de macroporos comprenden, sobre al menos en una parte de su grosor, un apilamiento, globalmente orientado, de partículas cerámicas orientables. De manera destacable, la presencia de las partículas que presentan una longitud media  $D_{50}$  al menos diez veces inferior a  $L'_{50}$  mejora considerablemente la densidad aparente de estas paredes.

45 Sin estar sujeto a esta teoría, los inventores explican la estructura particular de un producto según la invención debido a que, siendo la velocidad  $V_p$  de desplazamiento del frente de solidificación inferior a la velocidad de encapsulación de las partículas cerámicas, el frente de solidificación repela las partículas orientables. Durante su desplazamiento, estas partículas cerámicas orientables se orientan y pueden así apilarse sustancialmente según la dirección de desplazamiento del frente de solidificación. Durante el desplazamiento y la orientación de las partículas orientables, las partículas de la segunda fracción particular son progresivamente atrapadas en los espacios entre las partículas orientables. Resulta una densidad aparente particularmente elevada, en particular después de la sinterización.

55 Por otro lado, en particular cuando la cantidad de partículas cerámicas anisótropas está suficiente elevada, los inventores han constatado que las partículas de la segunda fracción particular pueden, durante la sinterización, coalescer con las partículas anisótropas próximas para formar unas partículas anisótropas de más grandes dimensiones. Resulta un apilamiento de partículas anisótropas sorprendente, que corresponde a una densidad aparente destacable. Se prefiere por lo tanto la etapa g) de sinterización.

60 Preferentemente, las partículas cerámicas orientables son de un material con función orientada. En un modo de realización, la forma de las partículas orientables se selecciona en función de la orientación de la función, de manera que la orientación preferida permite obtener unas propiedades cuya intensidad es variable según la dirección considerada.

65 Más particularmente, una disposición particular de tales partículas orientables, por ejemplo en forma de un

apilamiento, permite aumentar la respuesta de una propiedad cuando esta disposición está correlacionada con la orientación de la función en dichas partículas. La respuesta puede así aumentarse, según un plano o una dirección privilegiados, en función del número de partículas que presentan sustancialmente la misma orientación.

- 5 La función orientada puede corresponder en particular a propiedades térmicas, eléctricas, piezoelectricas o magnéticas. El nitruro de boro hexagonal, el grafito, el grafeno, son por ejemplo, unos materiales cerámicos cuya conductividad térmica está orientada. El grafito hexagonal, el grafeno, son unos ejemplos de materiales cerámicos cuya conductividad eléctrica está orientada. El PMN PT, o  $(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-x[PbTiO_3]$ , con  $x$  comprendido entre 0 y 1,  $PbTiO_3$ ,  $(Li,Na,K)(Nb,Ta,Sb)O_3$ , en particular el niobato de sodio y de potasio, son unos ejemplos de materiales piezoelectricos. La hematita es un ejemplo de material cerámico cuyas propiedades ferromagnéticas están orientadas.

10 Un procedimiento según la invención puede también comprender una o varias de las características opcionales siguientes, que pueden combinarse según todas las combinaciones posibles:

- 15 - el conjunto de partículas cerámicas comprende en porcentaje volúmico en la base del conjunto de las partículas cerámicas, más del 80% de partículas cerámicas orientables.
- 20 - más del 90%, preferentemente más del 95%, preferentemente más del 98%, en número de partículas de la primera fracción particular, presentan una longitud inferior a 70  $\mu m$ , preferentemente inferior a 50  $\mu m$ , preferentemente inferior a 40  $\mu m$ , preferentemente inferior a 25  $\mu m$ .
- 25 - la segunda fracción particular representa más del 2%, preferentemente más del 3%, preferentemente más del 4%, incluso más del 5% de las partículas cerámicas, en porcentaje volúmico en base al conjunto de las partículas cerámicas.
- 30 - en un modo de realización, más del 90%, preferentemente más del 95%, preferentemente más del 98%, en número de partículas de la segunda fracción particular, presentan una longitud al menos 5 veces inferior, preferentemente al menos 7 veces inferior a  $L'_{50}$ .
- 35 - en un modo de realización, más del 90%, preferentemente más del 95%, preferentemente más del 98%, en número de las partículas de la segunda fracción particular, presentan una longitud inferior a 6  $\mu m$ , preferentemente inferior a 3  $\mu m$ , preferentemente inferior a 1  $\mu m$ , preferentemente inferior a 0,5  $\mu m$ . En un modo de realización, el conjunto de las partículas cerámicas comprende menos del 1%, preferentemente menos del 0,5% de partículas orientables con función orientada si la cantidad de partículas de la segunda fracción particular es superior al 5%, en porcentaje volúmico en base al conjunto de las partículas cerámicas.
- 40 - en un modo de realización, el conjunto de las partículas cerámicas comprende menos del 1%, preferentemente menos del 0,5% de partículas orientables con función orientada, en porcentaje volúmico en base al conjunto de las partículas cerámicas.
- 45 - en un modo de realización preferido, la segunda fracción particular comprende unas partículas de vidrio. Preferentemente, las partículas de vidrio presentan una longitud media  $D_{50v}$  al menos 50 veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente al menos 100 veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente al menos 150 veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente al menos 200 veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente al menos 300 veces inferior a  $L'_{50}$ . Preferentemente, las partículas de vidrio se seleccionan del grupo constituido de los vidrios a base de sílice, de los vidrios a base de boro y sus mezclas. Los vidrios a base de sílice pueden ser unos vidrios que comprenden  $SiO_2$ , y  $CaO$  y/o  $Na_2O$  y/o  $TiO_2$  y/o  $K_2O$  y/o  $Al_2O_3$ .
- 50 - Preferentemente, el contenido en sílice de dichos vidrios a base de sílice es superior al 10%, superior al 20%, superior al 30%, superior al 40%, superior al 50%, superior al 60%, superior al 70%, superior al 80% en masa. Preferentemente, el vidrio a base de sílice contiene  $SiO_2$  por un lado, y  $CaO$  y/o  $Al_2O_3$  por otro lado. Preferentemente, el vidrio a base de sílice contiene  $SiO_2$  y  $CaO$  y  $Al_2O_3$ . En un modo de realización, la relación molar  $SiO_2/CaO$  está comprendida entre 2 y 4, preferentemente, entre 2,5 y 3,5, incluso sustancialmente igual a 3. Los vidrios a base de boro pueden ser unos vidrios que comprenden  $B_2O_3$ , y  $CaO$  y/o  $Na_2O$  y/o  $TiO_2$  y/o  $K_2O$  y/o  $Al_2O_3$ . Preferentemente, el contenido en boro de dichos vidrios a base de boro es superior al 10%, superior al 20%, superior al 30%, superior al 40%, superior al 50%, superior al 60%, superior al 70%, superior al 80% en masa. Preferentemente, la temperatura de transición vítreo del vidrio de dichas partículas de vidrio está comprendida entre la temperatura de principio de densificación y la temperatura de fin de densificación, siendo las temperaturas de principio y de fin de densificación medidas sobre un producto obtenido por el mismo procedimiento y a partir de la misma barbotina pero que no comprende ninguna partícula de vidrio. La temperatura de principio de densificación y de fin de densificación se mide en un dilatómetro y corresponde a la temperatura en la que empieza la extracción y a la temperatura en la que se termina la extracción, respectivamente. Preferentemente, en un modo de realización preferido, la cantidad de partículas de vidrio es superior al 0,5%, preferentemente, superior al 1% en porcentaje volúmico en la base del conjunto de las partículas cerámicas. Preferentemente, también, la cantidad de partículas de vidrio es inferior al 20%, incluso inferior al 15%, incluso inferior al 10%, incluso inferior al 5%, en porcentaje volúmico

en la base del conjunto de las partículas cerámicas en suspensión. Las partículas de vidrio pueden sustituirse, parcial o totalmente, por unas cantidades equivalentes de partículas de precursores de vidrio.

- en un modo de realización preferido, la segunda fracción particular comprende unas partículas cerámicas que no son unas partículas de vidrio o de precursor de vidrio. Preferentemente, la relación de la cantidad volúmica de partículas que no son unas partículas de vidrio o de precursor de vidrio sobre la cantidad total de partículas de vidrio y de partículas de precursor de vidrio es superior a 0,5, preferentemente, superior a 1 y/o inferior a 4, preferentemente, inferior a 3, preferentemente, inferior a 2,5. Preferentemente, también, la longitud media  $D_{50c}$  de las partículas que no son unas partículas de vidrio o de precursor de vidrio es superior a 0,5 veces, preferentemente, superior a 0,7 veces, preferentemente, superior a 0,8 veces el producto del porcentaje volúmico de la segunda fracción particular en la base del conjunto de las partículas cerámicas y del grosor medio de las partículas de la primera fracción particular  $Wl_{50}$ , y preferentemente, inferior a 1,5 veces, preferentemente, 1,3, preferentemente, 1,2 veces dicho producto. Preferentemente, la longitud media de las partículas de vidrio o de precursor de vidrio de la segunda fracción particular  $D_{50v}$  es al menos 2 veces, preferentemente, al menos 4 veces, preferentemente, al menos 5 veces inferior a la longitud media de las partículas que no son unas partículas de vidrio o de precursor de vidrio de la segunda fracción particular.
- el procedimiento comprende una etapa a'), anterior a la etapa a), de depósito de precursores de partículas de la segunda fracción particular en la superficie de las partículas de la primera fracción particular. Ventajosamente, la distribución de las partículas de la segunda fracción particular dentro de la mezcla particular se encuentra mejorada. El procedimiento comprende una etapa g) de sinterización.
- en la etapa c), la relación de la velocidad del frente de solidificación  $V_p$  y de la velocidad de encapsulación de las partículas cerámicas  $V_c$ ,  $V_p/V_c$ , es preferentemente superior a 0,25 e inferior a 0,7, preferentemente, inferior a 0,6, preferentemente, inferior a 0,5.
- en un modo de realización, en la etapa c), la congelación orientada no comprende un crecimiento de cristales de fase líquida solidificada por epitaxia. En un modo de realización, en la etapa c), durante la congelación orientada, la barbotina es estática, es decir que no está en movimiento, y por lo tanto no está sometida a un gradiente de cizallamiento. De manera sorprendente, se obtienen buenos resultados con un procedimiento simple.
- el procedimiento comprende una etapa g).
- la etapa e') de compresión sucesiva a la etapa e), consiste en comprimir dicho bloque a fin de aplastar, preferentemente, totalmente los macroporos.
- la etapa e') de compresión sucesiva a la etapa e), consiste en comprimir dicho bloque a fin de aplastar al menos parcialmente, de manera preferida, totalmente los macroporos, según una dirección sustancialmente transversal (perpendicular a la dirección de la longitud de los macroporos), preferentemente, también, cuando los macroporos están aplastados, según una dirección sustancialmente paralela a la dirección del grosor de dichos macroporos. Ventajosamente, se obtiene un producto particularmente denso. El procedimiento comprende una etapa g) de sinterización, el conjunto de partículas cerámicas comprende menos del 80%, en porcentaje volúmico, de partículas cerámicas orientables.
- el procedimiento comprende una etapa g) de sinterización, el conjunto de partículas cerámicas comprende menos del 80%, en porcentaje volúmico, de partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, la fracción de las partículas cerámicas no orientables presentan una longitud media inferior a diez veces la longitud media de las partículas cerámicas anisótropas.
- las partículas cerámicas orientables son de un material con función orientada.
  - la primera fracción particular representa más del 50% del volumen de las partículas cerámicas, y la segunda fracción particular representa más del 1%, preferentemente, más del 2%, preferentemente, más del 3%, preferentemente, más del 4%, incluso más del 5%, incluso más del 7% del volumen de partículas cerámicas, y más del 90% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son no orientables, y las primera y segunda fracciones particulares representan juntas más del 90% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, los dos modos principales corresponden a las primera y segunda fracciones particulares, respectivamente, el procedimiento comprende preferentemente una etapa de sinterización g).
  - la primera fracción particular representa menos del 50% y más del 5% del volumen de las partículas cerámicas, y la primera fracción particular presenta un factor de alargamiento medio,  $R_m$ , superior a 10, y más del 90% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son no orientables, y las primera y segunda fracciones particulares representan juntas más del 90% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, los dos modos principales corresponden a las primera y segunda fracciones particulares, respectivamente, el procedimiento comprende preferentemente una etapa de sinterización g).

segunda fracciones particulares, respectivamente, el procedimiento comprende preferentemente una etapa de sinterización g).

- la primera fracción particular representa más del 80% del volumen de las partículas cerámicas, y las partículas de la primera fracción particular son de un material con función orientada, y la segunda fracción particular representa menos del 20% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y más del 90% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son no orientables, y las primera y segunda fracciones particulares representan juntas más del 90% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, los dos modos principales corresponden a las primera y segunda fracciones particulares, respectivamente, el procedimiento comprende preferentemente una etapa de sinterización g).
- la primera fracción particular representa menos del 50% y más del 5% del volumen de las partículas cerámicas, y las partículas de la primera fracción particular son de un material con función orientada, y más del 90% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son no orientables, y las primera y segunda fracciones particulares representan juntas más del 95% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, los dos modos principales corresponden a las primera y segunda fracciones particulares, respectivamente, el procedimiento comprende una etapa de sinterización g).
- la primera fracción particular representa menos del 15% del volumen de las partículas cerámicas, y más del 95% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son no orientables.
- las partículas cerámicas orientables son unas partículas anisótropas o unas partículas multi-facetadas que presentan más de dos facetas.
- más del 50% de las partículas orientables pertenecen a una misma clase de forma, en porcentaje en volumen.
- el material que constituye las partículas cerámicas orientables, incluso anisótropas, y/o las partículas cerámicas de la segunda fracción particular y/o las partículas de la fracción complementaria de las partículas orientables o de las partículas anisótropas se selecciona entre los óxidos, los nitruros, los carburos, los carbo-oxi-nitruros, el grafito, el grafeno y sus mezclas.
- dicho material se selecciona del grupo formado por el óxido de circonio o circona ( $ZrO_2$ ), el óxido de circonio parcialmente estabilizado, el óxido de circonio estabilizado, el óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), el óxido de itrio dopado, preferentemente, el óxido de itrio dopado con el óxido de samario, el óxido de titanio ( $TiO_2$ ), los aluminosilicatos como la mulita, la cordierita ( $Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$ ), el óxido de aluminio o alúmina ( $Al_2O_3$ ), las alúminas hidratadas, y en particular la boehmita, el óxido de magnesio ( $MgO$ ), el talco ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), el óxido de níquel ( $NiO$ ), los óxidos de hierro ( $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ), el óxido de cerio, el óxido de cerio dopado, los óxidos de estructura de perovskita, en particular los galatos, los compuestos que comprenden lantano del tipo  $LaAlO_3$  o  $LaGaO_3$  o  $La_{(1-x)}Sr_xMO_3$ , con  $0 \leq x \leq 1$  y M un elemento seleccionado del grupo formado por cromo, cobalto, magnesio, hierro, gadolinio, manganeso y de sus mezclas; los óxidos de estructura de perovskita dopados con platino y/o paladio y/o rodio y/u oro y/o plata, por ejemplo  $La_{(1-x)}Sr_xM_{(1-y)}M'yO_3$  con  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0,15$ , siendo M un elemento seleccionado del grupo formado por el cromo, el cobalto, el magnesio, el hierro, el gadolinio, el manganeso y sus mezclas, siendo M' un elemento seleccionado del grupo formado por el platino, el paladio, el rodio, el oro, la plata y sus mezclas, los compuestos que comprenden titanio del tipo  $La_4Sr_8Ti_{11}Mn_{1-x}Ga_xO_{38}$  con  $0 \leq x \leq 1$  y  $La_4Sr_8Ti_{12-n}Mn_nO_{38}$  con  $0 \leq n \leq 1$ , los compuestos del tipo  $BaTiO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-x[PbTiO_3]$ , con x comprendido entre 0 y 1,  $Pb(Mg_{0,25}Nb_{0,75})O_3$ ,  $Ba(Zn_{0,25}Nb_{0,75})O_3$ ,  $Pb(Zn_{0,25}Nb_{0,75})O_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , los compuestos de estructura del tipo bimevox, por ejemplo  $Bi_2V_{1-x}Me_xO_z$  con  $0 \leq x \leq 1$ , permitiendo z asegurar la electroneutralidad, y Me un elemento seleccionado del grupo formado por magnesio, aluminio, silicio, titanio, cobalto, níquel, cobre, zinc, manganeso, antimonio, tántalo, niobio, cromo, molibdeno, tungsteno, uranio y sus mezclas, los compuestos de estructura del tipo lamox, por ejemplo  $La_2Mo_2O_9$ , los compuestos de estructura apatita, por ejemplo  $Me^{10}(XO_4)_6Y'_2$  en la que Me' es un catión metálico seleccionado del grupo formado de  $Ca^{2+}$ , de  $Cd^{2+}$ , de  $Sr^{2+}$ , de  $Ba^{2+}$ , de  $Pb^{2+}$ , de  $Na^+$ , de  $K^+$ , cationes de tierras raras, preferentemente,  $La^{3+}$  y  $Nd^{3+}$ , de  $Al^{3+}$ , de  $U^{4+}$ , de  $Th^{4+}$ , ( $XO_4$ ) es un grupo aniónico seleccionado entre  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$  y sus mezclas, y Y' es un anión seleccionado entre  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $O^{2-}$  y sus mezclas, los compuestos de tipo  $SrCe_{1-x}M_xO_3$  con  $0 \leq x \leq 1$  y M una tierra rara, siendo M preferentemente, el iterbio, los compuestos del tipo  $BaCe_{1-x}M_xO_3$ , con  $0 \leq x \leq 1$  y M una tierra rara, por ejemplo el compuesto  $BaCeO_3$ , los compuestos de la familia  $La_xSr_{1-x}ScO_3$  con  $0 \leq x \leq 1$ , por ejemplo  $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_3$ , las zeolitas de estructura  $Na_{x_1}Ca_{x_2}Mg_{x_3}Ba_{x_4}K_{x_5}Al_{x_6}(Si_{x_7}O_{x_8}),x_9H_2O$ , siendo  $x_1$  a  $x_9$  unos números enteros positivos o nulos que respetan las condiciones siguientes:  $x_6 > 0$ ,  $x_7 > 0$ ,  $x_8 > 0$ ,  $x_9 > 0$  y  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 > 0$ ,  $(Li,Na,K)(Nb,Ta,Sb)O_3$ ,  $KNbO_3$  eventualmente dopado preferentemente, con litio y/o tántalo y/o bario,  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  eventualmente dopado preferentemente, con litio y/o tántalo y/o bario, la hematita, el nitruro de aluminio, el nitruro de boro, preferentemente, el nitruro de boro hexagonal, el nitruro de silicio, el nitruro de titanio, el carburo de titanio, el carburo de silicio, el carburo de tungsteno, el carburo de circonio, el grafito, el grafeno y sus mezclas.
- Se describe una preforma obtenida o susceptible de haber sido obtenida al final de un procedimiento que comprende unas etapas a) a e) anteriores.

Se describe un producto obtenido o susceptible de haber sido obtenido mediante un procedimiento según la invención.

- 5 Se describe también un producto, eventualmente sinterizado, que comprende una pluralidad de poros tubulares troncocónicos macroscópicos que se extienden sustancialmente de manera paralela los unos con los otros según una dirección longitudinal, siendo cada poro tubular troncocónico delimitado por una pared, comprendiendo las paredes entre dichos poros tubulares troncocónicos más del 5%, en porcentaje volúmico, de granos de cerámicas orientables y que presentan una porosidad aparente inferior al 50%, preferentemente inferior al 40%, preferentemente inferior al 30%, preferentemente inferior al 20%, incluso inferior al 10%.

Como aparecerá a continuación en la descripción, un procedimiento según la invención lleva a una orientación de las partículas cerámicas orientables durante la fabricación del producto. Los granos orientables del producto que corresponden a las partículas orientables de la barbotina, están así orientados.

- 15 Preferentemente, un producto según la invención comprende también una, y preferentemente varias, de las características opcionales siguientes:

20 - las paredes presentan una porosidad abierta inferior al 30%.

25 - las paredes comprenden un estrato periférico constituido por uno o varias capas de granos cerámicos orientables.

30 - la dispersión de la orientación de las juntas de granos es inferior a 30°, preferentemente inferior a 15°.

- 35 Se describe también un dispositivo seleccionado entre una célula electroquímica cerámica, una pila de combustible, y en particular una pila SOFC, una pila IT-SOFC, una pila PCFC, un elemento de filtración de un fluido líquido o gaseoso, una microestructura de almacenamiento utilizada para almacenar, en los macroporos, una sustancia, un soporte de catalizador, un intercambiador térmico, un aislante térmico, un distribuidor de fluido que permite transportar dicho fluido, y en particular un distribuidor de gas, un separador de gotas o un bloque de goteo para una central de tratamiento del aire, una batería, y en particular un electrolito de una batería, un supercondensador, un adsorbente de humedad, una microcámara de combustión, un transductor, un sensor de desplazamiento, una sonda ecográfica, un soporte de cocción, una mufla de sinterización, en particular una mufla utilizada para la sinterización del nitruro de aluminio (AlN), comprendiendo dicho dispositivo un producto tal como se describe. Este producto se puede utilizar en particular como electrolito impregnado en las pilas antes mencionadas.

35 En un desarrollo suplementario, se describe un producto denso, eventualmente sinterizado, obtenido mediante un procedimiento según la invención.

- 40 Un producto denso puede presentar en particular una masa volúmica relativa superior al 85%, preferentemente, superior al 90%, preferentemente, superior al 95%, comprender en porcentaje volúmico más del 50% de granos cerámicos orientables, y opcionalmente comprender más del 5%, en porcentaje volúmico, de granos cerámicos orientables y que presentan una función orientada, preferentemente unos bastoncillos o unas plaquetas, siendo más del 80% de granos cerámicos orientables sustancialmente paralelos los unos a los otros.

- 45 En un modo de realización, más del 50%, más del 70%, más del 80%, más del 90%, más del 99%, más del 99,5%, incluso sustancialmente el 100%, en porcentaje volúmico, de los granos cerámicos orientables no son de función orientada.

- 50 Preferentemente, el grosor del producto denso es superior a 50 µm, preferentemente, superior a 100 µm, preferentemente, superior a 500 µm, incluso superior a 1 mm, incluso superior a 5 mm, incluso superior a 1 cm, incluso superior a 5 cm.

- 55 Ventajosamente, un producto denso presenta buenas propiedades mecánicas, en particular la resistencia a la ruptura y la tenacidad, en particular comparativamente a un producto poroso obtenido en fin de etapa e), f) o g) de un procedimiento que no comprende etapa e').

