



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
24.05.2017 Bulletin 2017/21

(51) Int Cl.:
B22D 13/00 (2006.01) **B22D 15/00** (2006.01)
B22D 25/02 (2006.01) **B22D 27/04** (2006.01)
B22C 9/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **15195197.7**

(22) Date de dépôt: **18.11.2015**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA MD

(72) Inventeurs:
• **Carozzani, Tommy**
2000 Neuchâtel (CH)
• **Winkler, Yves**
3185 Schmitten (CH)
• **Dubach, Alban**
2502 Bienne (CH)

(71) Demandeur: **The Swatch Group Research and
Development Ltd.**
2074 Marin (CH)

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

(54) **PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PIÈCE EN MÉTAL AMORPHE**

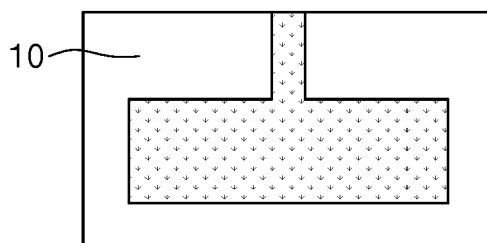
(57) La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce micromécanique réalisée en un premier matériau, ledit premier matériau étant un matériau apte à devenir au moins partiellement amorphe, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) se munir d'un moule réalisé dans un second matériau, ledit moule comportant une empreinte formant le négatif de la pièce micromécanique ;

b) se munir du premier matériau et le mettre en forme dans l'empreinte dudit moule, ledit premier matériau ayant subi au plus tard au moment de ladite mise en forme un traitement lui permettant de devenir au moins partiellement amorphe;

c) désolidariser la pièce de micromécanique ainsi formée du moule ;

Fig. 4



Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce de micromécanique en métal amorphe.

[0002] Le domaine technique de l'invention est le domaine technique de la mécanique fine. Plus précisément, l'invention appartiendra au domaine technique des méthodes de fabrication des pièces en métal amorphe.

ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE

[0003] Il est connu diverses méthodes pour réaliser des pièces de micromécanique. En effet, ces dernières peuvent être réalisées par micro-usinage ou étampage ou par injection dans un moule.

[0004] Pour réaliser des pièces en métal amorphe, il peut être également envisagé d'utiliser des méthodes de micro-usinage ou d'étampage.

[0005] Toutefois, une solution avantageuse consiste à couler directement la pièce en métal amorphe de façon à obtenir par fonderie la géométrie finale ou une géométrie proche de la géométrie finale ne demandant que peu de retouches. L'absence de structure cristalline implique que les propriétés de la pièce en métal amorphe (en particulier les propriétés mécaniques, la dureté et la polissabilité) ne dépendent pas de la méthode de fabrication. Ceci est un avantage majeur par rapport aux métaux polycristallins traditionnels pour lesquels les pièces brutes de fonderie présentent des propriétés amoindries en comparaison aux pièces forgées.

[0006] Toutefois, pour la réalisation de pièces micromécaniques de très faibles épaisseurs (0.5 à 2mm), des inconvénients apparaissent.

[0007] Un premier problème provient du refroidissement du moule. Cet inconvénient peut se constater sur deux aspects. Un premier aspect est que le refroidissement ne doit pas être trop lent car il existe alors un risque de cristallisation partielle ou totale et donc de perdre les propriétés des métaux amorphes. Pour certaines pièces de micromécanique ou certaines pièces d'habillage, la présence d'une seule cristallite peut être rédhibitoire pour des raisons de propriétés mécaniques ou d'aspect visuel, étant donné que de telles cristallites apparaîtront inévitablement lors des étapes de finition. Il est donc indispensable d'avoir un refroidissement suffisamment rapide lors de la coulée pour garantir l'amorphisme de la pièce. Pour cette raison, les moules sont réalisés en métal, par exemple en acier ou en cuivre, permettant d'extraire rapidement de la chaleur. Selon la capacité de l'alliage choisi à devenir amorphe, il est possible avec cette méthode d'obtenir des pièces d'épaisseur de l'ordre de 10mm.

[0008] Le second aspect à considérer vient du fait que le refroidissement ne doit pas être trop rapide car il existe un risque de solidification avant que l'empreinte du moule ne soit totalement remplie. Or, avec des moules en métal comme le cuivre ou l'acier, l'énergie thermique est vite

dispersée entraînant un risque de solidification précoce. Ces deux aspects contradictoires impliquent le compromis suivant : l'épaisseur des pièces coulées ne doit être ni trop petite (risque de solidification avant remplissage complet de l'empreinte), ni trop grande (risque de cristallisation). C'est pourquoi ce procédé est classiquement limité à des pièces d'épaisseur entre environ 2 et 10mm.

