



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **719 635 B1**

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(51) Int. Cl.: **C04B 35/48** (2006.01)
A44C 27/00 (2006.01)
G04B 19/12 (2006.01)
G04B 37/22 (2006.01)

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 000484/2022

(22) Date de dépôt: 25.04.2022

(43) Demande publiée: 31.10.2023

(24) Brevet délivré: 29.11.2024

(45) Fascicule du brevet publié: 29.11.2024

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

(72) Inventeur(s):
Valentin Tkocz, 25310 Thulay (FR)

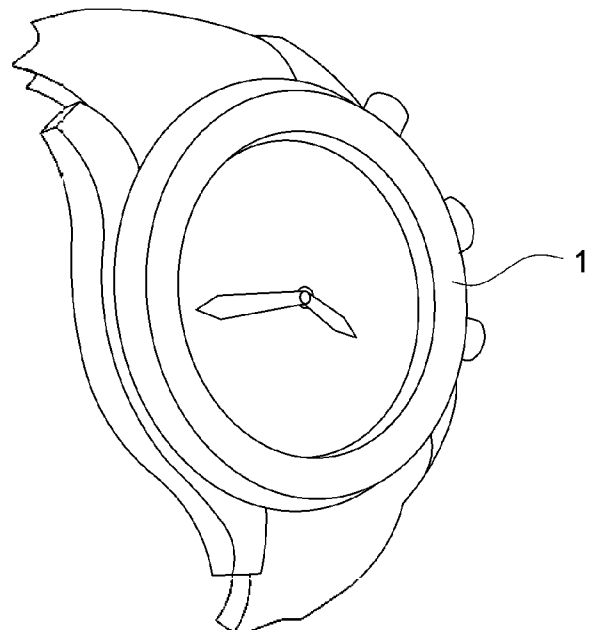
(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Article de couleur jaune et son procédé de fabrication**

(57) L'invention concerne un article de couleur jaune réalisé dans une céramique constituée d'oxyde de zirconium stabilisé avec un ou plusieurs stabilisants choisis parmi l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, de l'oxyde d'aluminium et du pentoxyde de vanadium, avec une teneur en poids pour:

- l'oxyde de zirconium stabilisé comprise entre 92 et 99.85%,
 - l'oxyde d'aluminium comprise entre 0.1 et 6%,
 - le pentoxyde de vanadium comprise entre 0.05 et 2%.
- La présente invention se rapporte également au procédé de fabrication dudit article.

Cet article peut être un composant d'habillement tel qu'une carrure (1).



Description

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à un article de couleur jaune et notamment à un composant horloger d'habillage ou du mouvement réalisé dans un matériau à base de zircone. Elle se rapporte également au procédé de fabrication dudit article.

Arrière-plan technologique

[0002] Pour l'obtention de céramiques de couleur jaune, il est connu d'utiliser de l'oxyde de praséodyme. Cependant, la couleur obtenue par frittage conventionnel du mélange comprenant cet oxyde est souvent proche du jaune moutarde.

[0003] La présente invention propose d'élargir la palette de couleurs aux nuances de jaune vif.

Résumé de l'invention

[0004] La présente invention a ainsi pour objet de proposer une nouvelle composition de céramique de couleur jaune à base de zircone. Elle a pour défi de développer une composition permettant d'obtenir un article de couleur jaune vif, qu'on peut aussi qualifier de jaune citron.

[0005] Plus précisément, la présente invention se rapporte à un article de couleur jaune réalisé dans une céramique constituée d'oxyde de zirconium stabilisé avec un ou plusieurs stabilisants choisis parmi l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, et comprenant de l'oxyde d'aluminium et du pentoxyde de vanadium, avec une teneur en poids pour:

- l'oxyde de zirconium stabilisé comprise entre 92 et 99.85%,
- l'oxyde d'aluminium comprise entre 0.1 et 6%,
- le pentoxyde de vanadium comprise entre 0.05 et 2%.

[0006] Cette céramique peut également comporter des impuretés éventuelles avec une teneur inférieure ou égale à 0.2% en poids, de préférence à 0.1% en poids.

[0007] L'utilisation de l'oxyde de vanadium (V_2O_5) en très faible proportion permet d'obtenir la couleur jaune vif par frittage conventionnel sous air. On observe que la teneur en oxyde de vanadium doit être gardée dans une plage assez restreinte comprise entre 0.05% et 2%, de préférence entre 0.1% et 1% en poids. En effet, en augmentant la teneur en oxyde de vanadium, on perd la couleur recherchée avec une couleur tendant vers l'orange avec des inhomogénéités dans la masse. On dégrade également les propriétés mécaniques avec une baisse de la dureté.

