(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 707 423 A2

(51) Int. Cl.: C04B 35/111 (2006.01)
G04B 19/28 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
G04B 37/22 (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) DEMANDE DE BREVET

(21) Numéro de la demande: 02126/13

(22) Date de dépôt: 20.12.2013

(43) Demande publiée: 30.06.2014

(30) Priorité: 21.12.2012 EP 12198975.0

(71) Requérant:
ROLEX SA, 3-5-7, rue François Dussaud
1211 Genève 26 (CH)

(72) Inventeur(s):
Ollivier Pujol, 1006 Lausanne (CH)
Carine Bienvenu, 74370 Pringy (FR)

(74) Mandataire:
Moinas & Savoye SARL, 42, rue Plantamour
1201 Genève (CH)

(54) Céramiques techniques colorées et procédé pour leur préparation.

(57) La présente invention concerne de céramiques techniques et un procédé de préparation de ces céramiques techniques.

Le procédé de l'invention pour la production d'une céramique technique colorée comprend les étapes suivantes: fournir une composition comprenant de l'alumine, au moins un composant pigment et facultativement des liants, préparer un corps vert à partir de cette composition, facultativement délianter le corps vert, puis soumettre le corps vert à un traitement avec une préparation contenant un ou plusieurs métaux comme autre composant pigment, et fritter le corps vert traité. La céramique technique colorée de la présente invention consiste en de l'alumine comme céramique technique, la céramique technique comprenant une première zone colorée et une seconde zone colorée d'une couleur différente, où la première zone colorée contient un premier composant pigment, et la seconde zone colorée contient un second composant pigment en association avec le premier composant pigment.

L'invention concerne également un composant de montre, en particulier une lunette ou une boîte comprenant une telle céramique.

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention concerne de nouvelles céramiques colorées. La présente invention concerne également un procédé de réalisation de ces céramiques colorées.

ÉTAT DE L'ART

[0002] Les céramiques techniques sont bien connues de l'état de l'art. Elles présentent un certain nombre de propriétés qui les rendent appropriées pour toute une gamme d'applications différentes. Plus particulièrement, ces propriétés sont la dureté, la stabilité physique, une extrême résistance à la chaleur et l'inertie chimique, entre autres.

[0003] Dans beaucoup d'applications, des céramiques techniques sont fournies colorées. La coloration des céramiques techniques permet d'obtenir des produits qui combinent les propriétés avantageuses des céramiques techniques avec l'esthétique d'une couleur particulière. Parmi les applications où la couleur augmente la valeur des produits, ou, en d'autres termes, où les propriétés esthétiques sont pertinentes, il y a les applications en relation avec la bijouterie ou les montres-bracelets.

[0004] L'imprégnation de produits céramiques techniques afin d'obtenir une coloration du produit est décrite dans le brevet DE 2 012 304. Des produits céramiques colorés sont réalisés selon l'enseignement du document en imprégnant des pièces moulées avec des solutions aqueuses de composés de métaux lourds colorants. Les pièces moulées sont préparées à partir de matériaux céramiques adéquats, comme de l'argile et du kaolin mis en forme dans la forme voulue et traités à la chaleur entre 800 °C et 1400 °C. Aucun pigment n'est présent dans les pièces moulées et la coloration est introduite pendant la phase d'imprégnation par la solution aqueuse.

[0005] Dans WO 00/15 580, l'imprégnation de céramiques est décrite pour des matériaux comprenant un oxyde métallique non coloré de structure spinelle ou rutile (TiO_2, SnO_2, ZrO_2 ou ZrSiO) qui sert de réseau hôte pour fixer des ions métalliques bivalents ou trivalents. Les ions sont introduits par imprégnation d'une solution aqueuse et permettent de colorer la céramique. Aucune indication de conditions utilisées pour le pré-frittage, l'imprégnation et le séchage n'est donnée. Tous les exemples concernent l'imprégnation d'argile par des solutions de Ti/Sb/Cr et donnent des couleurs jaunes-ocres.

[0006] Faulkner & Schwartz (dans «High Performance Pigments», Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009) décrivent des pigments à base d'aluminate comme «la combinaison d'oxydes de cobalt et d'aluminium en stcechiométrie de type spinelle (AB_2O_4 avec A = Co et B = Al) qui donne la spinelle bleue de cobalt et d'aluminate». La couleur du spinelle peut être modifiée par l'ajout d'autres métaux comme le zinc, le magnésium, le titane ou le lithium.

[0007] WO 2011/120 181 A1 décrit la préparation de céramiques opaques colorées à base d'alumine. L'ajout d'un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer donne un produit coloré. Le produit préférentiel décrit dans le document est une céramique technique de couleur rouge préparée à partir d'alumine contenant de l'oxyde de chrome.

BRÈVE DESCRIPTION DES SCHÉMAS

[0008]

Fig. 1 Microstructures des zones «rouge» (a) et «bleue» (b) après frittage d'une céramique selon l'invention.

Fig. 2 Spectre de réflectivité des zones «rouge» et «bleue» après frittage d'une céramique préparée selon l'invention.

DIVULGATION DE L'INVENTION

PROBLÈMES À RÉSOUDRE PAR L'INVENTION

[0009] Un objet de la présente invention est de fournir un procédé de production de céramiques techniques colorées qui permet de produire des céramiques techniques bicolores ou multicolores. Les principaux défis dans la réalisation de tels composants sont d'obtenir une seconde couleur adéquate à partir d'une céramique précédemment colorée, et de garantir que la démarcation entre les différentes zones colorées est nette et précise, tout en conservant des propriétés mécaniques très avantageuses.

[0010] On peut modifier la couleur d'une céramique technique à base d'alumine par imprégnation du corps vert avec une solution de sel métallique.

MOYENS DE RÉSOUDRE LES PROBLÈMES

[0011] Suite à diverses recherches intensives pour réaliser l'objet ci-dessus, les présents inventeurs ont trouvé qu'un procédé consistant à fournir une composition comprenant de l'alumine et un composant pigment, préparer un corps vert à partir de cette composition et traiter une partie de la zone du corps vert avec une préparation contenant un ou plusieurs

métaux, en particulier imprégner une partie de la surface et/ou un volume du corps vert avec une solution d'au moins un sel métallique, permet d'obtenir un produit final de grande qualité technique et un bel aspect extérieur.

[0012] La présente invention a été réalisée sur la base des découvertes ci-dessus.

[0013] 1. Procédé de réalisation d'une céramique technique colorée, comprenant les étapes suivantes:
fourniture d'une composition comprenant de l'alumine, au moins un composant pigment et facultativement des liants,
préparation d'un corps vert à partir de cette composition,
facultativement déliantage du corps vert,
ensuite, soumission du corps vert à un traitement avec une préparation contenant un ou plusieurs métaux comme autre composant pigment, et
frittage du corps vert traité.

[0014] 2. Procédé selon l'aspect 1, où la composition comprend les liants et où le procédé comprend l'étape de déliantage qui consiste à traiter thermiquement le corps vert, ou à traiter le corps vert avec une solution aqueuse, puis à sécher le corps vert traité.

[0015] 3. Procédé selon l'aspect 1 ou 2, où l'au moins un composant pigment est un métal choisi dans le groupe consistant en le chrome, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer, lequel métal est présent en substitution sur un des sites du réseau de l'alumine.

[0016] 4. Procédé selon l'un des précédents aspects, où la composition fournie à la première étape contient du magnésium à hauteur de 0,0008 à 5% en poids, calculé comme la quantité de magnésie dans la composition.

[0017] 5. Procédé selon l'un des précédents aspects, où la composition fournie à la première étape consiste en:
0,4–5% en poids d'au moins un parmi Cr, Co, Ni, Mn, V, Ti ou Fe
0,0008–0,5% en poids de Mg,
0,05–6% en poids d'un élément lanthanide, et
complété à 100% en poids d'alumine,
ces quantités étant calculées sur la base des oxydes des éléments présents.

[0018] 6. Procédé selon l'un des précédents aspects, la composition consistant en:
1,0–3,0% en poids de Cr_2O_3,
0,05–0,5% en poids de MgO,
0,1–5% en poids de Er_2O_3 et le reste en alumine.

[0019] 7. Procédé selon l'un des précédents aspects, où le traitement à la chaleur pour le déliantage du corps vert est effectué à une température entre 700 °C et 1200 °C.

