

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **84102398.9**

⑥ Int. Cl.³: **C 22 C 29/00, G 04 B 37/00**

㉔ Date de dépôt: **06.03.84**

㉓ Priorité: **15.03.83 CH 1421/83**

㉑ Demandeur: **STELLRAM S.A., Route de l'Etraz,
CH-1260 Nyon, Vaud (CH)**

④③ Date de publication de la demande: **17.10.84**
Bulletin 84/42

㉒ Inventeur: **Bonjour, Christian, Chemin de Prélaz 17,
CH-1260 Nyon, Vaud (CH)**
Inventeur: **Duvanel, François, Route de St. Cergue 99,
CH-1260 Nyon, Vaud (CH)**

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE DE FR GB IT LU NL
SE**

㉔ Mandataire: **Micheli, Michel Pierre et al, MICHELI &
CIE 118, Rue du Rhône Case Postale 47,
CH-1211 Genève 6 (CH)**

⑤④ **Alliage fritté à base de carbures et articles en cet alliage.**

⑤⑦ L'alliage selon l'invention comporte 75 à 90% en poids d'un mélange de carbures, par exemple WC et TiC, et 10 à 25% d'un liant. Ce liant comporte du Co, Ni et Ru, représentant ensemble 7 à 15% de l'alliage, ainsi que du Mo₂C.

Cet alliage permet de réaliser des articles décoratifs dont la densité est analogue à celle de l'acier inoxydable.

Alliage fritté à base de carbures et articles en cet
alliage

La présente invention se rapporte à un alliage fritté à base de carbures et comportant un liant, ainsi qu'à des articles réalisés en cet alliage, notamment des articles décoratifs.

Les alliages en métal dur fritté comportant au moins un carbure et un liant métallique sont déjà connus d'une part pour la fabrication d'outils de coupe et d'autre part pour la réalisation d'articles décoratifs. En ce qui concerne plus particulièrement cette seconde utilisation de tels alliages, on peut mentionner le brevet CH 517.963 qui divulgue la réalisation d'une boîte de montre en un métal dur fritté à base de carbures, qui présente grâce à sa dureté élevée (supérieure à celle de la topaze), d'excellentes caractéristiques de résistance aux rayures. En outre, les brevets respectivement FR 2.487.380 et GB 1.282.009 décrivent des alliages frittés anti-abrasifs à base de carbures, nitrures et/ou borures, qui contiennent dans leur liant au moins un métal précieux, par exemple Au, Ag, Pd ou Pt, utilisables pour la réalisation d'articles décoratifs résistants à l'abrasion et présentant l'aspect esthétique d'un alliage précieux.

Le but de cette invention consiste à fournir un alliage fritté du type précité, c'est-à-dire très dur, mais présentant des propriétés anti-corrosions améliorées et une densité proche de celle de l'acier inoxydable, notamment afin de pouvoir remplacer celui-ci dans la réalisation d'articles décoratifs inrayables tels que boîtes et bracelets de montre, bracelets et chaînes, briquets, stylos, etc.

L'alliage fritté à base de carbures ayant une densité proche de celle de l'acier, objet de cette invention et visant à atteindre le but précité, est caractérisé par

le fait qu'il comporte 75 à 90 % en poids d'un mélange de carbures, et 10 à 25 % en poids d'un liant, 60 à 70 % en poids de cobalt, nickel et ruthénium, et 30 à 40 % en poids de carbure de molybdène, et le Ru étant présent en une 5 quantité de 10 à 25 % par rapport au total des trois éléments Co, Ni et Ru.

Le mélange de carbures est de préférence constitué de WC et TiC et peut comporter, en remplacement d'une partie des carbures au moins un nitrure et/ou au moins un bo- 10 rure. De plus, le mélange WC-TiC peut être également constitué d'un composé mixte de ces deux carbures. Enfin, le Mo_2C peut éventuellement être partiellement remplacé par du HfC.

L'invention sera maintenant illustrée en référence 15 aux exemples suivants :

Exemple 1 Préparation d'alliages selon l'invention

Les quatre alliages suivants ont été préparés par pressage puis frittage à une température comprise entre 1350 et 1500°C et à pression relativement basse 20 (0,1 - 1 Torr) :

Alliage No. 1 : 83 % en poids de WC-TiC
12 % en poids de Co, Ni, Ru
5 % en poids de Mo_2C

25 Alliage No. 2 : 83 % en poids de WC-TiC
12 % en poids de Co, Ni, Ru
3 % en poids de Mo_2C
2 % en poids de HfC

Alliage No. 3 : 90 % en poids de WC-TiC
7 % en poids de Co, Ni, Ru
30 3 % en poids de Mo_2C

Alliage No. 4 : 75 % en poids de WC-TiC
15 % en poids de Co, Ni, Ru
10 % en poids de Mo_2C

(dans les alliages Nos. 1 et 2 ci-dessus, le mélange de carbures contient 41,5 % de WC et 41,5 % de TiC, et le liant contient 2 % de Co, 8 % de Ni et 2% de Ru).

