



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 654 770 A5
⑤ Int. Cl.4: B 22 F 3/10

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 A5

<p>⑲ Numéro de la demande: 6872/83</p> <p>⑳ Date de dépôt: 23.12.1983</p> <p>⑳ Priorité(s): 25.12.1982 JP 57-231174 25.10.1983 JP 58-200552</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 14.03.1986</p> <p>④ Fascicule du brevet publié le: 14.03.1986</p>	<p>㉗ Titulaire(s): Kyocera Corporation, Yamashina-ku/Kyoto-shi (JP)</p> <p>㉘ Inventeur(s): Soroi, Kazunori, Sendai-shi/Kagoshima-ken (JP)</p> <p>㉙ Mandataire: Patentanwälte Racheli & Fiammenghi, Lugano</p>
---	---

⑤ Article décoratif noir en zircon et procédé pour sa préparation.

⑤ On décrit un article décoratif noir en zircon et un procédé pour sa préparation. On fritte un élément moulé non fritté constitué d'une matrice composée principalement de zircon contenant au moins un stabilisant choisi parmi Y_2O_3 , MgO, CeO_2 et CaO à une température de 1 400 à 1 600 °C dans une atmosphère non oxydante pour que l'élément moulé noircisse et on soumet l'élément fritté à un polissage spéculaire; l'article décoratif ainsi obtenu a une surface spéculaire noire et brillante et présente une résistance à la flexion et un ténacité élevées.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production d'un article décoratif noir en zircon, caractérisé par le fait qu'on fritte un élément moulé non fritté, constitué d'une matrice composée principalement de zircon contenant au moins un stabilisant, ledit stabilisant étant choisi parmi Y_2O_3 , MgO, CeO_2 et CaO, à une température de 1400 à 1600 °C, dans une atmosphère non oxydante pour que l'élément moulé noircisse, on soumet l'élément fritté à un polissage spéculaire.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'élément moulé non fritté est fritté sous vide.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'élément moulé non fritté est fritté dans une atmosphère contenant du carbone.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le carbone est du noir de carbone.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on incorpore de l'oxyde d'yttrium, à raison de 3 à 55 mol-% par rapport à la zircon.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on ajoute de l'oxyde de calcium, à raison de 8 à 29 mol-% par rapport à la zircon.

7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on incorpore de la magnésie, à raison de 16 à 26 mol-% par rapport à la zircon.

8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la taille des particules de la zircon ou du stabilisant est inférieure à 2,0 µm.

9. Article décoratif, constitué essentiellement de zircon contenant un stabilisant, choisi parmi Y_2O_3 , MgO, CeO_2 et CaO, et ayant une surface spéculaire noire et brillante, obtenu par le procédé selon la revendication 1.

10. Article décoratif selon la revendication 9, qui contient au moins un composant choisi parmi un produit de réduction de la zircon, le carbure de zirconium et le carbone, en une quantité suffisante pour noircir l'élément fritté.

11. Article décoratif selon la revendication 10, qui contient ledit composant noircissant en une quantité de 0,001 à 1% en poids.

12. Article décoratif selon la revendication 9, qui présente une résistance à la flexion d'au moins 491 MPa.

La présente invention concerne un article décoratif noir et brillant en zircon et un procédé pour sa préparation.

On a utilisé par exemple comme pièce d'une montre, telle qu'un boîtier et un cadran, une matière décorative noire formée par incorporation d'un pigment à une matière céramique d'alumine. Cependant, l'article décoratif en alumine a pour défaut que des cristaux fins ont tendance à se séparer lors du stade de polissage spéculaire effectué après le stade de frittage. De plus, comme de nombreuses lacunes sont présentes dans les cristaux et sur la totalité des joints de grains, même si on effectue un polissage spéculaire, on n'obtient pas une surface spéculaire ayant un bon poli et un brillant intense. A cet égard, l'article décoratif en alumine est totalement défectueux.