[0020] 8. Procédé selon l'un des précédents aspects, où le corps vert est partiellement soumis à un traitement avec la préparation contenant un ou plusieurs métaux.

[0021] 9. Procédé selon l'un des précédents aspects, où le traitement avec la préparation contenant un ou plusieurs métaux est une imprégnation avec une solution d'au moins un sel métallique comme autre composant pigment, suivie du séchage de la céramique imprégnée.

[0022] 10. Procédé selon l'aspect 9, où la solution d'imprégnation est une solution d'au moins un sel d'un métal choisi dans le groupe consistant en Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti et Zn dans l'eau et/ou, si approprié, au moins un solvant organique.

[0023] 11. Procédé selon l'aspect 9 ou 10, où l'étape de séchage après l'imprégnation est effectuée à température ambiante pendant 12 à 24 heures, ou à 60–100 °C pendant 1 à 60 minutes.

[0024] 12. Procédé selon l'un des précédents aspects, où le corps vert qui a été traité par une préparation contenant un ou plusieurs métaux comme autre composant pigment et a été facultativement séché est fritte à une température entre 1250 °C et 1700 °C, préférentiellement à une température entre 1550 °C et 1670 °C.

[0025] 13. Procédé selon l'un des précédents aspects, où la céramique technique colorée est un composant de montre, en particulier une lunette de montre ou une boîte de montre.

[0026] 14. Céramique technique colorée,
consistant en de l'alumine comme matériau céramique technique,
la céramique technique comprenant une première zone colorée et une seconde zone colorée d'une couleur différente,
où la première zone colorée contient un premier composant pigment, et
la seconde zone colorée contient un second composant pigment en association avec le premier composant pigment.

[0027] 15. Céramique technique colorée selon l'aspect 14, où le premier composant pigment est Cr présent en substitution dans le réseau cristallin de l'alumine, et le second composant pigment est un composant pigment complexe minéral présentant une structure cristalline spinelle du groupe d'espace Fd–3m.

[0028] 16. Céramique technique colorée selon l'aspect 14 ou 15, où la première zone colorée est rouge et la seconde zone colorée est bleue.

[0029] 17. Céramique technique colorée selon l'un des aspects 14 à 16 qui est une lunette de montre.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

[0030] D'abord, on décrit le procédé de la présente invention.

[0031] Le procédé de la présente invention est lié à la préparation de céramiques techniques colorées.
Dans une première étape du procédé de la présente invention, on prépare un corps vert à partir d'une composition comprenant un matériau céramique technique et un composant pigment, ci-après «la composition».

[0032] Généralement, les matériaux céramiques techniques présentent un certain nombre de propriétés qui les rendent appropriées pour toute une gamme d'applications différentes. Plus particulièrement, ces propriétés sont la dureté, la stabilité physique, une extrême résistance thermique et une inertie chimique.

[0033] Les céramiques techniques produites dans le procédé selon la présente invention consistent en un matériau céramique technique. Le matériau céramique technique utilisé dans le procédé de la présente invention peut être, par exemple, le type de matériau céramique technique décrit dans WO 2011/120 181 A1. Le matériau céramique technique décrit dans WO 2011/120 181 A1 consiste en une alumine dopée.

[0034] Selon le procédé de la présente invention, le principal composant de la composition est l'alumine. Comme il sera décrit plus loin, la présence d'aluminium est essentielle pour créer les couleurs dans les céramiques techniques. L'effet voulu du procédé de la présente invention est d'obtenir une céramique technique avec des zones de différentes couleurs, et on obtient cet effet avec l'alumine comme principal composant dans la céramique technique. Il peut être possible d'appliquer le concept de la présente invention à d'autres matériaux comme composant majeur de la composition.

[0035] L'au moins un composant pigment qui sert d'autre composant présent dans la composition est au moins un dopant colorant ou une impureté colorante, qui est un métal de transition ou une terre rare, en particulier un métal de transition choisi dans le groupe consistant en le chrome, le cuivre, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer. Le dopant colorant (ou plusieurs dopants colorants) est dispersé dans le réseau cristallin du composant principal, et est en général présent en substitution sur un des sites du réseau, préférentiellement en substitution à l'aluminium. Ces ions métalliques dans le composant pigment induisent une coloration du matériau quand ils sont dispersés dans le réseau cristallin avec la coordination et le degré d'oxydation appropriés. Le choix de ces métaux est important, car le choix d'un métal issu de cette sélection détermine la couleur des céramiques techniques comme produit final obtenu par le procédé de la présente invention. Le métal préférentiel selon ce choix est le chrome. Une céramique technique préparée selon la présente invention, qui est faite à partir d'une combinaison d'alumine et de chrome, présente une couleur rouge et est, par conséquent, désignée comme un «rubis». Cette couleur rouge est avantageuse dans le contexte de la présente invention. Le choix d'un métal différent au lieu du chrome donne une couleur finale qui peut être différente du rouge. Une composition d'alumine avec du fer, par exemple, peut donner un produit final bleu ou vert selon les circonstances dans le mode de préparation.

[0036] La quantité de métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer est préférentiellement dans la gamme de 0,4 à 5% en poids. Cette quantité est calculée comme la quantité d'oxyde métallique dans la composition en proportion du poids de la composition finale totale, comprenant l'alumine et les autres composants métalliques (il pourra être fait ultérieurement référence à certains des autres composants métalliques en tant que «composants pigments»).

[0037] Un autre composant qui peut être présent dans la composition est le magnésium. La quantité de magnésium dans la composition est de 0,0008 à 5% en poids, calculée comme la quantité de magnésie présente dans la composition.

[0038] Encore un autre composant facultativement présent dans la composition est un lanthanide. Tout lanthanide peut être choisi dans le contexte de la présente invention, comme le scandium, l'yttrium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'europium, le gadolinium, l'erbium, le dysprosium, l'holmium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, et des combinaisons de ces métaux sont possibles. Il a été trouvé que les éléments lanthane, ytterbium et erbium conviennent particulièrement, et que l'erbium convient tout particulièrement.

[0039] La quantité du lanthanide dans la composition de la présente invention est de 0,05 à 6% en poids, et préférentiellement 0,1 à 5% en poids, et plus préférentiellement 0,5 à 2,5% en poids.

[0040] Les rapports en poids ci-dessus ont tous été fournis sur la base de la quantité de métal calculée sous forme de son oxyde présent dans la composition. La quantité d'alumine présente dans la composition complète celle-ci jusqu'à à 100% en poids; en conséquence, le poids total d'alumine, du ou des oxydes de métaux choisis parmi le chrome, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer, le magnésium et le(s) lanthanide(s) est 100% et les quantités relatives de chacun des composants dans la composition sont calculées sur la base de ce poids total.

[0041] Dans le procédé de la présente invention, la préparation de la composition à la première étape du procédé ne nécessite pas forcément la présence immédiate des métaux sous forme d'oxyde. Ils peuvent aussi bien être fournis sous forme de différents sels, si ces sels peuvent être obtenus. Ces sels peuvent être n'importe lesquels parmi les chlorures, nitrates, sulfates, ou d'autres formes salines adéquates. La condition essentielle du choix de ces différentes formes salines est la nécessité que, lors de la phase finale du procédé de la présente invention, qui est le frittage d'un produit intermédiaire

préparé («le corps vert»), les sels métalliques dans le corps vert réagissent avec les autres constituants pour former les oxydes métalliques correspondants.

[0042] Une composition particulièrement préférentielle du corps vert comprend 96,5–97,9% en poids d'alumine, 1,5–2,9% en poids de Cr_2O_3, 0,1% en poids de MgO et 0,5% en poids de Er_2O_3.

[0043] La composition peut être fournie sous la forme solide des différents composants. Les différents composants solides peuvent présenter différentes granulométries.

[0044] L'ajustement de la gamme préférentielle de tailles de particules peut être mené sur la composition sèche d'une manière conventionnelle décrite en l'état de l'art. On peut aussi l'effectuer en partant d'une suspension des particules dans un liquide adéquat, par exemple par atomiseur à billes ou par attrition.

[0045] L'avantage de la composition préférentielle ci-dessus est que la céramique technique présente un certain nombre de propriétés favorables. La céramique technique montre une grande résistance et une belle couleur rouge.

[0046] Pour préparer le corps vert, on peut ajouter d'autres composants à la composition comprenant le matériau céramique technique et le composant pigment. Par exemple, la présence d'un liant peut être un avantage dans la préparation du corps vert.

