(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 635 325 B1

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
05.12.2001 Bulletin 2001/49

(51) Int Cl.[7]: **B22F 3/22**

(21) Numéro de dépôt: **94111197.3**

(22) Date de dépôt: **19.07.1994**

(54) **Procédé de fabrication par frittage d'une pièce en titane et article décoratif réalisé selon un tel procédé**

Verfahren zur Herstellung von einem Titanwerkstück durch Sintern und so hergestellte Dekorartikeln

Process for making a workpiece in titanium by sintering and a decorative article made by such a process

(84) Etats contractants désignés:
CH DE FR GB IT LI NL SE

(30) Priorité: **23.07.1993 CH 224693**
30.07.1993 FR 9309530

(43) Date de publication de la demande:
25.01.1995 Bulletin 1995/04

(73) Titulaire: **ASULAB S.A.**
2074 Marin (CH)

(72) Inventeur: **Gladden, Thomas**
CH-2036 Cormondrèche (CH)

(74) Mandataire: **Patry, Didier Marcel Pierre et al**
I C B,
Ingénieurs Conseils en Brevets S.A.
Rue des Sors 7
2074 Marin (CH)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 356 131

- **KEI AMEYAMA ET AL. 'Injection Molding of Titanium Powders' 1989 , METAL POWDER INDUSTRIES FEDERATION , PRINCETON, NEW JERSEY, USA * Page 122,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 227 (C-0718) 15 Mai 1990 & JP-A-02 054 733 (KAWASAKI STEEL CORP)**
- **DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-197292 & JP-A-3 122 205 (NIPPON STEEL CORP) 24 Mai 1991**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 635 325 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce en titane par les technologies des poudres et notamment un tel procédé permettant de fabriquer des pièces en titane par frittage de poudre d'hydrure de titane (TiH_2), pièces dont la porosité est inférieure à environ 2%. L'invention concerne également un article décoratif réalisé par un tel procédé.

[0002] Le procédé de l'invention s'adapte plus particulièrement à la fabrication de produits semi-finis en titane qui sont destinés à réaliser des articles décoratifs tels que des boîtes de montre, maillons de bracelet, cadrans de montre ou analogues, qui une fois polis présentent une surface d'un brillant intense.

[0003] Au cours des dernières années, les technologies de la métallurgie des poudres, et notamment le moulage par injection de poudre de métal, ont permis de réaliser des pièces en titane de formes complexes qui ne pouvaient être obtenues auparavant qu'au prix d'un usinage long et coûteux d'un bloc de titane.

[0004] Compte tenu des caractéristiques pyrophoriques de la poudre de titane et des conditions délicates de sa manipulation et de sa mise en oeuvre qui en découlent, l'utilisation de poudre de TiH_2, qui ne présente aucun risque d'inflammation spontanée au simple contact de l'air, a été développé pour la réalisation par frittage de pièces en titane.

[0005] Un tel procédé est décrit dans la publication de Kei Ameyama et al., intitulée "INJECTION MOLDING OF TITANIUM POWDERS" et publiée par la "Metal Powder Industries Federation" 105 College Rd., east, Princeton, New Jersey 08540, USA, 1989, pages 121 à 126.

[0006] Selon ce procédé, la poudre de TiH_2 est tout d'abord mélangée à un liant formé d'un mélange de polymère, d'un plastifiant et de cire. Le mélange ainsi obtenu est alors injecté dans un moule pour obtenir une pièce ayant la forme désirée. La pièce conformée est ensuite, dans un premier temps, débarrassée de son liant par chauffage à l'air et, dans un deuxième temps, elle est introduite dans un four contenant une atmosphère d'argon, d'azote ou du vide dans lequel elle est chauffée progressivement jusqu'à environ 1'100°C en vue de son frittage.

[0007] Après analyse de la porosité des pièces obtenues selon ce procédé, on a constaté que les plus faibles porosités des pièces ont été obtenues avec un frittage dans le vide ou dans l'atmosphère d'argon, et que les porosités atteintes étaient de l'ordre de 3%. Ceci est dû à la libération violente de l'hydrogène à partir de l'hydrure de titane au moment du chauffage qui crée un nombre important de bulles ou pores.

[0008] Malgré cette faible porosité, il apparaît des micropores à la surface des pièces après le polissage de celles-ci, ces micropores produisant une diffusion de la lumière incidente qui empêche ainsi une réflexion spéculaire parfaite de la lumière atteignant la pièce. Il en résulte alors une surface d'apparence mate ou laiteuse peu esthétique.