Bien que cet article décoratif en alumine ait une excellente résistance, lorsqu'on le laisse tomber par manque de soin et qu'il heurte un autre article, il est facilement fendu par le choc. En résumé, l'article décoratif en alumine a une mauvaise ténacité.

L'invention a pour objets un article décoratif en zircon dans lequel les défauts précités sont éliminés, ainsi qu'un article décoratif noir en zircon ayant une surface spéculaire noire présentant un bon poli et un brillant intense dont les propriétés mécaniques, telles que la résistance à la flexion et la ténacité, sont excellentes.

Selon un de ses aspects fondamentaux, l'invention concerne un procédé pour la production d'un article décoratif noir en zircon qui comprend le frittage d'un élément moulé non fritté constitué d'une matrice composée principalement de zircon et contenant au moins un stabilisant, ce stabilisant étant choisi parmi Y_2O_3 , MgO, CeO_2 et CaO, à une température de 1400 à 1600 °C, dans une atmosphère

non oxydante pour que l'élément moulé noircisse, puis le traitement de polissage spéculaire de l'élément fritté.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un article décoratif noir en zircon constitué d'un élément fritté dérivant d'un élément moulé comprenant une matrice composée principalement de zircon et contenant au moins un stabilisant choisi parmi Y_2O_3 , MgO, CeO_2 et CaO, cet élément fritté ayant une surface spéculaire noire et brillante formée par polissage.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

L'invention est caractérisée par le fait que, par frittage d'un élément moulé fait d'une composition comprenant une matrice composée principalement de zircon à laquelle est incorporé un stabilisant, dans une atmosphère non oxydante décrite ci-après, et polissage spéculaire de l'élément fritté, on obtient une surface spéculaire noire ayant un bon poli et un brillant intense, dont le poli superficiel, le brillant et la ténacité sont particulièrement excellents par rapport à un élément connu en alumine fritté, coloré par un pigment.

L'élément fritté en zircon contient moins de lacunes que l'élément fritté en alumine et par conséquent, si on forme un article décoratif noir à partir de l'élément fritté en zircon, on peut produire une surface spéculaire ayant un bon poli et un brillant intense.

Dans la zircon, le point de transition de la forme monoclinique à la forme tétragonale est situé au voisinage de 1000 °C et un changement brusque de volume se produit lors de la transition, si bien que l'élément fritté est rompu. Selon l'invention, grâce à l'incorporation d'un stabilisant connu, tel que Y_2O_3 , MgO, CeO_2 ou CaO, à la matrice, le frittage forme une solution solide appartenant au système cubique ou au système tétragonal, si bien qu'il se forme de la zircon partiellement ou totalement stabilisée et que la résistance mécanique, en particulier la résistance à la flexion et la ténacité, est améliorée. En particulier, dans le cas de la zircon partiellement stabilisée, la ténacité est fortement améliorée par la transformation martensitique, et la résistance à la flexion est remarquablement améliorée par rapport à celle des céramiques d'alumine.

Pour colorer en noir un élément fritté de zircon, on a généralement recours à un procédé comprenant l'incorporation d'un pigment noir formé d'un oxyde de Cr, Co, Mn ou Ni dans une matrice constituée principalement de zircon.

Cependant, ce procédé a pour défaut que les caractéristiques de résistance et de ténacité sont altérées. Au contraire, selon l'invention, comme on forme un composant de couleur noire dans l'élément fritté lors du stade de frittage d'un élément moulé en zircon, il devient possible de former une surface spéculaire noire en empêchant l'altération des caractéristiques de résistance mécanique et de ténacité.

On utilise ordinairement le stabilisant, tel que Y_2O_3 , MgO, CeO_2 ou CaO, en une quantité de 3 à 55 mol-% par rapport à la zircon suffisante pour stabiliser partiellement ou totalement la zircon. La quantité spécifique de stabilisant utilisée varie selon la nature du stabilisant mais, généralement, on peut mentionner les quantités suivantes.

