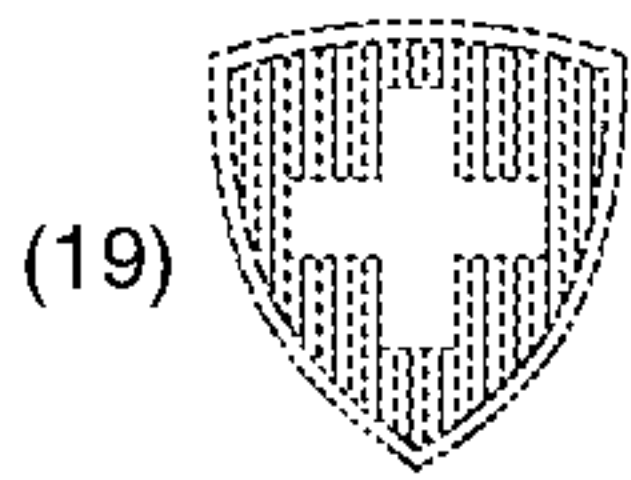




CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **714 796 B1**

(51) Int. Cl.: **C04B** **35/584** (2006.01)
G04B **37/22** (2006.01)
C04B **35/634** (2006.01)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 00342/18

(22) Date de dépôt: 16.03.2018

(43) Demande publiée: 30.09.2019

(24) Brevet délivré: 14.05.2021

(45) Fascicule du brevet publié: 14.05.2021

(73) Titulaire(s):
Comadur SA, Col-des-Roches 33
2400 Le Locle (CH)

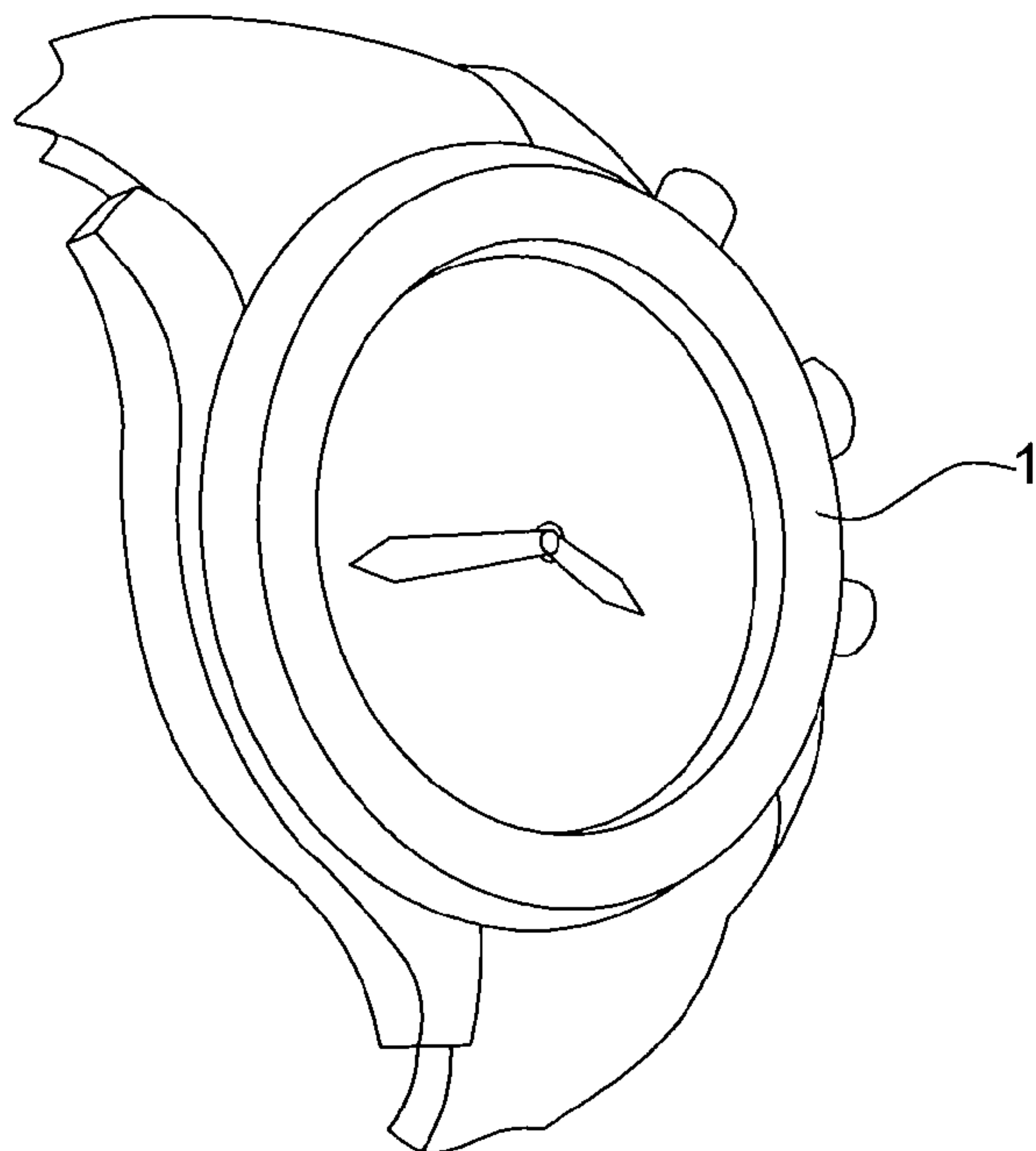
(72) Inventeur(s):
Damien Cartier, 25000 Besançon (FR)
Alexandre Le Colleter, 25290 Ornans (FR)
Valentin Tkocz, 25500 Morteau (FR)
Jonathan Dumain, 25000 Besançon (FR)