[0009] Un second inconvénient est un problème de mise en forme. Ce problème de mise en forme vient de la faible taille du moule et de l'empreinte de la pièce micromécanique à fabriquer. Pour certaines géométries, en particulier des géométries évidées, indémoulables, il peut être nécessaire de rajouter des inserts dans le moule qui devront être éliminés après la mise en forme, et perdus. Pour des formes complexes, le coût de ces inserts et des opérations supplémentaires qui y sont liées peut devenir très élevé, rendant le procédé inexploitable industriellement.

[0010] Une autre solution avantageuse consiste à utiliser les propriétés de mise en forme des métaux amorphes. En effet, les métaux amorphes ont la caractéristique particulière de se ramollir tout en restant amorphes dans un intervalle de température $[T_g - T_x]$ donné propre à chaque alliage et peu élevé car ces températures T_g et T_x sont peu élevées. Cela permet alors de reproduire très précisément des géométries fines et précises car la viscosité de l'alliage diminue fortement et ce dernier peut être facilement déformé afin d'épouser tous les détails d'un moule.

[0011] Toutefois, pour la réalisation de pièces micromécaniques de très faibles épaisseurs (0.5 à 2mm), la réalisation de moules adaptés est ici encore très complexe et présente les mêmes limitations qu'en fonderie.

[0012] De plus, à une température située entre T_g et T_x , le temps à disposition avant que l'alliage ne finisse par cristalliser est limité. Si la géométrie présente de nombreuses complexités de faibles épaisseurs, le temps nécessaire au remplissage complet du moule pourra être supérieur au temps à disposition, entraînant une cristallisation partielle ou complète de la pièce et une perte de ses propriétés mécaniques en particulier.

[0013] Une technique similaire connue est la technologie LIGA. Le LIGA se compose de trois principales étapes de traitement; la lithographie, la galvanoplastie et le moulage. Il existe deux principales technologies de fabrication LIGA, la technique X-Ray LIGA, qui utilise les rayons X produits par un synchrotron pour créer des structures ayant un rapport d'aspect élevé, et la technique LIGA UV, une méthode plus accessible qui utilise la lumière ultraviolette pour créer des structures ayant des faibles rapports d'aspect.

[0014] Les caractéristiques notables de structures de LIGA fabriquées par la méthode X-ray comprennent:

- des rapports d'aspect élevés, de l'ordre de 100:1 ;
- des parois latérales parallèles avec un angle de flanc de l'ordre de 89,95 °;

- parois latérales lisses avec ≈ 10 nm, adaptées pour les miroirs optiques ;
- hauteurs structurales de dizaines de micromètres à quelques millimètres ;
- les détails structurels de l'ordre de micromètres sur des distances de centimètres.

[0015] Le X-Ray LIGA est un procédé de fabrication en microtechnique développé au début des années 1980. Dans ce procédé, un polymère photorésistif sensible aux rayons X, typiquement PMMA (poly(méthacrylate de méthyle)), lié à un substrat électriquement conducteur, est exposé à des faisceaux parallèles de rayons X de haute énergie provenant d'une source de rayonnement de synchrotron au travers d'un masque en partie recouvert d'un matériau absorbant les rayons X. L'élimination chimique des zones exposées (ou non exposées) du polymère photorésistif permet l'obtention d'une structure en trois dimensions qui peut être remplie par une électrodéposition de métal. La résine est chimiquement enlevée pour produire un insert de moule métallique. L'insert de moule peut être utilisé pour produire des pièces en polymères ou céramiques par moulage par injection.

[0016] Le principal avantage de la technique LIGA est la précision obtenue par l'utilisation de la lithographie à rayons X (DXRL). Cette technique permet d'avoir des microstructures ayant des rapports d'aspect élevés et une grande précision pour être fabriqués dans une variété de matériaux (métaux, matières plastiques et des céramiques).

[0017] La technique LIGA UV utilise une source de lumière ultraviolette peu coûteuse, comme une lampe à mercure, pour exposer un polymère photorésistif, typiquement SU-8. De fait que le chauffage et la transmission ne sont pas un problème dans les masques optiques, un masque de chrome simple peut être substitué à la technique sophistiquée de masque X-ray. Ces simplifications font de la technique LIGA UV, une technique beaucoup moins chère et plus accessible que son homologue X-ray. Cependant, la technique LIGA UV n'est pas aussi efficace pour produire des moules de précision et est donc utilisée lorsque le coût doit être maintenu bas et lorsque des rapports d'aspect très élevés ne sont pas nécessaires.