#### Definiciones

60 - se denomina "material cerámico" cualquier material no metálico y no orgánico.

65 - se denomina "precursor" de un elemento, un objeto que se transforma en dicho elemento por la ejecución de un procedimiento según la invención.

- por "velocidad de encapsulación de las partículas cerámicas", Vc, se entiende la velocidad del frente de solidificación más allá de la cual, durante el paso de dicho frente de solidificación, las partículas cerámicas ya no se frenan por el frente de solidificación entre los cristales de fase líquida solidificada, pero siguen estando atrapadas en

estos cristales de fase líquida solidificada.

La velocidad de encapsulación de las partículas cerámicas de una barbotina depende en particular de la cantidad de partículas en suspensión en la barbotina, de su tamaño, así como de la viscosidad de dicha barbotina. Un simple ensayo permite determinar esta velocidad de encapsulación.

La velocidad de encapsulación se describe por ejemplo en "The encapsulation of particles and bubbles by an advancing solidification front", Park *et al.*, Journal of Fluid Mechanics, 2006, vol. 560, p. 415-436. En particular, la figura 9 de esta publicación resume la influencia del tamaño de las partículas sobre la velocidad de encapsulación.

- por congelación "orientada", se entiende una congelación efectuada progresivamente según una dirección determinada.

- se denomina "sublimación" una operación, generalmente al vacío, que consiste en evaporar la fase líquida solidificada sin hacerla fundir.

- se denomina " fusión" una operación que consiste en fundir la fase líquida solidificada.

- por "temporal" se entiende "eliminado del producto durante el desaglomerado o la sinterización".

- la sección transversal media de una partícula o de un poro es la sección en un plano transversal, es decir perpendicular a la dirección de la longitud (o "dirección longitudinal") de la partícula o del poro, que se extiende a media longitud de dicha partícula o de dicho poro. Para más claridad, se han referenciado las longitudes de partículas de la primera y de la segunda fracción particular L y D, respectivamente.

- por "aplastado" se considera un poro cuyo ancho es más de 5 veces, preferentemente más de 10 veces, incluso más de 20 veces superior a su grosor, siendo la anchura y el grosor medidos en una sección transversal (es decir perpendicular a la dirección de la longitud del poro) medio del poro.

- se denominan "partículas" los elementos sólidos constitutivos de un polvo o en suspensión en una barbotina. En un sustrato, la materia disuelta no constituye por lo tanto unas partículas. La estructura de un gel, obtenida por gelificación de un sustrato, no comprende sustancialmente partículas. Después del conformado y para más claridad, las partículas de la barbotina se denominan "granos". Las características dimensionales relativas a un grano son las de la partícula correspondiente. En particular, un grano se considera como "anisótropo" cuando corresponde a una partícula anisotropa.

Una partícula es "orientable" cuando se orienta de manera particular bajo el efecto del paso del frente de solidificación. Una forma orientable, por ejemplo de placa o de bastoncillo o de grano de arroz, o una forma multi-facetada (con un número de caras superior a 2 e inferior a 35) hacen una partícula orientable. Cuando una partícula multi-facetada comprende sólo dos caras, unos ensayos han mostrado que debe ser anisotropa para ser orientable. Un simple ensayo permite verificar si una partícula es orientable.

Una partícula (o un grano) se considera como "multi-facetada" cuando presenta al menos 2 facetas, siendo una faceta una superficie delimitada por una arista. Una forma "de nuez" es un ejemplo de forma de dos facetas.

Una partícula (o un grano) multi-facetada puede ser en particular "poliédrico", es decir estar limitada en cualquier lado por unos polígonos planos. Una partícula (o un grano) multi-facetada, puede ser en particular poliédrica "regular" si todas sus caras son unos polígonos regulares del mismo tipo y si todos sus vértices son del mismo grado. Un poliedro regular posee una esfera tangente a cada cara en su centro. Un "cubo" es un poliedro regular que comprende 6 caras cuadradas.

- se denomina "dirección de orientación de una partícula orientable" la dirección según la cual la partícula orientable se orienta bajo el efecto del paso del frente de solidificación.

- una "clase de forma" es una fracción que agrupa las partículas orientables que presentan una forma determinada, por ejemplo que agrupa todas las partículas que presentan una forma de placa (sean cuales sean las dimensiones de estas placas).

- una partícula se considera como "anisotropa" cuando el factor de alargamiento R entre su longitud L y su grosor W1, es decir  $R = L/W1$ , es superior a 4.

- la "longitud" L de una partícula es su mayor dimensión observable en una imagen tomada según una dirección perpendicular al plano sobre el cual descansa dicha partícula.

El "ancho" W2 y el "grosor" W1 de una partícula son las longitudes de los ejes grande y pequeño, respectivamente, de la elipse más pequeña posible en el que puede estar inscrita la sección transversal media de dicha partícula.

Una partícula presenta una forma de “bastoncillo” cuando respeta las tres condiciones siguientes:

5      1)  $4 \leq L/W \leq 10$  y  $W = (W_1+W_2)/2$ ,

2)  $4 \leq L/W_1$ , y

3)  $W_2 < 1,5 \cdot W_1$ .

10 La figura 1 representa el esquema de una partícula que se presenta en forma de un bastoncillo.

Una partícula presenta una forma de “plaqueta” cuando respeta las dos condiciones siguientes:

15      1)  $4 \leq L/W_1$ , y

2)  $W_2 \geq 1,5 \cdot W_1$ , preferentemente,  $W_2 \geq 2 \cdot W_1$ .

Preferentemente, la sección transversal de una plaqeta es sustancialmente constante sobre toda la longitud de la plaqeta, sustancialmente poligonal y comprende al menos 4 lados.

20 La figura 2 representa el esquema de una partícula que se presenta en forma de una plaqeta.

Las partículas en forma de plaqetas o de bastoncillos se distinguen por lo tanto en particular de las formas esféricas, fibrosas, de los hilos, de los filamentos, de las agujas o de los cubos.

25 - el valor “medio” de una propiedad de partículas de un conjunto de partículas es el valor de esta propiedad que divide las partículas de dicho conjunto en primera y segunda poblaciones iguales en número, comprendiendo estas primera y segunda poblaciones solamente unas partículas que presentan un valor de dicha propiedad superior o igual, o inferior respectivamente al valor medio. Por ejemplo, la longitud media de un conjunto de partículas es la longitud que divide las partículas de la primera y segunda poblaciones iguales en número, comprendiendo estas primera y segunda poblaciones solamente unas partículas que presentan una longitud superior o igual, o inferior respectivamente, a la longitud media.

30 - se denomina “poro tubular” un poro que presenta la forma general de un tubo que desemboca por uno de sus dos extremos (“poro ciego”) o por sus dos extremos (“poro pasante”). En un producto, la dirección de un poro tubular troncocónico se califica de “dirección longitudinal” y depende de la dirección de avance del frente de solidificación.

35 - un poro tubular troncocónico se denomina “macroscópico” o se denomina “macroporo” si presenta una sección transversal media que presenta un diámetro equivalente superior a  $0,15 \mu\text{m}$  e inferior a  $450 \mu\text{m}$ .

40 Para un conjunto de poros tubulares troncocónicos paralelos, el plano transversal medio medio es el plano perpendicular a la dirección de los poros tubulares troncocónicos y que pasa, en promedio, sobre el conjunto de los poros, a media longitud de dichos poros tubulares troncocónicos, siendo la longitud media definida en promedio sobre el conjunto de los poros tubulares troncocónicos.

45 Se denomina “sección transversal” de un poro tubular troncocónico, la sección de este poro en un plano de corte transversal. La longitud de un poro tubular troncocónico es la dimensión medida según su eje, entre sus dos extremos.

50 El carácter “tubular” de un poro se puede determinar mediante la observación de imágenes de los poros, en particular en perspectiva o en corte longitudinal.

55 - se denomina “diámetro equivalente” o “tamaño” de la abertura o de una sección de un poro, el diámetro de un disco de misma superficie que dicha abertura o que dicha sección.

- el índice de convexidad  $I_C$  de un poro en un plano de corte transversal es la relación  $S_p/S_c$  en la que  $S_p$  designa la superficie de la sección transversal del poro, delimitada por su perímetro, y  $S_c$  designa la superficie convexa de esta sección transversal, es decir la superficie de la envoltura convexa de esta sección transversal.

60 Clásicamente, se denomina “envoltura convexa” la línea de forma cerrada convexa hacia el exterior, de longitud mínima y que contiene el perímetro de dicho poro, designando el perímetro clásicamente la línea de forma que cierra la sección del poro. La envoltura convexa se superpone por lo tanto a las porciones convexas o rectilíneas del perímetro y seguido de cuerdas que unen cada vez dos porciones convexas o rectilíneas separadas por una porción cóncava (visto desde el exterior”). Una envoltura convexa se puede comparar con la región que estaría delimitada por una banda elástica que se apoyaría exclusivamente sobre el perímetro.

Por ejemplo, en la figura 10, se representa el perímetro 10 de una sección transversal de un poro, así como la envoltura convexa 12 de este poro. Si se nota  $S_p$  la superficie del poro, delimitada por el perímetro 10, y  $S_c$  la superficie convexa de dicho poro que corresponde a la superficie delimitada por la cubierta convexa 12, entonces el índice de convexidad  $I_c$  es igual a  $S_p/S_c$ . El índice de convexidad  $I_c$  es por lo tanto igual al 100% para un círculo, un elipse o para un óvalo, pero también para un polígono tal como un triángulo, un paralelogramo, un hexágono, un pentágono. Es inferior al 100% para los poros cuyo perímetro presenta, visto desde el exterior, uno o varios hundimientos.

La figura 11 representa un poro cuyo perímetro presenta unas porciones cóncavas  $16_{1-4}$  y convexas  $14_{1-4}$ . En esta figura, se ignoran la cubierta convexa 12 une las dos porciones convexas  $14_1$  y  $14_3$ , las porciones convexas ( $14_{1-2}$ ).

El índice de convexidad  $I_c$  se puede evaluar con el método siguiente, no limitativo:

La muestra a analizar se infiltra con una resina, por ejemplo una resina epoxi. Se corta una rodaja para analizar perpendicularmente a la dirección de solidificación, después se pule a fin de obtener un buen estado de superficie, efectuándose dicho pulido como mínimo con un papel de grado 1200, preferentemente con una pasta diamantada. Se obtienen después unas imágenes con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (MEB), preferentemente en un modo que utiliza los electrones retrodifundidos (modo BSE) a fin de obtener un contraste muy bueno entre la fase cerámica y la resina. Cada imagen presenta como mínimo 1280x960 píxeles, sin la barra de escala. El aumento utilizado es tal que la anchura de la imagen está comprendido entre 50 veces y 100 veces el tamaño de los poros. Se puede obtener una primera imagen gracias a una estimación visual del tamaño medio de los poros.

Después, se analiza la imagen con la ayuda del programa imageJ, disponible en la página internet <http://rsbweb.nih.gov/ij/> según el método siguiente:

- abrir la imagen en imageJ;
- cortar la imagen (función "Crop") para quitar la barra de escala o cualquier otra información complementaria que se encuentra en la imagen;
- ajustar la luminosidad con la función "Image>Adjust>Brightness/contrast", después hacer clic en "Auto";
- binarizar la imagen con la función Multithreshold ("Plugin>Filter>Multithreshold"), después seleccionar el modo "Isodata" para fijar el límite que permite distinguir el material a analizar de la resina infiltrada;
- asegurarse que los poros a analizar aparecen bien en negro en la imagen (valor 255 para el blanco, 0 para el negro). En el caso contrario, invertir la imagen con la ayuda de la función "Edit>Invert";
- analizar los poros con la ayuda de la función "Analyse>Analyse particles". Los parámetros para el análisis de los poros pueden ser los siguientes: "size min": 0,2 x el tamaño medio de poros medido anteriormente; "size max": ninguna, "exclude on edges" para no analizar los poros interceptados por los bordes de la imagen, no marcar la opción "include holes";
- verificar que se han analizado al menos 50 poros. En el caso contrario, analizar otras imágenes de manera que el número total de poros analizados sea superior o igual a 50;
- en la tabla de resultados, para cada poro, registrar el índice de solidez ("solidity");
- clasificar los poros por índice de solidez creciente;
- trazar la fracción acumulada en número en función del índice de solidez  $I_s$ .

El índice de solidez medido de esta manera proporciona una muy buena aproximación del índice de convexidad  $I_c$  medio.

- se denomina "óxido de circonio totalmente estabilizado" un óxido de circonio que presenta una cantidad de óxido de circonio en forma cristalográfica monoclínica inferior al 1% en masa, siendo el complemento constituido de óxido de circonio en una forma cristalográfica cuadrática, estable y/o metaestable, y/o cúbica.

- un material se denomina "con función orientada" cuando presenta al menos una propiedad, diferente de la mecánica, "orientada", es decir cuya intensidad es variable según la orientación de la medición, en una proporción tal que existe al menos una dirección según la cual dicha propiedad es al menos 1,1 vez superior al valor promedio de dicha propiedad según las otras direcciones. Tal propiedad puede, por ejemplo, ser una propiedad eléctrica, térmica, dieléctrica, magnética o también óptica. Así, una partícula de un material con función orientada presenta al menos una propiedad cuya intensidad depende de la dirección según la cual se efectúa la medición de la propiedad. La alúmina y la sílice no son unos materiales con función orientada, a diferencia del nitruro de boro cuyo difusividad

térmica depende de la dirección en la que se mide.

- se denomina "dirección de función" una dirección según la cual la función característica de un material con función orientada presenta un extremo de intensidad.

5 - por definición, una distribución "bimodal" hace aparecer dos categorías no contiguas que tienen los valores más fuertes, denominados "picos principales" o "modos principales".

10 - salvo que se indique lo contrario, un promedio es un promedio aritmético.

15 - salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes relativos a la composición de una barbotina según la invención son unos porcentajes volúmicos con respecto al volumen de la barbotina.

20 - los porcentajes en volumen de un conjunto de partículas corresponden a unos porcentajes considerando la suma de los volúmenes de cada una de las partículas consideradas. La suma de estos volúmenes se calcula clásicamente por la relación de la masa de dicho conjunto de partículas dividida por la masa volúmica absoluta del material de dichas partículas. Por ejemplo, si la segunda fracción particular representa menos del 20% "del volumen del conjunto de las partículas cerámicas", o de manera equivalente "del volumen de las partículas cerámicas" o "en porcentaje volúmico en base del conjunto de las partículas cerámicas" o "en porcentaje volúmico en base de las partículas cerámicas", los volúmenes a comparar son el volumen de las partículas del polvo que constituye la segunda fracción particular y el volumen del conjunto de las partículas cerámicas.

25 - la "masa volúmica relativa de un producto" corresponde a la relación igual a la masa volúmica aparente del producto dividida por la masa volúmica absoluta del producto, expresada en porcentaje.

30 - por "masa volúmica aparente de un producto" se entiende, en el sentido de la presente invención, la relación igual a la masa del producto dividida por el volumen que ocupa dicho producto. Se puede medir por inhibición, según el principio del empuje de Arquímedes.

35 - por "masa volúmica absoluta de un producto" se entiende, en el sentido de la presente invención, la relación igual a la masa de materia seca de dicho producto después de una trituración a una fineza tal que no sigue sustancialmente ninguna porosidad cerrada, dividida por el volumen de dicha masa de materia seca después de la trituración. Se puede medir por picnometría de helio.

40 - las diferentes características de un producto se pueden determinar mediante los métodos de caracterización utilizados para los ejemplos siguientes.

#### Breve descripción de las figuras

45 Otras características y ventajas de la invención aparecerán también al examen de los dibujos, proporcionados a título ilustrativo y no limitativo, en los que:

50 - las figuras 1 y 2 representan, esquemáticamente, un bastoncillo y una plaqeta, respectivamente;

55 - la figura 3 representa esquemáticamente un corte transversal de una pared de un polo tubular troncocónico de un producto;

60 - las figuras 4, 5, 6, 7, 8a, 8b, 9 representan unas imágenes tomadas con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (MEB) de los productos de los ejemplos 1, 2, 1, 2, 4 antes de la sinterización, 4 después de la sinterización y 8, respectivamente;

65 - las figuras 10 y 11 ilustran el método de evaluación del índice de convexidad;

70 - las figuras 12 a 28 representan un cubo, una fibra en dientes de serrucho, unas cadenas prismáticas, un pseudo-cubo-octaedro, unos cilindros cuadrados, unos tetrápodos, unos tetrápodos puntiagudos, un octápodo, un cubo truncado, un cubo-octaedro, un octaedro truncado, un octaedro, unas estrellas, un pilar, un icosaedro, unas bipirámides hexagonales, unos microtubos, respectivamente;

75 - la figura 29 representa la curva de medición de porosidad con mercurio realizada sobre el producto del ejemplo 5; y

80 - las figuras 30 y 31 representan, respectivamente, un producto que comprende, después de la etapa e) unos poros aplastados, y un producto denso obtenido por compresión en la etapa e') del producto representado en la figura 30.

85 En las figuras, se han utilizado unas referencias idénticas para designar unos objetos idénticos o análogos.

90 Descripción detallada

## Procedimiento según la invención

- Un producto puede fabricarse según un procedimiento que comprender las etapas a) a h) anteriores.
- 5 En la etapa a) de preparación de la barbotina, se prepara una suspensión de un polvo de partículas cerámicas.
- 10 La cantidad de partículas en suspensión es preferentemente superior al 8% y/o inferior al 40%, preferentemente inferior al 25%, en porcentaje en volumen de la barbotina.
- 15 Las partículas cerámicas representan preferentemente más del 90%, preferentemente, más del 95%, incluso más del 99%, sustancialmente el 100% del volumen de las partículas en suspensión.
- 20 En un modo de realización, la barbotina comprende sílice, que se presenta preferentemente, para más del 50%, preferentemente, para más del 60%, preferentemente, para más del 70%, preferentemente, para más del 80%, preferentemente, para más del 90%, preferentemente, para más del 95%, preferentemente, para más del 99%, incluso sustancialmente de manera completa en forma de partículas, en porcentajes en masa en la base de la masa total de sílice.
- 25 El conjunto de partículas cerámicas comprende:
- una primera fracción particular constituida de partículas orientables, preferentemente, anisótropas, que presentan una longitud media  $L'_{50}$  y que presenta más del 1% de las partículas cerámicas, en porcentaje volúmico en la base del conjunto de las partículas cerámicas; y
- 30 - una segunda fracción particular que presenta una longitud media  $D_{50}$  al menos diez veces inferior a  $L'_{50}$  (es decir  $D_{50} < L'_{50}/10$ ) y que presenta más del 5% de las partículas cerámicas, en porcentaje volúmico en la base del conjunto de las partículas cerámicas.
- 35 La primera fracción particular está constituida de partículas orientables, preferentemente, anisótropas, pero no representa necesariamente todas las partículas orientables, respectivamente anisótropas del conjunto de las partículas cerámicas.
- 40 Asimismo, la segunda fracción particular está constituida de partículas cualesquiera que, juntas, deben presentar una longitud media  $D_{50}$  al menos diez veces inferior a  $L'_{50}$ . Según la invención, debe existir al menos tal segunda fracción particular, pero pueden existir varias. Una segunda fracción particular puede no obstante representar más del 5% del conjunto de las partículas cerámicas.
- 45 La primera fracción particular representa preferentemente, más del 2%, preferentemente, más del 3%, preferentemente, más del 5%, en volumen de las partículas cerámicas, incluso de las partículas cerámicas orientables, incluso de las partículas cerámicas anisótropas. La proporción de la primera fracción particular no está sin embargo limitada a estos intervalos y esta proporción puede ser superior al 10%, superior al 20%, superior al 30%, superior al 40%, superior al 50%, superior al 60%, superior al 70%, superior al 80%, o superior al 90%, incluso del 100% en volumen de las partículas cerámicas, incluso de las partículas cerámicas orientables, incluso de las partículas cerámicas anisótropas.
- 50 La segunda fracción particular presenta una longitud media  $D_{50}$  preferentemente, al menos quince veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente, al menos veinte veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente, al menos treinta veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente, al menos cincuenta veces inferior a  $L'_{50}$ .
- 55 La segunda fracción particular puede estar en particular incluida en la primera fracción particular.
- 60 La proporción de la segunda fracción particular puede ser preferentemente, superior al 7%, preferentemente, superior al 10%, preferentemente, superior al 15%, incluso superior al 20%, superior al 30%, superior al 40%, superior al 50%, superior al 60%, superior al 70%, superior al 80%, superior al 90%, superior al 95%, superior al 98%, en porcentaje volúmico de las partículas cerámicas, incluso de las partículas cerámicas orientables, incluso de las partículas cerámicas anisótropas.
- 65 La proporción de la segunda fracción particular puede ser superior al 7%, superior al 10%, preferentemente, superior al 15%, incluso superior al 20%, superior al 30%, superior al 40%, superior al 50%, superior al 60%, superior al 70%,

superior al 80%, superior al 90%, superior al 95%, superior al 98%, en porcentaje volúmico de las partículas cerámicas no anisótropas.