Si la quantité de Y_2O_3 est de 3 à 9 mol-% par rapport à la zircon, il se forme de la zircon partiellement stabilisée et, si la quantité de Y_2O_3 est de 9 à 55 mol-%, il se forme de la zircon stabilisée. Si la quantité de CaO est de 8 à 12 mol-% par rapport à la zircon, il se forme de la zircon partiellement stabilisée préférée et, si la quantité de CaO est de 16 à 29 mol-%, il se forme de la zircon stabilisée. Si la quantité de MgO est de 16 à 26 mol-% par rapport à la zircon, il se forme de la zircon partiellement stabilisée.

La taille des particules de la poudre de zircon ou du stabilisant n'a pas d'importance particulière, mais généralement les particules ont une taille inférieure à 2,0 µm et de préférence inférieure à 1,0 µm.

On peut incorporer à la zircon et au stabilisant un promoteur de frittage, tel que la silice, l'alumine ou le bioxyde de titane, tant que l'obtention des effets de l'invention n'est pas empêchée.

Selon l'invention, on mélange intimement les poudres précitées et on moule le mélange de façon connue. Dans le stade de moulage, on

utilise un liant tel qu'une cire. On ajuste la pression de moulage pour que les lacunes de l'élément moulé fritté soient aussi faibles que possible.

On fritte l'élément moulé à une température de 1400 à 1600° C dans une atmosphère non oxydante de façon que l'élément moulé noircisse. Comme atmosphère de frittage, on peut mentionner le vide, une atmosphère faite d'un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon et, mieux, une atmosphère contenant du carbone.

Grâce à ce traitement de frittage, on forme dans l'élément moulé fritté selon les conditions de frittage au moins un composant noircissant choisi parmi un produit de réduction de la zirconite, le carbure de zirconium et le carbone, ce qui permet de former une surface spéculaire noire ayant un brillant intense. Ordinairement, dans le cas du frittage sous vide ou dans une atmosphère de gaz inerte, le degré de noircissement de la surface spéculaire est faible et, dans le cas du frittage dans l'atmosphère contenant du carbone, le degré de noircissement est élevé. Il semble que, dans le cas du frittage dans l'atmosphère contenant du carbone, la quantité de produit de réduction de la zirconite formée soit accrue ou que, par suite de la pénétration du carbone dans l'élément fritté formé, la teneur en composants noircissants, tels que le carbure de zirconium ou le carbone, soit accrue. A ce sujet, il faut noter que, si on effectue le frittage dans un courant d'hydrogène, on peut difficilement obtenir un élément moulé fritté coloré en noir.

On effectue le frittage à une température de frittage de 1400 à 1600° C. Si la température de frittage est inférieure à 1400° C, le frittage ne se produit pas et, si la température de frittage est supérieure à 1600° C, bien que le noircissement s'effectue, les caractéristiques de résistance et de ténacité sont altérées et on ne peut pas obtenir un article décoratif satisfaisant. On préfère que la température de frittage soit dans la gamme de 1450 à 1550° C.

Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, on charge du carbone, tel que du carbon black, dans l'atmosphère non oxydante de frittage et le carbone pénètre dans l'élément fritté avec frittage de l'élément moulé en zirconite. Si la teneur en carbone dans l'élément fritté est inférieure à 0,001% en poids, le noircissement est insuffisant et on n'obtient pas un article décoratif satisfaisant. Si la teneur en carbone est supérieure à 1% en poids, la résistance à la flexion et la ténacité sont altérées et la résistance à la flexion ne dépasse pas 491 MPa et, même si on effectue le polissage de la surface, de nombreuses lacunes ont fortement tendance à apparaître.

Par conséquent, on préfère que la teneur en carbone de l'élément fritté en zirconite soit fixée à 0,001 à 1% en poids.

La durée de frittage est telle que le frittage de l'élément moulé en zirconite et le noircissement soient suffisants et on préfère généralement que la durée de frittage soit de 30 min à 5 h.