[0018] L'inconvénient d'un tel procédé est qu'il est qu'il ne permet pas la réalisation simple de pièces en trois dimensions. En effet, la fabrication de pièce en trois dimensions via le procédé LIGA est possible mais il est nécessaire de réaliser plusieurs itérations successives de photolithographie, et dépôt galvanique.

[0019] Par ailleurs, le procédé LIGA pose un problème concernant le choix des matériaux. Effectivement, deux matériaux sont nécessaires : un matériau pour le substrat et un matériau qui sera déposé. Le matériau pour le substrat doit être photo-structurable de sorte que le plâtre ou le zircon ne sont pas utilisables. Pour le matériau dé-

posé, celui-ci doit pouvoir être déposé via galvanoplastie de sorte que les matériaux métalliques soient les seuls envisageables. Or, de tels matériaux présentent généralement des caractéristiques thermiques telles qu'ils assurent une bonne dissipation thermique et donc un bon refroidissement. Cette capacité à bien dissiper l'énergie thermique provoquerait, pour un alliage métallique amorphe mis en forme dans le moule en LIGA, un durcissement trop rapide et empêcherait donc une bonne formation des pièces.

[0020] Enfin, le procédé LIGA pour la fabrication du moule est de nature à limiter les géométries possible puisqu'un tel moule en trois dimensions nécessiterait une fabrication strate par strate.

RESUME DE L'INVENTION

[0021] L'invention concerne un procédé de réalisation d'une première pièce qui pallie les inconvénients de l'art antérieur en permettant d'obtenir un procédé de fabrication d'un composant réalisé en un premier matériau métallique, ledit premier matériau étant un matériau apte à devenir au moins partiellement amorphe, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) se munir d'un moule réalisé dans un second matériau, ledit moule comportant une empreinte formant le négatif du composant ;

b) se munir du premier matériau et le mettre en forme dans l'empreinte dudit moule, ledit premier matériau ayant subi au plus tard au moment de ladite mise en forme un traitement lui permettant de devenir au moins partiellement amorphe ;

c) désolidariser le composant ainsi formé du moule ;

caractérisé en ce que le second matériau formant le moule présente une effusivité thermique allant de 250 à 2500 J/K/m²/s^{0.5}.

[0022] Dans un premier mode de réalisation avantageux, l'étape c) consiste à dissoudre ledit moule.

[0023] Dans un second mode de réalisation avantageux, ledit premier matériau est soumis à une montée en température au-dessus de sa température de fusion lui permettant de perdre localement toute structure cristalline, ladite montée étant suivie d'un refroidissement à une température inférieure à sa température de transition vitreuse permettant audit premier matériau de devenir au moins partiellement amorphe.

[0024] Dans un troisième mode de réalisation avantageux, l'étape b) de mise en forme est simultanée avec un traitement rendant ledit premier matériau au moins partiellement amorphe, en le soumettant à une température supérieure à sa température de fusion suivie d'un refroidissement à une température inférieure à sa température de transition vitreuse lui permettant de devenir au moins partiellement amorphe, lors d'une opération de

coulée. Ce mode de réalisation est caractérisé en ce que la vitesse critique de refroidissement du premier matériau est inférieure à 10K/s.

[0025] Dans un quatrième mode de réalisation avantageux, la mise en forme se fait par injection.

[0026] Dans un cinquième mode de réalisation avantageux, la mise en forme se fait par coulée centrifuge.

[0027] Dans un autre mode de réalisation avantageux, le second matériau est du zircon ayant une effusivité de $2300 \text{ J/K/m}^2/\text{s}^{0.5}$.

[0028] Dans un autre mode de réalisation avantageux, le second matériau est du type plâtre composé majoritairement de gypse et/ou de silice, ayant une effusivité comprise entre 250 et $1000 \text{ J/K/m}^2/\text{s}^{0.5}$.

[0029] Dans un autre mode de réalisation avantageux, le premier matériau présente une vitesse de refroidissement critique inférieure ou égale à 10K/s.

[0030] L'invention concerne également un composant réalisé dans un premier matériau étant un matériau métallique apte à devenir au moins partiellement amorphe, caractérisé en ce qu'il est fabriqué en utilisant le procédé selon l'invention.

