

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 octobre 2011 (06.10.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/120181 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/111 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CH2011/000068

(22) Date de dépôt international :
1 avril 2011 (01.04.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10405073.7 1 avril 2010 (01.04.2010) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ROLEX S.A. [CH/CH]; 3-5-7, rue François-Dussaud,
CH-1211 Geneve26 (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PUJOL,
Olivier [FR/CH]; 18 Avenue de l'Eglise Anglaise,
CH-1006 Lausanne (CH). RIGOT Isabelle [FR/FR]; 5,
Résidence Arc-en-Ciel, F-74330 La Balme de Sillingy
(FR).

(74) Mandataire : STONA, Daniel; Moinas & Savoye S.A.,
42, rue Plantamour, CH-1201 Geneve (CH).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

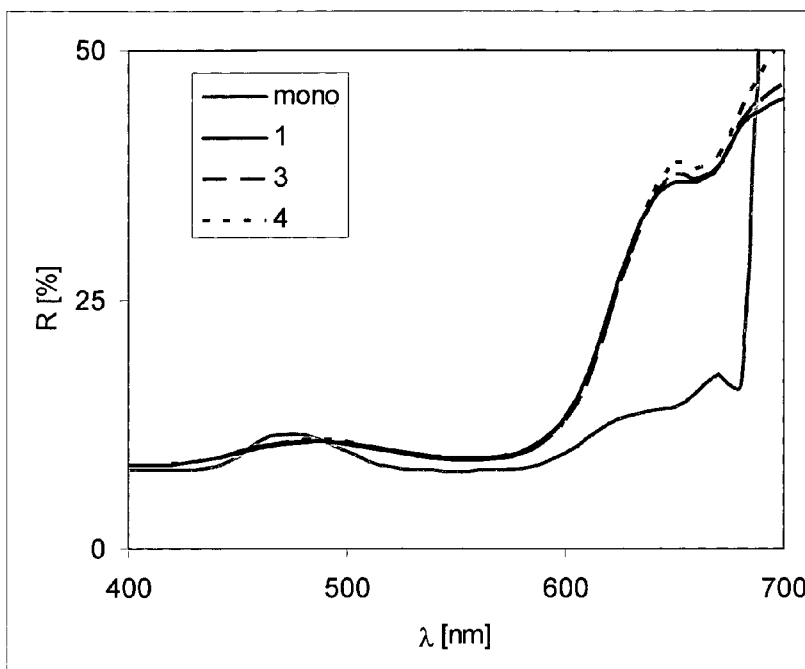
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ALUMINA-BASED OPAQUE CERAMIC

(54) Titre : CÉRAMIQUE OPAQUE À BASE D'ALUMINE



(57) Abstract : The invention relates to an alumina-based opaque ceramic, similar to ruby and having a high toughness. This ceramic comprises, by weight: 0.4% to 5% of at least from one oxide of a metal chosen from chromium, cobalt, nickel, manganese, vanadium, titanium and iron; 0.00080 to 0.5% of magnesium oxide; and 0.05 to 6% of at least one oxide of an element of the group of rare earths. The ceramic is applicable in particular in jewellery, fine jewellery and watch making. The invention also relates to methods of preparing such a ceramic.

(57) Abrégé : L'invention concerne une céramique opaque à base d'alumine, similaire à du rubis et ayant une ténacité élevée. Cette céramique comprend, en poids : de 0,4% à 5% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer; de 0,00080 à 0,5% d'oxyde de magnésium; et de 0,05 à 6% d'au moins un oxyde d'un élément du

groupe des terres rares. Elle peut trouver des applications, notamment, dans la bijouterie, la joaillerie ou l'horlogerie. L'invention se rapporte également à des procédés de préparation d'une telle céramique.

WO 2011/120181 A1

CÉRAMIQUE OPAQUE À BASE D'ALUMINE

L'invention concerne une céramique opaque à base d'alumine, similaire à du rubis et ayant une ténacité élevée. Une telle céramique peut trouver des applications, notamment, dans la bijouterie, la joaillerie ou l'horlogerie.

Arrière-plan de l'invention

Le rubis est la variété rouge de la famille du corindon qui est constitué d'alumine ayant une structure cristalline particulière. La coloration rouge du rubis est due à la présence de chrome dans le corindon.

Il existe dans le commerce des rubis polycristallins qui sont obtenus en mélangeant de l'alumine et l'oxyde de chrome et un peu de MgO comme additif de frittage, en mettant ensuite en forme le mélange et en le frittant sous atmosphère d'hydrogène ou sous vide d'au moins 10^{-1} Torr. Les rubis polycristallins obtenus par ces voies présentent toutefois des caractéristiques mécaniques insatisfaisantes du fait d'une faible homogénéité des microstructures et de taille de grains beaucoup trop élevée puisqu'excédant souvent les 10 microns. De plus, leur aspect translucide n'est pas désirable dans certains cas de figure où il serait préférable de pouvoir employer une céramique de haute ténacité colorée dans la masse et opaque.