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Article de couleur brune et son procédé de fabrication.**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'un article décoratif, notamment d'un composant horloger, de couleur brune, comprenant les étapes successives consistant à :

- Réaliser un premier mélange avec une poudre de Si_3N_4 , une poudre d' Y_2O_3 , une poudre d' Al_2O_3 et une poudre de TiO_2 , ledit premier mélange comprenant en poids entre 79 et 91% de Si_3N_4 , entre 3 et 7% d' Y_2O_3 , entre 3 et 7% d' Al_2O_3 , entre 3 et 7% de TiO_2 ,
- Réaliser un deuxième mélange comprenant le premier mélange et un liant,
- Former une ébauche en conférant à ce deuxième mélange la forme souhaitée de l'article,
- Déliauer l'ébauche,
- Fritter l'ébauche déliauée à une température comprise entre 1650 et 1850°C sous une pression comprise entre 20 et 80 bars d'azote pendant une période comprise entre 30 minutes et 3 heures.



Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un article décoratif, notamment d'un composant horloger, de couleur brune à base de nitrure de silicium. Elle se rapporte également à l'article décoratif.

ART ANTERIEUR

[0002] Dans le domaine horloger, il est connu de réaliser des composants d'habillage tels que des boîtes de montre en céramique à base d'oxyde de zirconium, autrement dénommée zircone, avec une couleur qui peut être ajustée en fonction de la composition de la céramique. Ainsi, les documents EP 3 012 239 et CH 708 030 divulguent respectivement des céramiques à base de zircone de couleur grise et de couleur orange.

[0003] Une autre céramique qui est le nitrure de silicium est également utilisée dans les composants horlogers. Cette céramique présente pour avantage d'être moins dense que la zircone, ce qui permet de fabriquer des composants qui sont légers tout en étant durs. Par exemple, le document CH 699 793 divulgue un matériau céramique à base de nitrure de silicium utilisé comme substrat pour des carrures de boîte de montre ou des maillons de bracelet.

[0004] Le nitrure de silicium est de couleur grise. Pour des raisons esthétiques, d'autres couleurs peuvent être souhaitées.

RESUME DE L'INVENTION

[0005] La présente invention a ainsi pour objet de proposer un procédé de fabrication d'un article fritté à base de nitrure de silicium qui est coloré dans sa masse et, en particulier, qui est de couleur brune.

[0006] A cet effet, la composition de la poudre céramique à base de nitrure de silicium (Si_3N_4) est adaptée. Elle comporte des oxydes de titane (TiO_2), d'yttrium (Y_2O_3) et d'aluminium (Al_2O_3). L'oxyde de titane confère la couleur brune au produit issu du procédé. Les oxydes d'yttrium et d'aluminium forment une phase liquide lors du frittage qui joue le rôle de liant pour les grains de Si_3N_4 tout en permettant de nuancer la couleur brune du produit final. Les différents oxydes sont ainsi présents dans des pourcentages choisis pour obtenir une couleur brune bien spécifique qui qualitativement peut être qualifiée de brun chocolat. Le pourcentage en poids de TiO_2 est maintenu dans une gamme comprise entre 3 et 7%, de préférence entre 4 et 6% et plus préférentiellement entre 4.5 et 5.5%. Les pourcentages en poids d' Y_2O_3 et d' Al_2O_3 sont maintenus entre 3 et 7% et, de préférence, entre 4 et 6%.