Exemple 2 Tests de dureté et mesure de densité

5 Les quatre alliages décrits dans l'exemple 1 ont été soumis à un test de dureté de type Vickers - HV 10 selon les normes ISO 3768. Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau ci-dessous, avec les densités relatives de ces alliages :

10	<u>dureté HV10</u>	<u>densité</u>
Alliage No. 1	1500	7,76
Alliage No. 2	1520	7,79
Alliage No. 3	1600	7,66
Alliage No. 4	1400	7,97

15 Exemple 3 Tests comparatifs de résistance à la corrosion

Les quatres alliages Nos. 1 à 4 décrits dans l'exemple 1, ainsi que les quatre alliages de référence suivants Nos. 5 à 8, ont été soumis à des tests de corrosion.

Alliages de référence Nos. 5 à 8 : 83 % de WC-TiC et 17 % de
 20 liant, dont 5 % de Mo₂C
 et 12 % respectivement
 de Ni-Ru (alliage No. 5),
 de Ni (alliage No. 6),
 de Co (alliage No. 7) et
 25 de Co-Ni (alliage No. 8).

Les tests de corrosion effectués étaient les suivants:

a) eau de mer synthétique

conditions : température ambiante

humidité : 100 %

30 durée : 6 jours

cycle : 5 min. d'immersion par demi-heure

b) brouillard salin

conditions : brouillard NaCl 5 %

température : 35°C

humidité : 100 %

5 durée : 24 heures

c) sueur synthétique

conditions : sueur synthétique : formule BAM selon test
Laboratoire Suisse de
Recherches Horlogères

10 température ambiante

humidité : 100 %

durée : 6 jours

pièces (alliages) déposées sur un coton
imbibé de sueur

15 Résultats obtenus : dans les trois tests de corrosion, les
quatre alliages Nos. 1 à 4 (invention) sont restés tout-
à-fait inchangés, donc inaltérés, alors que les quatres
alliages Nos. 5 à 8 (référence) ont été plus ou moins for-
tement tachés ou corrodés par les agents de corrosion

20 utilisés.

Exemple 4 Tests comparatifs de résistance à la rupture

Des tests de résistance à la rupture ont été effectués
selon les normes ISO 3327 pour les quatre alliages Nos.

1 à 4 (invention) et les quatre alliages de référence

25 Nos 5 à 8.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau
ci-après :

Tableau

<u>Alliage No</u>		<u>Résistance à la rupture</u> (kg / mm ²)
	1 invention	150
5	2 "	150
	3 "	120
	4 "	170
	5 référence	145
	6 "	115
10	7 "	125
	8 "	120

Il ressort clairement du tableau ci-dessus que les alliages selon l'invention présentent une résistance à la rupture supérieure à celle des alliages de référence 15 (à l'exception de l'alliage No. 3).

Exemple 5 Etat de surface

L'état de surface des alliages selon l'invention (Nos. 1 à 4) et des alliages de référence (Nos 5 à 8) a été examiné, après polissage des échantillons jusqu'à un 20 polissage au moyen d'une pâte diamantée 1μ, d'une part par observation au microscope et d'autre part en effectuant des tests comparatifs de rugosité.

L'observation métallographique au microscope des surfaces polies a révélé que les alliages selon l'invention présentaient une porosité $A_{O_2}B_{O_2}C_{O_2}$ (normes ASTM) et une grosseur moyenne des grains de l'ordre de 5 à 10μ , alors que
5 les alliages de référence présentaient une porosité $A_1B_1C_1$ et une grosseur moyenne des grains inférieure à 3μ environ.

Quant aux tests de rugosité, ils ont été effectués au moyen d'un appareil "Perthen M3A" avec unité d'avance PFK ("cut-off" de 0,8 correspondant à une longueur de pal-
10 page de 4,8 mm).

Pour les alliages Nos 1 à 4 (invention), les valeurs moyennes obtenues étaient comprises entre 0,05 et $0,1\mu$, alors que pour les alliages Nos 5 à 8 (référence), elles étaient de l'ordre de 0,2 à $0,3\mu$. Cela signifie donc que, dans des
15 conditions identiques de polissage, les alliages selon l'invention présentent une rugosité nettement inférieure à celle des alliages de référence.