La demande de brevet japonais n° JP 56-140070 a trait à un procédé de fabrication de céramiques rougeâtres-pourpres à base d'alumine. Ces céramiques sont translucides, elles contiennent, d'après l'unique exemple de cette demande, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde d'yttrium, de l'oxyde de lanthane et 0,7% d'oxyde de magnésium et leur préparation

comporte une étape de frittage sous atmosphère réductrice, d'hydrogène notamment.

La demande de brevet japonais n° JP 56-140071 se rapporte également à un procédé de fabrication de céramiques rougeâtres-pourpres à base d'alumine. Ces céramiques sont également translucides, elles contiennent de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de lanthane et de l'oxyde d'yttrium. Leur préparation comporte un frittage sous atmosphère d'hydrogène. Cette demande ne comporte aucun exemple de réalisation.

La demande de brevet japonais n° JP 04-193760 concerne des matériaux à base d'alumine colorés. Ces matériaux sont translucides. Contrairement à ce qu'indique de façon erronée le résumé de cette demande de brevet, ces matériaux peuvent contenir jusqu'à 2%, et non 5%, d'oxyde de chrome, de cobalt, de nickel, de vanadium, de manganèse, de fer ou de titane, ainsi qu'au moins un oxyde de terre rare choisi parmi les oxydes de praséodyme, néodyme et erbium. De l'oxyde de magnésium peut également être ajouté comme agent inhibant la croissance des particules durant le frittage. Toutefois, la quantité à ajouter de cet oxyde n'est pas indiquée. La préparation de ces matériaux comprend une étape de frittage qui peut avoir lieu à l'air, à une température comprise entre 1300 et 1800 degrés. Cette étape de frittage à température élevée doit obligatoirement être suivie d'une compression isostatique à chaud (en anglais « Hot isostatic pressing » ou « Heat isostatic pressing » abrégé par « HIP ») sous une pression comprise entre 500 et 2000 atmosphères et à une température de 1400°C. Les exemples de cette demande de brevet décrivent la préparation de matériaux vert clair, rose clair, bleu clair, vert très clair et bleu très clair.

Ainsi, aucun des documents de l'état de la technique ne concerne la fabrication d'une céramique à base d'alumine qui soit opaque et présente des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Exposé sommaire de l'invention

Le but majeur de l'invention est de proposer une céramique opaque à base d'alumine, similaire à du rubis et ayant des propriétés mécaniques, en particulier une ténacité, suffisamment bonnes pour lui permettre d'être utilisée dans l'horlogerie, par exemple pour réaliser des pièces constituant l'habillement d'une montre, telles qu'une lunette, un boîtier ou un bracelet, qui sont exposés aux éléments et aux chocs.

Il a été constaté qu'une telle céramique, pour être satisfaisante, doit posséder une taille de grains inférieure à 5 μm , de préférence comprise entre 2,5 et 4,5 μm , plus préférentiellement entre 3 et 4 μm et idéalement entre 3,2 et 3,6 μm .

Ces buts sont atteints au moyen d'une céramique à base d'alumine ayant la composition suivante, en pourcentages massiques :

- de 0,4% à 5% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer ;
- de 0,00080 à 0,5% d'oxyde de magnésium ; et
- de 0,05 à 6% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares.

Cette céramique, que l'on peut appeler « rubis polycristallin opaque » présente ainsi à la fois une bonne homogénéité, une haute densité, un taux de porosité acceptable, une ténacité élevée, une opacité satisfaisante et une bonne aptitude au polissage.

En outre, son frittage s'effectue facilement.

La céramique selon l'invention peut être mise en œuvre dans de nombreux domaines, parmi lesquels on peut citer la bijouterie, la joaillerie et l'horlogerie.

L'invention a également pour objectif de proposer un procédé simple de préparation d'une telle céramique. En particulier, on cherche à éviter des étapes lourdes telles qu'une compression isostatique à chaud et/ou le recours à une atmosphère réductrice.

Ainsi, l'invention a trait également à un procédé de préparation de cette céramique qui a ceci de particulier qu'il comprend une étape au cours de laquelle on ajoute au moins un oxyde d'élément du groupe des terres rares à un mélange d'alumine, d'oxyde de magnésium et d'au moins un oxyde d'au moins un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer.

Par ailleurs, selon une variante, la céramique selon l'invention peut être préparée suivant un procédé dans lequel :

a) on prépare un mélange (ou suspension ou barbotine) comprenant, en pourcentages massiques :

- de 0,4% à 5% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer,

- de 0,00080 à 0,5% d'oxyde de magnésium,

- de 0,05 à 6% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares et

- le complément à 100% d'alumine,

auquel on ajoute des additifs organiques permettant la mise en forme et au moins un liquide,

b) on broie le mélange obtenu à l'étape a) ;

c) on atomise le mélange obtenu à l'étape b) ;

d) on met ensuite en forme le mélange broyé obtenu à l'étape c),

e) on soumet le produit obtenu à l'étape d) à un ou plusieurs traitement(s) thermique(s),

et dans lequel le traitement thermique ou, le cas échéant, le dernier traitement thermique, est réalisé sous une pression inférieure à 10 bars, de préférence dans une atmosphère d'un gaz contenant de l'oxygène et sous pression atmosphérique.