[0031] L'invention concerne en outre une pièce d'horlogerie ou de joaillerie comprenant le composant selon l'invention, ledit composant est choisi dans la liste comprenant une carrure, une lunette, un maillon de bracelet, un rouage, une aiguille, une couronne, une ancre ou un balancier de système d'échappement, une cage de tourbillon, une bague, un bouton de manchettes ou une boucle d'oreilles ou un pendentif.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0032] Les buts, avantages et caractéristiques du procédé de réalisation d'une première pièce selon la présente invention apparaîtront plus clairement dans la description détaillée suivante d'au moins une forme de réalisation de l'invention donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif et illustrée par les dessins annexés sur lesquels :

- les figures 1 à 6 représentent de manière schématique les étapes du procédé selon la présente invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0033] Les figures 1 à 6 représentent les différentes étapes du procédé de réalisation d'un composant horloger ou joailler 1 appelé aussi première pièce 1 selon la présente invention. Cette première pièce 1 est réalisée en un premier matériau. Cette première pièce 1 peut être une pièce d'habillage comme une carrure, une lunette, un maillon de bracelet, une bague, des boutons de manchettes ou des boucles d'oreilles ou un pendentif ou une pièce fonctionnelle comme un rouage 3, une aiguille, une couronne, une ancre 5 ou un balancier 7 de système d'échappement 9, une cage de tourbillon.

[0034] Le premier matériau est avantageusement un matériau au moins partiellement amorphe. Plus particulièrement, le matériau est métallique, on comprend par là qu'il comporte au moins un élément métallique ou métalloïde dans une proportion d'au moins 50% en masse. Le premier matériau peut être un alliage métallique homogène ou un métal au moins partiellement ou totalement amorphe. Le premier matériau est ainsi choisi apte à perdre localement toute structure cristalline lors d'une montée en température au-dessus de sa température de fusion suivie d'un refroidissement suffisamment rapide à une température inférieure à sa température de transition vitreuse, lui permettant de devenir au moins partiellement amorphe. L'élément métallique pourra être précieux ou non.

[0035] La première étape, représentée à la figure 2, consiste à se munir d'un moule 10. Ce moule 10 présente une empreinte 12 qui est le négatif de la pièce 1 à réaliser. Il s'agit ici d'un moule dit à cire perdue. Ce type de moule consiste en un moule 10 réalisé dans un matériau qui peut être détruit ou dissout après utilisation pour libérer ladite pièce. L'avantage de ce type de moule est sa facilité de fabrication et de démoulage, qui est indépendante de la géométrie de l'empreinte. Il est ainsi possible de réaliser facilement des empreintes de géométries complexes et/ou évidées, sans inserts. Ce moule pourra être obtenu par recouvrement d'un modèle en cire ou résine, lui-même obtenu par injection, par fabrication additive, par usinage, ou par sculpture. Ce moule 10 comprend un conduit 14 pour que le métal liquide puisse y être versé.

[0036] Ce moule 10 est ainsi réalisé en un second matériau. Avantageusement, le matériau du moule est choisi pour présenter des propriétés thermiques spécifiques. En effet, le but est ici d'avoir un moule pour la coulée en cire perdue qui est réalisé dans un matériau permettant au matériau amorphe de la pièce micromécanique de ne pas cristalliser tout en remplissant complètement l'empreinte du moule.

[0037] La cristallisation des métaux amorphes se produit lorsque ceux-ci, quand ils se trouvent dans un état visqueux ou liquide, ne sont pas refroidis suffisamment rapidement pour empêcher les atomes de se structurer entre eux. Pour un alliage donné, on définit cette caractéristique par la vitesse de refroidissement critique, R_c , soit la vitesse de refroidissement minimale à respecter entre la température de fusion et la température de transition vitreuse afin de conserver un état amorphe de la matière. Par conséquent, il devient nécessaire d'avoir un moule 10 réalisé dans un matériau qui dissipe suffisamment bien l'énergie thermique pour garantir une vitesse de refroidissement R supérieure à R_c . Classiquement, les moules de fonderie sont réalisés en acier ou en alliages cuivreux afin d'avoir une valeur de R élevée.

[0038] Toutefois, pour des pièces de faibles dimensions ou présentant des détails fins et complexes, cette capacité à dissiper l'énergie thermique ne doit pas être trop importante. Dans le cas où cette capacité est trop

importante, le risque est que le premier matériau formant la première pièce ne fige avant de pouvoir remplir entièrement l'empreinte 12 du moule 10.