[0047] Les liants facultativement utilisés dans la préparation du corps vert ne sont pas particulièrement limités et on peut utiliser tout matériau adéquat pour aider à la formation du corps vert. Souvent, le liant est un matériau organique, et comme tel, un matériau polymère comme le polyéthylène, le polyéthylène glycol (PEG), l'acétate de polyvinyle, le polyoxyméthylène (POM), le polyvinyle de butyral (PVB), le polytétrafluoroéthylène ou le poly(méthacrylate)-co-éthylène glycol diméthacrylate (PMMA) peut être choisi.

[0048] La présence d'un tel liant organique facilite la formation du corps vert, au sens qu'on peut la mettre plus facilement en forme dans une forme particulière. Pour la formation du corps vert, tout procédé conventionnel décrit dans l'état de l'art peut être choisi. Ces procédés conventionnels de préparation du corps vert incluent le moulage par injection, le coulage en bande, le pressage à sec, la coulée en barbotine et l'extrusion. Dans n'importe lequel de ces procédés, on obtient un produit d'une forme particulière qui peut être soumis à d'autres traitements.

[0049] Pour un feedstock d'injection, la quantité de matériau liant dans le corps vert est choisie préférentiellement dans la gamme de 15 à 25 parties en poids, relativement à 100 parties en poids de la composition comprenant le matériau céramique technique et les composants pigments. La quantité de matériau liant peut être différente pour des matériaux utilisés dans des procédés autres que l'injection, comme dans des poudres pour le pressage.

[0050] Après la formation et la mise en forme du corps vert, celui-ci est traité thermiquement dans une première étape de traitement thermique ou de déliantage. L'un des objectifs de cette première étape est d'éliminer les liants, sous réserve qu'il y en ait eu pendant la préparation du corps vert. La première étape est, par conséquent, régulièrement appelée étape de déliantage. Cette première étape de traitement thermique a pour objectif supplémentaire d'optimiser le volume de pores dans le corps vert et de solidifier le matériau du corps vert de façon à permettre un traitement ultérieur.

[0051] La première étape est menée à une température dans la gamme entre au moins 700 °C et moins de 1300 °C. Cette première étape de traitement thermique a pour but de générer le niveau approprié de porosité dans le corps vert traité thermiquement. Ce qui ne doit pas arriver, c'est une réduction indésirable de la taille des pores, voire la disparition complète des pores. En conséquence, un équilibre adéquat entre l'effet recherché et l'évitement de l'effet indésirable déterminera la température qui sera choisie pour la première étape. Une gamme préférentielle pour la température à la première étape de frittage peut se situer entre 850 °C et moins de 1300 °C, et devra être adaptée et optimisée en fonction du matériau et du type de liants utilisés.

[0052] La première étape est régulièrement menée à pression ambiante.

[0053] Le déliantage entraîne la génération de pores ouverts dans le corps vert, ce qui facilite le traitement subséquent avec une préparation contenant un ou plusieurs métaux et donne un meilleur résultat final. Pour le succès du traitement subséquent, la présence de pores est nécessaire. Le traitement aux températures les plus élevées de la gamme préférentielle peut entraîner la fermeture partielle des pores formés dans la même étape de traitement. D'un autre côté, on peut reconnaître que de grands pores, et généralement un système capillaire de vides connectés et de pores peut entraîner la diffusion du liquide d'imprégnation dans la direction latérale parallèle à la surface de l'article imprégné. Cet effet de diffusion peut entraîner la perte de la netteté de démarcation de la zone imprégnée, ce qui constitue un effet indésirable et sera décrit plus loin en relation avec la description de la céramique colorée de la présente invention.

[0054] Il existe une autre réalisation du procédé de la présente invention pour obtenir le niveau voulu de porosité. Au lieu de l'étape de traitement thermique, il est possible de traiter le corps vert avec une solution aqueuse ou acide pour obtenir le niveau de porosité voulu. Cette possibilité de traitement par une composition aqueuse est une réalisation favorable car on peut l'effectuer facilement et elle ne nécessite pas le contrôle attentif du chauffage et du temps qu'exige le pré-frittage. Une condition pour le traitement par la composition aqueuse est que le corps vert convienne à ce genre de traitement. Cela peut être le cas si le liant qui a été ajouté à la composition pour préparer le corps vert est facilement hydrosoluble, ou si au moins un des composants qui a été ajouté comme liant est hydrosoluble. Le matériau liant qui est utilisé en l'état de l'art consiste régulièrement en des composants hydrosolubles aussi bien que non hydrosolubles. Le traitement par

la solution aqueuse peut dissoudre les composants solubles dans l'eau dans les conditions choisies. Le maintien de la présence de ces composants qui ne se dissolvent pas dans l'eau aidera à préserver la forme du corps vert.

[0055] Comme composition aqueuse pour le traitement du corps vert pour la rendre poreuse, on peut utiliser de l'eau du robinet, de l'eau distillée ou de l'eau déminéralisée. L'ajout d'autres composants, comme des acides, des sels ou des bases peut être envisagé en fonction des conditions. La durée de traitement du corps vert avec la composition aqueuse dépend de la composition du matériau liant et du niveau de porosité désiré. La température du traitement peut être modifiée et il est clair qu'une température plus élevée peut accélérer le procédé.

[0056] En cas de traitement par la composition aqueuse, le corps vert traité doit être séchée pour éliminer toute eau résiduelle des pores. Facultativement, un traitement thermique peut également être effectué après le traitement par la composition aqueuse. La présence résiduelle d'eau peut avoir un effet négatif sur le traitement prévu à l'étape suivante du procédé de l'invention et, pour cette raison, son absence dans le corps vert poreux est préférentielle.

[0057] À l'étape suivante, le corps vert qui est déliante est soumis à un traitement avec une préparation contenant un ou plusieurs métaux. Dans le contexte du procédé de l'invention, la préparation contenant un ou plusieurs métaux agit comme un autre composant pigment, où le terme «autre» le distingue du premier composant pigment présent dans la composition de préparation du corps vert.

[0058] Toute forme de traitement avec une préparation contenant un ou plusieurs métaux peut être appliquée dès l'instant où l'effet recherché est obtenu, à savoir d'apporter le métal de la préparation contenant un ou plusieurs métaux au corps vert traité thermiquement, de façon qu'il puisse interagir avec le matériau de la composition.

[0059] Des modes de traitement appropriés avec une préparation contenant un ou plusieurs métaux sont, par exemple, l'imprégnation par une solution de sels métalliques, l'imprégnation par un gel contenant des particules métalliques, l'imprégnation par un gel contenant des particules d'oxydes métalliques, l'application d'une suspension de nanoparticules sur la surface du corps vert traitée thermiquement, le dépôt de métaux sur la surface en suivant le procédé du dépôt par vaporisation physique (PVD) et le dépôt de métaux sur la surface par dépôt par vaporisation chimique (CVD). Ces procédés s'avèrent adéquats dans le procédé de l'invention. Dans certains cas, il peut être nécessaire d'effectuer un traitement thermique après l'application de métal sur la surface du corps vert déliée pour que le métal dans la préparation contenant un ou plusieurs métaux diffuse dans le corps vert et devienne disponible pour interagir avec le matériau de la composition.

[0060] Le procédé qui s'est avéré le plus favorable est le procédé d'imprégnation par une solution d'un autre composant pigment.

[0061] L'imprégnation au sens de la présente invention peut être effectuée par trempage du corps vert dans une solution d'imprégnation, mais peut aussi être effectuée par impression à jet d'encre, pulvérisation au brossage, sérigraphie ou tampographie, ou toute autre procédé adéquat d'application d'une solution sur la surface d'un objet.

[0062] La solution d'imprégnation est, par exemple, une solution d'au moins un sel métallique.

[0063] Le sel métallique dans la solution d'imprégnation peut être n'importe quel type de sel métallique.

[0064] Le métal utilisé dans la préparation contenant un ou plusieurs métaux, selon la réalisation préférentielle, le sel métallique de la solution d'imprégnation, devra fournir une couleur à la zone traitée qui sera différente de la couleur dans la zone non traitée. Comme il a été décrit plus haut, la couleur préférentielle du produit final non traité du procédé de l'invention est le rouge, donnant un produit final ressemblant à un rubis. Le traitement effectué sur une partie de la surface totale du corps vert poreuse devra donner une couleur dans le produit final qui contraste avec cette couleur rouge, comme, par exemple, du bleu ou du noir, ou une autre teinte de rouge.