Selon une autre variante, la céramique selon l'invention peut être préparée suivant un procédé dans lequel :

a) on prépare un mélange (ou suspension ou barbotine) comprenant, en pourcentages massiques :

- de 0,4% à 5% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer,

- de 0,00080 à 0,5% d'oxyde de magnésium,

- de 0,05 à 6% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares et

- le complément à 100% d'alumine,

auquel on ajoute des additifs organiques permettant la mise en forme et au moins un liquide,

b) on broie le mélange obtenu à l'étape a) ;

c) on atomise le mélange obtenu à l'étape b) ;

d) on met ensuite en forme le mélange broyé obtenu à l'étape c) et

e) on soumet le produit obtenu à l'étape d) à au moins un traitement thermique sous une pression inférieure à 10 bars, de préférence sous pression atmosphérique,

et dans lequel on laisse refroidir le produit obtenu à l'étape e) pour obtenir la céramique opaque à base d'alumine.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être décrits en détail dans l'exposé qui suit et qui est complété par la figure unique annexée qui représente la variation de la réflectance R en [%] en fonction de la longueur d'onde λ en [nm] pour une céramique selon l'invention, un rubis polycristallin du commerce et d'autres céramiques testées à titre comparatif.

Exposé détaillé de l'invention

Selon l'invention, pour présenter les propriétés mentionnées précédemment, la céramique opaque doit comprendre les constituants susvisés dans leurs plages de pourcentages respectives.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la céramique à base d'alumine comprend, en pourcentages massiques :

- plus de 2% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer ;
- de 0,00083 à 0,5% d'oxyde de magnésium ; et
- de 0,1 à 5% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares.

Plus préférentiellement, la céramique selon l'invention comprend entre 0,5 et 2,5% en poids d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares.

Comme oxyde de terre rare, on peut utiliser n'importe quel oxyde de terre rare. La céramique selon l'invention peut également comprendre plusieurs oxydes de terre rare.

De préférence on utilise de l'oxyde de lanthane ou l'oxyde d'erbium, en particulier ce dernier.

Bien entendu, il est possible de prévoir un dopage de l'ordre de 0,012 à 0,26 % en poids par d'autres éléments par exemple, de l'oxyde d'yttrium.

Si l'on utilise d'autres métaux, comme le fer, le titane, le cobalt, le manganèse ou le vanadium à la place ou en plus du chrome, on peut obtenir une couleur autre que le rouge. Avec le cobalt ou le fer, par exemple, il est ainsi possible d'obtenir une coloration bleue ou verte suivant le degré d'oxydation. Le degré d'oxydation est déterminé par les conditions de traitement thermique, en particulier l'atmosphère présente dans le four.

La céramique selon l'invention est de préférence exempte de silicium car sa présence induit une perte de ténacité. De plus, la silice et la magnésie forment en présence d'alumine un alumino-silicate magnésié de couleur blanc opaque qui provoque des taches dans la céramique.

Procédé de préparation

La préparation de la céramique selon l'invention peut s'effectuer suivant des méthodes connues auxquelles on ajoute une étape d'introduction de l'oxyde ou des oxydes de terre rare.

Cette étape peut consister par exemple à chauffer l'oxyde de terre rare en présence d'acide nitrique concentré jusqu'à dissolution complète de cet oxyde. Après refroidissement, la solution obtenue peut ensuite être ajoutée aux autres constituants.

Ainsi, pour préparer la céramique selon l'invention, on peut envisager les étapes suivantes :

- mélange des quantités adéquates d'alumine, d'oxyde de magnésium et d'au moins un oxyde d'au moins un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer, avec au moins un liquide de façon à former une barbotine ou suspension ;
- broyage du mélange obtenu ;

- préparation d'une solution contenant des ions de terre(s) rare(s) ;
- ajout de la solution d'ions de terre(s) rare(s) obtenue au mélange broyé ;
- attrition puis agitation de l'ensemble et atomisation ;
- mise en forme (par exemple de pastilles) ;
- traitement thermique à haute température pour réaliser le frittage.

La solution d'ions de terre(s) rare(s) est obtenue généralement par dissolution d'oxyde de terre rare, de préférence par dissolution d'oxyde de terre rare qui formeront des oxydes de terre rare lors du frittage.

Le liquide aide au broyage et/ou à l'atomisation. Il s'agit généralement d'eau mais on peut employer tout autre liquide approprié.

On ajoute généralement au mélange des additifs nécessaires à la mise en forme de la céramique, selon le procédé de mise en forme choisi et en suivant les enseignements de l'homme du métier, ces additifs comprenant généralement au moins un liant organique et au moins un plastifiant organique.

Par exemple, si le procédé de mise en forme choisi est le pressage, le pourcentage d'additifs organiques ajoutés nécessaires à l'obtention de granules d'atomisation aptes au pressage est généralement compris entre 1,5 et 6 % du poids de la poudre, typiquement à raison de 1 à 3 % d'un liant comme l'alcool polyvinylique (PVA), de 0,5 à 1 % d'un plastifiant comme le polyéthylèneglycol (PEG), éventuellement de 0,5 à 1 % d'un dispersant pour stabiliser la suspension comme l'acide polyacrylique et éventuellement 0,05 % d'un lubrifiant comme l'acide oléique. Cet ajout se fait en général avant attrition.