[0039] A ce titre, la présente invention se propose d'utiliser le critère d'effusivité thermique E en combinaison avec R_c .

[0040] L'effusivité thermique d'un matériau caractérise sa capacité à échanger de l'énergie thermique avec son environnement. Elle est donnée par :

$$E = \sqrt{\lambda \rho c}$$

où :

λ : est la conductivité thermique du matériau (en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

ρ : la masse volumique du matériau (en $kg \cdot m^{-3}$)

c : la capacité thermique massique du matériau (en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

L'effusivité se mesure alors en $J/K/m^2/s^{0.5}$.

[0041] Cette effusivité permet, selon l'épaisseur de la première pièce à réaliser, d'obtenir un refroidissement qui garantit un état amorphe du matériau, c'est-à-dire $R > R_c$. En effet, si le critère d'effusivité est important, l'amorphisme est liée à l'épaisseur de la pièce à fabriquer. On comprend facilement que, pour une épaisseur donnée, une grande effusivité risque d'entraîner une solidification du matériau avant que celui-ci n'ait pu remplir la totalité du moule alors qu'une trop faible effusivité risque d'entraîner une cristallisation. Selon l'invention, on considérera que l'effusivité sera choisie dans un intervalle allant de 250 à 2500 $J/K/m^2/s^{0.5}$. A titre d'exemple de matériau, l'effusivité des matériaux de type plâtre est de 250 - 1000 $J/K/m^2/s^{0.5}$ alors que pour le zircon, elle sera de 2300 $J/K/m^2/s^{0.5}$.

[0042] Avec les caractéristiques d'effusivité choisies pour l'invention, il est possible d'obtenir une première pièce ayant une épaisseur de 0.5mm ou plus sans figer la matière avant que l'empreinte ne soit remplie en totalité. Il est clair que des pièces ou des parties de pièce d'épaisseur inférieure à 0.5mm puissent être correctement remplies si elles sont des détails ponctuels et de faibles dimensions.

[0043] La seconde étape consiste à se munir du premier matériau, c'est-à-dire du matériau constitutif de la première pièce 1. Une fois muni du matériau, la suite de cette seconde étape consiste à le mettre en forme comme visible aux figures 3 et 4. Pour cela, un procédé de coulée est utilisé.

[0044] Un tel procédé consiste à prendre le premier matériau dont on s'est muni lors de la troisième étape sans pour autant lui avoir fait subir un traitement le rendant au moins partiellement amorphe et de le mettre sous forme liquide. Cette mise sous forme liquide se fait par fusion dudit premier matériau dans un récipient verseur

20.

[0045] Une fois le premier matériau sous forme liquide, celui-ci est coulé dans l'empreinte 2 du moule. Lorsque l'empreinte 2 du moule est remplie ou au moins partiellement remplie, le premier matériau est alors refroidi de sorte à lui donner une forme amorphe. Selon l'invention, le refroidissement est opéré par dissipation de chaleur du moule 10 c'est-à-dire en utilisant les caractéristiques thermiques du matériau constitutif du moule.

[0046] Pour rappel, le matériau constitutif du moule 10 sera choisi pour avoir une effusivité comprise dans un intervalle allant de 250 à 2500 $J/K/m^2/s^{0.5}$, cette effusivité thermique d'un matériau étant la capacité de ce dernier à échanger de l'énergie thermique avec son environnement. Ainsi, plus l'effusivité est grande est plus le refroidissement sera important, à épaisseur équivalente.

[0047] Avec de telles valeurs d'effusivité, la vitesse de refroidissement R est faible par rapport aux moules traditionnellement utilisés en métal. Pour comparaison, l'effusivité de l'acier est de plus de 10'000 $J/K/m^2/s^{0.5}$ et du cuivre de plus de 35'000 $J/K/m^2/s^{0.5}$. Pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser un premier matériau ayant une vitesse de refroidissement critique R_c faible afin de garantir un état amorphe ou partiellement amorphe de la pièce à réaliser. Cette vitesse de refroidissement critique R_c sera inférieure à 15 K/s. Des alliages utilisés sont par exemple donnés par les compositions $Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{11.0}Nb_{2.8}$ ($R_c=10K/s$), $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ ($R_c=1.4K/s$) ou encore $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ ($R_c=0.10K/s$). On comprendra donc qu'un moule utilisé dans la présente invention ne peut être réalisé en matériau métallique.