[0065] Le métal dans la préparation contenant un ou plusieurs métaux, dans la réalisation préférentielle, le sel métallique de la solution d'imprégnation, devra être choisi parmi des métaux ou des sels métalliques qui génèrent ces couleurs différentes dans la zone traitée.

[0066] Des métaux adéquats pour la préparation du traitement sont Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti et Zn, entre autres. Le choix dans cette sélection est fondé sur l'effet recherché. Il dépend aussi de la composition du corps vert.

[0067] Il s'est avéré que dans une réalisation où la composition du corps vert comprend du chrome, du magnésium et de l'erbium, le traitement avec une préparation contenant un ou plusieurs métaux comprenant du cobalt, du zinc ou du fer conduit à des effets particulièrement favorables. La préparation contenant un ou plusieurs métaux, comme la solution d'imprégnation, peut contenir ces métaux sous forme de métaux ou de leurs sels ou d'autres formes adéquates seules ou en combinaison.

[0068] Le traitement d'un corps vert poreux qui contient du chrome (type rouge rubis) avec une préparation de cobalt entraîne une couleur bleue dans la zone traitée. Le traitement du même type de corps vert poreux avec une préparation d'une combinaison de cobalt et d'un parmi le zinc ou le fer entraîne une coloration bleue qui peut avoir la même qualité ou une qualité légèrement différente.

[0069] Dans la réalisation préférentielle du traitement par imprégnation avec une solution d'au moins un sel métallique, le type de sels des sels métalliques dans la solution d'imprégnation peut être n'importe quel type de sel, pourvu que l'effet recherché soit obtenu. Pour que la couleur soit obtenue dans le produit final céramique technique, le cation métallique du

sel devra être responsable et non pas tant la partie anionique. Toutefois, un certain nombre de raisons pratiques jouent un rôle dans la sélection du sel adéquat. Puisque l'imprégnation est habituellement effectuée avec une solution aqueuse ou à base d'eau, le sel métallique doit être soluble dans la solution. Il peut être désavantageux de devoir travailler avec un sel toxique, car cela peut nécessiter une adaptation compliquée des conditions de travail; on préférera donc des types de sel moins toxiques. De plus, bien sûr, tous les types de sels peuvent ne pas être disponibles dans chaque cas et, s'ils sont disponibles, le niveau de pureté peut ne pas être conforme aux exigences du procédé. Finalement, une exigence de pH de la solution du sel qui ne convient pas à son utilisation en imprégnation peut aussi disqualifier un sel.

[0070] On peut utiliser des sels réguliers comme des nitrates, des chlorures et des sulfates, ainsi que des sels d'acides organiques, comme des citrates ou des oxalates. Dans la plupart des expériences, les sels de nitrates se sont avérés fiables et adéquats et ce type de sel est préféré pour le procédé de la présente invention.

[0071] La concentration des différents éléments dans la solution doit être ajustée pour obtenir la couleur désirée, mais également pour éviter des problèmes après cuisson. Le type de couleur bleue qu'on obtient par imprégnation par la solution du sel de cobalt seul est un bleu très intense, l'ajout du sel de zinc à la solution d'imprégnation donne une moindre intensité.

[0072] Comme il a été décrit plus haut, des corps verts comprenant du chrome (sous forme de sel ou d'oxyde adéquat) présentent en fin de compte une couleur rouge après frittage, avec les atomes de chrome en tant que dopant colorant dispersés dans le réseau cristallin. Le traitement avec une préparation comprenant du cobalt donne dans la céramique technique finale une couleur bleue dans la zone traitée. Quand le traitement est effectué par imprégnation, on peut obtenir cet effet par l'imprégnation du corps vert poreux par une solution d'un sel de cobalt avec une concentration de 0,1 mol/l à 1,5 mol/l (valeurs incluses), en particulier avec une solution de $Co(NO_3)_2$ dans cette gamme de concentrations. Le liquide pour préparer cette solution sera normalement de l'eau, préférentiellement de l'eau distillée, et/ou si approprié, au moins un solvant organique.

[0073] Selon une autre réalisation du procédé de la présente invention, il est possible de traiter le corps vert poreux avec une préparation comprenant une association de cobalt et de zinc. Dans une réalisation préférentielle, le corps vert poreux est imprégné d'une solution contenant une association des sels de cobalt et de zinc. Dans ces solutions d'imprégnation combinées, la concentration du sel de cobalt peut varier entre 0,1 mol/l et 1,5 mol/l (valeurs incluses). Le rapport de la concentration du sel de cobalt à la concentration du sel de zinc peut varier entre 0,33 et 1. Une solution d'imprégnation typique selon cette réalisation contient $Co(NO_3)_2$ à hauteur d'une concentration de 0,33 mol/l et $Zn(NO_3)_2$ à hauteur d'une concentration de 0,66 mol/l.

[0074] Selon encore une autre réalisation du procédé de la présente invention, il est possible d'imprégner le corps vert poreux avec une solution contenant une association des sels de cobalt et de fer. Dans ces solutions d'imprégnation combinées, la concentration du sel de cobalt peut varier entre 0,1 mol/l et 1,5 mol/l (valeurs incluses). Le rapport entre la concentration du sel de cobalt et la concentration du sel de fer peut varier entre 0,5 et 2. Une solution d'imprégnation typique selon cette réalisation contient $CO(NO_3)_2$ à une concentration de 0,85 mol/l et $Fe(NO_3)_3$ à une concentration de 0,5 mol/l.

[0075] Il est en principe possible de soumettre tout le corps vert poreux au traitement, mais une réalisation typique de la présente invention consiste à ne traiter qu'une partie de la surface totale du corps vert poreux. Cette imprégnation partielle du corps vert poreux donne, après frittage final, une céramique technique bicolore avec différentes couleurs, au sens qu'il y a une première zone colorée et une seconde zone colorée présentant une couleur différente. Il est également possible d'effectuer plusieurs traitements partiels du corps vert poreux, pour donner après frittage final une céramique technique multicolore présentant différentes couleurs.

[0076] On peut localiser la coloration par masquage physique puis trempage, p. ex. avec une bande adhésive, avec une résine photosensible, par dépôt local de la solution par tampographie ou sérigraphie ou jet d'encre, ou par toute autre procédé adapté au dépôt localisé et contrôlé d'une solution liquide sur une surface.

[0077] La durée du traitement devra garantir l'application suffisante du composant pigment. Quand on choisit le traitement par imprégnation par trempage, la durée peut généralement être ajustée pour être effectuée pendant 0,25 à 20 minutes, préférentiellement entre 0,25 et 15 minutes et plus préférentiellement entre 0,25 et 10 minutes. Il a été observé avec surprise qu'une durée d'imprégnation inférieure à 1 minute donne un résultat très satisfaisant. Donc, des imprégnations pendant une période aussi brève que 15 à 45 secondes peuvent donner le résultat recherché.

[0078] Le procédé de traitement avec la préparation contenant un ou plusieurs métaux selon le procédé de l'invention, en particulier l'imprégnation préférentielle avec la solution d'imprégnation, entraîne une pénétration du composant métallique de la préparation contenant un ou plusieurs métaux dans le corps vert poreux. Cette pénétration dans les profondeurs du corps vert poreux, ce qui signifie dans une direction perpendiculaire à la surface du corps vert poreux, donne une bonne qualité de coloration qui, par exemple, n'est pas affectée négativement par un traitement de polissage ultérieur ni par tout autre traitement similaire final de la surface. D'autre part, la préparation contenant un ou plusieurs métaux devrait préférentiellement ne pas diffuser latéralement, c'est-à-dire dans une direction parallèle à la surface du corps vert poreux, car cela entraînerait une perte de la précision de la démarcation des zones colorées. On a observé de façon inattendue, en lien avec le procédé de la présente invention, une diffusion latérale limitée et une démarcation nette entre les zones colorées du produit fritte.

[0079] Une propriété qui peut influencer la diffusion observée dans le traitement d'imprégnation est la viscosité de la solution d'imprégnation. Une viscosité accrue du liquide entraîne une diffusion moindre dans le corps vert, et la qualité du résultat obtenu est meilleure. Tout agent épaississant peut être utilisé comme composant facultatif dans le contexte de la présente invention. Des agents épaississants adéquats sont les différents types de polyéthylène glycol, mais fondamentalement, tout agent épaississant conventionnel peut être utilisé, comme un éther de cellulose, un éther d'hydroxycellulose, du glycérol, de l'éthylène glycol, des polymères polyacryliques, des polymères polyméthacryliques, des polymères vinyliques, des acides polycarboxyliques, des polyimines et des polyamides. L'agent épaississant conventionnel facultativement présent est brûlé pendant le traitement thermique à l'étape finale de frittage. Un autre paramètre qui influence la diffusion est la température.