[0008] L'ajout d'alumine (Al_2O_3) permet d'opacifier la zircone, ce qui a un impact direct sur la couleur recherchée. De plus, l'ajout d'alumine permet d'améliorer les propriétés mécaniques et aide au frittage.

[0009] L'article ainsi obtenu a une couleur jaune à jaune vif. La couleur est massive et uniforme. Plus précisément, il a dans l'espace colorimétrique Lab une composante a^* comprise entre -1 et -6, de préférence entre -2 et -5 et une composante b^* comprise entre 25 et 50, de préférence entre 30 et 45.

[0010] Il a une dureté HV10 comprise entre 900 et 1400, de préférence entre 1000 et 1350, plus préférentiellement entre 1150 et 1350.

[0011] Il a une ténacité K_{IC} comprise entre 4 et 9 MPa \sqrt{m} , de préférence entre 5 et 8.5 MPa \sqrt{m} , plus préférentiellement entre 5.2 et 8 MPa \sqrt{m} .

[0012] La présente invention se rapporte également au procédé de fabrication dudit article comportant les étapes suivantes :

- Réalisation d'un mélange de base, aussi appelé premier mélange, avec l'oxyde de zirconium stabilisé, l'oxyde d'aluminium et le pentoxyde de vanadium dans les teneurs précitées, et ce éventuellement en milieu liquide,
- Réalisation d'un deuxième mélange comprenant le premier mélange et un système de liant organique,
- Granulation dudit deuxième mélange,
- Formation d'une ébauche ayant la forme de l'article,
- Frittage de l'ébauche sous air à une température de maintien comprise entre 1300 et 1550°C, de préférence entre 1350 et 1475°C, pendant une période comprise entre 20 minutes et 20 heures, de préférence entre 30 minutes et 150 minutes.

[0013] La température de frittage est maintenue dans une gamme serrée en dessous de 1550°C (borne incluse), de préférence en dessous de 1475°C (borne incluse), une augmentation de la température se traduisant par un changement de couleur vers une couleur orangée voire marron et l'obtention d'une structure qui devient friable.

[0014] Le procédé peut également comporter une étape de déliantage avant le frittage afin d'éliminer les liants. Cette étape peut être imbriquée avec l'étape de frittage et se dérouler dans un même four pendant la montée en température lors du frittage.

[0015] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, en référence au dessin annexé.

Brève description de la figure

[0016]

La figure 1 représente une pièce d'horlogerie comprenant une carrure réalisée avec le matériau céramique selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

[0017] La présente invention se rapporte à un article réalisé dans un matériau céramique à base de zircon. L'article peut être un article décoratif tel qu'un élément constitutif de montres, bijoux, bracelets, etc. ou plus généralement une partie externe d'un élément portable comme une coque d'un téléphone mobile. Dans le domaine horloger, cet article peut être un composant d'habillage tel qu'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 carrure réalisée avec le matériau céramique selon l'invention est représentée à la figure 1. Il peut également s'agir d'un composant du mouvement tel qu'une platine ou une masse oscillante.

[0018] L'article en céramique selon l'invention comporte de l'oxyde de zirconium (ZrO_2), aussi dit zircon, un ou plusieurs stabilisants de la zircon choisis parmi l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, et comporte de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et de l'oxyde de vanadium, plus précisément du pentoxyde de vanadium (V_2O_5). L'article peut optionnellement comporter des impuretés.

[0019] La zircon avec le ou les stabilisants est présente dans une teneur en poids comprise entre 92 et 99.85%, de préférence entre 94 et 99.8%, plus préférentiellement entre 94.5 et 99.7%. De préférence, la teneur totale du ou des stabilisants au sein de la zircon est comprise en pourcentage molaire, entre 1 et 8%, de préférence entre 2 et 5%, plus préférentiellement entre 2.5 et 3.5%. De préférence, le stabilisant est de l'oxyde d'yttrium. La teneur en poids en oxyde d'aluminium est comprise entre 0.1 et 6%, de préférence entre 0.15 et 5.5%, plus préférentiellement entre 0.2 et 5.2%. La teneur en poids en oxyde de vanadium est comprise entre 0.05 et 2%, de préférence entre 0.07 et 1.2%, plus préférentiellement entre 0.1 et 1%. Les impuretés éventuelles ont une teneur comprise entre 0 et 0.2% en poids, de préférence entre 0 et 0.1% en poids. De préférence, l'article est réalisé dans une céramique ayant une teneur en poids pour l'oxyde de zirconium stabilisé comprise entre 98.7 et 99.5%, pour l'oxyde d'aluminium comprise entre 0.2 et 0.3%, pour le pentoxyde de vanadium comprise entre 0.2 et 0.8%.