[0007] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description suivante d'un mode de réalisation préféré, présenté à titre d'exemple non limitatif en référence au dessin annexé.

BREVE DESCRIPTION DE LA FIGURE

[0008]

La figure 1 représente une boîte de montre réalisée avec le matériau céramique à base de nitrure de silicium selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0009] La présente invention se rapporte à un article de couleur brune réalisé en un matériau céramique à base de nitrure de silicium et à son procédé de fabrication. Cet article peut être un élément constitutif de montres, bijoux, bracelets, broches, colliers, sacs à main, etc. Dans le domaine horloger, cet article peut être une carrure, un fond, une lunette, un poussoir, un maillon de bracelet, un cadran, une aiguille, un index de cadran, etc. A titre illustratif, une boîte de montre 1 réalisée avec le matériau céramique selon l'invention est représentée à la figure 1.

[0010] L'article est fabriqué par frittage avec le procédé consistant à:

- Réaliser un premier mélange avec une poudre de Si_3N_4 , une poudre d' Y_2O_3 , une poudre d' Al_2O_3 et une poudre de TiO_2 . Le mélange comprend en poids entre 3 et 7%, de préférence entre 4 et 6%, d' Y_2O_3 , entre 3 et 7%, de préférence entre 4 et 6% d' Al_2O_3 , entre 3 et 7%, de préférence entre 4 et 6%, et plus préférentiellement entre 4.5 et 5.5% de TiO_2 , le complément étant la poudre de Si_3N_4 . De manière particulièrement préférée, le mélange comprend en poids 85% de Si_3N_4 , 5% d' Y_2O_3 , 5% d' Al_2O_3 et 5% de TiO_2 .
- Broyer le premier mélange pour obtenir un diamètre d100 des particules inférieur ou égal à 5 μm si le premier mélange présente un diamètre d100 supérieur à cette valeur. De préférence, le diamètre d100 des particules est inférieur ou égal à 3 μm pour obtenir au final un produit fritté très dense avec une microstructure très fine. Le temps de broyage peut être de l'ordre de l'heure avec, par exemple, un temps de 2h.
- Réaliser un deuxième mélange comprenant le premier mélange et un système de liant organique (paraffine, polyéthylène, etc.).
- Former une ébauche en conférant à ce deuxième mélange la forme de l'article désiré, par exemple, par injection ou pressage.
- Déliaiser l'ébauche par exemple avec un solvant.

- Fritter l'ébauche déliantée à une température comprise entre 1650 et 1850°C, de préférence entre 1700 et 1800 °C, sous une pression comprise entre 20 et 80, de préférence entre 50 et 70, bars d'azote pendant une période comprise entre 30 minutes et 3 heures et, de préférence, entre 1 et 2 heures.

[0011] L'article issu du procédé a une couleur brune conférée par l'oxyde de titane. Plus spécifiquement, il a une couleur brun chocolat lorsque la poudre de départ comporte 85% de Si₃N₄, 5% d'Y₂O₃, 5% d'Al₂O₃ et 5% de TiO₂. La nuance de brun peut être modulée en ajustant la teneur en TiO₂ ainsi que la teneur en Y₂O₃ qui tend à changer l'intensité de la couleur et la teneur en Al₂O₃ qui tend à apporter des nuances de vert. Les oxydes d'yttrium et d'aluminium jouent un rôle de liant pour les grains de nitrure de silicium et forment une phase vitreuse dans le produit final.

[0012] A titre d'exemple, le procédé selon l'invention a été mis en oeuvre pour fabriquer un fond de boîte de montre partant d'une poudre comprenant en poids 85% de Si₃N₄ (UBE SNE10), 5% d'Y₂O₃ (Starck Grade C), 5% d'Al₂O₃ (Sumitomo AKP 50) et 5% TiO₂ (US Research Nanomaterials 300 nm), le mélange de poudres étant passé dans un attriteur durant 1 heure afin d'obtenir un d100 inférieur à 3 µm. Des mesures de dureté (HV30), de ténacité (K_{1c}), de colorimétrie (CIELab conforme aux normes CIE n°15, ISO 7724/1, DIN 5033 Teil 7, ASTM E-1164) ont été réalisées.