Pour préparer une solution d'ions d'élément(s) du groupe des terres rares, on peut utiliser de l'acide nitrique. Après l'ajout de cette solution à la barbotine, la stabilisation colloïdale de la suspension est induite par le pH, sans qu'il soit nécessaire de rajouter un dispersant ou un lubrifiant.

La température du traitement thermique (frittage) est généralement comprise entre 1640 et 1690°C, de préférence entre 1645 à 1680°C, plus préférentiellement encore, entre 1650 et 1675°C.

En ce qui concerne la ténacité obtenue, elle semble liée à la taille des grains de céramique obtenus.

Autres variantes de procédé

Lors de la préparation du mélange destiné à être mis en forme, il va de soi que l'on peut modifier l'ordre d'ajout des divers constituants du mélange.

Il est également possible d'utiliser d'autres matériaux de départ, à condition que ceux-ci forment des oxydes lors du frittage. Par exemple, on peut utiliser comme source de Cr, Co, Ni, Mn, V, Ti ou Fe des sels, par exemple, des nitrates, des acétates ou des oxalates.

De même, on peut aussi utiliser comme source de magnésium, des sels de magnésium, tels que le chlorure de magnésium.

Comme source de métal du groupe des terres rares, on peut aussi utiliser un sel tel qu'un nitrate, un oxalate ou un acétate. Toutefois, l'oxyde est le moyen préféré d'introduire la terre rare car c'est le produit de départ le plus pur en comparaison aux sels ou d'autres composés.

Ainsi, dans l'étape a) des procédés précités, le mélange peut être préparé à partir :

- d'au moins un composé apte à se transformer par chauffage en une quantité de 0,4% à 5% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer,
- d'au moins un composé apte à se transformer par chauffage en une quantité de 0,00080 à 0,5% d'oxyde de magnésium,
- d'au moins un composé apte à se transformer par chauffage en une quantité de 0,05 à 6% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares et
- du complément à 100% d'alumine,
- ainsi que des additifs organiques permettant la mise en forme et d'au moins un liquide.

Par ailleurs, il est envisageable de réaliser le broyage à sec au lieu de faire une attrition en phase liquide comme décrit ci-dessus. La taille des particules obtenues après broyage sera cependant plus élevée qu'après broyage en phase liquide. Si le mélange broyé à sec est destiné à être atomisé dans la suite du procédé, on ajoutera au moins un liquide avant atomisation afin de former une suspension.

Il est possible d'utiliser une autre méthode que l'atomisation pour obtenir une poudre apte à être mise en forme à partir du mélange, l'atomisation étant particulièrement adaptée pour obtenir une poudre apte à être mise en forme par pressage.

Si un autre procédé de mise en forme que le pressage est choisi, comme l'injection haute pression, d'autres additifs seront ajoutés au mélange, car chaque procédé de mise en forme induit une composition et une formulation d'additifs organiques différente. L'homme du métier saura ajuster le mélange selon le procédé de mise en forme choisi, selon les connaissances disponibles dans la littérature et

son expérience. Par exemple, dans le cas du moulage par injection, on peut déliantier la poudre atomisée par traitement thermique à une température de quelques centaines de °C afin d'éliminer les liants et plastifiants, puis ajouter par malaxage des additifs organiques pour obtenir un mélange apte à être injecté, qui est aussi appelé feedstock d'injection. Les pourcentages d'additifs organiques ajoutés à la poudre atomisée peuvent aller jusqu'à 16% pour les liants, 3% pour les plastifiants et 1% pour les dispersants, ces pourcentages étant calculés par rapport à la masse de poudre atomisée.

Exemples

Exemple 1 : préparation d'une céramique selon l'invention

On réalise une barbotine en mélangeant dans un bol d'attrition :

98,0 g d'alumine BAIKOWSKI BMA15,

2,9248 g d'oxyde de chrome Cr₂O₃ Sigma-Aldrich,

0,1009 g de MgO Fluka,

un mélange de 3,0277 g contenant 1,2111 g (40%) de PVA Fluka et 1,8166 g (60%) de PEG 20'000 en solution à 50 % dans l'eau d = 1,09 g/cm³ Fluka,

200 ml d'eau distillée et

un mélange d'1 kg de billes de zircone contenant 20 % de billes de diamètre 5 mm, 40 % de diamètre 3 mm et 40 % de diamètre 2 mm, ces billes devant servir uniquement au broyage.

En parallèle, 0,5609 g d'oxyde d'Erbium Aldrich est versé dans un bécher en téflon de 250 ml auquel est ajouté 1,5 ml d'acide nitrique concentré à 65 % MERCK. Le bécher est placé ensuite sur une plaque chauffante avec bain de sable réglée à 150°C jusqu'à dissolution complète de l'oxyde. Cette solution est ensuite versée dans le bol

d'attrition contenant le mélange ci-dessus. L'eau distillée de rinçage du bécher est également ajoutée dans le bol d'attrition. Le contenu du bol est soumis à une attrition à 400 tr/min pendant 30 min.