A ce sujet, on préfère qu'après le traitement de frittage l'élément fritté en zirconite soit refroidi avec une vitesse d'abaissement de la température de 50 à 500° C/h.

On soumet l'élément fritté de zirconite à un polissage spéculaire pour obtenir un article décoratif noir, tel qu'un boîtier de montre ou un cadran.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée par les exemples suivants qui concernent une zirconite partiellement stabilisée.

Exemple 1

A 100 parties en poids de poudre de zirconite de grande pureté, on ajoute 5,7 parties en poids de Y_2O_3 comme stabilisant et on ajoute de plus 100 parties en poids d'eau et on pulvérise le mélange pendant 3 d avec un broyeur à secousses puis on sèche. On fait passer le mélange pulvérisé à travers un tamis de 0,125 mm d'ouverture de maille, on ajoute ensuite une cire de paraffine et on fait passer le mélange à travers un tamis de 0,180 mm d'ouverture de maille. On moule le mélange en un article mesurant $5 \times 5 \times 50$ mm sous une pression de moulage de 98 MPa, on élimine le liant, puis on fritte l'élément moulé à 1500° C pendant 2 h sous vide. On refroidit

ensuite l'élément fritté avec une vitesse d'abaissement de la température de 200° C/h.

On soumet l'élément fritté ainsi obtenu à un polissage spéculaire. Le polissage s'effectue bien plus facilement que dans le cas d'une matière noire en alumine. Lorsqu'on examine la surface spéculaire, on constate qu'elle a un bon poli et un brillant intense et l'élément fritté convient très bien comme article décoratif.

On détermine la résistance à la flexion et la ténacité de l'élément fritté.

On mesure la résistance à la flexion selon la méthode d'essai de flexion en trois points de la norme JIS R-1601. Le coefficient d'extension critique sous effort, lorsque l'élément fritté est rompu par développement de microcraquelures, constitue la valeur mesurée de la ténacité de l'élément fritté selon la méthode SENB (single edge notched beam method; méthode à l'éprouvette entaillée sur une seule arête). On constate que la résistance à la flexion est de 981 MPa et que la ténacité est de $12 \text{ MN/m}^{3/2}$, et on confirme que l'élément fritté a les caractéristiques préférées d'une zirconite partiellement stabilisée.

Un article décoratif noir en zirconite formé par addition d'un pigment noir avec un stabilisant à de la poudre de zirconite et frittage du mélange va maintenant être décrit dans l'exemple comparatif qui suit.

Exemple comparatif

A 100 parties en poids de poudre de zirconite très pure, on ajoute 5,3 parties en poids de Y_2O_3 comme stabilisant et 15 parties en poids de poudres d'oxydes de Cr, Co, Mn et Ni comme pigments connus, on pulvérise le mélange à l'état humide et on sèche. On fait passer le mélange pulvérisé à travers un tamis de 0,125 mm d'ouverture de maille, on ajoute une cire de paraffine et on fait passer le mélange à travers un tamis de 0,180 mm d'ouverture de maille. On moule le mélange en un article mesurant $5 \times 5 \times 50$ mm sous une pression de moulage de 98 MPa, on élimine le liant et on fritte le mélange dans un four sous vide maintenu à 1450° C.

L'élément fritté obtenu a une surface spéculaire ayant un bon poli et un brillant intense comme le produit fritté obtenu dans l'exemple 1 et, de plus, le degré de noircissement est accru et l'élément fritté a un éclat noir intense. Cependant, la résistance à la flexion et la ténacité de l'élément fritté sont respectivement de 343 MPa et $3 \text{ MN/m}^{3/2}$ et ces caractéristiques de l'élément fritté sont bien inférieures à celles de l'élément fritté obtenu dans l'exemple 1.