- 5 En un modo de realización, las primera y segunda fracciones particulares se determinan para representar juntas, más del 90%, más del 95%, incluso el 100% del conjunto de las partículas cerámicas, en porcentaje volúmico. El complemento hasta el 100% está preferentemente, constituido de partículas cerámicas que presenta una longitud media inferior, preferentemente, inferior a 2 veces, inferior a 5 veces la longitud media  $L'_{50}$  de la primera fracción particular.
- 10 En un modo de realización, la primera fracción particular reagrupa el conjunto de las partículas orientables o anisótropas, y la segunda fracción particular reagrupa el conjunto de las partículas que presenta una longitud D al menos cinco veces, preferentemente, al menos diez veces, incluso al menos quince veces inferior a  $L'_{50}$ .
- 15 En un modo de realización, la primera fracción particular agrupa el conjunto de las partículas orientables o anisótropas, y la segunda fracción particular comprende sólo las partículas no orientables, incluso no anisótropas. Preferentemente, la longitud media  $D_{50}$  es al menos doce veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente, al menos quince veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente, al menos veinte veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente, al menos treinta veces inferior a  $L'_{50}$ , preferentemente, al menos cincuenta veces inferior a  $L'_{50}$ .
- 20 En un modo de realización,
- la primera fracción particular constituida de partículas orientables, preferentemente, anisótropas, representa más del 50%, preferentemente, más del 60%, preferentemente, más del 70%, preferentemente, más del 80%, incluso más del 90%, en volumen de las partículas cerámicas, y
- 25
- la segunda fracción particular representa preferentemente, más del 7%, preferentemente, más del 10%, preferentemente, más del 15%, en volumen de partículas cerámicas, y
- 30
- más del 90%, más del 95%, incluso sustancialmente el 100% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son preferentemente, no anisótropas, incluso no orientables, y
- las primera y segunda fracciones particulares representan juntas preferentemente, más del 90%, preferentemente, más del 95%, incluso el 100% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y
- 35
- la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, estando los dos modos centrados en las longitudes  $D_a$  y  $D_b$ , siendo  $D_a$  preferentemente, inferior a  $D_b/10$ , siendo  $D_b$  y  $D_a$  preferentemente, centrados sobre las longitudes  $L'_{50}$  y  $D_{50}$ , respectivamente.
- 40 En este modo de realización, el procedimiento comprende, preferentemente, una etapa de sinterización g).
- 45 En un modo de realización,
- la primera fracción particular constituida de partículas orientables, preferentemente, anisótropas, representa menos del 50%, preferentemente, menos del 30%, preferentemente, menos del 15% y más del 5%, en volumen de las partículas cerámicas, y
- 50
- la primera fracción particular presenta un factor de alargamiento medio,  $R_m$ , preferentemente, superior a 10, incluso superior a 15, y
- más del 90%, más del 95%, incluso sustancialmente el 100% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son preferentemente, no anisótropas, incluso no orientables, y
- 55
- las primera y segunda fracciones particulares representan juntas preferentemente, más del 95%, incluso el 100% del conjunto de las partículas cerámicas, y
- la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, siendo los dos modos centrados sobre las longitudes  $D_a$  y  $D_b$ , siendo  $D_a$  preferentemente, inferior a  $D_b/10$ , siendo  $D_b$  y  $D_a$  preferentemente, centrados sobre las longitudes  $L'_{50}$  y  $D_{50}$ , respectivamente.
- 60 En este modo de realización, el procedimiento comprende, preferentemente, una etapa de sinterización g).
- 65 En un modo de realización,
- la primera fracción particular constituida de partículas orientables, preferentemente, anisótropas, representa más del 80%, preferentemente, más del 90%, en volumen de las partículas cerámicas, y

- las partículas de la primera fracción particular son de un material con función orientada, y
  - la segunda fracción particular representa menos del 20%, preferentemente, menos del 15%, preferentemente, menos del 10%, del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y
- 5 - más del 90%, más del 95%, incluso sustancialmente el 100% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son preferentemente, no anisótropas, incluso no orientables, y
- 10 - las primera y segunda fracciones particulares representan juntas preferentemente, más del 90%, preferentemente, más del 95%, incluso el 100% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y
- 15 - la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, siendo los dos modos centrados sobre las longitudes  $D_a$  y  $D_b$ , siendo  $D_a$  preferentemente, inferior a  $D_b/10$ , siendo  $D_b$  y  $D_a$  preferentemente, centrados sobre las longitudes  $L'_{50}$  y  $D_{50}$ , respectivamente.
- 15 En este modo de realización, el procedimiento comprende, preferentemente, una etapa de sinterización g).
- En un modo de realización,
- 20 - la primera fracción particular constituida de partículas orientables, preferentemente, anisótropas, representa menos del 50%, preferentemente, menos del 30%, preferentemente, menos del 15% y más del 5%, en volumen de las partículas cerámicas, y
- 25 - las partículas de la primera fracción particular constituida de partículas orientables, preferentemente, anisótropas, son de un material con función orientada, y
- más del 90%, más del 95%, incluso sustancialmente el 100% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son preferentemente, no anisótropas, incluso no orientables, y
- 30 - las primera y segunda fracciones particulares representan juntas preferentemente, más del 95%, incluso el 100% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y
- 35 - la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, siendo los dos modos centrados sobre las longitudes  $D_a$  y  $D_b$ , siendo  $D_a$  preferentemente, inferior a  $D_b/10$ , siendo  $D_b$  y  $D_a$  preferentemente, centrados sobre las longitudes  $L'_{50}$  y  $D_{50}$ , respectivamente.
- 35 En este modo de realización, el procedimiento comprende una etapa de sinterización g).
- Partículas orientables
- 40 En un modo de realización, la cantidad de partículas orientables, incluso anisótropas es inferior al 50%, preferentemente, inferior al 30%, preferentemente, inferior al 15% en la base del volumen del conjunto de las partículas cerámicas. Ventajosamente, la transformación, durante la sinterización, de las partículas de la segunda fracción particular que no son orientables o anisótropas, en partículas orientables o anisótropas, respectivamente, se encuentra favorecida. La forma de estas últimas puede ser similar a la de las partículas orientables, o anisótropas respectivamente, próximas. Como se verá más en detalle a continuación en la descripción, resulta un aumento destacable de la densidad aparente de las paredes de los macroporos y/o una modificación destacable de las propiedades cuya intensidad es variable en función de la dirección considerada cuando las partículas orientables, preferentemente, anisótropas, formadas después de la sinterización son de un material con función orientada.
- 50 En un modo de realización, la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, siendo los dos modos centrados sobre unas longitudes  $D_a$  y  $D_b$ , respectivamente, siendo  $D_a$  preferentemente, inferior a  $D_b/10$ .
- 55 En un modo de realización preferido,  $D_b$  es igual a  $L'_{50}$  y  $D_a$  es igual a  $D_{50}$ .
- 55 Preferentemente, la fracción de las partículas cerámicas no anisótropas, incluso no orientables, presenta una longitud media inferior a diez veces la longitud media de las partículas cerámicas anisótropas, incluso orientables respectivamente,  $L_{50}$ , en particular si el conjunto de partículas cerámicas comprende menos del 80%, en porcentaje volúmico, de partículas cerámicas anisótropas, incluso orientables respectivamente.
- 60 En un modo de realización, la distribución granulométrica de las partículas cerámicas orientables, incluso anisótropas, es bimodal, siendo los dos modos centrados sobre unas longitudes  $L_a$  y  $L_b$ , respectivamente, siendo  $L_a$  preferentemente, inferior a  $L_b/10$ . En un modo de realización,  $L_b$  es igual a  $L'_{50}$  y  $L_a$  es igual a  $D_{50}$ .
- 65 La longitud media de las partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, incluso de las partículas de la primera fracción particular, es preferentemente, superior a 0,1 µm, preferentemente, superior a 0,2 µm,

preferentemente, superior a 0,3  $\mu\text{m}$ , preferentemente, superior a 0,5  $\mu\text{m}$ , preferentemente, superior a 1  $\mu\text{m}$  y/o inferior a 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente, inferior a 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente, inferior a 25  $\mu\text{m}$ , preferentemente, inferior a 10  $\mu\text{m}$ , incluso inferior a 5  $\mu\text{m}$ , incluso inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

5 El grosor medio de las partículas orientables, preferentemente, anisótropas, incluso de las partículas de la primera fracción particular,  $W_{150}$  es preferentemente, superior a 0,02  $\mu\text{m}$ , preferentemente, superior a 0,05  $\mu\text{m}$ , preferentemente, superior a 0,1  $\mu\text{m}$ , preferentemente, superior a 0,3  $\mu\text{m}$  y/o inferior a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente, inferior a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente, inferior a 5  $\mu\text{m}$ , preferentemente, inferior a 3  $\mu\text{m}$ , incluso inferior a 2  $\mu\text{m}$ , incluso inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

10 10 El factor de alargamiento promedio del conjunto de las partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, incluso de las partículas de la primera fracción particular,  $R_m$  (promedio aritmético de los factores de alargamiento  $R$ , para el conjunto de las partículas cerámicas orientables, respectivamente anisótropas,) es preferentemente, superior a 10, incluso superior a 15 y/o es inferior a 900, incluso inferior a 500, incluso inferior a 200.

En un modo de realización,  $R_m \leq 15$ , en particular cuando  $W_{250} < 1,5 \cdot W_{150}$ .

20 En un modo de realización preferido, más del 50%, más del 70%, más del 90%, más del 95%, incluso sustancialmente el 100% en número de las partículas cerámicas orientables, incluso de las partículas de la primera fracción particular, son unas plaquetas.

25 Las partículas orientables multi-facetadas del conjunto de las partículas cerámicas, incluso de las partículas de la primera fracción particular, comprenden preferentemente, menos de 30 facetas, preferentemente, menos de 20 facetas, preferentemente, menos de 15 facetas, incluso menos de 10 facetas, y/o preferentemente, más de 3 facetas, preferentemente, más de 4 facetas.

30 30 Las partículas orientables multi-facetadas del conjunto de las partículas cerámicas, incluso de las partículas de la primera fracción particular, se seleccionan preferentemente, entre los cubos, las fibras en dientes de serrucho, las cadenas prismáticas, los pseudo-cubo-octaedros, los cilindros cuadrados, los tetrápodos, los tetrápodos puntiagudos, los octápodos, los cubos truncados, los cubo-octaedros, los octaedros truncados, los octaedros, los pseudo-octaedros, las estrellas, los pilares, los icosaedros, los cilindros hexagonales, las plaquetas, las lentillas, las plaquetas triangulares, los micoprismas, las bipirámides hexagonales, los microtubos, los bastoncillos y sus mezclas.

35 35 Preferentemente, en la etapa a), más del 80%, preferentemente, más del 90%, preferentemente, más del 95% en número de las partículas cerámicas orientables, incluso anisótropas, incluso de las partículas de la primera fracción particular, se pueden clasificar en menos de 5, preferentemente, menos de 4, preferentemente, menos de 3 clases de forma, preferentemente, una clase de forma, una clase de forma que agrupa el conjunto de las partículas orientables que presenta una forma determinada.

40 Preferentemente, se introduce en la barbotina sólo un polvo de partículas orientables que presenta la misma forma, por ejemplo un polvo de partículas en forma de plaquetas.

45 45 Clásicamente, una clase de forma corresponde a una fuente de materia prima, por ejemplo un polvo de plaquetas de nitruro de boro. La limitación preferida del número de clases de forma significa por lo tanto que la forma de las partículas orientables, incluso anisótropas, no es aleatoria, teniendo la mayoría de estas partículas una forma seleccionada de un "catálogo" de formas limitado a 5 formas como máximo.

50 50 En un modo de realización, más del 50%, más del 60%, más del 70%, más del 80%, más del 90%, incluso sustancialmente el 100%, en porcentaje en volumen, de las partículas orientables, incluso anisótropas, incluso de las partículas de la primera fracción particular, pertenecen a una misma clase de forma.

55 55 Preferentemente, las partículas de una clase de forma son fabricadas según el mismo procedimiento de fabricación y están constituidas del mismo material.

60 60 Preferentemente, el ángulo menor entre la dirección de orientación de las partículas orientables y al menos una dirección de función es sustancialmente constante. Puede ser inferior a 25°, incluso inferior a 10°, incluso inferior a 5°, preferentemente, sustancialmente nulo. En una variante, puede ser superior a 65°, incluso superior a 80°, incluso superior a 85°, preferentemente, sustancialmente igual a 90°.

Partículas orientables en un material con función orientada.

65 65 En un modo de realización, las partículas de la primera fracción particular, incluso las partículas cerámicas anisótropas, incluso las partículas cerámicas orientables, incluso todas las partículas cerámicas, son de un material con función orientada.

Preferentemente, dicho material con función orientada presenta al menos una propiedad, diferente de la mecánica, tal que existe al menos una dirección según la cual dicha propiedad es al menos 1,2 veces, preferentemente, 1,5 veces, preferentemente, 2 veces, preferentemente, 3 veces, preferentemente, 5 veces, incluso 10 veces, superior, al valor medio de dicha la propiedad según las otras direcciones.

La función orientada puede corresponder en particular a propiedades térmicas, eléctricas, piezoelectricas o magnéticas. Preferentemente, la forma de las partículas orientables se selecciona de manera que la orientación de estas partículas que resultan de la etapa c) de congelación conduzca a orientar la función orientada según una dirección o un plano privilegiado, es decir incrementar o disminuir esta función según esta dirección o este plano.

Además, el número o la densidad de partículas orientadas permiten así hacer variar la intensidad de dicha propiedad.

Por ejemplo, existen unos materiales con función orientada para los cuales la conductividad térmica es diferente según la dirección considerada, y máxima según un plano particular, por ejemplo de las partículas de nitruro de boro. Tales partículas pueden presentarse en forma de plaquetas, siendo la conductividad térmica máxima en el plano general de las plaquetas. Una pared constituida de un apilamiento de tales plaquetas de manera que los planos de conductividad máxima de las partículas sean sustancialmente paralelos permite así una difusión del calor máximo en la pared según estos planos.

Existen también unas partículas orientables para las cuales la respuesta piezoelectrica es diferente según la dirección considerada, y máxima según un plano particular, en particular de las partículas de niobato de sodio y de potasio (o "potassium sodium Niobate" en inglés). Una pared constituida de un apilamiento de tales partículas de manera que los planos de respuesta piezoelectrica máxima de las partículas sean sustancialmente paralelos permite así favorecer esta respuesta en la pared según estos planos.

#### Partículas de la segunda fracción particular

Las partículas de la segunda fracción particular pueden ser, total o parcialmente, orientables o no orientables, anisótropas o no anisótropas.

En un modo de realización, la segunda fracción particular representa preferentemente, más del 80%, más del 90%, incluso más del 95% de las partículas cerámicas.

#### Fracción complementaria a las partículas orientables o a las partículas anisótropas

La fracción de las partículas cerámicas complementaria de las partículas orientables o de las partículas anisótropas puede estar constituida, total o parcialmente, de partículas de la segunda fracción particular, pero también de partículas más gruesas.

La longitud media de las partículas cerámicas de esta fracción particular complementaria es preferentemente, inferior, preferentemente, inferior a 2 veces, inferior a 5 veces la longitud media  $L'_{50}$  de la primera fracción particular. La calidad del apilamiento de las partículas orientables, preferentemente, anisótropas, se encuentra ventajosamente mejorada.

En un modo de realización, la fracción complementaria de las partículas orientables o de las partículas anisótropas está constituida por la segunda fracción particular.

Los materiales que constituyen las partículas cerámicas orientables, incluso anisótropas, las partículas cerámicas de la segunda fracción particular, las partículas de la fracción complementaria de las partículas orientables o de las partículas anisótropas y las partículas de la primera fracción particular pueden ser unos materiales  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_C$ , y  $M_D$  respectivamente, idénticos o diferentes.

En un modo de realización, el material de las partículas cerámicas de la segunda fracción particular presenta una temperatura de fusión superior a la temperatura de sinterización. Preferentemente, el material  $M_A$  y/o el material  $M_B$  y/o el material  $M_C$  y/o el material  $M_D$  comprende(n), incluso se selecciona(n) entre los óxidos, los nitruros, los carburos, los carbo-oxi-nitruros, el grafito, el grafeno y sus mezclas, preferentemente, se selecciona(n) del grupo A formado por el óxido de circonio o circona ( $ZrO_2$ ), el óxido de circonio parcialmente estabilizado, el óxido de circonio estabilizado, el óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), el óxido de itrio dopado, preferentemente, el óxido de itrio dopado al óxido de samario, el óxido de titanio ( $TiO_2$ ), los aluminosilicatos como la mulita, la cordierita ( $Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$ ), el óxido de aluminio o alúmina ( $Al_2O_3$ ), las áluminas hidratadas, y en particular la boehmita, el óxido de magnesio ( $MgO$ ), el talco ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), el óxido de níquel ( $NiO$ ), los óxidos de hierro ( $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ), el óxido de cerio, el óxido de cerio dopado, los óxidos de estructura de perovskita, en particular los galatos, los compuestos que comprenden

lantana del tipo  $LaAlO_3$  o  $LaGaO_3$  o  $La_{(1-x)}Sr_xMO_3$ , con  $0 \leq x \leq 1$  y M un elemento seleccionado del grupo formado del cromo, del cobalto, del magnesio, del hierro, del gadolinio, del manganeso y de sus mezclas; los óxidos de

- estructura de perovskita dopados con platina y/o paladio y/o rodio y/u oro y/o plata, por ejemplo  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{M}_{(1-y)}\text{M}'_y\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0,15$ , siendo M un elemento seleccionado del grupo formado de cromo, cobalto, magnesio, hierro, gadolinio, manganeso y sus mezclas, siendo M' un elemento seleccionado del grupo formado de platino, paladio, rodio, oro, plata y sus mezclas, los compuestos que comprenden titanio del tipo  $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{38}$  con  $0 \leq x \leq 1$  y  $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-n}\text{Mn}_n\text{O}_{38}$  con  $0 \leq n \leq 1$ , los compuestos del tipo  $\text{BaTiO}_3, \text{BaZrO}_3, (1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_x[\text{PbTiO}_3]$ , con x comprendido entre 0 y 1,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , los compuestos de estructura del tipo bimevox, por ejemplo  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$  con  $0 \leq x \leq 1$ , permitiendo z asegurar la electroneutralidad, y Me un elemento seleccionado del grupo formado de magnesio, de aluminio, de silicio, de titanio, de cobalto, de níquel, de cobre, de zinc, de manganeso, de antimonio, de tántalo, de niobio, de cromo, de molibdeno, de tungsteno, de uranio y de sus mezclas, los compuestos de estructura del tipo lamox, por ejemplo  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , los compuestos de estructura apatita, por ejemplo  $\text{Me}'_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}'_2$  en la que Me' es un catión metálico seleccionado del grupo formado de  $\text{Ca}^{2+}$ , de  $\text{Cd}^{2+}$ , de  $\text{Sr}^{2+}$ , de  $\text{Ba}^{2+}$ , de  $\text{Pb}^{2+}$ , de  $\text{Na}^+$ , de  $\text{K}^+$ , unos cationes de tierras raras, preferentemente,  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ , de  $\text{Al}^{3+}$ , de  $\text{U}^{4+}$ , de  $\text{Th}^{4+}$ , ( $\text{XO}_4$ ) es un grupo aniónico seleccionado entre  $\text{PO}_4^{3-}, \text{SiO}_4^{4-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{MnO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{SiO}_4^{4-}, \text{GeO}_4^{4-}$  y sus mezclas, y Y' es un anión seleccionado entre  $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{O}^{2-}$  y sus mezclas, los compuestos de tipo  $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  con  $0 \leq x \leq 1$  y M una tierra rara, siendo M preferentemente, el iterbio, los compuestos del tipo  $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ , con  $0 \leq x \leq 1$  y M una tierra rara, por ejemplo el compuesto  $\text{BaCeO}_3$ , los compuestos de la familia  $\text{La}_x\text{S}_{1-x}\text{ScO}_3$  con  $0 \leq x \leq 1$ , por ejemplo  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ , las zeolitas de estructura  $\text{Na}_{x,1}\text{Ca}_{x,2}\text{Mg}_{x,3}\text{Ba}_{x,4}\text{K}_{x,5}\text{cAl}_{x,6}(\text{Si}_{x,7}\text{O}_{8,8})_{x,9}\text{H}_2\text{O}$ , siendo x1 a x9 unos números enteros positivos o nulos que respetan las condiciones siguientes:  $x_6 > 0, x_7 > 0, x_8 > 0, x_9 > 0$  y  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 > 0$ , ( $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )( $\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$ ) $\text{O}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  eventualmente dopado preferentemente, con litio y/o tántalo y/o bario,  $\text{NaNbO}_3$  eventualmente dopado preferentemente, con litio y/o tántalo y/o bario,  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$  eventualmente dopado preferentemente, con litio y/o tántalo y/o bario, la hematita, el nitruro de aluminio, el nitruro de boro, preferentemente, el nitruro de boro hexagonal, el nitruro de silicio, el nitruro de titanio, el carburo de titanio, el carburo de silicio, el carburo de tungsteno, el carburo de circonio, el grafito, el grafeno y sus mezclas.
- Preferentemente, el óxido de circonio está estabilizado, parcial y preferentemente de manera total, al óxido de itrio y/o al óxido de calcio y/o al óxido de magnesio y/o al óxido de cerio y/o al óxido de escandio y/o al óxido de samario y/o al óxido de estroncio y/o al óxido de titanio, preferentemente, al óxido de itrio. Preferentemente, el óxido de cerio está dopado al óxido de samario y/o al óxido de gadolinio y/o al óxido de itrio y/o al óxido de hierro, preferentemente, dopado al óxido de gadolinio.
- En un modo de realización, el material  $\text{M}_A$  y/o  $\text{M}_B$  y/o  $\text{M}_C$  y/o  $\text{M}_D$  no es magnético, y/o las partículas cerámicas anisótropas, incluso las partículas orientables, incluso las partículas cerámicas, no están recubiertas, incluso parcialmente, por un revestimiento magnético.
- Fase líquida
- La cantidad de fase líquida, incluso la cantidad de agua, es preferentemente, superior al 50%, preferentemente, superior al 60%, preferentemente, superior al 70%, preferentemente, superior al 80%, preferentemente, superior al 90%, en porcentaje en volumen de la barbotina.
- La fase líquida contiene preferentemente, más del 50%, preferentemente, más del 60%, preferentemente, más del 70%, preferentemente, más del 80%, preferentemente, más del 90% de agua, preferentemente, más del 95% de agua, en porcentaje volúmico en la base de la fase líquida. La fase líquida puede estar constituida de agua.
- En un modo de realización, la fase líquida puede comprender un alcohol, preferentemente, en una cantidad superior al 0,5%, preferentemente, superior al 1%, preferentemente, superior al 2%, preferentemente, superior al 3%, y/o inferior al 10%, incluso inferior al 5%, en masa en base a la masa de la fase líquida. Preferentemente, dicho alcohol se selecciona del grupo formado por el metanol, etanol, el terc-butanol, y sus mezclas.
- En un modo de realización, la fase líquida no comprende alcohol.
- En un modo de realización, la fase líquida es el 2-Metilpropan-2-ol.
- Preferentemente, la fase líquida comprende un éter de celulosa, en particular cuando las partículas cerámicas orientables, incluso anisótropas, son unas partículas de nitruro de boro. Preferentemente, la cantidad de éter de celulosa es tal que la relación (masa de éter de celulosa, en gramos) / [(superficie específica de las partículas cerámicas, en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) x (masa de las partículas cerámicas orientables, en gramos)] es superior a  $0,0003 \text{ g/m}^2$ , superior a  $0,0004 \text{ g/m}^2$ , preferentemente, superior a  $0,0005 \text{ g/m}^2$ , preferentemente, superior a  $0,0006 \text{ g/m}^2$  y inferior a  $0,004 \text{ g/m}^2$ , inferior a  $0,035 \text{ g/m}^2$ , preferentemente, inferior a  $0,003 \text{ g/m}^2$ , preferentemente, inferior a  $0,002 \text{ g/m}^2$ , incluso inferior a  $0,0015 \text{ g/m}^2$ . Los inventores han descubierto, de manera inesperada, que la presencia de un éter de celulosa permitía fabricar una suspensión que presenta unas viscosidades muy débiles, sea cual sea el gradiente de cizallamiento.
- El éter de celulosa es preferentemente un éter de celulosa de la familia de los alquilo, preferentemente, una metilcelulosa o un éter de celulosa de la familia de los hidroxialquilo, preferentemente, una hidroxietilcelulosa.