Il ressort des différents tests présentés dans les exemples qui précèdent que les alliages frittés selon l'in-
20 vention sont particulièrement appropriés pour la réalisation d'articles décoratifs tels que boîtes et bracelets de montre, bracelets et chaînes, briquets, stylos, etc.

En effet, ces articles présentent une résistance à l'oxydation et à la corrosion beaucoup plus importante
25 que celle d'articles en alliages d'un type analogue ; ceci est inattendu et est lié à la présence simultanée dans le liant de Co, Ni et Ru.

De plus, ils présentent une dureté élevée (1400 à 1600), qui rend leur surface polie inrayable dans des con-
30 ditions habituelles d'utilisation des articles considérés, et une densité relative (7,6 - 8,0) comparable à celle d'un acier inoxydable (7,5 - 7,9).

Enfin, les articles en alliage selon l'invention présentent après polissage une surface brillante remarquable.
35 Cette propriété de pouvoir être polie présente les alliages selon l'invention est due à une grosseur moyenne

des grains après frittage qui est supérieure à celle des alliages connus. La qualité de la brillance de la surface après polissage provient donc également de la grosseur moyenne des grains et de la porosité relativement faible 5 de ces alliages. Les alliages selon l'invention présentent donc des valeurs de porosité et de grosseur moyenne des grains telles qu'elles permettent d'obtenir un compromis optimal entre la brillance ou l'éclat de la surface polie de ces alliages, leur dureté et la résistance à la rupture.

10 Pour la réalisation d'articles, par exemple de boîtes de montres, les alliages selon l'invention présentent encore l'avantage sur les alliages en métal dur fritté déjà utilisés à cet effet de pouvoir être obtenus par pressage et frittage à 1350-1500°C sous une pression relativement basse 15 (0,1 - 1 Torr), alors que lesdits alliages connus doivent être frittés à 1450 - 1500°C sous une pression relativement élevée (supérieure à 1 Torr).

REVENDICATIONS

1. Alliage fritté à base de carbures ayant une densité proche de celle de l'acier, caractérisé par le fait qu'il comporte 75 à 90 % en poids d'un mélange de carbures, et
5 10 à 25 % en poids d'un liant, 60 à 70 % en poids de cobalt, nickel et ruthénium, et 30 à 40 % en poids de carbure de molybdène, et le Ru étant présent en une quantité de 10 à 25 % par rapport au total des trois éléments Co, Ni et Ru.
- 10 2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le mélange de carbures est un composé mixte de carbure de tungstène et de carbure de titane.
3. Alliage selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comporte 83 % de mélange
15 WC-TiC, 12 % de Co, Ni et Ru, et 5 % de Mo₂C.
4. Alliage selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'il comporte 2 % de Co, 8 % de Ni et 2 % de Ru.
5. Alliage selon la revendication 3 ou la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il comporte 41,5 % de WC
20 et 41,5 % de TiC.
6. Alliage selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comporte 90 % de mélange WC-TiC, 7 % de Co, Ni et Ru, et 3 % de Mo₂C.
7. Alliage selon la revendication 1 ou la revendication
25 2, caractérisé par le fait qu'il comporte 75 % de mélange WC-TiC, 15 % de Co, Ni et Ru, et 10 % de Mo₂C.

8. Alliage selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que dans le mélange de carbures, une partie de ceux-ci est remplacée par au moins un nitrure et/ou au moins un borure.
- 5 9. Alliage selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le Mo_2C du liant est partiellement remplacé par du HfC .
10. Articles en un alliage selon la revendication 1.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0121769
Numéro de la demande

EP 84 10 2398

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Y	FR-A-2 097 258 (UGINE CARBONE) * Revendications 1,2,4; page 2, lignes 4-10 *	1-10	C 22 C 29/00 G 04 B 37/00
Y	FR-A-2 037 801 (PRODUCTION TOOL ALLOY CORP.) * Revendications 1,3,5,8-11 *	1-10	
Y	GB-A- 622 041 (MALLORY) * Revendication 1 *	1-10	
Y	FR-A-1 007 185 (W.C. HERAEUS) * Résumé, points a-g *	8	
Y	GB-A-2 081 741 (CHUGAI DENKI KOGUO K.K.) * Revendication 1 * & FR - A - 2487380 (Cat. D)	8	
A	EP-A-0 044 351 (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE) * Revendications 1-5 *		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-06-1984	Examineur SCHRUERS H.J.
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			