Exemple 2

A 100 parties en poids d'une poudre de zirconite très pure, on ajoute 5,7 parties en poids de Y_2O_3 comme stabilisant et on ajoute de plus 100 parties en poids d'eau. On pulvérise le mélange pendant 3 d avec un broyeur à secousses et on sèche. On fait passer le mélange pulvérisé à travers un tamis de 0,125 mm d'ouverture de maille, on ajoute une cire de paraffine et on fait passer le mélange à travers un tamis de 0,180 mm d'ouverture de maille. On moule le mélange en un article mesurant $5 \times 5 \times 50$ mm sous une pression de moulage de 98 MPa. On chasse le liant et on fritte l'élément moulé dans une atmosphère réductrice contenant 12 parties en poids de carbone à une température de frittage de 1500° C pendant 2 h et on refroidit avec une vitesse d'abaissement de la température de 200° C/h pour obtenir un élément fritté en zirconite ayant une teneur en carbone de 0,004% en poids.

On soumet l'élément fritté ainsi obtenu à un polissage spéculaire. Le polissage s'effectue bien plus facilement que dans le cas d'une matière noire en alumine. Lorsqu'on examine la surface spéculaire, on constate qu'elle a un bon poli et un brillant intense et qu'elle est bien plus noire que la surface spéculaire obtenue dans l'exemple 1 et l'élément fritté convient très bien comme article décoratif.

On détermine la résistance à la flexion et la ténacité de l'élément fritté.

On mesure la résistance à la flexion selon la méthode d'essai de flexion en trois points de la norme JIS R-1601. Le coefficient d'ex-

tension critique sous effort, lorsque l'élément fritté est rompu par développement de microcraquelures, constitue la valeur mesurée de la ténacité de l'élément fritté selon la méthode SENB. On constate que la résistance à la flexion est de 981 MPa et la ténacité de 12 MN/m^{3/2} et on confirme que l'élément fritté a les caractéristiques préférées d'une zircone partiellement stabilisée.

Il ressort des résultats des exemples et de l'exemple comparatif ci-dessus qu'on peut obtenir d'excellents effets dans un article décoratif noir en zircone de l'invention. Plus particulièrement, le traitement de polissage spéculaire permet d'obtenir une surface spéculaire ayant un meilleur poli et un brillant plus intense que dans le cas d'un article noir en alumine. De plus, comme on n'incorpore pas de pigment, l'article décoratif noir en zircone de l'invention a une résistance à la flexion et une ténacité bien supérieures à celles d'un article décoratif noir en zircone contenant un pigment.

Les résultats d'expériences effectuées relativement à d'autres stabilisants tels que CaO et MgO confirment que la surface spéculaire noire ainsi que la résistance à la flexion et la ténacité sont fortement améliorées comme dans les exemples précédents.

Pour obtenir un article noir en zircone stabilisée, la quantité de

stabilisant ajoutée est fortement accrue par rapport à la quantité adoptée dans les exemples précédents. On ajoute du Y₂O₃ à raison de 9 à 55 mol-% par rapport à la poudre de zircone ou du CaO à raison de 16 à 29 mol-% par rapport à la poudre de zircone. Lorsqu'on fritte dans une atmosphère réductrice contenant du carbone un élément moulé non fritté ayant cette composition et qu'on soumet l'élément fritté à un polissage spéculaire, on peut obtenir une surface spéculaire noire ayant un brillant noir intense.

Comme il ressort de la description précédente, dans l'article décoratif noir en zircone de l'invention, on utilise de façon efficace la résistance élevée et la ténacité élevée de la zircone partiellement stabilisée et on peut obtenir un article décoratif ayant une résistance améliorée et une forte résistance à la fissuration au choc contre un autre article. En particulier, l'article décoratif de l'invention a une résistance et une ténacité excellentes par rapport à un article décoratif noir en zircone classique et la fiabilité de l'article décoratif est fortement améliorée.

De plus, comme l'article décoratif noir en zircone de l'invention ne contient pas de pigment, on peut l'obtenir à bas prix et l'invention est avantageuse du point de vue économique.