- La cantidad de éter de celulosa es preferentemente, superior al 0,1%, incluso superior al 0,3%, incluso superior al 0,4% y/o inferior al 5%, incluso inferior al 4%, incluso inferior al 2,5%, incluso inferior al 2%, incluso inferior al 1,5%, incluso inferior al 1%, en porcentaje másico en base a la masa de dichas partículas cerámicas.
- 5 Durante la mezcla, el pH de la barbotina está preferentemente comprendido entre 3 y 12. La degradación del éter de celulosa se encuentra ventajosamente reducida, incluso suprimida. El pH se puede ajustar por adición de ácido(s) y/o de base(s).
- 10 La barbotina contiene preferentemente al menos un aglutinante, preferentemente, temporal. Preferentemente, el contenido en aglutinante está comprendido entre el 0,5 y el 5% en masa en base a la cantidad de partículas cerámicas. Ventajosamente, la resistencia mecánica antes de la sinterización se encuentra mejorada. Se pueden utilizar los aglutinantes temporales clásicamente utilizados para la fabricación de productos sinterizados, por ejemplo el alcohol polivinílico (PVA), los polietilenglicoles (PEG).
- 15 La barbotina puede también contener un dispersante que facilita la obtención de una suspensión homogénea. Preferentemente, el contenido en dispersante está comprendido entre el 0,1 y el 10% en masa, en base a la cantidad de polvo de partículas cerámicas. Se pueden utilizar los dispersantes clásicamente utilizados para la fabricación de productos sinterizados por vertido en barbotina, por ejemplo los polimetacrilatos de amonio como el Darvan C, fabricado por la compañía Vanderbilt.
- 20 La barbotina puede también contener un agente anti-espumante. Preferentemente, el contenido en agente anti-espumante está comprendido entre el 0,1 y el 10% en masa en base a la cantidad de polvo de partículas cerámicas. Se pueden utilizar los agentes anti-espumantes clásicamente utilizados para la fabricación de productos sinterizados por vertido en barbotina, por ejemplo el CONTRASPUM CONC. comercializado por la compañía Zschimmer y Schwarz.
- 25 En un modo de realización, las partículas cerámicas, el agua, el aglutinante eventual, el dispersante eventual, el agente anti-espumante eventual, representan juntos más del 80%, más del 90%, más del 95%, más del 99%, incluso sustancialmente el 100% de la masa de la barbotina.
- 30 La barbotina puede también comprender un aditivo. Preferentemente, el contenido en aditivo está comprendido entre el 0,01% y el 20% en masa en base a la masa de las partículas cerámicas y/o de los precursores de partículas cerámicas. El aditivo se puede seleccionar entre los compuestos clásicamente utilizados como anticongelantes, en particular del grupo constituido por el cloruro de sodio (NaCl), el glicerol, los carbohidratos tales como la sacarosa y la trealosa. Preferentemente, cuando las partículas cerámicas orientables son unas partículas de nitruro de boro, el aditivo preferido es un carbohidrato, preferentemente, la sacarosa. El aditivo puede también ser el acetato de circonio.
- 35 40 Preferentemente, los diferentes constituyentes de la barbotina se añaden bajo agitación.
- 45 La mezcla de los diferentes constituyentes de la barbotina se puede efectuar según cualquier técnica conocida por el experto en la materia, por ejemplo en mezclador, en generador de turbulencia, en triturador de molino de bolas, preferentemente de la misma naturaleza que el polvo cerámico en suspensión. La intensidad de la mezcla y/o el tiempo de mezcla se adapta preferentemente a fin de no romper las partículas orientables. Para ello, las partículas orientables se pueden introducir al final en la barbotina previamente mezclada.
- 50 Si se utiliza un triturador de molino de bolas, el tiempo de mezcla es preferentemente superior a 0,5 hora e inferior a 20 horas. Preferentemente, se utiliza un triturador de molino de bolas, siendo las partículas introducidas en una barbotina previamente mezclada durante 24 horas, siendo el tiempo de mezcla a partir de la introducción de las partículas orientables en la barbotina superior a 30 minutos y preferentemente inferior a 2 horas.
- 55 La mezcla puede ser facilitada con la ayuda de un paso de la barbotina en ultrasonidos, con una energía preferentemente superior a 70 Wh/kg de barbotina, preferentemente, superior a 100 Wh/kg, preferentemente, superior a 150 Wh/kg, evitando al mismo tiempo que la temperatura de la barbotina supere 30°C. Un sistema de enfriamiento, por ejemplo se puede prever una circulación de agua para limitar el aumento de la temperatura.
- 60 65 El procedimiento puede comprender una etapa a'), opcional, anterior a la etapa a), de depósito de partículas y/o de precursores de partículas de la segunda fracción particular a la superficie de las partículas de la primera fracción particular. El depósito implica una solidarización sobre esta superficie que se mantiene al menos hasta la formación de los macroporos. Dicho depósito se puede efectuar mediante técnicas tales como la heterocoagulación o por aplicación de un precursor de partículas, por ejemplo un alcóxido, en la superficie de las partículas de la primera fracción particular. Se puede utilizar el método de depósito descrito en "Alúmina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures", Schehl *et al.*, Acta Materialia 50 (2002), páginas 1125 a 1139. Se puede realizar una etapa a'') después de la etapa a') y antes de la etapa a) a fin de transformar los precursores de partículas de la segunda fracción particular en partículas. La etapa a'') puede, por ejemplo, ser un tratamiento térmico, por ejemplo como se

describe en el artículo "Alúmina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures", Schehl *et al.*, Acta Materialia 50 (2002), páginas 1125 a 1139.

En la etapa b), la barbotina se vierte preferentemente en un molde adaptado para la congelación orientada de la etapa siguiente.

Preferentemente, un procedimiento según la invención comprende también una operación de eliminación de las burbujas de aire, preferentemente antes del vertido de la barbotina en el molde. La eliminación de las burbujas de aire se efectúa preferentemente por desgasificación al vacío o bajo ultrasonidos.

En la etapa c), la barbotina se enfria a fin de solidificar la fase líquida y formar unos cristales de fase líquida solidificada. Para que las direcciones de crecimiento de los diferentes cristales sean sustancialmente paralelas, la barbotina se solidifica progresivamente creando y después desplazando, en la barbotina, una zona de transición térmica rápida entre una región aguas arriba en la que la fase líquida se ha solidificado y una región aguas abajo en la que la fase líquida está todavía líquida. Su paso en la barbotina conduce a la solidificación de la fase líquida. Es por eso que esta zona se califica clásicamente de "frente de solidificación".

La creación y el desplazamiento de un frente de solidificación, necesarios para una congelación orientada de la barbotina, son unas técnicas habitualmente utilizadas en el campo de la "texturización con hielo", o "ice templating".

Esta tecnología es un modo de realización particular del procedimiento general de "congelación/eliminación de los cristales congelados" denominado en inglés "freeze casting". Preferentemente, se utiliza un líquido, en particular nitrógeno líquido, para crear el frente de solidificación.

Preferentemente, la velocidad  $V_p$  del frente de solidificación se adapta de manera que  $e \leq 100.W_{150}$ , preferentemente,  $e < 50.W_{150}$ , preferentemente,  $e < 30.W_{150}$ , preferentemente,  $e < 25.W_{150}$ .

En un modo de realización, la velocidad  $V_p$  del frente de solidificación se adapta de manera que  $W_{150} \leq e \leq 16.W_{150}$ , preferentemente,  $W_{150} \leq e \leq 12.W_{150}$ , preferentemente,  $W_{150} \leq e \leq 4.W_{150}$ . Preferentemente, en dicho modo de realización,

- más del 90%, más del 95%, incluso sustancialmente el 100% en volumen de las partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, presentan una longitud  $L$  comprendida entre 7 y 16  $\mu\text{m}$ , un grosor  $W_1$  comprendido entre 0,5 y 1  $\mu\text{m}$ , y un factor de alargamiento  $L/W_1$  comprendido entre 10 y 20,

- las partículas cerámicas representan entre el 8 y el 11% en volumen del volumen de la barbotina,

- las partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, representan más del 90% en volumen de las partículas cerámicas, y

- la velocidad del frente de solidificación está comprendida entre 15  $\mu\text{m/s}$  y 25  $\mu\text{m/s}$ .

En un modo de realización,  $W_{150} \leq e \leq 16.W_{150}$ , preferentemente,  $3.W_{150} \leq e \leq 15.W_{150}$ , preferentemente,  $5.W_{150} \leq e \leq 15.W_{150}$ , preferentemente,  $10.W_{150} \leq e \leq 15.W_{150}$ . Preferentemente, en dicho modo de realización,

más del 90%, más del 95%, incluso sustancialmente el 100% en volumen de las partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, presentan una longitud  $L$  comprendida entre 7 y 16  $\mu\text{m}$ , un grosor  $W_1$  comprendido entre 0,5 y 1  $\mu\text{m}$ , y un factor de alargamiento  $L/W_1$  comprendido entre 10 y 20,

- las partículas cerámicas representan entre el 14 y el 19% en volumen del volumen de la barbotina,

- las partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, representan más del 90% en volumen de las partículas cerámicas, y

- la velocidad del frente de solidificación está comprendida entre 10  $\mu\text{m/s}$  y 20  $\mu\text{m/s}$ .

En un modo de realización,  $17.W_{150} \leq e \leq 100.W_{150}$ , preferentemente,  $20.W_{150} \leq e \leq 50.W_{150}$ . Preferentemente, en dicho modo de realización,

- más del 90%, más del 95%, incluso sustancialmente el 100% en volumen de las partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, presentan una longitud  $L$  comprendida entre 5 y 8  $\mu\text{m}$ , un grosor  $W_1$  comprendido entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ , y un factor de alargamiento  $L/W_1$  comprendido entre 10 y 20,

- las partículas cerámicas representan entre el 14 y el 19% en volumen del volumen de la barbotina,

- las partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, representan más del 90% en volumen de las partículas cerámicas, y

- la velocidad del frente de solidificación está comprendida entre 7 µm/s y 15 µm/s.

Al paso del frente de solidificación, los nuevos cristales fase líquida solidificada se orientan, después cruzan sustancialmente según la dirección de solidificación impuesta por el gradiente térmico. La dirección de solidificación corresponde sustancialmente a la dirección de avance del frente de solidificación.

El tamaño de los cristales de fase líquida solidificada depende principalmente de la velocidad de desplazamiento del frente de solidificación y del gradiente térmico asociado a este frente de solidificación. Cuanto más elevada sea la velocidad del frente, más reducido será el tamaño de los cristales de fase líquida solidificada.

El tamaño de los cristales de fase líquida solidificada se puede también modificar por la composición de la barbotina, y en particular por la presencia eventual de un aglutinante y/o por el tamaño de las partículas cerámicas.

El experto en la materia sabe así adaptar el procedimiento para obtener un grosor de pared deseada. En particular, sabe que para disminuir el grosor  $e$ , basta con aumentar el gradiente de temperatura al paso del frente de solidificación y/o aumentar la velocidad de enfriamiento y/o disminuir la longitud de las partículas en suspensión y/o disminuir la cantidad de partículas en suspensión en la barbotina, y recíprocamente.

Una congelación orientada conduce a unos poros tubulares troncocónicos macroscópicos (salvo en condiciones particulares descritas en "Solidification of colloidal suspensions", Peppin et al., J. Fluid Mech. (2006), vol. 554, pp. 147-166), a diferencia de los poros formados por coextrusión.

Cuando un producto se destina a filtrarse mediante un material de impregnación, la forma troncocónica de los poros tubulares mejora la impregnación.

La forma del frente de solidificación no es limitativa. En particular, la frente de solidificación puede ser plano a escala del bloque fabricado.

La dirección de desplazamiento de solidificación es preferentemente recta, conduciendo a unos cristales sustancialmente rectilíneos. Ventajosamente, es así posible crear largos cristales de fase líquida solidificada, sustancialmente paralelas las unas a las otras. La solidificación de la fase líquida conduce a concentrar las partículas cerámicas en los espacios entre los cristales de fase líquida solidificada. Durante este movimiento, las partículas de la segunda fracción particular se encuentran atrapadas entre las partículas grandes, lo que conduce a un aumento de la densidad aparente, en particular después de la sinterización.

Varios frentes de solidificación, que presentan unos gradientes térmicos y/o unas formas idénticas o diferentes, pueden ser creados y desplazados, sucesiva o simultáneamente, en unas direcciones idénticas o diferentes, a velocidades idénticas o diferentes. En particular, cuando la barbotina se ha vertido en un molde, varios frentes de solidificación pueden partir de diferentes caras del molde, por ejemplo a partir de cada una de las caras del molde. Los cristales de fase líquida solidificada se orientan entonces desde el exterior hacia el núcleo del bloque de barbotina solidificada.

Preferentemente, la dirección de desplazamiento de un frente de solidificación es sustancialmente perpendicular a la superficie de la que salió.

En un modo de realización, las condiciones de congelación orientada se adaptan para formar unos cristales de fase líquida solidificada, que presentan en un plano transversal medio, un ancho de más de 5 veces, preferentemente, de más de 10 veces, incluso de más de 20 veces superior al grosor del cristal de fase líquida solidificada.

Los cristales de fase líquida solidificada presentan entonces una forma general laminar de bajo grosor, cuando se observan en un plano transversal medio.

En este modo de realización, preferentemente, más del 50%, preferentemente, más del 70%, preferentemente, más del 80%, preferentemente, más del 90%, preferentemente, más del 95% en número, preferentemente, de manera sustancial todos los cristales de fase líquida solidificada son sustancialmente paralelos los unos de los otros.

Durante la etapa de congelación orientada, el frente de solidificación repele, desplazándose, las partículas de la barbotina en las paredes situadas entre las láminas de cristal de fase líquida solidificada, formando así, según el ancho de dichas láminas, unas paredes de manera preferida sustancialmente planas y paralelas las unas con las otras. La forma de cristales de fase líquida solidificada depende además de las condiciones de germinación y de crecimiento de los primeros cristales de fase líquida solidificada inicialmente formados en la etapa c).

El experto en la materia sabe determinar tales condiciones de germinación. Por ejemplo, puede utilizar una superficie, a partir de la cual la germinación se lleva a cabo, que comprende unos motivos de relieve lineales paralelos y espaciados, como se describe en el artículo "Architectural Control of Freeze Cast Ceramics Through

- 5 Additives and Templating", E. Munch, E. Saiz, A.P. Tomsia, S. Deville, J. Am. Ceram. Soc., vol. 92, num. 7, páginas 1534 a 1539 (2007). Los cristales de fase líquida solidificada cruzan entonces por epitaxia según una dirección en relación con los motivos de los relieves lineales. Por otro lado, el experto en la materia sabe determinar el grosor deseado de los cristales de fase líquida solidificada, en particular modificando el espacio entre los motivos de relieves lineales. El experto en la materia puede así obtener, en parte, una forma deseada de poros, que subsisten después de la eliminación de los cristales de fase líquida solidificada, y en particular una forma aplanada en una sección transversal media.
- 10 10 En una variante, para obtener unos cristales de fase líquida solidificada que presentan una forma laminar, aptos después de la etapa e) para formar unos poros aplanados, se puede utilizar un procedimiento de congelación orientada tal que la germinación de los cristales de fase líquida solidifica empieza en una línea. Tal procedimiento puede, por ejemplo, ser un procedimiento de "congelación por vertido en banda", denominado "freeze-tape casting" en inglés, tal como se describe en el artículo "Fabricación of Functionally Graded and Aligned Porosity in Thin Ceramic Substrates With the Novel Freeze-Tape Casting Process", S.W. Sofie, J. Am. Ceram. Soc, vol. 90, num. 7, páginas 2024-2031, (2007), y ser utilizado.
- 15 15 En un modo de realización, la congelación orientada no comprende la sucesión de una operación de germinación de cristales de fase líquida solidificada según una línea y de una operación de crecimiento de dichos cristales por epitaxia. Tal congelación puede ser, por ejemplo, una congelación tal como se describe en "Control of lamellae spacing during freeze casting of ceramics using double-side cooling as a novel processing route", Waschlies *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., 92[S1] S79-S84 (2009), pudiendo dicha congelación ser en particular el modo de congelación "single-side".
- 20 20 La forma de la sección transversal de los poros depende principalmente de la velocidad del frente de solidificación.
- 25 25 La forma de la sección transversal de un poro puede también modificarse por la presencia de aditivos en la barbotina, tal como se ha descrito anteriormente, como se describe también en el artículo "Architectural Control of Freeze Cast Ceramics Through Additives and Templating", E. Munch, E. Saiz, A.P. Tomsia, S. Deville, J. Am. Ceram. Soc., vol. 92, num. 7, páginas 1534 a 1539 (2007).
- 30 30 Preferentemente, la totalidad de la barbotina está solidificada durante la etapa c).
- 35 35 En la etapa d), se desmolda el bloque de barbotina solidificada. Preferentemente, las condiciones de temperatura se adaptan adaptadas para evitar cualquier fusión de los cristales de fase líquida solidificada.
- 40 40 En la etapa e), el bloque de barbotina solidificada se coloca en condiciones de presión y de temperatura que conducen a una eliminación de los cristales de fase líquida solidificada.
- 45 45 Preferentemente, la eliminación resulta de una sublimación de los cristales de fase líquida solidificada. Ventajosamente, la sublimación se efectúa sustancialmente sin desplazamiento de las partículas dispuestas entre estos cristales. Por ejemplo, se pueden sublimar los cristales de fase líquida solidificada calentándolos a muy baja presión, típicamente a una presión inferior a 0,5 mar.
- 50 50 Se puede también fundir los cristales de fase líquida solidificada, y dejar fluir el líquido obtenido.
- 55 55 La desaparición de un cristal de fase líquida solidificada deja sitio a un poro macroscópico delimitado por una pared principalmente formada por las partículas inicialmente en suspensión en la barbotina, correspondiendo la forma de este poro sustancialmente a la forma del cristal eliminado. Así, la creación de cristales de fase líquida solidificada alargados, sustancialmente paralelos los unos con los otros, conduce a la creación de poros tubulares, también paralelos los unos con los otros.
- 60 60 Se obtiene así una preforma macroporosa.
- 65 65 La presencia de un aglutinante permite aumentar la resistencia mecánica de la preforma macroporosa.
- 70 70 La etapa e) se prosigue preferentemente hasta la eliminación de todos los cristales de fase líquida solidificada.
- 75 75 En el modo de realización descrito anteriormente, en el que el bloque formado en la etapa c) comprende unos cristales laminares de fase líquida solidificada, el procedimiento de fabricación puede comprender una etapa e'), preferentemente sucesiva a la etapa e), que consiste en comprimir dicho bloque según una dirección sustancialmente paralela a la dirección del grosor de los cristales laminares de fase líquida solidificada, a fin de obtener un producto que presenta una masa volúmica relativa superior al 85%, preferentemente, superior al 90%, incluso superior al 95%.
- 80 80 La intensidad de la compresión se adapta preferentemente para aplastar los macroporos hasta hacerles sustancialmente desaparecer.

- 5 Tal etapa permite ventajosamente fabricar un producto denso que comprenden unos granos orientados, opcionalmente con función orientada. Tal producto denso, eventualmente sinterizado, presenta respectivamente unas propiedades mecánicas (resistencia a la ruptura, tenacidad), y llegado el caso, una intensidad de la función orientada por unidad de volumen de dicho producto, aumentadas con respecto a las del bloque a partir del cual se ha formado por compresión, o con respecto a un bloque obtenido en la etapa c) después de la sinterización, respectivamente.
- 10 Como se ilustra en las figuras 30 y 31 que representan un producto 90 observado en una sección transversal media, durante la etapa de compresión C, las paredes 102 constituidas de partículas orientables 104, situadas entre los poros aplanados 105 (macroporos) que resultan de la eliminación de los cristales laminares de fase líquida solidificada se desplazan las unas con respecto a las otras y acercadas hasta entrar en contacto. Esta etapa de compresión resulta entonces en una supresión parcial, incluso total, de los poros aplanados, y subsiste entonces sólo una porosidad residual 110.
- 15 Dicho de otra manera, el producto denso obtenido por la etapa de compresión está constituido de un apilamiento de paredes. El grosor del producto denso 120 es preferentemente, más de 2 veces, preferentemente, más de 5 veces, preferentemente, más de 10 veces, preferentemente, más de 50 veces, preferentemente, más de 100 veces, preferentemente, más de 500 veces, incluso más de 1000 veces, superior al grosor medio en un plano transversal medio de una pared que separa dos poros.
- 20 Preferentemente, el grosor del producto denso es superior a 50 µm, preferentemente, superior a 100 µm, preferentemente, superior a 500 µm, incluso superior a 1 mm, incluso superior a 5 mm, incluso superior a 1 cm, incluso superior a 5 cm.
- 25 En la etapa c) o en la etapa d) o en la etapa e), una parte del bloque que comprenden más del 50%, preferentemente, más del 60%, preferentemente, más del 70%, preferentemente, más del 80%, preferentemente, más del 90%, preferentemente, más del 95%, preferentemente, sustancialmente el 100% de cristales laminares de fase líquida solidificada, preferentemente de manera sustancial paralelas las unas con las otras, se puede seleccionar y después extraer, por ejemplo por recorte o estampado. Es entonces posible efectuar la operación de compresión descrita anteriormente sobre dicha parte de bloque, según una dirección sustancialmente paralela a la dirección del grosor de los cristales laminares de fase líquida solidificada.
- 30 En la etapa f), la preforma macroporosa se dispone a fin de poder calentarse. El aglutinante eventual se elimina entonces. El tiempo de pausa, la temperatura y la atmósfera del tratamiento de desaglutinación se determinan en función de la naturaleza del o de los aglutinantes utilizados.
- 35 Preferentemente, un procedimiento comprende una etapa g) de sinterización, que conduce a un aumento de la resistencia mecánica. El producto sinterizado poroso que resulta presenta ventajosamente una buena resistencia mecánica, incluso después de la eliminación del aglutinante, el tiempo de pausa, la temperatura y la atmósfera de sinterización son determinados en función de la naturaleza y de las características del producto a fabricar. Estos parámetros son bien conocidos por el experto en la materia.
- 40 En un modo de realización preferido, la desaglutinación y la sinterización se efectúan durante el mismo tratamiento térmico, estando las etapas f) y g) confundidas.
- 45 En un modo de realización preferido, la etapa e') de compresión del bloque se puede realizar antes y/o conjuntamente con la etapa de desaglutinación f) y/o la etapa de sinterización g). Preferentemente, la etapa de desaglutinación f) y/o la etapa de sinterización g) se efectúa entonces mediante el método de la sinterización bajo presión ("Hot Pressing" o "HP" en inglés) o por el método de SPS ("Spark Plasma Sintering" en inglés), bien conocidos por el experto en la materia. La sinterización permite entonces unir rígidamente las paredes puestas en contacto por la etapa de compresión.
- 50 La sinterización se puede efectuar también después de la colocación de la preforma macroporosa en su posición de servicio, por ejemplo si un producto se utiliza como soporte de catálisis en un reactor que funciona a alta temperatura.
- 55 La sinterización puede transformar la morfología de los granos finos (que corresponden a las partículas de la segunda fracción particular) dispuestos entre los granos orientables, en particular anisótropas. Bajo el efecto de esta transformación, los granos finos pueden coalescer en particular con los granos orientables, por ejemplo a fin de formar unos granos orientables de mayores dimensiones, mejorar el apilamiento de los granos y reducir los intersticios entre dichos granos. Resulta en particular una densidad aparente y unas propiedades mecánicas destacables.
- 60 La figura 8b ilustra la estructura de la pared que resulta de la presencia de las partículas de la segunda fracción particular. Permite constatar que, después de la sinterización, las partículas de la segunda fracción particular se han

fusionado con las plaquetas inicialmente presentes a fin de formar unas plaquetas, a veces de formas complementarias a las de las plaquetas iniciales. La microporosidad residual (manchas negras) se encuentra así ventajosamente, fuertemente reducida.