[0048] Avec les caractéristiques d'effusivité choisies pour l'invention, il est ainsi possible d'obtenir une première pièce en métal amorphe ayant une épaisseur comprise entre 0.5mm et 1.4mm, étant entendu comme expliqué ci-dessus que des détails de plus faible épaisseur sont réalisables s'ils sont ponctuels et limités en taille. De manière similaire, des pièces ou des parties de pièces d'épaisseur supérieure à 1.4mm peuvent être réalisées sans cristallisation si elles sont considérées comme des détails ponctuels et de faibles dimensions.

[0049] Un avantage de la coulée d'un métal ou alliage capable d'être amorphe, est d'avoir une température de fusion peu élevée. En effet, les températures de fusion des métaux ou alliages capables d'avoir une forme amorphe, sont en général deux à trois fois plus faibles que celles des alliages classiques lorsque l'on considère des compositions de mêmes types. Par exemple, la température de fusion de l'alliage $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ est de 750°C comparé au 1500-1700°C des alliages cristallins à base de zirconium Zr et titane Ti. Cela permet d'éviter d'endommager le moule.

[0050] Un autre avantage est que le retrait de solidification, pour un métal amorphe, est très faible, moins de 1% par rapport au retrait de 5 à 7% pour un métal cristallin. Cet avantage permet d'utiliser le principe de la cou-

lée sans craindre de défauts de surface ou de changements notables de dimensions qui seraient la conséquence dudit retrait.

[0051] Un autre avantage est que les propriétés mécaniques et de polissabilité des métaux amorphes ne dépendent pas du procédé de fabrication tant qu'ils sont amorphes. Ainsi les pièces obtenues par coulée auront les mêmes propriétés que les pièces forgées, usinées, ou déformées à chaud, ce qui est un avantage majeur par rapport aux métaux cristallins dont les propriétés dépendent fortement de la structure cristalline, elle-même liée à l'historique du procédé d'obtention de la pièce.

[0052] Dans une première alternative, la coulée pourra être du type gravitationnel. Dans une telle coulée le métal remplit le moule sous l'effet de la gravité.

[0053] Dans une seconde alternative, la coulée pourra être du type centrifuge. Une telle coulée par centrifugation utilise le principe selon lequel le moule est entraîné en rotation rapide. Le métal liquide versé à l'intérieur se colle à la paroi par la force centrifuge et se solidifie. Cette technique permet une centrifugation et une pression sur la matière qui provoque un dégazage et expulse vers la partie externe les impuretés contenues dans le bain de métal liquide. De plus petites cavités peuvent être remplies par rapport à la coulée gravitationnelle simple.

[0054] Dans une troisième alternative, la coulée pourra être du type par injection. Une telle coulée par injection utilise le principe selon lequel le moule est rempli grâce à un piston qui vient appliquer une force très importante pour pousser le métal liquide. Cette poussée permet alors d'introduire le métal liquide dans le moule afin de mieux le remplir. Dans d'autres alternatives, la coulée pourra être de type par contre-gravité, par moulage sous pression, par coulée par le vide.

[0055] La troisième étape, représentée à la figure 5, consiste à séparer la première pièce 1 du moule 10. Pour cela, le moule 10, dans lequel le métal amorphe a été surmoulé pour former la première pièce 1, est détruit par utilisation d'un jet d'eau sous haute pression, par dissolution dans de l'eau ou dans une solution chimique, ou par enlèvement mécanique. Dans le cas de l'utilisation d'une solution chimique, celle-ci est choisie pour attaquer spécifiquement le moule 10. En effet, le but de cette étape est de dissoudre le négatif 1 sans dissoudre la première pièce 5 constituée de métal amorphe. Par exemple, dans le cas d'un moule réalisé en plâtre avec liant phosphaté, une solution d'acide fluorhydrique est utilisée pour dissoudre le moule. Le résultat final est alors l'obtention de la première pièce en métal amorphe.

[0056] Ensuite, il est prévu d'enlever le surplus de matière par voie mécanique ou chimique comme représenté à la figure 6.

[0057] On comprendra que diverses modifications et/ou améliorations et/ou combinaisons évidentes pour l'homme du métier peuvent être apportées aux différents modes de réalisation de l'invention exposés ci-dessus sans sortir du cadre de l'invention défini par les revendications annexées.