[0080] L'imprégnation du corps vert poreuse est habituellement effectuée avec une seule solution d'imprégnation. La solution d'imprégnation contient tous les composants nécessaires dans la concentration appropriée.

[0081] Il est également possible d'effectuer le traitement avec la préparation contenant un ou plusieurs métaux de manière séquentielle, l'imprégnation de manière basique comme décrit plus haut est menée avec deux ou plus de deux solutions uniques les unes après les autres. Après chaque étape d'imprégnation dans l'imprégnation séquentielle, tout liquide résiduel est éliminé du corps vert imprégné. L'importante étape de séchage dans le procédé de la présente invention est effectuée, dans cette réalisation particulière, à l'issue de la dernière imprégnation dans la séquence d'imprégnations séparées.

[0082] Une autre réalisation impliquant plus d'une étape de traitement devra être choisie lorsque plus de deux couleurs sont nécessaires dans le produit final. Différents traitements impliquant des zones traitées différentes sont possibles et, dans cette réalisation, le procédé peut être mise en œuvre par exemple par la couverture séparée de zones choisies dans un certain nombre d'étapes subséquentes, Par exemple, par la couverture séparée de zones choisies dans un certain nombre d'étapes subséquentes, ou par la déposition par jet d'encre de différentes solutions sur différentes zones. De cette manière, on peut réaliser différents designs pour le produit fritte final.

[0083] Après l'imprégnation du corps vert par la solution d'imprégnation, le corps vert imprégné qui en résulte est soumise à une procédure de séchage intensif. Une étape de séchage typique dans le contexte de la présente invention consiste en un séchage à l'air pendant quelques minutes à quelques heures, par exemple 3 à 24 heures à température ambiante. On peut aussi choisir d'autres températures, comme n'importe quelle température entre la température ambiante et 100 °C. La durée de l'étape de séchage peut être adaptée à la température choisie. L'étape de séchage est essentielle dans le procédé de la présente invention utilisant l'imprégnation, bien que la modification des conditions n'entraîne pas de colorations différentes. Dans un environnement industriel, il peut être important d'optimiser l'étape de séchage pour éliminer l'eau aussi complètement que possible et HCl (si on utilise des sels de chlorure dans la solution d'imprégnation) avant le frittage.

[0084] D'autres modes de traitement avec des préparations contenant un ou plusieurs métaux n'ont habituellement pas besoin d'une étape de séchage séparée.

[0085] Après le traitement avec la préparation contenant un ou plusieurs métaux et, dans le cas de l'imprégnation, après séchage intensif, le corps vert traité est fritte. Un frittage conventionnel, c'est-à-dire une densification du corps vert par un procédé conventionnel de frittage, peut être effectué à une température dans la gamme entre plus de 1250 °C et 1700 °C, préférentiellement à une température entre 1550 °C et 1670 °C. Régulièrement, le frittage est mené à la température de 1600 °C. La température peut dépendre des conditions du cas. En conséquence, la composition de la préparation contenant un ou plusieurs métaux est un paramètre pertinent pour déterminer les conditions de frittage et, en particulier, la température de frittage.

[0086] Le mode de frittage implique que la température de frittage doit être maintenue constante pendant un certain temps; on parle de temps de maintien. Régulièrement, un temps de maintien de 2 heures suffit pour obtenir l'effet de frittage. On peut choisir des temps de maintien plus courts ou plus longs, si nécessaire, comme entre 1,5 et 3 heures. La procédure de frittage totale nécessite une période de chauffage jusqu'à ce que la température finale de frittage ait été atteinte suivie d'une période de refroidissement après expiration du temps de maintien. La durée de la procédure totale de frittage, y compris le chauffage et le refroidissement, peut aller de 24 à 32 heures.

[0087] Le frittage est effectué en conditions oxydantes, ce qui signifie qu'il faut préférentiellement une présence d'oxygène. En conséquence, le frittage peut être effectué en présence de tout gaz contenant de l'oxygène, comme préférentiellement de l'air. Il est possible d'effectuer le frittage en conditions non réductrices, comme une atmosphère neutre, pourvu que le dopant colorant soit au degré d'oxydation requis (p. ex. Cr^{3+} pour le cas du Cr dans la couleur rubis).

[0088] Pendant le frittage, la couleur du substrat (à savoir la couleur de la zone de la céramique qui n'est pas traitée par la préparation contenant un ou plusieurs métaux), ainsi que la couleur de la zone traitée, sont formées. Selon l'arrangement typique dans la céramique technique colorée selon l'invention, les couleurs dans ces deux zones doivent être différentes.

[0089] La couleur dans la zone de la céramique qui n'est pas traitée par la préparation contenant un ou plusieurs métaux dépend de la composition utilisée dans la préparation du corps vert. La couleur préférentielle peut être le rouge, comme dans le cas de la présence d'ions Cr^{3+} dans l'alumine. La zone imprégnée présente une couleur différente. La couleur obtenue dans la zone traitée dépend du dopant colorant dans la composition utilisée pour préparer le corps vert ainsi que du métal dans la préparation contenant un ou plusieurs métaux, puisque la couleur après traitement sera générée par

l'association de la couleur générée par le dopant colorant dans la composition utilisée pour préparer le corps vert et du métal dans la préparation contenant un ou plusieurs métaux.
Selon une réalisation préférentielle de la présente invention, la surface non traitée est rouge, alors que la surface traitée est bleue. L'association de la couleur rouge et de la couleur bleue est très préférentielle, car elle donne un contraste facilement observé.

[0090] L'efficacité de l'imprégnation ne semble pas dépendre du type de contre-ions présents dans la solution d'imprégnation. Cet aspect a été étudié en lien avec des solutions d'imprégnation contenant Co ou Zn. Les sels de ces métaux ont été fournis sous forme de chlorures ainsi que de nitrates et ont été étudiés en différentes associations et concentrations. Toutes les associations ont donné une couleur bleue dans la zone imprégnée dans des céramiques techniques comprenant Cr dans l'alumine.

[0091] Dans la zone traitée, des particules de pigment sont identifiées dans une phase séparée de type spinelle. Dans cette phase, la taille des particules de pigment est typiquement 1–2 µm.

[0092] On observe que certains des matériaux présents dans la composition de préparation du corps vert et les sels métalliques contenus dans la solution d'imprégnation forment une phase de composant pigment dans le produit fritte. Les composants métalliques dans la préparation contenant un ou plusieurs métaux s'infiltrent dans la structure poreuse du corps vert. À la haute température et dans les conditions oxydantes de l'étape de frittage, certains des matériaux, ainsi que les composants métalliques issus de la préparation contenant un ou plusieurs métaux, sont convertis en une phase de composant pigment qui est responsable de la couleur finale observée.

[0093] Une explication possible est la suivante: pendant le frittage, un oxyde métallique formé à partir du sel métallique dans la solution d'imprégnation peut réagir avec l'alumine en tant que composante du corps vert de la façon suivante:
$MO + Al_2O_3 \rightarrow MAl_2O_4$

[0094] Dans le cas de la présence d'un sel de cobalt dans la solution d'imprégnation, choisi comme réalisation préférentielle de la solution d'imprégnation, la réaction qui a lieu pendant le frittage est probablement la suivante:
$CoO + Al_2O_3 \rightarrow CoAl_2O_4$.

[0095] Dans le cas de la présence d'un sel de cobalt et d'un sel de zinc dans la solution d'imprégnation, choisi comme réalisation préférentielle de la solution d'imprégnation, un composé $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$se forme probablement après frittage.

[0096] En conséquence, dans cette réaction, un composé spinelle est généré. Couramment, ce composé spinelle correspond à une phase cubique du groupe d'espace Fd–3m, ce qui est la même phase que le pigment $CoAl_2O_4$ de type spinelle de la céramique bleue. Cette phase est connue pour accepter d'autres éléments sur les sites de Co^{2+} et/ou Al^{3+}; ceux-ci peuvent être occupés, par exemple, par Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni ou Zn avec le degré d'oxydation correspondant. En fonction de la composition, la couleur et le paramètre de maille variera, ce qui déplacera les raies du spectre de rayons X. Ce composé, qui se forme selon cette dernière réaction, donne une couleur bleue dans le cas de sels métalliques contenant Co, Zn et/ou Fe, comme illustré dans les exemples.