- 5 Esta estructura de pared contrasta con la de la figura 6, para la cual la barbotina no contenía sustancialmente ninguna partícula de la segunda fracción particular.

En la etapa h), el producto poroso se puede mecanizar mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia. Preferentemente, el producto poroso se mecaniza a fin de eliminar la zona de transición que corresponde al inicio del frente de solidificación y al establecimiento de un régimen estable de solidificación, siendo el régimen de solidificación denominado "estable" cuando la velocidad de crecimiento de los cristales de fase líquida solidificada es sustancialmente constante.

10 15 La impregnación se puede realizar mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia. Preferentemente, la impregnación es una impregnación que utiliza un medio líquido.

El material de impregnación se puede seleccionar entre las cerámicas, los metales, los materiales orgánicos y sus mezclas, en particular seleccionado entre:

- 20 - los materiales del grupo A anterior,  
 - un revestimiento catalítico que comprende o que está constituido por un material catalizador seleccionado entre  
 25 - los metales, preferentemente, el hierro (Fe), el cobalto (Co), el níquel (Ni), el molibdeno (Mo), el cobre (Cu), el rutenio (Ru), el rodio (Rh), el platino (Pt), el paladio (Pd), el oro (Au), la plata (Ag), el iridio (Ir), el osmio (Os), el renio (Re), y sus mezclas;  
 30 - los óxidos, preferentemente, los óxidos de scandio (Sc), de titanio (Ti), de vanadio (V), de cromo (Cr), de cobalto (Co), de cobre (Cu), de paladio (Pd), de molibdeno (Mo), de hierro (Fe), de níquel (Ni), de tungsteno (W), de renio (Re), los óxidos de estructura de perovskita, los óxidos de estructura fluorita, las zeolitas, los óxidos de lantánidos, preferentemente, CeO<sub>2</sub>, y sus mezclas;  
 35 - los carburos, los oxicarburos de formules (carburo)<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>, con 0 < x < 1;  
 - y sus mezclas;  
 40 - el aluminio, el cobre, las aleaciones de aluminio y de cobre,  
 - los polímeros y en particular las resinas,  
 - y sus mezclas.

Preferentemente, el material de impregnación es diferente del material del producto en el que se infiltra.

- 45 La impregnación puede conducir a un simple revestimiento en la superficie de los poros tubulares troncocónicos o a un relleno parcial o total de dichos poros.

50 La forma particular de los poros tubulares macroscópicos les permite infiltrarse muy eficazmente por un material de impregnación, en particular para constituir un material compuesto. Esta eficacia es destacable cuando el conjunto de las partículas del material de impregnación, en general en suspensión, que presenta una longitud media inferior a 0,1 veces el diámetro equivalente medio de las aberturas largas de los poros tubulares troncocónicos, preferentemente, inferior a 0,1 veces el diámetro equivalente medio de las aberturas estrechas de dichos poros. La longitud media del conjunto de las partículas del material de impregnación puede típicamente estar comprendida entre 0,01 µm y 4 µm. Los poros tubulares troncocónicos son preferentemente abiertos en sus dos extremos a fin de facilitar más la penetración del material de impregnación.

55 Preferentemente, cuando un producto se impregna por un material de impregnación, la penetración del material de impregnación se efectúa por las aberturas anchas de los poros.

- 60 Un procedimiento según la invención permite fabricar un producto de un material cerámico, por lo tanto particularmente apto para resistir a las temperaturas elevadas y a los choques térmicos.

Producto

- 65 Los materiales que constituyen los granos cerámicos orientables, incluso anisótropos, los granos cerámicos finos (es decir que corresponden a las partículas de la segunda fracción particular) y los granos de la fracción complementaria

a los granos orientables o a los granos anisótropos pueden ser de unos materiales  $M_A$ ,  $M_B$  y  $M_C$ , respectivamente, idénticos o diferentes.

En un modo de realización, el material de los granos cerámicos finos presenta una temperatura de fusión superior a la temperatura de sinterización.

Preferentemente, el material  $M_A$  y/o el material  $M_B$  y/o el material  $M_C$  comprende(n), incluso se selecciona(n) entre los óxidos, los nitruros, los carburos, los carbo-oxi-nitruros y sus mezclas. Pueden en particular seleccionarse del grupo A.

En un modo de realización, el producto comprende menos del 10% en volumen de granos finos, incluso menos del 5%, incluso menos del 3%, incluso menos del 1%, incluso sustancialmente ningún grano fino, habiendo sido transformadas las partículas de la segunda fracción particular en granos mayores durante la sinterización.

La forma y las dimensiones de los granos cerámicos, en particular de los granos cerámicos orientables, incluso anisótropos, pueden corresponder a las de las partículas cerámicas, en particular de las partículas cerámicas orientables, incluso anisótropos de la barbotina. Las cantidades de granos cerámicos y de granos cerámicos orientables, incluso anisótropos, en volumen en base a unos granos que constituyen una pared, pueden corresponder a las cantidades de partículas cerámicas y de partículas cerámicas orientables, incluso anisótropos respectivamente, en volumen en base al volumen de las partículas de la barbotina y en volumen en base al volumen de las partículas cerámicas de la barbotina, respectivamente.

Preferentemente, la fracción de los granos cerámicos que no son anisótropos, incluso que no son orientables, presenta una longitud media inferior a diez veces la longitud media de los granos cerámicos anisótropos, incluso orientables respectivamente, en particular si el conjunto de granos cerámicos en dichas paredes comprende menos del 80%, en porcentaje volúmico, de granos cerámicos anisótropos u orientables, respectivamente.

En un modo de realización, el producto comprende una fase vítreo. Preferentemente, dicha fase vítreo contiene  $SiO_2$  y/o  $B_2O_3$ . El contenido  $SiO_2 + B_2O_3$  es preferentemente, superior al 10%, superior a 20%, superior al 30%, superior al 40%, superior al 50%, superior al 60%, superior al 70%, superior al 80% en masa. Dicha fase vítreo contiene también  $CaO$  y/o  $Na_2O$  y/o  $TiO_2$  y/o  $K_2O$  y/o  $Al_2O_3$ . En un modo de realización, dicha fase vítreo contiene  $SiO_2$ , y  $CaO$  y  $Al_2O_3$ .

#### Poros tubulares troncocónicos

Preferentemente, dichos poros tubulares troncocónicos son sustancialmente adyacentes los unos con los otros de manera que los planos transversales que definen sus secciones transversales medias respectivas sean sustancialmente confundidos con el plano transversal medio medio. El diámetro equivalente medio de las secciones transversales medias para el conjunto de dichos poros tubulares troncocónicos puede entonces ventajosamente determinarse fácilmente por análisis de una imagen de un corte del producto según este plano transversal medio medio.

El diámetro equivalente medio de las secciones transversales medias de los poros tubulares troncocónicos es preferentemente, superior a 0,5  $\mu m$ , preferentemente, superior a 1  $\mu m$ , incluso superior a 2  $\mu m$ , incluso superior a 5  $\mu m$  y/o preferentemente, inferior 400  $\mu m$ , preferentemente, inferior a 300  $\mu m$ , preferentemente, inferior a 270  $\mu m$ , preferentemente, inferior a 200  $\mu m$ , incluso inferior a 150  $\mu m$ , incluso inferior a 100  $\mu m$ , incluso inferior a 50  $\mu m$ , incluso inferior a 15  $\mu m$ , incluso inferior a 10  $\mu m$ .

En un modo de realización preferido, en el plano transversal medio medio, al menos el 50% en número de los poros tubulares troncocónicos (considerando el conjunto de los poros tubulares troncocónicos visibles en el plano de corte transversal medio medio) que presenta un índice de convexidad  $I_c$  superior al 87%, siendo el índice de convexidad de un poro igual a la relación  $Sp/Sc$  de las superficies  $Sp$  y  $Sc$  delimitadas por el perímetro y por la cubierta convexa de dicho poro, respectivamente. Dicho de otra manera, estos poros tubulares troncocónicos son sustancialmente lisos.

La forma de los poros tubulares troncocónicos es preferentemente tal que, en el plano de corte transversal medio medio:

- al menos el 60%, preferentemente, al menos el 70%, en número de los poros que presentan un índice de convexidad  $I_c$  y/o un índice de solidez  $I_s$  superior al 87%, y/o

- al menos el 40%, preferentemente, al el menos 44%, preferentemente, al menos el 54%, en número de los poros que presentan un índice de convexidad  $I_c$  y/o un índice de solidez  $I_s$  superior al 88%, y/o

- al menos el 30%, preferentemente, al menos el 36%, preferentemente, al menos el 40%, preferentemente, al menos el 44%, preferentemente, al menos el 50%, en número de los poros que presentan un índice de convexidad  $I_c$  y/o un índice de solidez  $I_s$  superior al 89%, y/o

5 - al menos el 24%, preferentemente, al menos el 30%, preferentemente, al menos el 36%, preferentemente, al menos el 40%, preferentemente, al menos el 44%, preferentemente, al menos el 50%, en número de los poros que presentan un índice de convexidad  $I_c$  y/o un índice de solidez  $I_s$  superior al 90%, y/o

10 - al menos el 20%, preferentemente, al menos el 24%, preferentemente, al menos el 30%, preferentemente, al menos el 35%, preferentemente, al menos el 40%, preferentemente, al menos el 45%, en número de los poros que presentan un índice de convexidad  $I_c$  y/o un índice de solidez  $I_s$  superior al 91%, y/o

15 - al menos el 16%, preferentemente, al menos el 20%, preferentemente, al menos el 24%, preferentemente, al menos el 30%, preferentemente, al menos el 40%, en número de los poros que presentan un índice de convexidad  $I_c$  y/o un índice de solidez  $I_s$  superior al 92%, y/o

- al menos el 4%, preferentemente, al menos el 8%, preferentemente, al menos el 10%, preferentemente, al menos el 20%, en número de los poros que presentan un índice de convexidad  $I_c$  y/o un índice de solidez  $I_s$  superior al 93%.

20 La sección transversal de los poros tubulares troncocónicos puede ser circular o no. En particular, puede ser poligonal, y en particular hexagonal convexa.

25 En un modo de realización, la sección transversal de un poro tubular troncocónico está aplana. Tal poro aplanaado se puede obtener por eliminación de un cristal de fase líquida solidificada de forma laminar formado en la etapa c) del procedimiento según la invención. Preferentemente, más del 50%, incluso más del 70%, incluso más del 90%, incluso más del 95%, incluso más del 99%, incluso sustancialmente el 100% en número des poros tubulares troncocónicos son aplanaados.

30 La geometría de la sección transversal de los poros tubulares troncocónicos puede ser sustancialmente constante, sea cual sea la sección transversal considerada. Por ejemplo, un poro puede presentar una sección transversal de forma general hexagonal convexa, sea cual sea el plano de corte transversal considerado, siendo el área de esta sección variable.

35 Preferentemente, al menos el 70%, preferentemente, al menos el 80%, preferentemente, al menos el 90% en número de los poros son unos poros tubulares troncocónicos que desembocan por sus dos extremos por unas aberturas ancha y estrecha, respectivamente. Estos poros son denominados "poros atravesantes". Es así más fácil impregnarlos, en particular de un catalizador. En caso de utilización como soporte de catalizador, las reacciones de catálisis se encuentran también mejoradas.

40 Más preferentemente, la relación del diámetro equivalente medio (en media sobre el conjunto de dichos poros tubulares troncocónicos atravesantes) de las aberturas estrechas sobre el diámetro equivalente medio (en media sobre el conjunto de dichos poros tubulares troncocónicos atravesantes) de las aberturas anchas es inferior a 0,99, preferentemente, inferior a 0,95, incluso inferior a 0,90, incluso inferior a 0,85, incluso inferior a 0,80, incluso inferior a 0,75.

#### Paredes

50 Preferentemente, más del 40%, más del 70%, más del 90%, incluso sustancialmente el 100% del volumen de paredes de un producto presenta una estructura sustancialmente idéntica, en particular presenta una o varias de las características descritas a continuación.

55 Preferentemente, una pared entre dichos poros tubulares troncocónicos comprende más del 10%, preferentemente, más del 20%, preferentemente, más del 30%, preferentemente, más del 50%, preferentemente, más del 70%, preferentemente, más del 80%, preferentemente, más del 90% de granos cerámicos orientables, preferentemente, anisótropas. En un modo de realización, la pared está constituida en sustancialmente su totalidad de granos cerámicos orientables, incluso anisótropos.

60 En un modo de realización, los granos cerámicos orientables, incluso los granos cerámicos anisótropos, incluso los granos cerámicos, no están recubiertos, incluso parcialmente, por un revestimiento magnético.

Preferentemente, más del 50%, incluso más del 60%, incluso más del 70%, incluso más del 80%, incluso más del 90%, incluso más del 95%, incluso sustancialmente el 100% de la masa de las paredes está constituida de granos, preferentemente, cerámicos.

65 Disposición de los granos cerámicos

- 5 Los granos cerámicos orientables se disponen preferentemente de manera ordenada. Preferentemente, presentan una o varias orientaciones preferidas, es decir que su orientación no es aleatoria. En particular, se pueden apilar en forma de capas, preferentemente de manera sustancial paralelas a la superficie exterior de la pared considerada cerca de la cual se extienden.
- 10 En un modo de realización, la concentración de granos cerámicos orientables dispuestos de manera ordenada es más elevada en la periferia de dichas paredes (es decir cerca de las superficies exteriores de las paredes en contacto con los volúmenes interiores de los poros tubulares troncocónicos) que en el núcleo de dichas paredes (cerca de sus planos medios).
- 15 Estas características pueden ser puestas en evidencia por un análisis de imagen de una sección transversal de la pared considerada, presentando dicha imagen al menos 10 juntas de granos, por ejemplo con la ayuda del programa Fiji y del criterio "directionnality". La orientación de los granos cerámicos conduce a un pico de más fuerte intensidad sobre el histograma realizado por el programa (que proporciona la cantidad de juntas de granos en función de la dirección (en grado)). Este pico puede aproximarse por una gaussiana, siendo la "dispersión" igual a dos veces la desviación estándar de esta gaussiana.
- 20 Preferentemente, la dispersión (valor también denominada "dispersión" en el programa) es inferior a 30°, preferentemente, inferior a 20°, preferentemente, inferior a 15°.
- 25 El histograma realizado por el programa puede comprender varios picos.
- 30 Preferentemente, la superficie cubierta por las juntas de granos que corresponde al pico de más fuerte intensidad, en porcentaje de la superficie analizada por el programa (valor denominado "Amount" en el programa) es superior al 2%, preferentemente, superior al 5%, incluso superior al 10%, incluso superior al 20%, incluso superior al 40%, incluso superior al 50%, incluso superior al 60%, incluso superior al 70%, incluso superior al 80%.
- 35 En un modo de realización, la pared considerada comprende un estrato periférico, es decir que define, al menos en parte, la superficie exterior de la pared, estando este estrato constituido por una capa de granos cerámicos orientables, preferentemente anisótropos, o por un apilamiento de al menos 2 capas de granos cerámicos orientables, preferentemente anisótropos, preferentemente 2 a 20, incluso de 2 a 10, incluso de 2 a 8, incluso de 2 a 7, capas de granos cerámicos orientables, preferentemente anisótropos, estando una "capa de granos" constituida de una pluralidad de granos adyacentes no superpuestos.
- 40 En un modo de realización, la pared considerada comprende dos estratos periféricos que definen cada uno, al menos en parte, una superficie exterior de la pared, siendo estos estratos cada uno constituido por una capa de granos cerámicos orientables, preferentemente anisótropos, o por un apilamiento de al menos 2 capas de granos cerámicos orientables, preferentemente anisótropos, preferentemente, 2 a 20, incluso de 2 a 10, incluso de 2 a 8, incluso de 2 a 7, capas de granos cerámicos orientables, preferentemente, anisótropos.
- 45 En un modo de realización, la pared considerada comprende un estrato central, que se extiende entre los dos dichos estratos periféricos, y constituido de un conjunto de granos cuya disposición no está ordenada.
- 50 En un modo de realización, los granos cerámicos son unos granos de nitruro de boro y la pared considerada comprende un estrato periférico, es decir que define, al menos en parte, la superficie exterior de la pared, estando este estrato constituido por una capa de granos cerámicos orientables, preferentemente, anisótropos, o por un apilamiento de 2 a 10, preferentemente, de 2 a 8, preferentemente, de 2 a 7, capas de granos de nitruro de boro orientables, preferentemente, anisótropos.
- 55 La figura 3 representa esquemáticamente un corte transversal de una pared que ilustra tal estructura. La pared, de grosor "e", comprende dos superficies exteriores que definen los volúmenes interiores de dos poros tubulares troncocónicos, respectivamente.
- 60 Los granos que constituyen la pared son unas plaquetas que forman dos estratos periféricos, que definen las dos superficies exteriores, respectivamente, y un estrato central.
- 65 Cada uno de los dos estratos periféricos está constituido de una pluralidad de capas de granos sustancialmente paralelas, en este caso siete capas. En estas capas, los granos están dispuestos en plano. El plano de las capas es sustancialmente paralelo a la dirección de desplazamiento del frente de solidificación D.
- 65 En el estrato central, las partículas no son orientadas de manera preferida.

Siguiendo un procedimiento según la invención, es posible modificar el grosor e, y por lo tanto modificar la microestructura de la pared, modificando la velocidad del frente de solidificación Vp. En particular cuando las partículas son unas plaqetas, por ejemplo del tipo de las utilizadas para los ejemplos, los inventores han constatado que la cantidad de plaqetas que pueden tomar una orientación privilegiada bajo el efecto del paso del frente de

- 5 solidificación está limitada. En particular, el grosor de cada estrato periférico no supera aproximadamente 8 capas de  
 10 plaqetas de nitruro de boro. Así, si el grosor e es inferior al grosor de 16 plaqetas, sustancialmente todas las plaqetas se orientan en los planos sustancialmente paralelos a la dirección de desplazamiento del frente de solidificación y se apilan en forma de capas. Si el grosor e es superior al grosor de 16 plaqetas, un estrato central,  
 15 en el que las plaqetas no están más orientadas, aparece. Aumentar o reducir el grosor de pared permite así aumentar o reducir el porcentaje del grosor de la pared constituida por unas plaqetas de nitruro de boro orientadas.

En un modo de realización, la pared no comprende estrato central y sustancialmente todos los granos cerámicos orientables, preferentemente, anisótropos están dispuestos de manera ordenada. Preferentemente, dicha pared está compuesta de más de 20 capas, incluso de más de 30 capas de granos cerámicos orientables, preferentemente, anisótropas.

15 El grosor "e" de la pared y los granos cerámicos orientables son preferentemente tales que  $e < 25.L_{50}$ , preferentemente,  $e < 20.L_{50}$ , preferentemente,  $e < 16.L_{50}$ , preferentemente,  $e \leq 15.L_{50}$ .

- 20 20 En un modo de realización, la pared comprende un estrato único constituido por una capa de granos cerámicos orientables, preferentemente, anisótropos, o por un apilamiento de al menos 2 capas de granos cerámicos orientables, preferentemente, anisótropos, preferentemente, de 2 a 10, incluso de 2 a 20, incluso de 2 a 50 capas de granos cerámicos orientables, preferentemente, anisótropos.

- 25 25 Preferentemente, al menos el 70%, preferentemente, al menos el 80%, preferentemente, al menos el 90%, preferentemente, al menos el 95%, preferentemente, sustancialmente el 100% en número de los granos de dicho estrato único son sustancialmente paralelos los unos a los otros y sustancialmente paralelos a la superficie externe de dicha pared.

- 30 30 Preferentemente, los granos cerámicos orientables que constituyen el estrato único son unas plaqetas o unos bastoncillos.

35 Preferentemente, según el ancho de una sección transversal media de un poro, el número de granos superpuestos (según el grosor) es sustancialmente constante. Preferentemente, el número de granos superpuestos varía de más o menos el 10% con respecto al número medio de granos superpuestos.

40 Preferentemente, un poro tubular troncocónico presenta, cuando se observa en una sección transversal media, una sección aplanada, y más del 80% en número de los granos de una porción de pared que se extienden entre dos poros adyacentes aplanados, son apilados en plano los unos sobre los otros.

45 40 Un producto que comprenden tales paredes presenta una respuesta optimizada de la función orientada.

50 En una pared situada entre los poros tubulares troncocónicos de un producto, preferentemente, más del 10%, preferentemente, más del 20%, preferentemente, más del 30%, preferentemente, más del 50%, preferentemente, más del 70% preferentemente, más del 80%, preferentemente, más del 90% en número de los granos son unos granos cerámicos orientables, preferentemente, anisótropos.

55 50 En una pared situada entre los poros tubulares troncocónicos de un producto, la fracción de superficie de los granos cerámicos orientables, medida en una sección transversal media, representa preferentemente, más del 10%, preferentemente, más del 20%, incluso más del 30% del área total de dicha pared. En un modo de realización preferido, el complemento a dicha fracción de superficie de los granos cerámicos orientables es la porosidad.

60 55 En un modo de realización, las paredes (es decir la materia entre los poros tubulares troncocónicos) del producto son macroporosas (siendo la porosidad de las paredes típicamente superior o igual al 10% en volumen). La porosidad abierta de las paredes entre los poros tubulares troncocónicos es preferentemente, superior al 30%, incluso superior al 40% y/o inferior al 90%, preferentemente, inferior al 80%, preferentemente, inferior al 70%, incluso inferior al 60%, incluso inferior al 50%. Ventajosamente, las propiedades mecánicas se encuentran mejoradas.