[0058] On peut également comprendre que la première étape consistant à se munir du négatif 1 peut comprendre aussi le fait de préparer ledit négatif. En effet, il est possible de décorer le négatif 1 de sorte que des états de surface puissent être directement réalisés sur la première pièce. Ces états de surface peuvent être une décoration « côte de Genève », perlée, colimaçonée, diamant ou un satinage.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un composant (1) réalisé en un premier matériau, ledit premier matériau étant un matériau métallique apte à devenir au moins partiellement amorphe, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) se munir d'un moule (10) réalisé dans un second matériau, ledit moule comportant une empreinte (12) formant le négatif du composant ;
- b) se munir du premier matériau et le mettre en forme dans l'empreinte dudit moule, ledit premier matériau ayant subi au plus tard au moment de ladite mise en forme un traitement lui permettant de devenir au moins partiellement amorphe ;
- c) désolidariser le composant ainsi formé du moule ;

caractérisé en ce que le second matériau formant le moule présente une effusivité thermique allant de 250 à 2500 J/K/m²/s^{0.5}.

- 2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'étape c) consiste à dissoudre ledit moule.
- 3. Procédé de fabrication selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit premier matériau est soumis à une montée en température au-dessus de sa température de fusion lui permettant de perdre localement toute structure cristalline, ladite montée étant suivie d'un refroidissement à une température inférieure à sa température de transition vitreuse permettant audit premier matériau de devenir au moins partiellement amorphe, le premier matériau présente une vitesse de refroidissement critique inférieure à 15 K/s.
- 4. Procédé de fabrication selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le premier matériau présente une vitesse de refroidissement critique inférieure ou égale à 10K/s.
- 5. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'étape b) de mise en forme est simultanée avec un traitement rendant

ledit premier matériau au moins partiellement amorphe, en le soumettant à une température supérieure à sa température de fusion suivie d'un refroidissement à une température inférieure à sa température de transition vitreuse lui permettant de devenir au moins partiellement amorphe, lors d'une opération de coulée. 5

6. Procédé de fabrication selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la mise en forme se fait par injection. 10
7. Procédé de fabrication selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la mise en forme se fait par coulée centrifuge. 15
8. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le second matériau est du zircon ayant une effusivité de 2300 J/K/m²/s^{0.5}. 20
9. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le second matériau est un plâtre composé majoritairement de gypse et/ou de silice, ayant une effusivité comprise entre 250 et 1000 J/K/m²/s^{0.5}. 25
10. Composant (1) réalisé dans un premier matériau étant un matériau métallique apte à devenir au moins partiellement amorphe, **caractérisé en ce qu'il** est fabriqué en utilisant le procédé selon l'une des revendications précédentes. 30
11. Pièce d'horlogerie comprenant le composant selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** ledit composant (1) est choisi dans la liste comprenant une carrure, une lunette, un maillon de bracelet, un rouage (3), une aiguille, une couronne, une ancre (5) ou un balancier (7) de système d'échappement (9), une cage de tourbillon. 35 40
12. Pièce de joaillerie comprenant le composant selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** ledit composant (1) est choisi dans la liste comprenant une bague, un bouton de manchettes ou une boucle d'oreilles ou un pendentif. 45