[0097] Selon une des réalisations de formation du corps vert poreux, le corps vert a été traité avec une solution aqueuse, suite à quoi les composants du liant qui sont solubles dans l'eau sont dissous et ceux qui ne le sont pas dans les conditions de traitement choisies restent dans le corps vert poreux. Dans ce cas, le frittage du corps vert imprégné et séché éliminera le liant encore présent. Dans d'autres cas de traitement thermique pendant l'étape de pré-frittage, normalement aucun liant n'est observé après l'étape de pré-frittage.

[0098] Une autre réalisation du procédé de la présente invention consiste à traiter, dans une première étape, toute la surface de la céramique, par exemple avec une première solution d'imprégnation, et de ne traiter dans une seconde étape qu'une partie de la surface, par exemple avec une seconde solution d'imprégnation. Ce double traitement, en particulier sous la forme d'une double imprégnation, permet d'obtenir deux couleurs différentes de celle obtenue avec le matériau initial non imprégné. Un tel double traitement peut être intéressant, par exemple, pour ajuster finement la couleur du substrat. À titre d'exemple d'illustration, il est donc possible d'obtenir une nuance ou teinte plus sombre (p. ex. avec des solutions contenant Fe, Ni, Cr, et/ou Co dans le cas de l'imprégnation) ou une nuance ou teinte plus claire (p. ex. avec des solutions contenant Al dans le cas de l'imprégnation) de la couleur du matériau initial non imprégné, en association avec la seconde couleur plus contrastée obtenue avec l'association de la première et de la seconde solution d'imprégnation. À titre d'alternative, seule une partie de la surface de la céramique peut être traitée dans une première étape, par exemple avec une première solution d'imprégnation, et une autre partie de la surface peut être traitée dans une seconde étape, par exemple avec une seconde solution d'imprégnation.

[0099] Finalement, comme dernière action dans la production de céramique technique colorée, les produits peuvent être polis ou soumis à tout autre traitement final pour obtenir un aspect extérieur conforme à l'usage prévu. Cette dernière action est facultative et dépend de l'usage prévu du produit fritte.

[0100] Les céramiques techniques obtenues selon le procédé de l'invention s'utilisent dans différentes applications. Ces applications sont, par exemple, la fabrication des montres, par exemple la lunette ou une partie de la boîte de la montre. Ces applications tirent particulièrement avantage de l'esthétique du procédé de la présente invention de préparation d'une céramique technique qui présente une combinaison avantageuse de différentes couleurs. Dans le même temps, ces applications exigent une résistance considérable des céramiques techniques pour rendre possible leur utilisation dans

des applications de fabrication de montres. Il a été observé dans le procédé de la présente invention que les céramiques techniques qui sont produites selon le procédé de l'invention présentent une résistance avantageuse, et que le traitement d'imprégnation ne fragilise pas la partie imprégnée des céramiques techniques. Le haut degré de résistance mécanique et de dureté des céramiques techniques les rendent appropriées à toute exposition aux éléments, et les chocs courants ne les endommageront pas.

[0101] L'effet du procédé de la présente invention d'obtention d'une céramique technique avec des zones de différentes couleurs est inattendu. Comme décrit plus haut, dans la réalisation préférentielle selon le procédé de la présente invention, le matériau du corps vert comprend du chrome dans l'alumine comme matériau de base. Une telle composition donne une couleur rouge après frittage. Le traitement d'un corps vert de cette composition préférentielle avec une préparation contenant un ou plusieurs métaux donne une couleur bleue dans la zone traitée. C'est un effet qui n'était pas attendu. Dans les céramiques techniques produites à partir d'une composition d'alumine et de chrome, on pense que la couleur rouge observée après frittage résulte de l'absorption (et pour une petite part de la ré-émission) de la lumière de niveaux électroniques induits par la présence d'ions métalliques dispersés. La coloration qui apparaît dans la zone traitée de la céramique technique est causée au moins en partie par des particules de composés spinelles générés par le traitement et le frittage qui s'ensuit, et qui forment une phase supplémentaire dans la céramique technique. En conséquence, les deux zones colorées dans les céramiques techniques présentent un effet de coloration basé sur différents phénomènes physiques.

[0102] Il faut également noter que la couleur finale peut être influencée par plusieurs paramètres de procédé et de matériau: la couleur du substrat (concentration de Cr dans le rubis), la température de frittage, la distribution de taille des pores du substrat avant traitement, en particulier avant l'étape d'imprégnation dans le cas de l'utilisation de l'imprégnation, la viscosité du liquide d'imprégnation et la tension de surface du liquide d'imprégnation et du substrat, la concentration en métaux et/ou en sels métalliques dans la préparation ou dans la solution, la cinétique et les conditions de séchage (température, durée, etc.), et les techniques et conditions utilisées pour le traitement (dans le cas de l'imprégnation, le choix du trempage ou du jet d'encre -et dans le cas du jet d'encre, des paramètres tels que la taille des gouttes, la résolution et le nombre de répétitions d'impression). Il sera, par conséquent, nécessaire d'ajuster et d'optimiser les paramètres de procédé à une situation expérimentale donnée.

[0103] En conclusion, le procédé de la présente invention présente un certain nombre d'effets surprenants:
– les propriétés mécaniques telles que la dureté, la solidité et le module d'élasticité ne sont pas influencées par l'imprégnation;
– la microstructure reste homogène et à grains fins;
– les éléments ajoutés sont situés dans les particules du composant pigment, (structure de type $COAl_2O_4$) dispersées dans la matrice; et
– la concentration en éléments ajoutés est remarquablement inférieure à celle d'échantillons disponibles dans le commerce de couleur similaire.

[0104] Ensuite sont décrites les céramiques techniques colorées.

[0105] Les céramiques techniques colorées de la présente invention contiennent de l'alumine sous forme de matériau céramique, comme décrit plus haut en lien avec le procédé de préparation des céramiques techniques colorées.

[0106] Les céramiques techniques colorées selon la présente invention ne sont pas particulièrement limitées en ce qui concerne leur forme et peuvent avoir n'importe quelle forme.

[0107] Les céramiques techniques colorées selon la présente invention présentent différentes zones colorées que l'on obtient en appliquant le procédé de la présente invention comme décrit plus haut. Toute combinaison de couleurs est possible: la première zone peut, par exemple, être rouge, bleue ou verte, la seconde zone bleue, verte ou noire. Il est également possible que les deux zones colorées présentent différentes teintes de rouge. Le choix des couleurs dépend de l'usage prévu des céramiques techniques, et des raisons techniques ou purement esthétiques peuvent jouer un rôle. Selon une réalisation préférentielle des céramiques techniques, une première zone de la céramique technique est rouge, tandis qu'une seconde zone est bleue.

[0108] Les céramiques techniques colorées comprennent une première zone colorée et une seconde zone colorée d'une couleur différente. L'arrangement de la présente invention permet d'obtenir d'autres zones de différentes couleurs, par exemple une troisième zone d'une autre couleur différente et/ou et une quatrième zone du même genre. Bien que cette option soit spécifiquement destinée à une autre réalisation possible de la présente invention, il n'en sera pas discuté davantage. La description de la réalisation d'une céramique technique avec deux couleurs différentes fera clairement apparaître à l'homme de l'art comment obtenir des céramiques techniques avec plus de deux zones colorées.

[0109] Les couleurs spécifiques dans les deux zones de couleurs différentes sont déterminées par les composants pigments présents. Le composant pigment dans la première zone est choisi sur la base de la couleur qu'on veut dans cette première zone ainsi que dans la seconde zone.

[0110] Il est particulièrement préférentiel de créer une première zone de céramique technique de couleur rouge, avec une seconde zone de céramique technique de couleur bleue. D'autres couleurs possibles pour la première zone sont, par exemple, un bleu ou un vert.

[0111] Une caractéristique particulière des céramiques techniques de la présente invention est que la démarcation entre les deux zones de différentes couleurs se fait le long d'une ligne fine. C'est un des avantages du procédé de la présente invention de produire une céramique technique colorée permettant la formation de la seconde couleur dans la seconde zone des céramiques techniques le long d'une ligne fine.