65 60 Ejemplos

Los ejemplos fuera de la invención son referenciados mediante (\*).

65 65 Les productos de los ejemplos se han fabricado según un procedimiento según la invención.

Se han utilizado las materias primeras siguientes:

- polvo de plaquetas de nitruro de boro hexagonal Très BN PUHP 3016, comercializado por la compañía Saint-Gobain, que presenta un tamaño medio igual a 16  $\mu\text{m}$  y una superficie específica igual a 2  $\text{m}^2/\text{g}$ ,
- 5 - polvo de plaquetas de nitruro de boro hexagonal Très BN PUHP 500, comercializado por la compañía Saint-Gobain, que presenta un tamaño medio igual a 6  $\mu\text{m}$  y una superficie específica igual a 7  $\text{m}^2/\text{g}$ ,
- polvo de alúmina TM-DAR Taimicron comercializado por la compañía Krahn Chemie Gmbh,
- 10 - polvo de plaquetas de alúmina RonaFlair White Sapphire comercializado por la compañía Merck,
- solución coloidal de sílice Nexsil 20K comercializado por la compañía NYACOL,
- 15 - polvos de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercializados por la compañía Sigma-Aldrich,
- polvo de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) comercializado por Sigma-Aldrich,
- 20 - polvo de nitrato de calcio comercializado por la compañía Sigma-Aldrich,
- polietilenglicol PEG20M comercializado por la compañía Merck,
- solución de Darvan 811 comercializado por la compañía Vanderbilt,
- 25 - polvo de Darvan 7NS comercializado por la compañía VanderBilt,
- polvo de Tilosa H4000P2 comercializado por Shin-Etsu,
- solución de polietilenglicol 4000, o PEG4000, con un porcentaje de materia activa igual al 32%,
- 30 - polvo de sacarosa comercializado por Sigma-Aldrich,
- polvo de NaCl comercializado por Sigma-Aldrich,
- acetato de circonio, diluido al 22% en masa en ácido acético comercializado por la compañía Saint-Gobain,
- 35 - polvo de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  de pureza superior o igual a 99%, comercializado por Sigma-Aldrich,
- polvo de Carbopol EDT 2691 comercializado por la compañía Lubrizol.
- 40 Se han utilizado los métodos de caracterización siguientes:
- La medición del diámetro equivalente medio de las secciones transversales de los poros se determina mediante el método siguiente:
- 45 La muestra a analizar se infiltra con una resina, por ejemplo una resina epoxi. Se efectúa un corte, a media longitud de los poros tubulares troncocónicos, perpendicularmente a la dirección de solidificación, después se pule a fin de obtener un buen estado de superficie, efectuándose dicho pulido como mínimo con un papel de grado 1200, preferentemente con una pasta diamantada. Se realizan unas imágenes con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (MEB), preferentemente en un modo que utiliza los electrones retrodifundidos (modo BSE) a fin de obtener un muy buen contraste entre la fase cerámica y la resina. Cada imagen presenta como mínimo 1280x960 píxeles, sin la barra de escala. El aumento utilizado es tal que el ancho de la imagen esté comprendido entre 50 veces y 100 veces el tamaño medio de los poros. Se puede realizar una primera imagen gracias a una estimación visual del tamaño medio de los poros.
- 50 El tamaño medio de los poros se determina por análisis de estas imágenes según el método de erosión/dilatación descrito en "Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography", Maire *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc., 27[4] 1973-1981 (2007).
- 55 La medición del grosor de las paredes e, de un producto, se determina mediante el método siguiente. Si el producto es un producto no sinterizado, una muestra de dicho producto se rompe en una dirección perpendicular a la dirección de la longitud de los poros tubulares troncocónicos. Al menos una parte de la muestra debe presentar una superficie no modificada por una acción exterior después de la ruptura, a fin de evitar una modificación de la orientación de los granos. Si el producto es un producto sinterizado, entonces una lámina de dicho producto a analizar se corta perpendicularmente a la dirección de la longitud de los poros tubulares troncocónicos. Se realizan unas imágenes con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (MEB). Cada imagen presenta como mínimo 1280x960 píxeles, sin la barra de escala. El aumento es tal que el ancho de la imagen permite visualizar entre 2 y 50

poros.

El grosor medio de las paredes se mide entonces por análisis de estas imágenes utilizando el programa Fiji, trazando unas líneas que delimitan lateralmente las paredes, después utilizando la herramienta de "Analyse>Measure" de dicho programa, la columna "length" de la tabla de resultado proporciona el grosor medio de las paredes. La correspondencia entre pixel y unidad de longitud se puede realizar previamente utilizando la herramienta "Set Scale" y midiendo el número de píxeles de la barra de escala.

- 5 Las mediciones del grosor W<sub>1</sub>, de la longitud L o D, y del factor de alargamiento R de las partículas, así como el grosor medio W<sub>150</sub> y del factor de alargamiento medio R<sub>m</sub> del polvo de partículas se determinan mediante el método 10 siguiente. Se pone en suspensión un polvo de partículas en etanol, a fin de dispersarlo bien. Esta suspensión se extiende después sobre un soporte conductor, como scotch carbono utilizado en la conformación de imágenes 15 electrónica. Se realizan al menos 5 imágenes con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (MEB), presentando cada imagen como mínimo 1280x960 píxeles, sin la barra de escala. El aumento es tal que el ancho de la imagen permite visualizar entre 2 y 20 partículas individuales, es decir no aglomeradas. Si no es el caso, es necesario volver a empezar con una suspensión que presenta una relación volumen de partículas sobre volumen de etanol más bajo. La imagen debe presentar unas partículas cuyo grosor aparece como sustancialmente paralelo al 20 plano de visualización.
- 20 El grosor de las partículas, W<sub>1</sub> se mide entonces por análisis de dichas imágenes utilizando el programa Fiji, trazando unas líneas que delimitan las partículas y después utilizando la herramienta "Analyse>Measure" de dicho 25 programa. La columna "length" de la tabla de resultado proporciona el grosor medio de las paredes. La correspondencia entre píxel y unidad de longitud se puede realizar previamente utilizando la herramienta "Set Scale" y midiendo el número de píxeles de la barra de escala. El grosor medio de las partículas del polvo, W<sub>150</sub> es la media de los 30 grosores W<sub>1</sub> medidos.

La longitud de cada partícula se mide también. Se calcula el factor de alargamiento R, igual a la longitud de la partícula dividida por el ancho de dicha partícula, así como el factor de alargamiento medio, R<sub>m</sub>, del polvo de 35 partículas, igual a la media aritmética de los factores de alargamiento R.

- 30 La medición de la alineación de los granos en las paredes de un producto se determina mediante el método siguiente. Si el producto es un producto no sinterizado, una muestra de dicho producto se rompe en una dirección perpendicular a la dirección de la longitud de los poros tubulares troncocónicos. Al menos una parte de la muestra 35 debe presentar una superficie no modificada por una acción exterior después de la ruptura, a fin de evitar una modificación de la orientación de los granos. Si el producto es un producto sinterizado, entonces se recorta una lámina de dicho producto a analizar perpendicularmente a la dirección de la longitud de los poros tubulares troncocónicos, y sufre después un ataque térmico que tiene como objetivo revelar las juntas de granos. Se realizan unas imágenes con la ayuda de un Microscopio electrónico de barrido (MEB). Cada imagen presenta como mínimo 1280x960 píxeles, sin la barra de escala. El aumento es tal que la altura de la imagen sea igual al tamaño de una 40 pared de grosor e. La orientación de los granos se mide entonces gracias a la herramienta "analyse > Direccionalidad" del programa Fiji, seleccionando el método de medición "Local Gradient Orientation", "Nbins" igual a 90 y "Histogram Start" igual a -90°. Los dos tamaños de esta caracterización son la "Dispersion" que cuantifica la dispersión angular de la alineación en la imagen y el tamaño "amount" que cuantifica la fracción de la imagen que presenta una 45 alineación preferida.

- 45 La masa volvómica absoluta del material que compone el producto, es la relación igual a la masa de materia seca de dicho material después de una trituración a una finesa tal que no queda sustancialmente ningún poro cerrado, dividida por el volumen de esta masa después de la trituración. Se puede medir por picnometría con helio.
- 50 La medición de la porosidad abierta en las paredes se determina por porosimetría con mercurio. Una muestra sinterizada de masa y de masa volvómica absoluta conocidas se introduce en un penetrómetro adaptado al tamaño y al volumen de la porosidad a medir. La presión mínima a aplicar al mercurio se ajusta a fin de poder hacer entrar el mercurio en unos poros de tamaños al menos quince veces inferiores a la longitud media de los granos de la muestra. Como se representa en la figura 29, en la que el eje de las abscisas representa el diámetro de los poros en micrones y el eje de las ordenadas representa el volumen de mercurio introducido en ml/g, se obtiene un pico principal que corresponde a la macroporosidad tubular troncocónica y de otros picos cuya suma corresponde al volumen de los poros abiertos en las paredes. El volumen de mercurio utilizado para llenar la porosidad abierta en las paredes se calcula mediante la fórmula siguiente:
- 60 Volumen de mercurio en la porosidad abierta de las paredes = Volumen total de mercurio introducido – Volumen de mercurio V<sub>1</sub> introducido en la muestra que corresponde al pico principal.

El porcentaje de porosidad abierta en las paredes de la muestra se puede entonces calcular mediante la fórmula siguiente:

100 x Volumen de mercurio en la porosidad abierta de las paredes / [(Volumen de mercurio en la porosidad abierta de las paredes + (Masa de la muestra / Masa volúmica absoluta de la muestra)].

La masa volúmica aparente relativa de las paredes es igual a (100 – porosidad abierta en las paredes).

5 Las mediciones de resistencia y resistencia a la propagación de grietas se realizan a temperatura ambiente, como se describe en "Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents - supplementary information", Bouville *et al.*, *Naturaleza Materials*, Vol. 13, páginas 508-514(2014)

10 Los productos de los ejemplos 1, 2 y 3 son unos productos de nitruro de boro, fabricados según el procedimiento siguiente.

En la etapa a), las mezclas indicadas en la tabla 1 (en porcentajes volúmicos sobre el volumen total de cada una de las barbotinas preparadas) se agitaron en un matraz con la ayuda de un agitador magnético durante 5 horas.

Ejemplo	1(*)	2(*)	3(*)
Très BN PUHP 3016	18,5		
Polvo cerámico		18,6	
Très BN PUHP 500			17,4
Très BN PUHP 3008			
Solución PEG 4000	0,8	0,9	0,8
Etanol	2,7	2,7	2,1
Tylose H 4000 P2	0,8	0,8	0,8
Agua desionizada	77,2	77,0	78,9
% volúmico de partículas cerámicas en base al volumen de barbotina	18,5	18,6	17,4
% de partículas orientables, en base al volumen del polvo cerámico	Sustancialmente 100	Sustancialmente 100	Sustancialmente 100
Longitud media L'50 de las partículas cerámicas orientables (μm)	16	6	8
Factor de alargamiento medio Rm del polvo de partículas orientables	16	24	16
Grosor medio de las partículas cerámicas orientables W150 (μm)	1	0,25	0,54

Tabla 1

20 Después, se aplicaron unos ultrasonidos a cada barbotina obtenida, de la siguiente manera: el recipiente que contiene la suspensión se deposita en una cuba llena de agua de un aparato de ultrasonidos Digital Sonifier 250, comercializado por la compañía Branson. La intensidad de los ultrasonidos estaba ajustada al 50% de la intensidad máxima, es decir un ajuste sobre una potencia igual a 100 Vatios. Los ultrasonidos se aplicaron durante 1,5 segundos, después se pararon durante 1,5 segundos, repitiéndose este ciclo durante 14 minutos, tiempo al final del cual el agua de la cuba alcanza una temperatura igual a 30°C. La energía aplicada a la suspensión estaba comprendida entre 150 y 160 Wh/kg de suspensión.

25 La suspensión se mantuvo después bajo agitación con la ayuda de un agitador magnético durante 12 horas.

30 En la etapa b), se vertió cada barbotina en un molde cuyo fondo estaba en contacto con una placa de cobre enfriada por un líquido refrigerado. La velocidad de enfriamiento de la placa de cobre permite ajustar la velocidad de desplazamiento del frente de solidificación Vp dentro de la suspensión.

35 En la etapa c), para los ejemplos 1 y 2, la barbotina se congeló de manera orientada con una velocidad de congelación igual a -1°C/min, es decir una velocidad de desplazamiento del frente de solidificación sustancialmente igual a 15 μm/s, y para el ejemplo 3, la barbotina se congeló a una velocidad de -0,5°C/min, conduciendo a una velocidad de desplazamiento del frente de solidificación sustancialmente igual a 8 μm/s. Después del desmoldeo en la etapa d), la sublimación en la etapa e) se efectuó colocando el bloque de barbotina congelada en un liofilizador durante 48h a una presión de 0,42 mbar.

40 Los productos de los ejemplos 1, 2 y 3 no han sufrido más etapas.

El producto de alúmina del ejemplo 4 se ha realizado de la manera siguiente: los constituyentes que figuran en la tabla 2 siguiente se mezclaron durante 6 horas en un triturador de molino de bolas a fin de formar una barbotina:

Constituyentes	% volúmicos en porcentajes del volumen de la barbotina
	Ejemplo 4 (*)

Primera fracción particular: Polvo RonalFlair White Sapphire	1,3
Segunda fracción particular: Polvo de TM-DAR	11,9
PEG 20M	1,5
Darvan 811	2,6
Sacarosa	3,3
Nexsil 20K	0,6
Nitrato de Calcio	0,1
Agua desionizada	78,7
% volúmico del conjunto de las partículas cerámicas, en base al volumen de barbotina	13,2
% volúmico representado por la primera fracción particular, en base al volumen de la polvo cerámico	10
Longitud media $L'_{50}$ de la primera fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	9
Factor de alargamiento medio $R_m$ de la primera fracción particular	18
Grosor medio $W_{150}$ de la primera fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	0,5
% volúmico representado por la segunda fracción particular, en base al volumen de la polvo cerámico	90
Longitud media $D_{50}$ de la segunda fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	0,1

Tabla 2

Las etapas b) a e) de la realización del producto del ejemplo 4 son idénticas a las de la preparación de los productos de los ejemplos 1, 2 y 3, salvo a la etapa c) en la que la barbotina se ha congelado de manera orientada con una velocidad de congelación igual a  $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ , es decir una velocidad de desplazamiento del frente de solidificación sustancialmente igual a  $15 \mu\text{m}/\text{s}$ .

El producto del ejemplo 4 sufrió después una etapa de sinterización con el ciclo siguiente;

Aumento de la temperatura en  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta  $490^\circ\text{C}$ , pausa de 1h a  $490^\circ\text{C}$ , aumento de la temperatura en  $30^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta  $550^\circ\text{C}$ , pausa de 30 minutos a  $550^\circ\text{C}$ , aumento de la temperatura en  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta  $1550^\circ\text{C}$ , pausa de 1h30 a  $1550^\circ\text{C}$ , bajada en temperatura a una velocidad de  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta la temperatura ambiente.

Tras la confección de las muestras del producto del ejemplo 4, estos últimos han sufrido un ataque térmico realizado según el ciclo siguiente: subida en temperatura de  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta  $1450^\circ\text{C}$ , pausa de 20 minutos a  $1450^\circ\text{C}$ , bajada en temperatura a una velocidad de  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta la temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 3 siguiente:

Ejemplo	1(*)	2(*)	3(*)	4(*)
Grosor de las paredes, $e$ ( $\mu\text{m}$ )	21	28	29	7
"Amount" (%)	79	63	70	53
"Dispersión" ( $^\circ$ )	20,92	19,91	23,38	11,29

Tabla 3

Los productos de los ejemplos 1 a 4 presentan una cantidad destacable de granos orientables orientados según una dirección preferida.

Los productos de los ejemplos 5 por un lado y 6 y 7 por otro lado se realizaron de la manera siguiente: los constituyentes que figuran en la tabla 4 siguiente se mezclaron durante 6 horas en un triturador de molino de bolas a fin de formar una barbotina:

Constituyentes	% volúmicos en porcentajes del volumen de la barbotina		
	Ejemplo 5 (*)	Ejemplo 6 (*)	Ejemplo 7 (*)
Primera fracción particulares: Polvo RonalFlair White Sapphire	12,5	11,5	11,4
Segunda fracción particular: Solución coloidal de sílice	0	0,5	1,1
Nexsil 20K			
PEG 20M	2,1	1,8	1,9
Acetato de circonio (solución al 22%)	8,4	7,5	7
Nitrato de Calcio	0	0,5	1,1
Agua desionizada	77,1	78,2	77,5
Longitud media $L'_{50}$ de la primera fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	9	9	9

Factor de alargamiento medio Rm de la primera fracción particular	18	18	18
Grosor medio W <sub>150</sub> de la primera fracción particular (μm)	0,5	0,5	0,5

Tabla 4

Las etapas b) a e) de la realización de los productos de los ejemplos 5, 6 y 7 son idénticas a las de la preparación de los productos de los ejemplos 1, 2 y 3, salvo en la etapa c) en la que la barbotina se ha congelado de manera orientada con una velocidad de congelación igual a -2°C/min, es decir una velocidad de desplazamiento del frente de solidificación sustancialmente igual a 25 μm/s.

Los productos de los ejemplos 5, 6 y 7 han sufrido después una etapa de sinterización con el ciclo siguiente:

Subida en temperatura de 50°C/h hasta 550°C, pausa de 2h a 550°C, subida en temperatura de 300°C/h hasta 1550°C, pausa de 2h a 1550°C, bajada en temperatura a una velocidad de 300°C/h hasta la temperatura ambiente.

Los resultados de las caracterizaciones mecánicas se dan en la tabla 5 siguiente:

Ejemplo	5 (*)	6 (*)	7 (*)
Masa volúmica absoluta del material (g/cm <sup>3</sup> )	3,9	3,82	3,74
Porosidad abierta en las paredes (%)	59,6	17,8	4,4
Masa volúmica aparente relativa de las paredes (%)	40,4	82,2	95,6

Tabla 5

La porosidad abierta en las paredes es destacablemente inferior para los productos de los ejemplos 6 y 7. La masa volúmica relativa aparente en las paredes es destacablemente superior para los productos de los ejemplos 6 y 7.

El producto del ejemplo 8 se ha realizado de la manera siguiente.

Se ha sintetizado un polvo de KNN ( $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ ) a partir de los precursores  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$  mezclando  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  y  $Nb_2O_5$  en proporción molar 1:1:2 en etanol en triturador de molino de bolas durante tres días. La suspensión obtenida se secó entonces hasta evaporación total del disolvente, después se trata térmicamente en el ciclo siguiente: subida en temperatura a 4°C/min hasta 800°C, pausa a 800°C durante 6 horas, después se vuelve a bajar a velocidad natural. El polvo obtenido se presenta en forma de partículas sustancialmente esféricas de longitud media  $D_{50}$  igual a 0,5 μm.

Se ha sintetizado un polvo de NN ( $Na_{0,5}NbO_3$ ) a partir de los precursores  $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$  mediante el método de conversión topoquímica microcristalina: se mezclaron los precursores  $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$  y  $Bi_2O_3$  en una relación molar 1,75:2,5:1,25, después se añadió NaCl con una relación mísica NaCl: mezcla ( $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$  y  $Bi_2O_3$ ) igual a 2:1. Se puso después el conjunto en etanol, después se trituró en triturador de molino de bolas durante 15h, y finalmente se mezcló durante 3 horas en un generador de turbulencia. La mezcla obtenida se secó después hasta evaporación total del disolvente, después se trató térmicamente en el ciclo siguiente: subida en temperatura a 3°C/min hasta 700°C, después subida en temperatura a 4°C/min hasta 1125°C, pausa a 1125°C durante 6 horas, después volvía a bajar la temperatura a una velocidad igual a 1,8°C/min. El polvo de  $Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb_5O_{18}$  obtenido entonces se lavó varias veces con agua caliente a fin de retirar la sal NaCl introducida anteriormente. Se mezcló  $Na_2CO_3$  en proporción molar 1:0,75 con respecto a  $Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb_5O_{18}$  con la sal NaCl en una relación mísica sal: mezcla ( $Na_2CO_3$ ,  $Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb_5O_{18}$ ) igual a 1,5:1. La mezcla obtenida se puso en etanol y se trituró en molino de bolas durante 14 horas, después se añadieron las partículas de  $Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb_5O_{18}$  en la suspensión, y el conjunto de triturado en un molino de bolas durante 5 horas. La mezcla obtenida se secó después hasta evaporación total del disolvente, después se trató térmicamente en el ciclo siguiente: subida en temperatura a 4°C/min hasta 975°C,

pausa a 975°C durante 6 horas, después se volvía a bajar a una velocidad igual a 1,8°C/min. El polvo obtenido se lavó varias veces con agua caliente a fin de retirar el NaCl introducido anteriormente, después se lavó cuatro veces con ácido nítrico para eliminar el bismuto residual. El polvo final de  $NaNbO_3$  se presenta en forma de un polvo de plaquetas cuya la longitud media  $L'_{50}$  es igual a 15 μm y el grosor medio  $W_{150}$  es igual a 1,5 μm.