[0013] La table 1 ci-dessous reprend les résultats des mesures de dureté et de ténacité. Les mesures de dureté ont été réalisées sur une coupe transversale du fond avec respectivement trois mesures sous la surface et trois mesures à coeur de l'échantillon. La ténacité a été déterminée sur base des mesures des longueurs des fissures aux quatre extrémités des diagonales de l'empreinte de dureté selon la formule :

$$K_{1c} = 0.0319 \frac{P}{a l^{1/2}}$$

avec P qui est la charge appliquée (N), a qui est la demi-diagonale (m) et l qui est la longueur de la fissure mesurée (m).

[0014] La dureté est supérieure à 1500 Vickers et la ténacité est supérieure à 4 MPa √m.

Fond de boîte de montre	Dureté (HV30)		K _{1c} (MPa √m)	
Position	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
Surface	1514	9.2	5.3	0.1
Coeur	1509	8	4.8	0.2

Table 1

[0015] Les valeurs colorimétriques Lab ont été mesurées avec un spectrophotomètre KONICA MINOLTA CM-5 dans les conditions suivantes : mesures SCI (réflexion spéculaire incluse) et SCE (réflexion spéculaire excluse), inclinaison de 8°, zone de mesure MAV de 8 mm de diamètre. Les valeurs L*a*b* sont respectivement de 43.32 0.42 et 2.42.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un article décoratif, notamment d'un composant horloger, de couleur brune, comprenant les étapes successives consistant à :
 - réaliser un premier mélange avec une poudre de Si₃N₄, une poudre d'Y₂O₃, une poudre d'Al₂O₃ et une poudre de TiO₂, ledit premier mélange comprenant en poids entre 79 et 91% de Si₃N₄, entre 3 et 7% d'Y₂O₃, entre 3 et 7% d'Al₂O₃ et entre 3 et 7% de TiO₂,
 - réaliser un deuxième mélange comprenant le premier mélange et un liant, - former une ébauche en conférant à ce deuxième mélange la forme souhaitée de l'article,
 - délianter l'ébauche,
 - fritter l'ébauche déliantée à une température comprise entre 1650 et 1850°C sous une pression comprise entre 20 et 80 bars d'azote pendant une période comprise entre 30 minutes et 3 heures.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier mélange comporte en poids entre 82 et 88% de Si₃N₄, entre 4 et 6% d'Y₂O₃, entre 4 et 6% d'Al₂O₃ et entre 4 et 6%, de préférence, entre 4.5 et 5.5% de TiO₂.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le premier mélange comporte en poids 85% de Si₃N₄, 5% d'Y₂O₃, 5% d'Al₂O₃ et 5% de TiO₂.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte avant l'étape consistant à réaliser le deuxième mélange, une étape consistant à broyer le premier mélange pour obtenir un diamètre d100 des particules inférieur ou égal à 5 µm et, de préférence, inférieur ou égal à 3 µm.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape consistant à fritter l'ébauche déliantée est réalisée à une température comprise entre 1700 et 1800°C sous une pression comprise entre 50 et 70 bars d'azote pendant une période comprise entre 1 et 2 heures.

CH 714 796 B1

6. Article décoratif, notamment composant horloger, de couleur brune, réalisé dans un matériau fritté à partir d'une poudre de base comprenant un nitrure de silicium Si_3N_4 , un oxyde d'yttrium Y_2O_3 , un oxyde d'aluminium Al_2O_3 et un oxyde de titane TiO_2 avec en poids un pourcentage de Si_3N_4 compris entre 79 et 91 %, un pourcentage d' Y_2O_3 compris entre 3 et 7 %, un pourcentage d' Al_2O_3 compris entre 3 et 7 % et un pourcentage de TiO_2 compris entre 3 et 7 %.
7. Article selon la revendication 6, caractérisé en ce que la poudre de base comporte en poids entre 82 et 88 % de Si_3N_4 , entre 4 et 6 % d' Y_2O_3 , entre 4 et 6 % d' Al_2O_3 et entre 4 et 6 %, de préférence, entre 4.5 et 5.5 % de TiO_2 .
8. Article selon la revendication 7, caractérisé en ce que la poudre de base comporte 85 % de Si_3N_4 , 5 % d' Y_2O_3 , 5 % d' Al_2O_3 et 5 % de TiO_2 .
9. Article selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il a une colorimétrie $L^*a^*b^*$ de 43.32 0.42 et 2.42.
10. Article selon, l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'il est un composant horloger choisi parmi une carrure, un fond, une lunette, un poussoir, un maillon de bracelet, un cadran, une aiguille et un index de cadran.

Fig. 1