[0112] Les céramiques techniques colorées de la présente invention se distinguent également par les propriétés habituelles de ces matériaux, comme typiquement la densité et la dureté. Cela inclut, en particulier, une résistance mécanique favorable qui est, bien souvent, la motivation du choix des céramiques pour des fonctions particulières. Un traitement avec des solutions peut influencer les propriétés de la céramique finale de n'importe quelle façon, de sorte qu'en principe, une détérioration de propriétés initialement favorables est possible. On a observé de façon surprenante que les céramiques techniques colorées de la présente invention présentent le même genre de propriétés mécaniques que le même type de céramique sans traitement par la préparation contenant un ou plusieurs métaux suivant le procédé de la présente invention.

[0113] Les céramiques techniques colorées de la présente invention peuvent servir dans diverses applications. Puisque les céramiques techniques colorées de la présente invention présentent les propriétés habituelles des céramiques techniques colorées conventionnelles, on peut les utiliser dans toutes les applications où on utilise régulièrement des céramiques techniques.

[0114] Manifestement, l'aspect supplémentaire de la coloration rend les céramiques techniques colorées de la présente invention très appropriées à des applications pour lesquelles la coloration fournit une valeur supplémentaire. On trouve régulièrement ces applications dans les articles d'ornement comme des composants externes de montres, de boîtes de montre, de broches, d'épingles de cravate, de boutons de manchette, de composants extérieurs de téléphones portables et d'appareils ménagers. Les céramiques techniques colorées conviennent particulièrement à une utilisation dans des boîtes de montre et des composants de montre bicolores, en particulier des composants pour la boîte de montre, comme des lunettes rouges et bleus ou rouges et noirs. L'association des propriétés mécaniques avec les propriétés esthétiques en font une application très adéquate.

EXEMPLES

[0115] Méthodes utilisées dans les exemples:

Densité

[0116] On mesure la densité suivant la méthode d'Archimède dans l'éthanol absolu. Chaque échantillon est mesuré trois fois et on mesure la valeur moyenne.

Colorimétrie

[0117] Des mesures L*a*b* sont effectuées après usinage et polissage de l'échantillon, sur la face libre (à savoir la face qui n'était pas en contact avec le porte-échantillon pendant le traitement thermique), avec une ouverture de 7 mm en trois endroits différents. L'équipement est un Minolta CM3610d avec illuminant D65. La colorimétrie est indiquée comme la différence de couleur ΔE_{Lab} (ou ΔE) entre la mesure et la couleur d'un échantillon de référence (une céramique commerciale de la couleur ciblée, obtenue avec un pigment standard). ΔE_{Lab} est calculé par la formule $\Delta E = (\Delta L^2+\Delta a^2+\Delta b^2)^{0,5}$.

Dureté

[0118] Les mesures de dureté ont été effectuées par indentation avec un équipement KB250 Pruftechnik GmbH. Les indentations HV3 ont été réalisées sous une charge de 3 kg appliquée pendant 15 s. La dureté est évaluée par la formule proposée par K. Niihara:
$K1c = 0{,}0089\ (E/Hv)^{2/5} \cdot P/(a/(c-a)^{0,5})$
où E est le module d'élasticité (valeur mesurée: 390 GPa), Hv est la dureté en GPa, P est la charge en N, a est la diagonale de la marque de l'indentation et c est la longueur de la fissure formée après indentation.

Microdureté

[0119] La microdureté HV1 a été mesurée avec un équipement LEICA VMHT MOT sous une charge de 1 kg pendant 15 s. 10 mesures ont été effectuées par échantillon.

Module de Young

[0120] Le module de Young et le rapport de Poisson ont été mesurés par microscopie acoustique (contrôle non destructif par ultrasons). L'incertitude relative de mesure est de 2% pour les deux paramètres.

Exemple 1

[0121] Une matière première d'injection a été préparée avec la composition suivante:

[0122] Charge minérale:

97,9% en poids d'alumine;
1,5% en poids Cr_2O_3;
0,1% en poids MgO;
0,5% en poids Er_2O_3;
auxquels sont ajoutés des liants à hauteur d'une concentration de 20% en poids dans la matière première finale.

[0123] La composition a été injectée dans un moule et traitée à la chaleur à 1050 °C dans l'air pendant 20 heures pour déliantage, ce qui a généré des pores dans le matériau moulé. Le corps vert poreux présentait une porosité ouverte et assez de résistance mécanique pour être manipulé en toute sécurité.

[0124] Ensuite, le produit poreux a été partiellement masqué par de la bande adhésive et soumis à un traitement d'imprégnation par trempage dans une solution d'imprégnation.

[0125] La composition de la solution d'imprégnation était 0,4 mol/l de $Co(NO_3)_2$ dans de l'eau distillée. La durée d'imprégnation était de quelques secondes. Le corps vert moulé et imprégné a ensuite été extrait et séché à température ambiante pendant 24 heures.

[0126] À l'étape suivante, le corps vert moulé, imprégné puis séché a été fritte à 1600 °C pendant 24 heures.

[0127] La céramique technique résultante présentait une couleur rouge sur la partie de sa surface qui n'avait pas été imprégnée. La partie imprégnée de la surface présentait une couleur bleue profonde («bleu cobalt»).

[0128] La démarcation entre les deux zones se faisait le long d'une ligne droite. La bande adhésive avait permis de fermer les pores se trouvant directement sous la bande et de prévenir toute fuite de la solution en dessous de la bande. La bande utilisée était étanche et, en conséquence, avait empêché l'imprégnation de la partie située dessous.

[0129] Les résultats de l'exemple sont indiqués au tableau 1.

Exemples 2 à 18

[0130] Dans les exemples 2 à 18, on a fait varier la composition de la matière première d'injection et de la solution d'imprégnation par rapport à la préparation de l'exemple 1.

[0131] Dans les exemples 2 à 4 et 16, la quantité d'oxyde de chrome dans la matière première était de 1,5% en poids, comme à l'exemple 1. Dans les exemples 5 à 8 et 17, elle a été portée à 2,0% en poids. Dans les exemples 9 à 15 et 18, elle a été portée à 2,88% en poids.

[0132] Dans les exemples 2 à 18, la composition de la solution d'imprégnation a été modifiée de la façon indiquée au tableau 1. Le traitement de pré-frittage du corps vert était le même qu'à l'exemple 1 à 1200 °C.

[0133] La température de frittage était la même qu'à l'exemple 1 à 1600 °C, sauf à l'exemple 13.

[0134] Les autres conditions étaient également identiques à celles de l'exemple 1.

[0135] Tableau 1.

Ex.	$[Co(NO_3)_2]$	$[Zn(NO_3)_2]$	$[Fe(NO_3)_3]$	Cr_2O_3 conc. en charge minérale [wt%]	Temp. frittage [°C]	Couleur
1	0,4	0	0	1,5	1600	Bleu cobalt
2	0,5	0,5	0	1,5	1600	Bleu cobalt
3	0,33	0,66	0	1,5	1600	Bleu cobalt
4	0,25	0,75	0	1,5	1600	Bleu cobalt
5	0,4	0	0	2,0	1600	Bleu cobalt
6	0,5	0,5	0	2,0	1600	Bleu cobalt
7	0,33	0,66	0	2,0	1600	Bleu cobalt
8	0,25	0,75	0	2,0	1600	Bleu cobalt
9	0,4	0	0	2,88	1600	Bleu cobalt à reflets rouges
10	0,5	0,5	0	2,88	1600	Bleu cobalt
11	0,33	0,66	0	2,88	1600	Bleu cobalt

Ex.	$[Co(NO_3)_2]$	$[Zn(NO_3)_2]$	$[Fe(NO_3)_3]$	Cr_2O_3 conc. en charge minérale [wt%]	Temp. frittage [°C]	Couleur
12	0,25	0,75	0	2,88	1600	Bleu cobalt
13	1	0	0	2,88	1625	Bleu cobalt
14	1,697	0	0	2,88	1600	Bleu cobalt
15	0,5	0	0,85	2,88	1600	Bleu-nuit noir
16	0,25	0,25	0	1,5	1600	Bleu cobalt
17	0,25	0,25	0	2,0	1600	Bleu cobalt
18	0,25	0,25	0	2,88	1600	Bleu cobalt

[0136] Les concentrations en $Co(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ et $Fe(NO_3)_3$ sont données dans le tableau en mol/1.