[0020] De préférence, l'article est constitué de l'oxyde de zirconium (ZrO_2), aussi dit zircon, du ou des stabilisants de la zircon choisi parmi l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, et constitué de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de l'oxyde de vanadium, plus précisément du pentoxyde de vanadium (V_2O_5) et des impuretés éventuelles dans les teneurs précitées.

[0021] L'article en céramique a un espace colorimétrique CIELAB (conforme aux normes CIE n°15, ISO 7724/1, DIN 5033 Teil 7, ASTM E-1164) avec une composante L^* comprise entre 75 et 95, de préférence entre 80 et 95, une composante a^* comprise entre -1 et -6, de préférence entre -2 et -5, et une composante b^* comprise entre 25 et 50, de préférence entre 30 et 45. Il a une dureté HV10 comprise entre 900 et 1400, de préférence entre 1000 et 1350, plus préférentiellement entre 1150 et 1350. Il a une ténacité K_{IC} comprise entre 4 et 9 MPa \sqrt{m} , de préférence entre 5 et 8.5 MPa \sqrt{m} , plus préférentiellement entre 5.2 et 8 MPa \sqrt{m} .

[0022] L'article est fabriqué par frittage avec le procédé consistant à:

- Réaliser le mélange de base, aussi appelé premier mélange, avec les différents composés précités et ce éventuellement en milieu liquide.
- Réaliser un deuxième mélange comprenant le premier mélange et un système de liant organique (paraffine, polyéthylène, polyvinyle acétate, etc.).
- Granuler et, le cas échéant, sécher ledit deuxième mélange, par exemple, dans un atomiseur. De préférence, les granulats ont une taille d_{50} comprise entre 10 et 100 μm , et, de préférence, entre 40 et 60 μm .

CH 719 635 B1

- Former une ébauche en conférant à ce deuxième mélange granulé la forme de l'article désiré, par exemple, par injection ou pressage. De préférence, la mise en forme est réalisée par pressage.
- Fritter l'ébauche sous air à une température de maintien comprise entre 1300 et 1550°C, de préférence entre 1350 et 1475°C, pendant une période comprise entre 20 minutes et 20 heures, de préférence entre 30 minutes et 150 minutes. Cette étape peut être précédée d'une étape de déliantage thermique dans une gamme de températures comprise entre 200 et 800°C. Il pourrait également s'agir d'un déliantage solvant dans le cas d'une mise en forme par injection.

[0023] L'ébauche ainsi obtenue est refroidie. Elle peut ensuite être usinée, polie et décorée si nécessaire pour obtenir l'article désiré. La couleur étant présente dans la masse de l'ébauche, ces opérations de finition n'altèrent pas la couleur finale de l'article.

[0024] Les articles ainsi obtenus ont une densité comprise entre 5 et 6.5g/cm³, de préférence entre 5.7 et 6.1 g/cm³.

[0025] Des essais ont été réalisés pour les compositions reprises dans la table 1 ci-après. On notera que les compositions peuvent comporter des impuretés incluses dans les composés de base (ZrO₂, Al₂O₃, V₂O₅) fournis. Les mesures de dureté sont des duretés HV10. 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).

[0026] Les valeurs colorimétriques Lab ont été mesurées sur les échantillons polis 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.

[0027] Tous les échantillons obtenus ont une couleur jaune mais ils peuvent présenter des nuances selon la composition ou la température de frittage. On observe une baisse de la dureté de 1250 HV10 à 1020 HV10 avec la diminution de la température de frittage de 1450°C à 1380°C pour les échantillons 1 et 2 ayant une teneur en oxyde d'aluminium de 0.25% et en oxyde de vanadium de 0.5% en poids. L'échantillon 2 a une couleur plus pâle, en d'autres mots, moins intense que celle de l'échantillon 1.

[0028] Une augmentation de la teneur en oxyde de vanadium à 1.5% en poids dans l'échantillon 3 se traduit par une baisse de la dureté avec une valeur de 990 HV10. Cet échantillon est un peu plus orangé.