On récupère la barbotine obtenue dans un second récipient auquel on ajoute 450 ml d'alcool isopropylique du rinçage des billes et du récipient en zircone.

On atomise le contenu du second récipient tout en l'agitant magnétiquement à 500 tr/min afin d'éviter la floculation.

On presse les granules obtenues avec une presse manuelle à manomètre.

On réalise ensuite des pastilles dans un moule de 40 mm de diamètre. Les liants et plastifiants contenus dans les pastilles sont éliminés thermiquement puis les pastilles sont frittées dans un four Nabertherm HT4 sous air à 1650°C.

Les pastilles sont ensuite polies au laboratoire après avoir été rectifiées sur un tour Schaublin 102N équipé d'une meule diamant D91.

La taille moyenne des grains est mesurée selon la méthode normalisée ISO643 à partir de micrographies prises au microscope électronique à balayage, à un grandissement de 4000x ou 8000x selon la taille de grains. Pour révéler la microstructure, un traitement thermique supplémentaire est effectué à une température de 100°C inférieure à la température de frittage pendant 1 heure. L'échantillon est ensuite nettoyé à l'alcool, et éventuellement recouvert d'une fine couche conductrice d'or pour faciliter l'observation.

Chaque pastille obtenue est donc constituée de, en pourcentages massiques rapportés au poids total de la pastille, environ :

- 96,5% d'alumine Al_2O_3 ,

- 2,9% d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ,
- 0,1% d'oxyde de magnésium MgO et
- 0,5% d'oxyde d'erbium Er_2O_3 .

Exemple 2 : préparation d'une autre céramique selon l'invention

On procède comme dans l'exemple 1 sauf qu'au lieu d'utiliser de l'oxyde d'erbium, on utilise 0,561 g d'oxyde de lanthane.

Les pastilles obtenues sont donc constituées de, en pourcentages massiques rapportés au poids total de la pastille, environ :

- 96,5% d'alumine Al_2O_3 ,
- 2,9% d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ,
- 0,1% d'oxyde de magnésium MgO et
- 0,5% d'oxyde de lanthane La_2O_3 .

Exemple 3 : préparation d'une céramique hors du cadre de l'invention (basée sur l'art antérieur JP09208295)

On procède comme dans l'exemple 1 sauf qu'on n'ajoute pas de terre rare. La concentration de Cr est plus importante que celle préconisée dans le document JP09208295 (0,005-0,1%) afin d'obtenir une céramique opaque avec une coloration satisfaisante, et non une céramique translucide.

Exemple 4 : préparation d'une céramique hors du cadre de l'invention (basée sur l'art antérieur JP09208295)

On procède comme dans l'exemple 1 sauf qu'on n'ajoute pas de terre rare et qu'on ajoute 0,1 g de silice (0,1%).

Exemple 5

On a déterminé la couleur et la ténacité des céramiques préparées comme indiqué aux exemples 1 à 4.

La couleur a été mesurée selon la norme ISO 7724 établie par la Commission Internationale de l'Eclairage suivant le système CIELab, CIE étant le sigle de la Commission Internationale de l'Eclairage et Lab les trois axes de coordonnées, l'axe L mesurant la composante blanc-noir (noir = 0 et blanc = 100), l'axe a mesurant la composante rouge-vert (rouge = valeurs positives, vert = valeurs négatives) et l'axe b mesurant la composante jaune-bleu (jaune = valeurs positives, bleu = valeurs négatives).

La ténacité a été calculée à l'aide de la formule de Anstis-Chantikul à partir de mesures réalisées par indentation Vickers à l'aide d'une charge de 1000 gf (9.80665 N) sur un microduromètre Leica VMHT MOT.

Les résultats figurent dans le tableau suivant, dans lequel C* représente la saturation et h la tonalité chromatique.

Céramique :	L*	a*	B*	C*	H	Ténacité	Densité
1 (exemple 1)	41,0	17,7	6,3	18,8	19,5	4,8 MPa.m ^{1/2}	3,98 g/cm ³
2 (exemple 2)	46,4	18,9	3,9	19,3	11,8	3,7 MPa.m ^{1/2}	3,94 g/cm ³
3 (exemple 3, comparatif)	40,7	17,5	6,0	18,5	18,8	2,7 MPa.m ^{1/2}	3,96 g/cm ³
4, (exemple 4, comparatif)	41,0	17,7	6,1	18,8	19,0	2,3 MPa.m ^{1/2}	3,96 g/cm ³

Comme on peut le voir, les céramiques 1 et 2 selon l'invention (exemples 1 et 2) présentent les meilleures ténacités tout en ayant des paramètres L*, a*, b*, C* et h très proches de ceux des céramiques 3 et 4 hors invention (exemples 3 et 4). De plus, les céramiques selon les exemples 1 et 2 sont opaques et non translucides comme les rubis poly-cristallins selon JP09208295 ou les rubis synthétiques monocristallins disponibles dans le commerce.

La taille moyenne des grains correspondant à la céramique 1 est de 3,2 microns.

Exemple 6

Dans cet exemple, on a comparé les courbes de réflectance des céramiques 1, 3 et 4 à celle d'un rubis synthétique monocristallin translucide (noté « mono » sur la figure annexée, fournisseur Stettler Sapphire AG, référence rubis rouge n°8).