En la etapa a), los constituyentes que figuran en la tabla 6 siguiente se mezclaron durante 12 horas en triturador de molino de bolas sin el polvo de NN, después 1h en molino de bolas con el polvo de NN, a fin de formar una barbotina:

Constituyentes	% volúmicos en porcentajes del volumen de la barbotina
Ejemplo 8 (*)	
Segunda fracción particular: Polvo de KNN	12,69
Primera fracción particular: Polvo de NN	1,44

Polvo de CuO	0,05
Darvan 7NS	0,16
PEG 20M	2,54
Sacarosa	2,50
Agua desionizada	80,62
% volúmico del conjunto de las partículas cerámicas, en base al volumen de barbotina	14,22
% volúmico representado por la primera fracción particular, en base al volumen de la polvo cerámico	10
Longitud media $L'_{50}$ de la primera fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	15
Factor de alargamiento medio $R_m$ de la primera fracción particular	10
Grosor medio $W_{150}$ de la primera fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	1,5
% volúmico representado por la segunda fracción particular, en base al volumen de la polvo cerámico	89,7
Longitud media $D_{50}$ de la segunda fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	0,5

Tabla 6

- 5 En la etapa b), la barbotina se ha vertido en un molde cuyo fondo estaba en contacto con una placa de cobre enfriada por un líquido refrigerado. La velocidad de enfriamiento de la placa de cobre permite ajustar la velocidad de desplazamiento del frente de solidificación  $V_p$  dentro de la suspensión.
- 10 En la etapa c), la barbotina se ha congelado de manera orientada con una velocidad de congelación igual a  $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ , es decir una velocidad de desplazamiento del frente de solidificación sustancialmente igual a  $15 \mu\text{m}/\text{s}$ .
- 15 Después del desmoldeado en la etapa d), la sublimación en la etapa e) se ha efectuado colocando el bloque de barbotina congelada en un liofilizador durante 48h a una presión de 0,42 mbar.
- 20 La preforma macroporosa obtenida se colocó después en un crisol de alúmina cerrado, colocado en un lecho de polvo de KNN y sufrió después una etapa de sinterización con el ciclo siguiente: subida en temperatura a una velocidad igual a  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta  $550^\circ\text{C}$ , pausa de 1 hora a  $550^\circ\text{C}$ , subida en temperatura a una velocidad igual a  $4^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta  $1115^\circ\text{C}$ , pausa de 4 horas a  $1115^\circ\text{C}$ , subida en temperatura a una velocidad igual a  $1^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta  $1125^\circ\text{C}$ , pausa de 3 horas a  $1125^\circ\text{C}$ , bajada en temperatura a una velocidad igual a  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  hasta la temperatura ambiente.
- 25 El producto del ejemplo 8 obtenido es un producto de  $K_{0,4}Na_{0,6}NbO_3$  macroporoso, que presenta unas paredes constituidas de granos sustancialmente cubiques.
- Los productos de los ejemplos 9 a 11 se han realizado de la manera siguiente: los constituyentes que figuran en la tabla 7 siguiente se mezclaron durante 21 horas en molino de bolas, después se introdujo el polvo de plaquetas RonalFlair White Sapphire y el conjunto se mezcló durante 3 horas más, a fin de formar una barbotina:

Constituyentes	% volúmicos en porcentajes del volumen de la barbotina		
	Ejemplo 9 (*)	Ejemplo 10 (*)	Ejemplo 11 (*)
Primera fracción particular: Polvo RonalFlair White Sapphire	13,37	13,37	13,36
Segunda fracción particular: Polvo de alúmina TM-DAR Taimicron	0,41	0	0,41
Segunda fracción particular: Solución coloidal de sílice Nexsil 20K	0	4,07	1,15
Carbonato de calcio $\text{CaCO}_3$	0	0,15	0,02
Carbopol EDT 2691	0,13	0,13	0,13
Darvan 7NS	0,54	0,54	0,54
Agua desionizada	85,55	81,34	84,39
% volúmico del conjunto de las partículas cerámicas, en base al volumen de barbotina	13,78	14,63	13,99
% volúmico representado por la primera fracción particular, en base al volumen de la polvo cerámico	97	94,1	95,4
Longitud media $L'_{50}$ de la primera fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	9	9	9
Factor de alargamiento medio $R_m$ de la primera fracción particular	18	18	18
Grosor medio $W_{150}$ de la primera fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	0,5	0,5	0,5
% volúmico representado por la segunda fracción particular, en base al volumen del polvo cerámico	3	5,9	4,6
% volúmico de partículas de vidrio, en base al volumen del polvo cerámico	0	5,2	1,5

% volúmico de partículas cerámicas diferentes de las partículas de vidrio, en base al volumen del polvo cerámico	3	0	3,1
Longitud media $D_{50}$ de las partículas de vidrio de la segunda fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	-	0,02	0,02
Longitud media $D_{50}$ de las partículas cerámicas que no son unas partículas de vidrio o de precursor de vidrio de la segunda fracción particular ( $\mu\text{m}$ )	0,1	-	0,1

Tabla 7

- 5 Las cantidades de solución coloidal de sílice Nexsil 20K y de carbonato de calcio se determinaron de manera que la relación molar  $\text{SiO}_2$ :  $\text{CaO}$  sea igual a 75:25.
- 10 En la etapa b) y c), cada barbotina se ha vertido y congelado tal como se describe en "Templated grain growth in macroporous materials", Bouville *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., 1-7 (2014), parte "experimental procedure".
- 15 Se sinterizaron después unas muestras de diámetro igual a 20 mm de los productos de los ejemplos 9 a 11 por SPS ("Spark Plasma Sintering" en inglés) a 1500°C durante 5 minutos a una presión de 100 MPa, con una velocidad de subida a 1500°C igual a 100°C/min.
- 20 Estos tratamientos de sinterización por SPS se efectuaron en un aparato de tipo HPD 25/2 de la compañía FCT Systeme GmbH.
- 25 Los resultados de las caracterizaciones mecánicas se dan en la tabla 8 siguiente:

Ejemplo	9 (*)	10 (*)	11 (*)	12(*)
Masa volúmica relativa del material (%)	98,9	98,4	98,8	99,8
Resistencia a la ruptura en flexión de 3 puntos (MPa)	270	340	460	330
Tenacidad a la propagación de grietas $K_{1c}$ (MPa.m $^{1/2}$ )	3,5	5,3	6,2	3,5
Tenacidad $K_{lc}$ (MPa.m $^{1/2}$ )	10,7	5,3	22	3,5

Tabla 8

- 25 El producto según el ejemplo 12 fuera de la invención es un producto de alúmina que presenta un tamaño medio de granos igual a 0,4  $\mu\text{m}$ .
- 30 La tenacidad  $K_{lc}$  de los productos de los ejemplos 9 a 11 es destacablemente superior a la del producto del ejemplo 12 y la tenacidad a la iniciación de fisura  $K_{1c}$  de los productos de los ejemplos 10 y 11 es destacablemente superior a la del producto del ejemplo 12. La resistencia a la ruptura en flexión de tres puntos de los productos según los ejemplos 9 y 10 es sustancialmente del mismo orden de tamaño que la del producto del ejemplo 12; la del producto del ejemplo 11 es destacablemente superior.
- 35 Los productos de los ejemplos 9 a 11 presentan por lo tanto una tenacidad destacablemente mejorada con respecto a la tenacidad del producto de alúmina del ejemplo 12, conservando al mismo tiempo una buena resistencia a la ruptura en flexión de tres puntos.
- 40 El producto del ejemplo 13 se ha realizado de la misma manera que el producto del ejemplo 11, salvo en la etapa c) en la que la barbotina se ha congelado de la misma manera que para el producto del ejemplo 1 (sin germinación según una línea, ni crecimiento por epitaxia). De manera sorprendente, a pesar de que se ha fabricado mediante un procedimiento más simple, este ejemplo presenta un excelente compromiso entre tenacidad  $K_{lc}$  y resistencia a la flexión de tres puntos.
- 45 Despues de la sinterización, el producto del ejemplo 13 presenta una masa volúmica relativa igual al 97,5%.
- 50 El producto según el ejemplo 3 se impregnó después por una resina de silicona TSE3033 mediante un procedimiento de impregnación al vacío. La resina, así como la muestra se colocaron en el interior de un molde de polímero después se puso bajo vacío de 0,11 bar durante 10 minutos. El vacío se rompió y después se repuso durante un periodo de 20 minutos. El cuerpo así impregnado de resina se calentó en un horno a 110°C durante 2h a fin de terminar la reticulación de la silicona.
- El producto del ejemplo comparativo se ha fabricado mezclando el 18% en volumen de polvo Très BN PUHP 3008 en la resina utilizada para impregnar el producto según el ejemplo 3. Las etapas ulteriores del procedimiento de

fabricación del ejemplo comparativo eran idénticas a las del producto del ejemplo 3 impregnado, pero sin etapa de congelación, ni por lo tanto de etapa de eliminación de cristales. La cantidad de partículas de nitruro de boro utilizadas en el ejemplo comparativo es superior al límite de percolación. Estas partículas forman por lo tanto una red continua de partículas sumergidas en la resina utilizada.

- 5 Una medición de difusividad térmica por método ultrarrápido se realizó después sobre cada uno de los dos productos descritos anteriormente. La tabla 9 siguiente presenta los resultados obtenidos:

Ejemplo	Producto del ejemplo comparativo	Producto del ejemplo 3(*) impregnado
Difusividad térmica a 20°C (mm <sup>2</sup> /s)	0,35	1,03

10 Tabla 9

El producto del ejemplo 3 impregnado, fuera de la invención, presenta una difusividad térmica más de 3 veces más elevada que la del producto del ejemplo comparativo, en el que las partículas son orientadas a fin deleatoria.

- 15 Como aparece claramente ahora, se describen unos productos porosos con macroporos tubulares troncocónicos que presenta una porosidad abierta de pared particularmente reducida.

Ventajosamente, las paredes pueden también presentar una orientación de función destacable.

- 20 Por supuesto, la invención no está limitada a los modos de realización proporcionados a título de ejemplos. En particular, varios polvos cerámicos diferentes podrían mezclarse en la barbotina en la etapa a).

Además, en un modo de realización, los productos y procedimientos descritos en los documentos FR 12 61786, FR 25 12 61777 y PCT/IB2013/060700 están excluidos de la presente invención. Cada uno de los ejemplos 1 a 8 descritos en la presente descripción, están excluidos de la presente invención. En un modo de realización, la segunda fracción particular representa más del 91%, incluso más del 95%, o menos del 89%, incluso menos del 85%, de las partículas cerámicas, en porcentaje volúmico en base al conjunto de las partículas cerámicas. En un modo de realización, la barbotina no comprende Darvan 7NS o no comprende PEG 20M.

30

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un producto, eventualmente sinterizado, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
- 5      a) preparar una barbotina que comprenden un conjunto de partículas cerámicas en suspensión en una fase líquida, representando el conjunto de partículas cerámicas más del 4% y menos del 50% del volumen de la barbotina y comprende:
- 10     - una primera fracción particular constituida de partículas orientables, preferentemente, anisótropas, que presenta una longitud media  $L'_{50}$  y representa más del 1% de las partículas cerámicas, en porcentaje volúmico en la base del conjunto de las partículas cerámicas; y
- 15     - una segunda fracción particular que presenta una longitud media  $D_{50}$  al menos diez veces inferior a  $L'_{50}$  y representa más del 1%, preferentemente, más del 3%, y preferentemente, menos del 89% de las partículas cerámicas, en porcentaje volúmico en base al conjunto de las partículas cerámicas;
- 20     - las primera y segunda fracciones particulares representan juntas más del 80% del conjunto de las partículas cerámicas, en porcentaje volúmico,
- 25     - el conjunto de las partículas cerámicas comprende menos del 1%, preferentemente, menos del 0,5% de partículas orientables con función orientada, en porcentaje volúmico en base al conjunto de las partículas cerámicas,
- 30     b) opcionalmente, vertido de la barbotina en un molde y/o eliminación de burbujas de aire contenidas en la barbotina,
- 35     c) congelación orientada de la barbotina por desplazamiento de un frente de solidificación a fin de formar un bloque de barbotina congelada, siendo la velocidad  $V_p$  del frente de solidificación inferior a la velocidad de encapsulación de las partículas cerámicas  $V_c$  y adaptada a fin de formar unos cristales de fase líquida solidificada separados por unas paredes de un grosor medio "e" superior o igual al grosor medio de las partículas cerámicas orientables  $W_{150}$ , siendo la barbotina estática,
- 40     siendo una partícula orientable cuando se orienta de manera particular bajo el efecto del paso del frente de solidificación;
- 45     d) opcionalmente, desmoldar dicho bloque,
- 50     e) eliminar unos cristales de fase líquida solidificada de dicho bloque, eventualmente desmoldado, preferentemente, por sublimación, a fin de obtener una preforma macroporosa, un macroporo, también denominado poro tubular troncocónico macroscópico, que presenta una sección transversal media que presenta un diámetro equivalente superior a 0,15  $\mu\text{m}$  e inferior a 450  $\mu\text{m}$ ,
- 55     f) opcionalmente, desaglutinación de la preforma macroporosa obtenida al final de la etapa e),
- 60     g) opcionalmente, sinterizar la preforma macroporosa a fin de obtener un producto sinterizado;
- 65     h) opcionalmente, mecanizar y/o impregnar dicho producto sinterizado;
- pudiendo las partículas cerámicas sustituirse, parcial o totalmente, por unos candidatos equivalentes de precursores que se transforman en partículas cerámicas a fin de obtener, preferentemente, antes la etapa c), dicho conjunto de partículas cerámicas, y/o
- pudiendo las partículas cerámicas sustituirse, parcial o totalmente, por unas cantidades equivalentes de partículas de la misma forma en un precursor cerámico que se transforma en cerámica en la etapa f) o g),
- el procedimiento comprende una etapa e') de compresión sucesiva a la etapa e), que consiste en comprimir dicho bloque a fin de aplastar al menos parcialmente los macroporos, preferentemente, según una dirección sustancialmente transversal.
2. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que la etapa e') consiste en comprimir dicho bloque a fin de aplastar al menos parcialmente los macroporos, cuando los macroporos son aplastados, según una dirección sustancialmente paralela a la dirección del grosor de dichos macroporos.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la etapa e') se lleva a cabo a fin de obtener un producto que presenta una masa volúmica superior al 85%.
- 5     4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, siendo la etapa de compresión realizada antes y/o conjuntamente a la etapa de desaglutinación f) y/o a la etapa de sinterización g), preferentemente, por sinterización bajo presión o por SPS.
- 10    5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el conjunto de partículas cerámicas comprende en porcentaje volúmico en base al conjunto de las partículas cerámicas, más del 80% de partículas cerámicas orientables.
- 15    6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende una etapa g) de sinterización, el conjunto de partículas cerámicas que comprenden menos del 80%, en porcentaje volúmico, de partículas cerámicas orientables, preferentemente, anisótropas, la fracción de las partículas cerámicas no orientables que presenta una longitud media inferior a diez veces la longitud media de las partículas cerámicas anisótropas.
- 20    7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- 25    - la primera fracción particular representa más del 50% del volumen de las partículas cerámicas, y
- 30    - la segunda fracción particular representa más del 7%, del volumen de partículas cerámicas, y
- 35    - más del 90% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son no orientables, y
- 40    - las primera y segunda fracciones particulares representan juntas más del 90% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y
- 45    - la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, correspondiendo los dos modos principales a las primera y segunda fracciones particulares, respectivamente,
- 50    el procedimiento comprenden preferentemente una etapa de sinterización g),
- 55    en la que
- 60    - la primera fracción particular representa menos del 50% y más del 5% del volumen de las partículas cerámicas, y
- 65    - la primera fracción particular presenta un factor de alargamiento medio, Rm, superior a 10, y
- 70    - más del 90% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son no orientables, y
- 75    - las primera y segunda fracciones particulares representan juntas más del 90% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y
- 80    - la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, correspondiendo los dos modos principales a las primera y segunda fracciones particulares, respectivamente,
- 85    el procedimiento comprenden preferentemente una etapa de sinterización g),
- 90    en la que
- 95    - la primera fracción particular representa más del 80% del volumen de las partículas cerámicas, y

en la que

- la primera fracción particular representa menos del 50% y más del 5% del volumen de las partículas cerámicas, y
- 5 - las partículas de la primera fracción particular son de un material con función orientada, y
- más del 90% en volumen de las partículas de la segunda fracción particular son no orientables, y
- 10 - las primera y segunda fracciones particulares representan juntas más del 95% del volumen del conjunto de las partículas cerámicas, y
- la distribución granulométrica de las partículas cerámicas es bimodal, correspondiendo los dos modos principales a las primera y segunda fracciones particulares, respectivamente,
- 15 el procedimiento comprenden una etapa de sinterización g).

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas cerámicas orientables son unas partículas anisótropas o unas partículas multi-facetadas que presentan más de dos facetas y/o más del 50%, unas partículas orientables que pertenecen a una misma clase de forma, en porcentaje en volumen.

20 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material que constituye las partículas cerámicas orientables, incluso anisótropas, y/o las partículas cerámicas de la segunda fracción particular y/o las partículas de la fracción complementaria a las partículas orientables o a las partículas anisótropas se selecciona entre los óxidos, los nitruros, los carburos, los carboxi-nitruros, el grafito, el grafeno y sus mezclas, preferentemente, dicho material se selecciona del grupo formado por el óxido de circonio o circona ( $ZrO_2$ ), el óxido de circonio parcialmente estabilizado, el óxido de circonio estabilizado, el óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), el óxido de itrio dopado, preferentemente, el óxido de itrio dopado con óxido de samario, el óxido de titanio ( $TiO_2$ ), los aluminosilicatos como la mulita, la cordierita ( $Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$ ), el óxido de aluminio o alúmina ( $Al_2O_3$ ), las alúminas hidratadas, y en particular la bohemita, el óxido de magnesio ( $MgO$ ), el talco ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), el óxido de níquel ( $NiO$ ), los óxidos de hierro ( $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ), el óxido de cerio, el óxido de cerio dopado, los óxidos de estructura de perovskita, en particular los galatos, los compuestos que comprenden lantana del tipo  $LaAlO_3$  o  $LaGaO_3$  o  $La_{(1-x)}Sr_xMO_3$ , con  $0 \leq x \leq 1$  y M un elemento seleccionado del grupo formado por cromo, cobalto, magnesio, hierro, gadolinio, manganeso y sus mezclas; los óxidos de estructura de perovskita dopados con platino y/o paladio y/o rodio y/u oro y/o plata, por ejemplo  $La_{(1-x)}Sr_xM_{(1-y)}M'yO_3$  con  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0,15$ , siendo M un elemento seleccionado del grupo formado por cromo, cobalto, magnesio, hierro, gadolinio, manganeso y sus mezclas, siendo M' un elemento seleccionado del grupo formado por platina, paladio, rodio, oro, plata y sus mezclas, los compuestos que comprenden titanio del tipo  $La_4Sr_8Ti_{11}Mn_{1-x}Ga_xO_{38}$  con  $0 \leq x \leq 1$  y  $La_4Sr_8Ti_{12-n}Mn_nO_{38}$  con  $0 \leq n \leq 1$ , los compuestos del tipo  $BaTiO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-x[PbTiO_3]$ , con x comprendido entre 0 y 1,  $Pb(Mg_{0,25}Nb_{0,75})O_3$ ,  $Ba(Zn_{0,25}Nb_{0,75})O_3$ ,  $Pb(Zn_{0,25}Nb_{0,75})O_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , los compuestos de estructura del tipo bimevox, por ejemplo  $Bi_2V_{1-x}Me_xO_2$  con  $0 \leq x \leq 1$ , permitiendo z asegurar la electroneutralidad, y Me un elemento seleccionado del grupo formado por magnesio, aluminio, silicio, titanio, cobalto, níquel, cobre, zinc, manganeso, antimonio, tantalio, niobio, cromo, molibdeno, tungsteno, uranio y sus mezclas, los compuestos de estructura del tipo lamox, por ejemplo  $La_2Mo_2O_9$ , los compuestos de estructura apatita, por ejemplo  $Me^{10}(XO_4)_6Y_2$  en el que Me' es un cátion metálico seleccionado del grupo formado por  $Ca^{2+}$ , de  $Cd^{2+}$ , de  $Sr^{2+}$ , de  $Ba^{2+}$ , de  $Pb^{2+}$ , de  $Na^+$ , de  $K^+$ , cationes de tierras raras, preferentemente,  $La^{3+}$  y  $Nd^{3+}$ , de  $Al^{3+}$ , de  $U^{4+}$ , de  $Th^{4+}$ , ( $XO_4$ ) es un grupo aniónico seleccionado entre  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$  y sus mezclas, e Y' es un anión seleccionado entre  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $O^{2-}$  y sus mezclas, los compuestos de tipo  $SrCe_{1-x}M_xO_3$  con  $0 \leq x \leq 1$ , y M una tierra rara, siendo M preferentemente, iterbio, los compuestos del tipo  $BaCe_{1-x}M_xO_3$ , con  $0 \leq x \leq 1$  y M una tierra rara, por ejemplo el compuesto  $BaCeO_3$ , los compuestos de la familia  $La_xSr_{1-x}ScO_3$  con  $0 \leq x \leq 1$ , por ejemplo  $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_3$ , las zeolitas de estructura  $Na_{x1}Ca_{x2}Mg_{x3}Ba_{x4}K_{x5}Al_{x6}(Si_{x7}O_{x8}),x9H_2O$ , siendo x1 a x9 unos números enteros positivos o nulos que respectan las condiciones siguientes:  $x6 > 0$ ,  $x7 > 0$ ,  $x8 > 0$ ,  $x9 > 0$  y  $x1 + x2 + x3 + x4 + x5 > 0$ ,  $(Li,Na,K)(Nb,Ta,Sb)O_3$ ,  $KNbO_3$  eventualmente dopado, preferentemente con litio y/o tantalio y/o bario,  $NaNbO_3$  eventualmente dopado, preferentemente con litio y/o tantalio y/o bario,  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  eventualmente dopado, preferentemente con litio y/o tantalio y/o bario, la hematita, el nitrógeno de aluminio, el nitrógeno de boro, preferentemente, el nitrógeno de boro hexagonal, el nitrógeno de silicio, el nitrógeno de titanio, el carburo de titanio, el carburo de silicio, el carburo de tungsteno, el carburo de circonio, el grafito y sus mezclas.

60 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa c), las condiciones de congelación orientadas están adaptadas para formar unos cristales de fase líquida solidificada, que presenta, en un plan transversal medio, un ancho más de 5 veces, preferentemente, más de 10 veces, incluso más de 20 veces superior al grosor del cristal de fase líquida solidificada, estando más del 50% de los cristales de fase líquida solidificada preferentemente, sustancialmente paralelos los unos a los otros.