Exemple 19

[0137] Une lunette bicolore a été préparée de la façon décrite à l'exemple 1. Cette lunette a été imprégnée d'une solution à 0,5 $mol.l^{-1}$ $Co(NO_3)_2$. Le frittage final a été effectué à 1650 °C.
Les régions rouges et bleues de la lunette bicolore obtenues après le frittage final ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage.
La fig. 1 montre la microstructure après frittage des zones non imprégnée (rouge) et imprégnée (bleue). La zone «rouge» est représentée à la fig. 1(a), les points clairs correspondent à des grains erbium-aluminate $Er_3Al_5O_{12}$. Une phase supplémentaire est détectée dans la zone «bleue» représentée à la fig. 1(b), qui correspond au pigment bleu synthétisé in-situ pendant le frittage.
L'analyse par spectrographie en rayons X par analyse dispersive en énergie EDX a confirmé que la phase supplémentaire dans la zone «bleue» comprenait Co en plus de Al, Cr et O, ce qui correspond à l'élément ajouté par imprégnation. Co n'est présent que dans cette phase et pas dans la matrice alumine.
Un comportement similaire a été observé pour un disque imprégné d'une solution CoZn fritte à 1570 °C avec un temps de trempage de 2h. Co et Zn n'étaient présents que dans des grains de taille de grain typique de 1 µm incorporé dans la matrice rubis, avec des grains supplémentaires erbium-aluminate comme dans les régions non imprégnées.

Exemple 20

[0138] Une céramique technique a été préparée de la même manière que dans l'exemple 2. Le corps vert poreux imprégné a été fritte à 1590 °C pendant 2h.
Une céramique technique de contrôle a été préparée de la même manière, mais sans l'étape d'imprégnation.
Les céramiques techniques frittées obtenues ont été soumises à l'étude de leur spectre de réflectance.

[0139] Les résultats des expériences sont indiqués à la fig. 2. Dans l'échantillon imprégné, les caractéristiques de réflexion sont observées dans les parties bleue (446–500 nm) et rouge (620–780 nm) du spectre. En comparaison, l'échantillon non imprégné montre un pic de réflectance dans la partie rouge uniquement.

Revendications

1. Procédé de réalisation d'une céramique technique colorée, comprenant les étapes suivantes:
   fourniture d'une composition comprenant de l'alumine, au moins un composant pigment et facultativement des liants,
   préparation d'un corps vert à partir de cette composition,
   facultativement déliantage du corps vert,
   ensuite, soumission du corps vert à un traitement avec une préparation contenant un ou plusieurs métaux comme autre composant pigment, et
   frittage du corps vert traité.
2. Procédé selon la revendication 1, où la composition comprend les liants et où le procédé comprend l'étape de déliantage qui consiste à traiter le corps vert thermiquement, ou à traiter le corps vert avec une solution aqueuse puis à sécher le corps vert traité.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, où l'au moins un composant pigment est un métal choisi dans le groupe consistant en le chrome, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer, lequel métal est présent en substitution sur un des sites du réseau de l'alumine.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où la composition fournie à la première étape contient du magnésium à hauteur de 0,0008 à 5% en poids, calculé comme la quantité de magnésie dans la composition.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où la composition fournie à la première étape consiste en:
0,4–5% en poids d'au moins un parmi Cr, Co, Ni, Mn, V, Ti ou Fe
0,0008–0,5% en poids de Mg,
0,05–6% en poids d'un élément lanthanide, et
complété à 100% en poids d'alumine,
ces quantités étant calculées sur la base des oxydes des éléments présents.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, la composition consistant en:
1,0–3,0% en poids de Cr_2O_3,
0,05–0,5% en poids de MgO,
0,1–5% en poids de Er_2O_3 et le reste en alumine.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où le traitement thermique pour le déliantage du corps vert est effectué à une température entre 700 °Cet 1200 °C.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où le corps vert est partiellement soumis à un traitement avec la préparation contenant un ou plusieurs métaux.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où le traitement avec la préparation contenant un ou plusieurs métaux est une imprégnation avec une solution d'au moins un sel métallique comme autre composant pigment, suivie du séchage de la céramique imprégnée.
10. Procédé selon la revendication 9, où la solution d'imprégnation est une solution d'au moins un sel d'un métal choisi dans le groupe consistant en Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti, et Zn dans l'eau et/ou, si approprié, au moins un solvant organique.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, où l'étape de séchage après l'imprégnation est effectuée à température ambiante pendant 12 à 24 heures, ou à 60–100 °C pendant 1 à 60 minutes.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où le corps vert qui a été traité par une préparation contenant un ou plusieurs métaux comme autre composant pigment et a été facultativement séché est fritte à une température entre 1250 °C et 1700 °C, préférentiellement à une température entre 1550 °C et 1670 °C.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où la céramique technique colorée est un composant de montre, en particulier une lunette de montre ou une boîte de montre.
14. Céramique technique colorée,
consistant en de l'alumine comme matériau céramique technique,
la céramique technique comprenant une première zone colorée et une seconde zone colorée d'une couleur différente,
où la première zone colorée contient un premier composant pigment, et
la seconde zone colorée contient un second composant pigment en association avec le premier composant pigment.
15. Céramique technique colorée selon la revendication 14, où le premier composant pigment est Cr présent en substitution dans le réseau cristallin de l'alumine et le second composant pigment est un composant pigment complexe minéral présentant une structure cristalline spinelle du groupe d'espace Fd-3m.
16. Céramique technique colorée selon la revendication 14 ou 15, où la première zone colorée est rouge et la seconde zone colorée est bleue.
17. Céramique technique colorée selon l'une des revendications 14 à 16 qui est une lunette de montre.

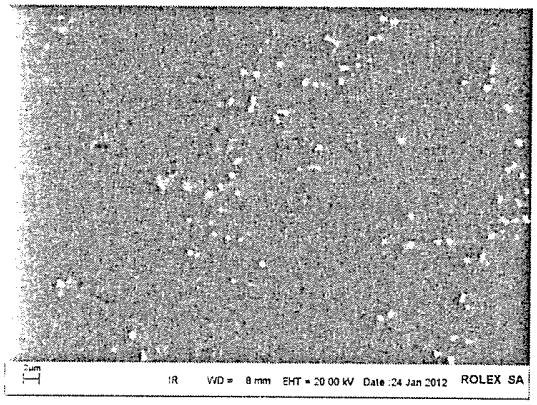


Fig. 1(a)

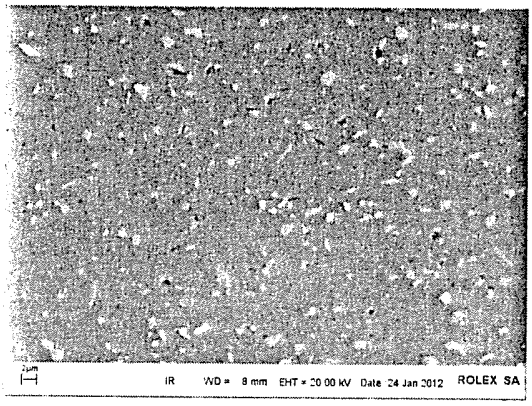


Fig. 1(b)

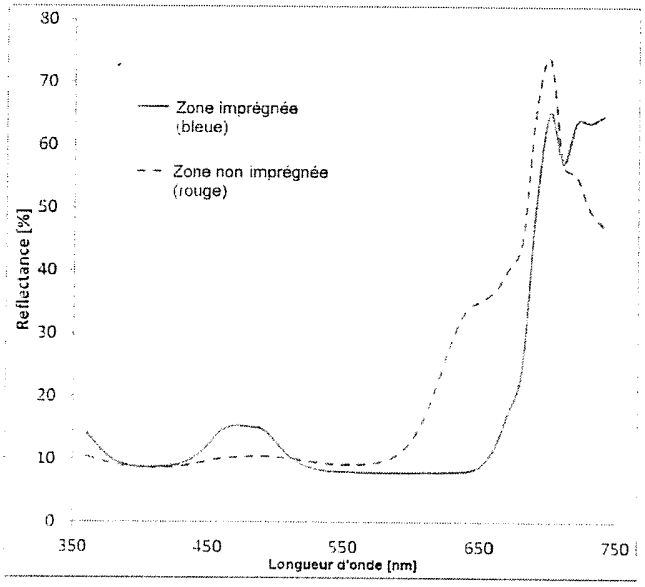


Fig. 2