Les résultats sont visibles sur la figure annexée. On constate que les courbes des céramiques des exemples 1, 3 et 4 sont pratiquement superposées. Ainsi, bien que l'ajout de la terre rare (erbium dans ce cas) ait un impact sensiblement positif sur la ténacité, il ne nuit pas à la coloration de la céramique.

Exemple 7 : impact du type d'atmosphère de frittage sur la couleur des pièces

On procède comme dans l'exemple 1 (composition chimique et procédé identiques) sauf que la pastille 6 est d'abord frittée sous air à 1550°C puis elle subit un traitement de pressage isostatique à chaud sous gaz Formier (N₂ + 5% de H₂) à 1400°C durant 2 heures avec 1000 bar de pression.

Céramique (comparative)	L*	a*	B*	C*	H	Ténacité	Densité
6	32,9	5,6	- 0,3	5,6	357,3	4,4 MPa.m ^{1/2}	4,02 g/cm ³

On constate que cette céramique 6 est de couleur très foncée (violet/pourpre). Cet exemple permet donc de mettre en évidence la variation de couleur induite le traitement en

atmosphère réductrice (comparaison entre les céramiques 1 et 6) : un traitement à pression ambiante en atmosphère réductrice ou un traitement HIP sous un gaz réducteur ou neutre (qui a un effet réducteur à la température utilisée pour le traitement) ont le même effet négatif sur la couleur.

Exemple 8 : impact du pourcentage massique d'Er₂O₃ dans la barbotine initiale sur la couleur et la ténacité.

Dans les exemples suivants, on procède comme dans l'exemple 1 sauf que la quantité d'Er₂O₃ dissoute dans l'acide nitrique varie (1,12 g dans l'exemple 7 ; 2,24 g dans l'exemple 8 ; 5,61 g dans l'exemple 9 ; 11,22 g dans l'exemple 10).

Les teneurs en oxyde d'erbium des pastilles obtenues sont donc les suivantes :

- pastille 7 : 1,1%
- pastille 8 : 2,17%
- pastille 9 : 5,26%
- pastille 10 : 10,0%

Céramique :	L*	a*	b*	C*	H	Ténacité	Densité
7	39,3	15,8	5,2	16,7	18,3	4,6 MPa.m ^{1/2}	4,00 g/cm ³
8	41,2	17,2	6,0	18,2	19,2	4,2 MPa.m ^{1/2}	4,00 g/cm ³
9	41,8	17,2	6,3	18,3	20,1	2,8 MPa.m ^{1/2}	4,07 g/cm ³
10	46,5	18,2	7,1	19,5	21,5	3,0 MPa.m ^{1/2}	4,13 g/cm ³

Le pourcentage massique d'oxyde d'Er a un impact sur la ténacité : on constate que celle-ci diminue pour des concentrations supérieures à 5%. Il est donc préférable de choisir une concentration d'oxyde d'erbium entre 0,1% et 5%, préférablement entre 0,5 et 2,5%.

Exemple 9 : impact de la température maximale de cuisson (taille des grains) sur la ténacité

On procède comme dans l'exemple 1 de la demande de brevet mais on fait varier la taille des grains en jouant avec les conditions de frittage sous air.

Dans cet exemple, la température de frittage est mesurée à 1645°C (céramique 11), contre 1660°C (céramique 12), 1675°C (céramique 13) et enfin 1690°C (céramique 14).

Céramique :	L*	a*	b*	C*	h	Ténacité	Densité
11	41,2	18,0	6,3	19,1	19,4	3,7 MPa.m ^{1/2}	3,97 g/cm ³
12	40,5	17,6	6,2	18,6	19,6	4,8 MPa.m ^{1/2}	3,98 g/cm ³
13	40,1	16,8	5,7	17,7	18,8	4,4 MPa.m ^{1/2}	3,99 g/cm ³
14	39,0	15,8	5,2	16,6	18,2	3,5 MPa.m ^{1/2}	3,99 g/cm ³

La taille moyenne des grains varie sensiblement en fonction du traitement thermique appliqué : elle est de 3 microns (céramique 11), 3,2 microns (céramique 12), 3,6 microns (céramique 13) et 4,5 microns (céramique 14) et augmente donc avec la température de frittage.

La taille de grains a donc un impact prépondérant sur la ténacité : on aura une ténacité trop faible pour une taille de grains > 5µm (et donc une température de frittage

nettement supérieure à 1700°C), avec un optimum pour une taille de grains entre 2,5 et 4,5 μm , soit une température de traitement entre 1640°C et 1690°C.

Revendications

- 1.- Céramique opaque à base d'alumine comprenant, en poids :
 - de 0,4% à 5% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer ;
 - de 0,00080 à 0,5% d'oxyde de magnésium ; et
 - de 0,05 à 6% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares.

- 2.- Céramique opaque à base d'alumine selon la revendication 1, comprenant, en poids :
 - plus de 2% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer ;
 - de 0,00083 à 0,5% d'oxyde de magnésium ; et
 - de 0,1 à 5% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares.