50

55

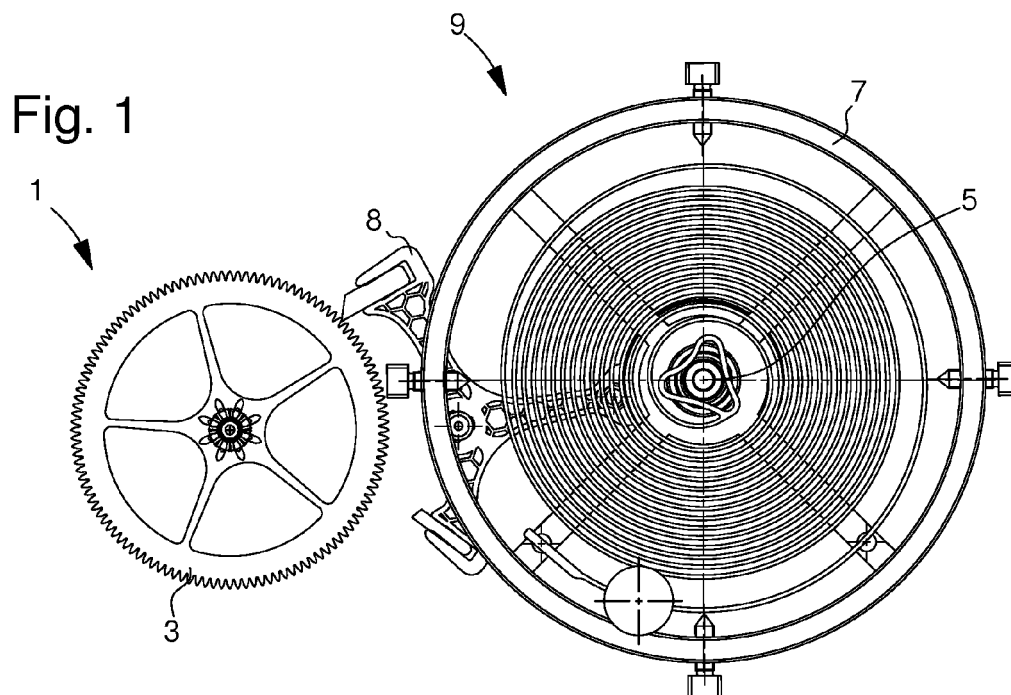


Fig. 2

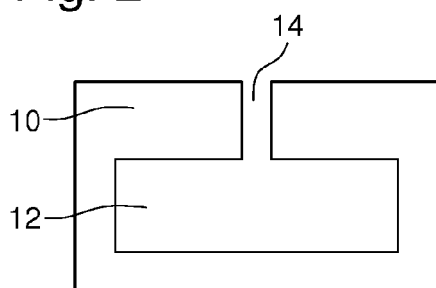


Fig. 3

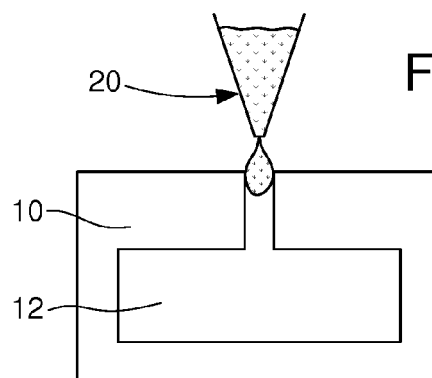


Fig. 4

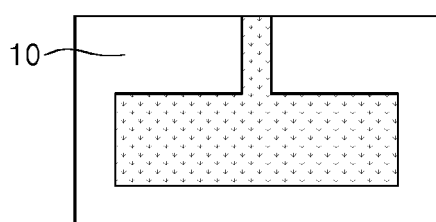


Fig. 5

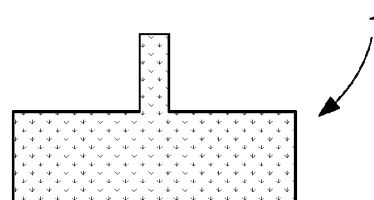
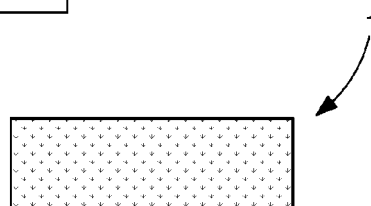


Fig. 6





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 15 19 5197

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	WO 2004/030848 A1 (LIQUIDMETAL TECHNOLOGIES [US]; PEKER ATAKAN [US]; KIM CHOONGNYUN PAUL) 15 avril 2004 (2004-04-15) * le document en entier *	1-12	INV. B22D13/00 B22D15/00 B22D25/02 B22D27/04 B22C9/02
A	EP 2 881 488 A1 (SWATCH GROUP RES & DEV LTD [CH]) 10 juin 2015 (2015-06-10) * le document en entier *	1-12	
A	EP 2 835 698 A1 (SWATCH GROUP RES & DEV LTD [CH]) 11 février 2015 (2015-02-11) * le document en entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			B22D B22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		15 juin 2016	Scheid, Michael
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 15 19 5197

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-06-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004030848 A1	15-04-2004	AU 2003279096 A1 US 2006086476 A1 WO 2004030848 A1	23-04-2004 27-04-2006 15-04-2004
EP 2881488 A1	10-06-2015	CN 104694781 A CN 105164301 A EP 2881488 A1 HK 1209461 A1 JP 2015113527 A JP 2016515165 A KR 20150066473 A US 2015159249 A1 US 2016010194 A1 WO 2015082175 A1	10-06-2015 16-12-2015 10-06-2015 01-04-2016 22-06-2015 26-05-2016 16-06-2015 11-06-2015 14-01-2016 11-06-2015
EP 2835698 A1	11-02-2015	EP 2835698 A1 WO 2015018718 A1	11-02-2015 12-02-2015

EPO FORM P0450

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82