ES 2 647 137 T3

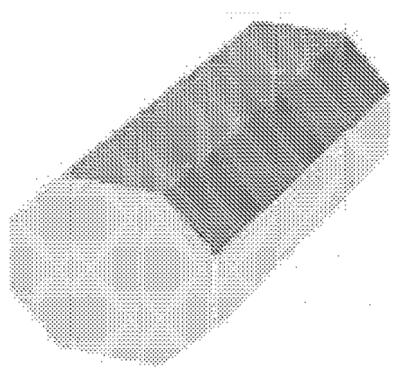


Fig. 1

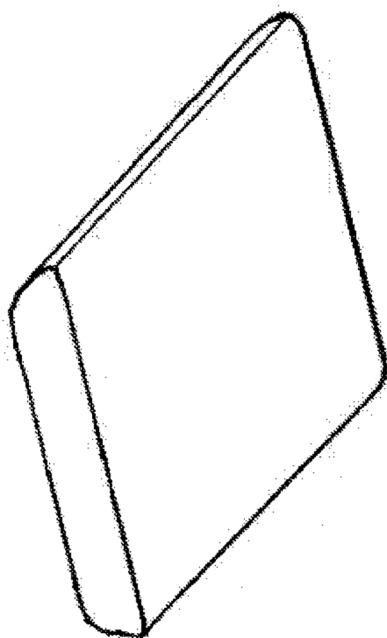


Fig. 2

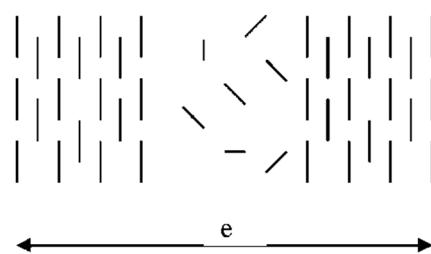


Fig. 3

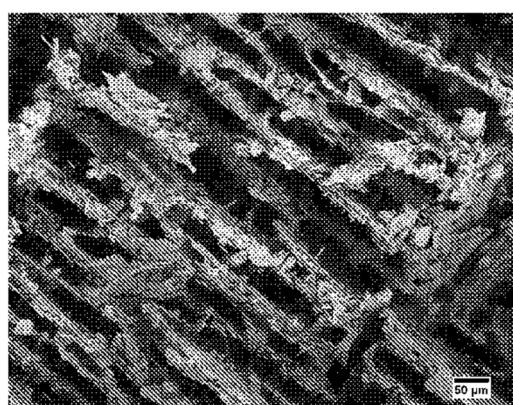


Fig. 4

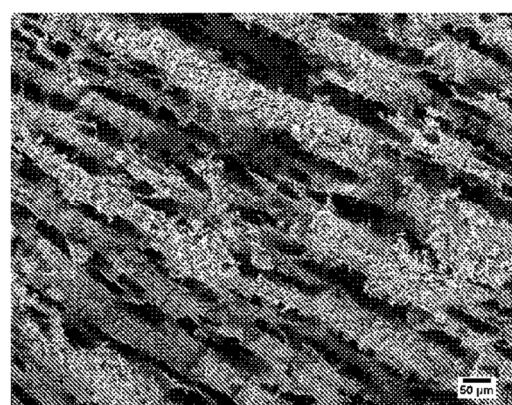


Fig. 5

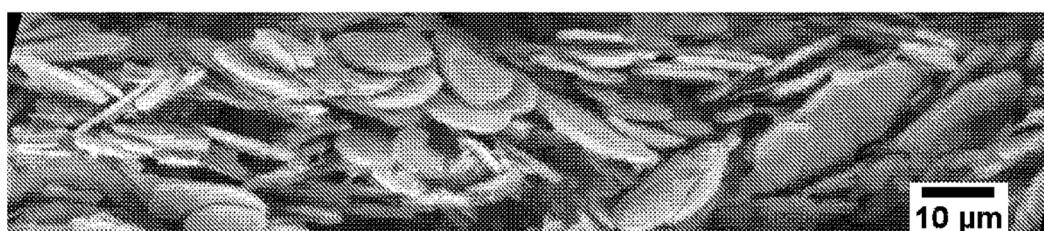


Fig. 6



Fig. 7

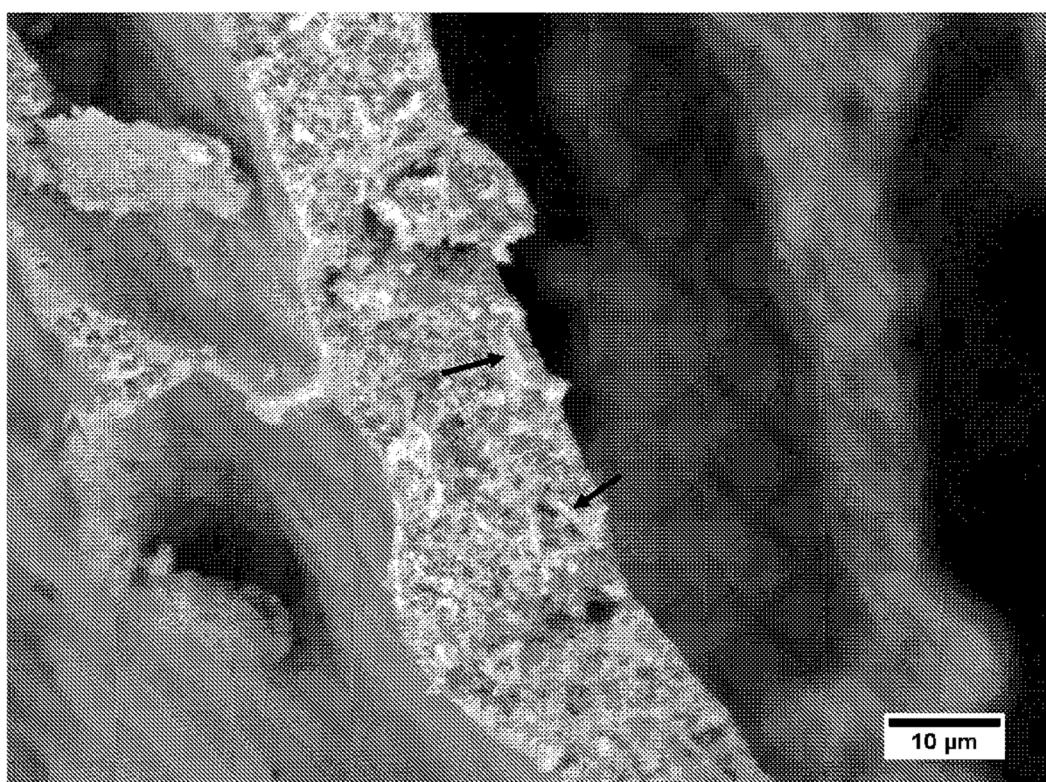


Fig. 8a

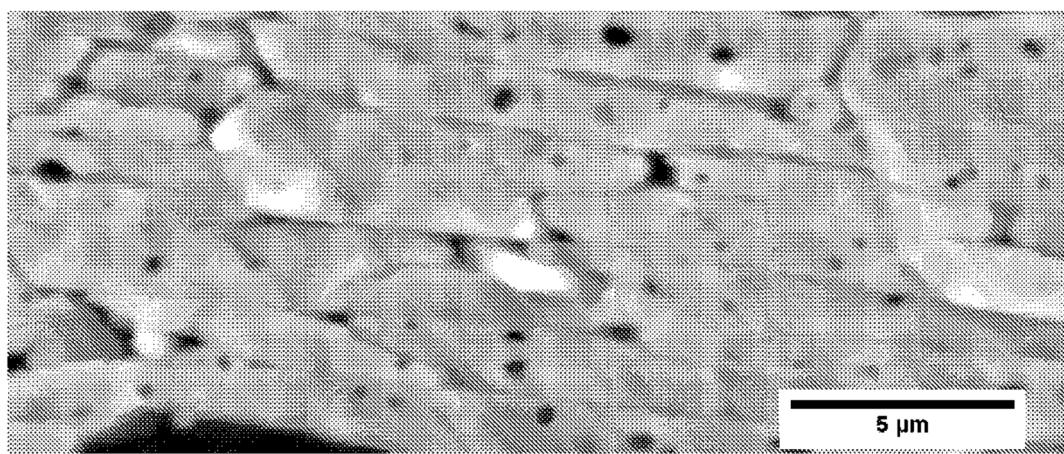


Fig. 8b

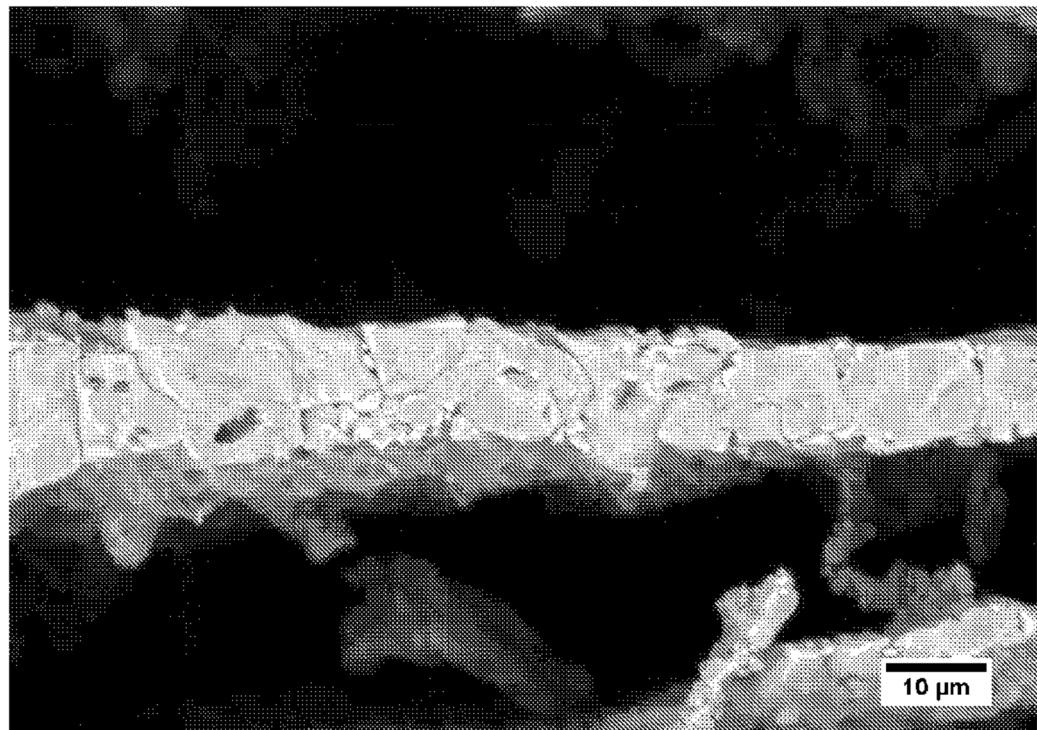


Fig. 9

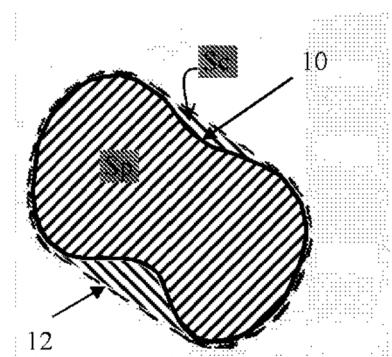


Fig. 10

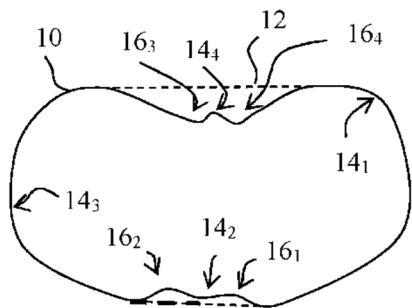


Fig. 11

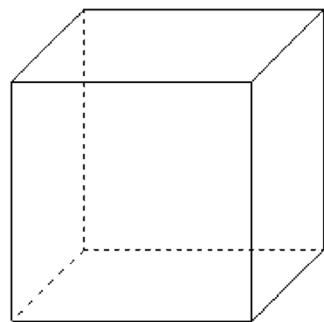


Fig. 12



Fig. 13

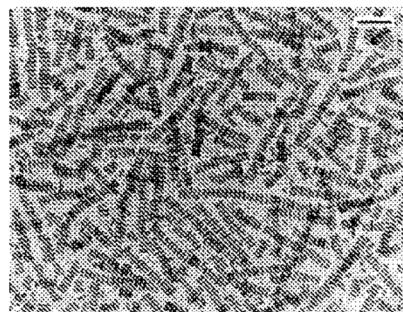


Fig. 14

ES 2 647 137 T3

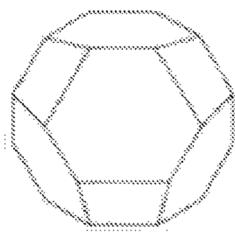


Fig. 15

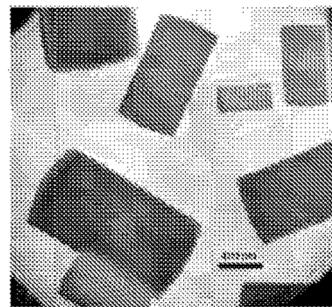


Fig. 16

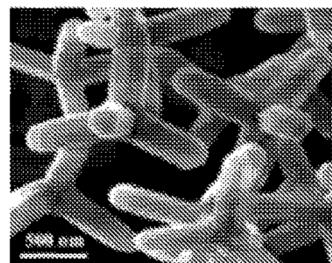


Fig. 17

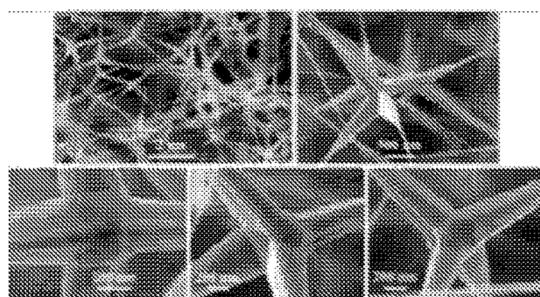


Fig. 18

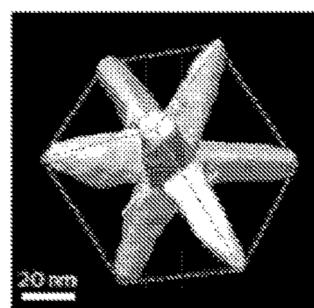


Fig. 19

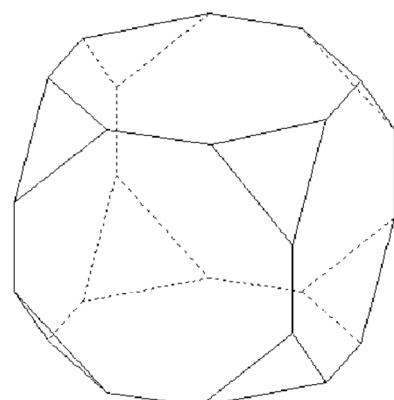


Fig. 20

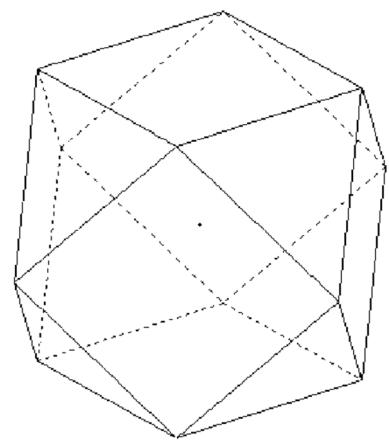


Fig. 21

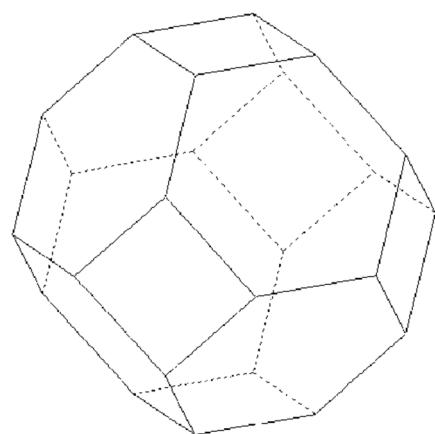


Fig. 22

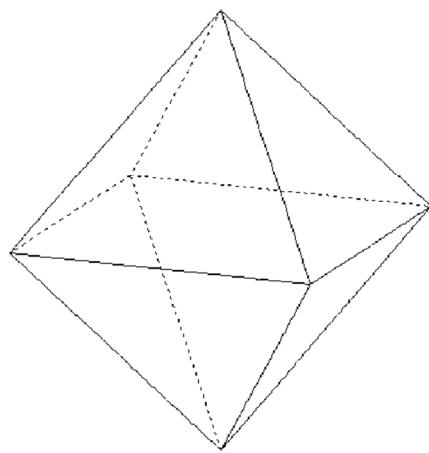


Fig. 23

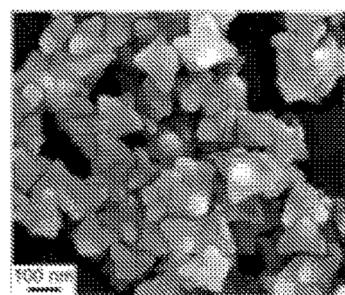


Fig. 24

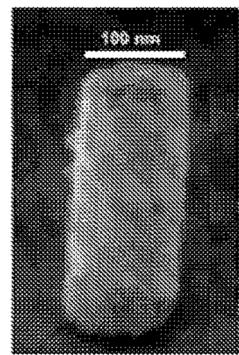


Fig. 25

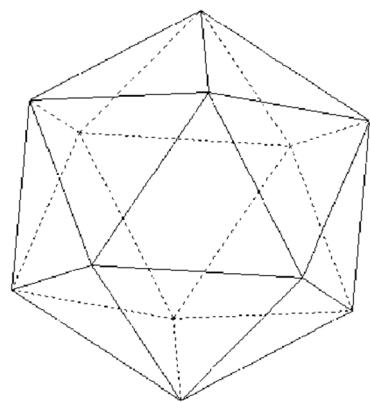


Fig. 26

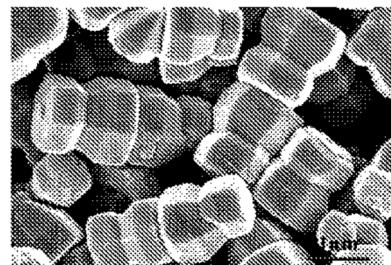


Fig. 27

# ES 2 647 137 T3

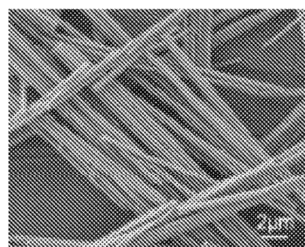


Fig. 28

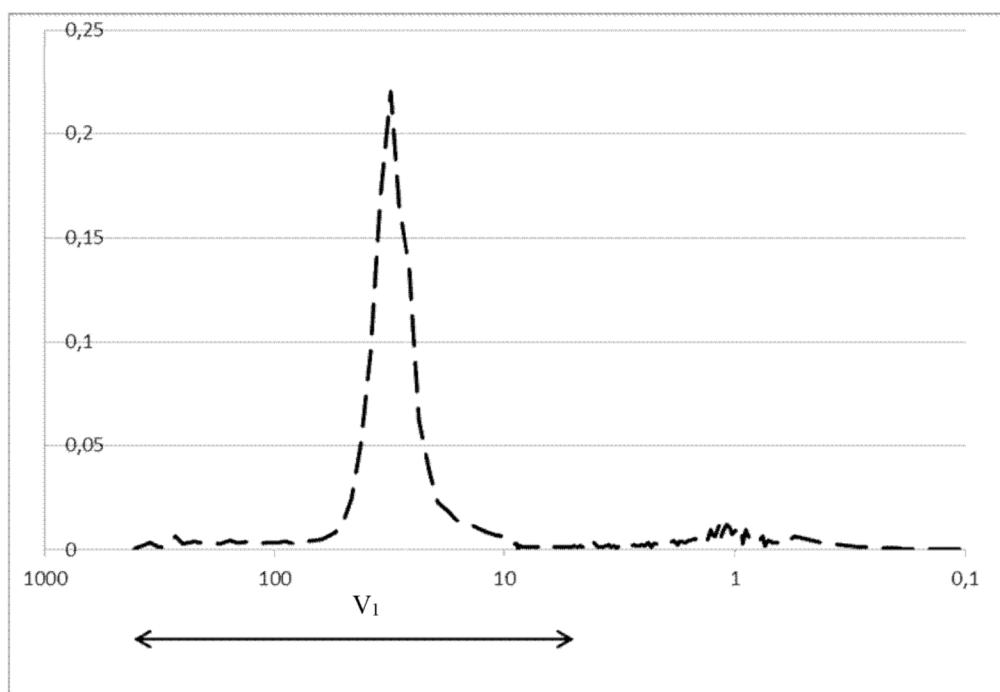


Fig. 29

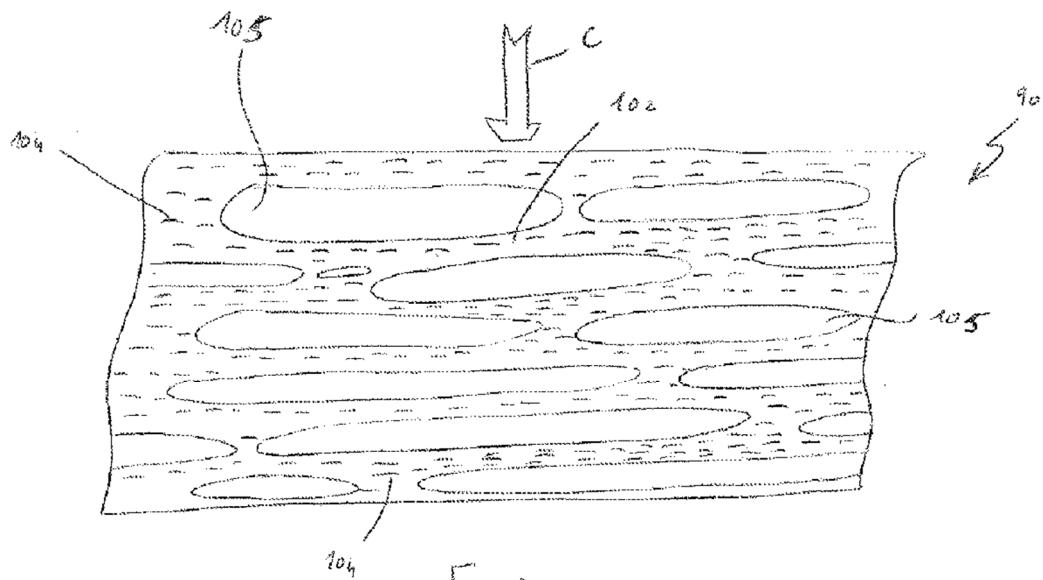


Fig. 30.

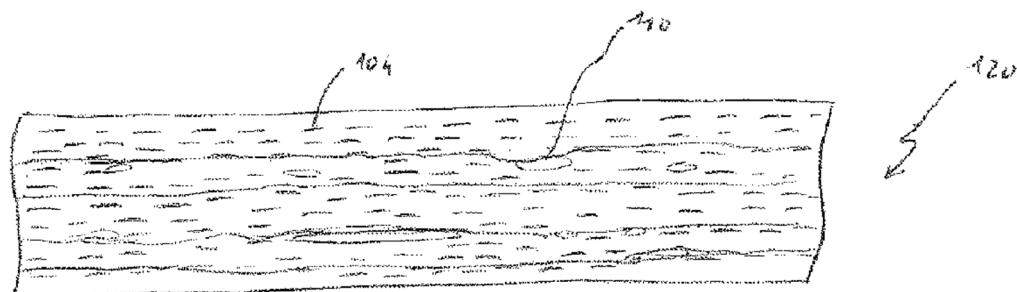


Fig. 31