- 3.- Céramique opaque à base d'alumine susceptible d'être obtenue par un procédé dans lequel :
 - a) on prépare un mélange comprenant, en pourcentages massiques :
 - de 0,4% à 5% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer,
 - de 0,00080 à 0,5% d'oxyde de magnésium,
 - de 0,05 à 6% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares et
 - le complément à 100% d'alumine,auquel on ajoute des additifs organiques permettant la mise en forme et au moins un liquide,
 - b) on broie le mélange obtenu à l'étape a) ;

- c) on atomise le mélange obtenu à l'étape b) ;
- d) on met ensuite en forme le mélange atomisé obtenu à l'étape c),
- e) on soumet le produit obtenu à l'étape d) à un ou plusieurs traitement(s) thermique(s),
et dans lequel le traitement thermique ou, le cas échéant, le dernier traitement thermique, est réalisé sous une pression inférieure à 10 bars.

4.- Céramique opaque à base d'alumine obtenue comme indiqué dans la revendication 3, le traitement thermique ou, le cas échéant, le dernier traitement thermique, étant réalisé dans une atmosphère d'un gaz contenant de l'oxygène.

5.- Céramique opaque à base d'alumine susceptible d'être obtenue par un procédé dans lequel :

a) on prépare un mélange comprenant, en pourcentages massiques :

- de 0,4% à 5% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer,
- de 0,00080 à 0,5% d'oxyde de magnésium,
- de 0,05 à 6% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares et
- le complément à 100% d'alumine,
auquel on ajoute des additifs organiques permettant la mise en forme et au moins un liquide,

- b) on broie le mélange obtenu à l'étape a) ;
- c) on atomise le mélange obtenu à l'étape b) ;
- d) on met ensuite en forme le mélange atomisé obtenu à l'étape c) et
- e) on soumet le produit obtenu à l'étape d) à au moins un traitement thermique sous une pression inférieure à 10 bars,

et dans lequel on laisse refroidir le produit obtenu à l'étape e) pour obtenir la céramique opaque à base d'alumine.

6.- Céramique opaque à base d'alumine selon l'une des revendications 3 à 5, dans laquelle, dans l'étape a) dudit procédé, le mélange comprend, en pourcentages massiques :

- plus de 2% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer,
- de 0,00083 à 0,5% d'oxyde de magnésium,
- de 0,1 à 5% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares et
- le complément à 100% d'alumine.

7.- Céramique opaque à base d'alumine selon la revendication 3 à 6, dans laquelle, dans l'étape a) du procédé, on chauffe l'oxyde d'élément du groupe des terres rares en présence d'acide nitrique concentré jusqu'à dissolution complète de l'oxyde et on laisse refroidir la solution avant de l'ajouter audit mélange.

8.- Céramique opaque à base d'alumine selon l'une des revendications 3 à 7, dans laquelle, dans l'étape d) du procédé, le traitement thermique a lieu à une température comprise entre 1640 et 1690°C.

9.- Céramique opaque à base d'alumine selon la revendication 8, dans laquelle la température du traitement thermique est comprise entre 1645 et 1680°C.

10.- Céramique opaque à base d'alumine selon la revendication 9, dans laquelle la température du traitement thermique est comprise entre 1650 et 1675°C.

11.- Céramique opaque à base d'alumine selon l'une des revendications 1 à 10, comprenant entre 0,5 et 2,5% en poids d'au moins un oxyde d'un élément des terres rares.

12.- Céramique opaque à base d'alumine selon l'une des revendications 1 à 11, comprenant deux oxydes d'élément des terres rares dont l'un est l'oxyde d'yttrium et est présent à raison de 0,012 à 0,26% en poids.

13.- Céramique opaque à base d'alumine selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle l'oxyde d'élément du groupe des terres rares est un oxyde d'erbium.

14.- Céramique opaque à base d'alumine selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle est exempte de silicium.

15.- Procédé de préparation d'une céramique selon l'une des revendications 1, 2 ou selon les revendications 11 à 14, lorsque ces dernières se réfèrent à l'une des revendications 1 et 2, comprenant une étape au cours de laquelle on ajoute au moins un oxyde d'élément du groupe des terres rares à un mélange d'alumine, d'oxyde de magnésium et d'au moins un oxyde d'au moins un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer.

16.- Procédé selon la revendication 15, dans lequel on chauffe l'oxyde d'élément du groupe des terres rares en présence d'acide nitrique concentré jusqu'à dissolution

complète de l'oxyde et on laisse refroidir la solution avant de l'ajouter audit mélange.

17.- Procédé selon la revendication 16, comprenant en outre une étape de frittage entre 1640 et 1690°C.

18.- Procédé selon la revendication 17, dans laquelle la température de frittage est comprise entre 1645 et 1680°C.

19.- Procédé selon la revendication 18, dans laquelle la température de frittage est comprise entre 1650 et 1675°C.