[0029] L'échantillon 4 avec une teneur en oxyde de vanadium de 0.1% et en alumine de 0.25% en poids présente un bon compromis ténacité - dureté avec une dureté de 1310 HV10 et une ténacité de 5.5 MPa√m. Il a une couleur un peu plus foncée, se rapprochant du jaune d'œuf.

[0030] Une augmentation de la teneur en oxyde d'aluminium à 5% en poids dans l'échantillon 5 se traduit par un léger changement dans la teinte avec une teinte un peu plus claire tirant discrètement vers le vert

Table 1

[0031]

Echan- tillons	Composition (%pds)			Procédé	Colorimétrie			Propriétés		
	ZrO2	V2O5	Al2O3		T° de Frit- tage ±10°C	L*	a*	b*	Dureté [HV10]	Ténacité [MPa√m]
1	99.25	0,5	0.25	1450	89,2	-2,9	43,5	1250	5,3	5,97
2	99.25	0,5	0.25	1380	93,6	-4,5	33,7	1020	5,5	5,95
3	98.25	1,5	0.25	1450	90,8	-2,5	40,4	990	7,9	5,75
4	99.65	0,1	0.25	1450	83,4	-2,5	43,2	1310	5,5	6,03
5	94.9	0,1	5	1450	91,2	-4,3	36,4	1270	5,6	5,82

Revendications

1. Article de couleur jaune réalisé dans une céramique constituée d'oxyde de zirconium stabilisé avec un ou plusieurs stabilisants choisis parmi l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, et comprenant de l'oxyde d'aluminium, du pentoxyde de vanadium et des impuretés éventuelles, avec une teneur en poids pour:
 - l'oxyde de zirconium stabilisé comprise entre 92 et 99.85%,
 - l'oxyde d'aluminium comprise entre 0.1 et 6%,
 - le pentoxyde de vanadium comprise entre 0.05 et 2%,
 - les impuretés éventuelles comprises entre 0 et 0.2%.
2. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la teneur en poids de l'oxyde de zirconium stabilisé est comprise entre 94 et 99.8%.
3. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en poids de l'oxyde de zirconium stabilisé est comprise entre 94.5 et 99.7%.
4. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en poids de l'oxyde d'aluminium est comprise entre 0.15 et 5.5%.
5. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en poids de l'oxyde d'aluminium est comprise entre 0.2 et 5.2%.
6. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en poids du pentoxyde de vanadium est comprise entre 0.07 et 1.2%.
7. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en poids du pentoxyde de vanadium est comprise entre 0.1 et 1%.
8. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur totale du ou des stabilisants au sein de l'oxyde de zirconium stabilisé est comprise en pourcentage molaire entre 1 et 8%, de préférence entre 2 et 5%, plus préférentiellement entre 2.5 et 3.5%.
9. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en poids de l'oxyde de zirconium stabilisé est comprise entre 98.7 et 99.5%, de l'oxyde d'aluminium est comprise entre 0.2 et 0.3%, du pentoxyde de vanadium est comprise entre 0.2 et 0.8%.
10. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a dans l'espace colorimétrique CIELAB une composante a^* comprise entre -1 et -6, de préférence entre -2 et -5 et une composante b^* comprise entre 25 et 50, de préférence entre 30 et 45.
11. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il a dans l'espace colorimétrique CIELAB une composante L^* comprise entre 75 et 95, de préférence entre 80 et 95.
12. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a une dureté HV10 comprise entre 900 et 1400, de préférence entre 1000 et 1350, plus préférentiellement entre 1150 et 1350.
13. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a une ténacité K_{IC} comprise entre 4 et 9 MPa \sqrt{m} , de préférence entre 5 et 8.5 MPa \sqrt{m} , plus préférentiellement entre 5.2 et 8 MPa \sqrt{m} .
14. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un composant d'habillage ou du mouvement en horlogerie.
15. Procédé de fabrication d'un article selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :
 - réalisation d'un mélange de base, aussi appelé premier mélange, avec l'oxyde de zirconium stabilisé, l'oxyde d'aluminium et le pentoxyde de vanadium, et ce éventuellement en milieu liquide,
 - réalisation d'un deuxième mélange comprenant le premier mélange et un système de liant organique,
 - granulation dudit deuxième mélange,
 - formation d'une ébauche ayant la forme de l'article,
 - frittage de l'ébauche sous air à une température de maintien comprise entre 1300 et 1550°C pendant une période comprise entre 20 minutes et 20 heures, de préférence entre 30 minutes et 150 minutes.
16. Procédé de fabrication selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le frittage est réalisé à une température de maintien comprise entre 1350 et 1475°C.

Fig. 1