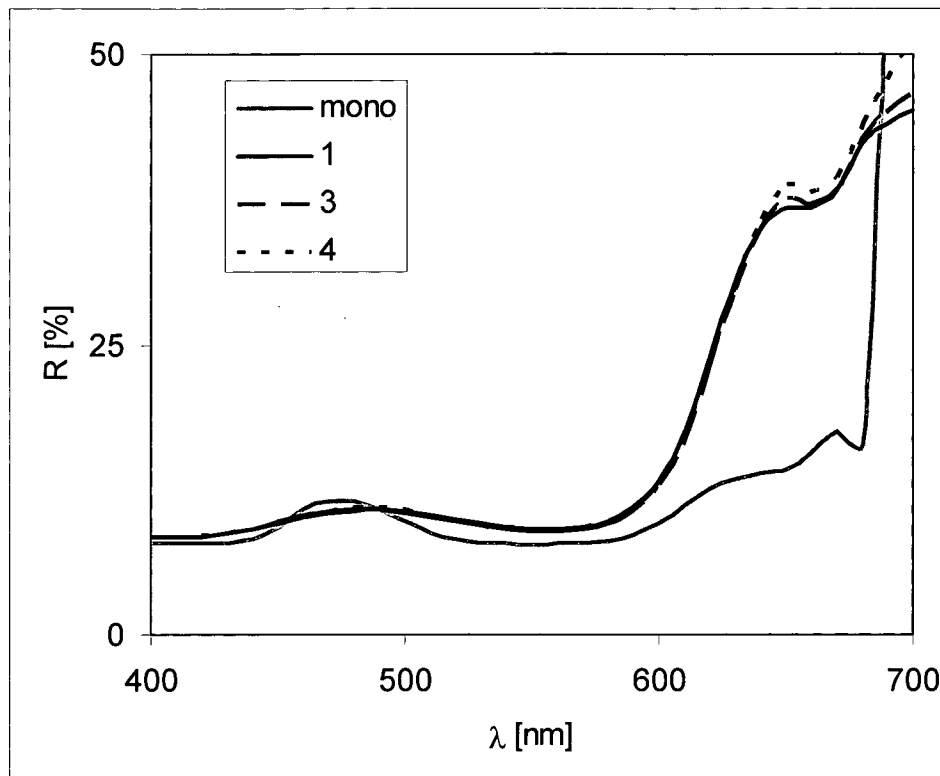
20.- Procédé selon l'une des revendications 17 à 19, dans lequel le frittage est réalisé sous une pression inférieure à 10 bars d'un gaz contenant de l'oxygène.

21.- Céramique selon l'une des revendications 3 à 10 ou selon l'une des revendications 11 à 14, lorsque celles-ci se réfèrent à l'une des revendications 3 à 10, dans laquelle, dans l'étape a) du procédé, le mélange est préparé à partir :

- d'au moins un composé apte à se transformer par chauffage en une quantité de 0,4% à 5% d'au moins un oxyde d'un métal choisi parmi le chrome, le cobalt, le nickel, le manganèse, le vanadium, le titane et le fer,
- d'au moins un composé apte à se transformer par chauffage en une quantité de 0,00080 à 0,5% d'oxyde de magnésium,
- d'au moins un composé apte à se transformer par chauffage en une quantité de 0,05 à 6% d'au moins un oxyde d'un élément du groupe des terres rares et
- du complément à 100% d'alumine,

- ainsi que des additifs organiques permettant la mise en forme et d'au moins un liquide.

1/1

**Figure unique**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CH2011/000068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/111 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56 140071 A (NGK INSULATORS LTD) 2 November 1981 (1981-11-02)	1-12,14, 15, 17-19,21 20
Y	abstract the whole document	
X	JP 4 193760 A (NIPPON KOKAN KK) 13 July 1992 (1992-07-13) abstract the whole document	1-11, 13-16,21
Y	JP 7 187760 A (FUJI DEMPA KOGYO) 25 July 1995 (1995-07-25) abstract paragraph [0011] une traduction automatique a été consultée -/--	20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 11 May 2011		Date of mailing of the international search report 17/05/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sow, Eve

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CH2011/000068

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56 140070 A (NGK INSULATORS LTD) 2 November 1981 (1981-11-02) abstract the whole document -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/CH2011/000068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 56140071	A	02-11-1981	NONE
JP 4193760	A	13-07-1992	NONE
JP 7187760	A	25-07-1995	NONE
JP 56140070	A	02-11-1981	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/CH2011/000068

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B35/111 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	JP 56 140071 A (NGK INSULATORS LTD) 2 novembre 1981 (1981-11-02)	1-12,14, 15, 17-19,21		
Y	abrégé le document en entier	20		
X	JP 4 193760 A (NIPPON KOKAN KK) 13 juillet 1992 (1992-07-13) abrégé le document en entier	1-11, 13-16,21		
Y	JP 7 187760 A (FUJI DEMPA KOGYO) 25 juillet 1995 (1995-07-25) abrégé alinéa [0011] une traduction automatique a été consultée	20		
	-/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 mai 2011	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/05/2011			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Sow, Eve			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>JP 56 140070 A (NGK INSULATORS LTD) 2 novembre 1981 (1981-11-02) abrégé le document en entier -----</p>	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/CH2011/000068

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 56140071	A	02-11-1981	AUCUN	
JP 4193760	A	13-07-1992	AUCUN	
JP 7187760	A	25-07-1995	AUCUN	
JP 56140070	A	02-11-1981	AUCUN	