[0009] Le polissage de pièces en titane obtenues par ce procédé ne permet par conséquent pas d'obtenir des surfaces suffisamment lisses et brillantes permettant leur utilisation comme pièces décoratives, de sorte que ces pièces sont limitées à des utilisations techniques dans lesquelles l'aspect esthétique n'a aucune importance.

[0010] L'invention a donc pour but principal de remédier aux inconvénients de l'art antérieur susmentionné en fournissant un procédé de fabrication par frittage d'une pièce en titane qui présente une très faible porosité et qui une fois polie présente un aspect esthétique remplissant les exigences requises pour la réalisation de pièces décoratives.

[0011] A cet effet l'invention a pour objet un procédé de fabrication par frittage d'une pièce en titane présentant une porosité inférieure à 2%. Le procédé est caractérisé en ce qu'il consiste à :

- (a) mélanger une poudre d'hydrure de titane à un liant temporaire,
- (b) injecter le mélange obtenu dans un moule pour obtenir une pièce de forme souhaitée,
- (c) éliminer le liant ,
- (d) chauffer la pièce sous une atmosphère d'hydrogène avec un gradient de température compris entre 150°C et 250°C par heure jusqu'à une température de frittage comprise entre 1'000 at 1'400°C,
- (e) remplacer l'atmosphère d'hydrogène par du vide ou une atmosphère non réactive une fois que la température de frittage a été atteinte, et
- (f) refroidir la pièce dans l'atmosphère du gaz non réactif.

[0012] Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un article décoratif en titane fritté à partir d'une poudre d'hydrure de titane et ayant une surface polie obtenu par le procédé susdécrit.

[0013] Un tel article présente ainsi, après polissage, un brillant plus intense que les pièces en titane frittées et polies obtenues selon les procédés de l'art antérieur et est particulièrement bien adapté à la réalisation d'articles décoratifs tels que des boîtes de montre, maillons de bracelets ou analogues.

[0014] L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

[0015] De la poudre d'hydrure de titane (TiH_2), présentant un grand degré de pureté (99,5%) et une granulométrie moyenne de l'ordre de quelques microns, typiquement de 10 microns, est mélangée, de façon classique, à un liant temporaire sous forme de granules jusqu'à obtenir un mélange homogène.

[0016] De préférence, le liant est formé d'un polymère ou d'un copolymère thermique mais peut être également formé de cire. Ce mélange est réalisé à une température comprise entre 120° et 180°C selon la nature

du liant utilisé. Typiquement, avec un copolymère thermique, la température du mélange est de l'ordre de 170°C.

[0017] Le mélange sous forme de pâte qui est obtenu est ensuite injecté de façon classique dans un moule ayant la forme de la pièce que l'on désire obtenir, par exemple une boîte de montre, avec des dimensions qui tiennent compte du rétrécissement de la pièce au cours des étapes ultérieures du procédé, rétrécissement qui est typiquement de l'ordre de 15%. L'injection est réalisée de préférence à une température d'environ 140°C.

[0018] On procède ensuite à l'élimination du liant contenue dans la pièce conformée. L'élimination se fait en accord avec la nature du liant. Souvent cette élimination du liant est réalisée thermiquement. Pour ce faire, la pièce conformée est alors introduite dans un four dans lequel elle est amenée progressivement à une température comprise entre 200° et 300°C. Au cours de ce chauffage, le liant est progressivement éliminé par évaporation et, pour ne pas détériorer la forme de la pièce, ce chauffage s'effectue en un temps compris entre 6 et 9 heures et de préférence en 8 heures. Il est également important que l'élimination du liant soit complète pour éviter toute pollution de la pièce par le carbone et/ou l'oxygène du liant, pouvant conduire à une détérioration des propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion de la pièce à fabriquer.

[0019] De préférence, l'élimination du liant est réalisée sous vide ou dans une atmosphère d'hydrogène afin, d'une part, d'éviter toute oxydation du liant lors de son élimination, et d'autre part, d'augmenter la vitesse du processus d'élimination du liant de la pièce sans détériorer la forme de la pièce.

[0020] Selon une variante du procédé et notamment dans le cas où le liant est un polymère thermique, ce dernier peut être également éliminé de façon chimique, par décomposition à l'aide d'une vapeur d'acide appropriée.

[0021] Après l'élimination complète du liant de la pièce et selon un aspect particulièrement important de l'invention, l'atmosphère du four est remplacée par une atmosphère d'hydrogène (si l'élimination du liant n'a pas déjà été réalisée dans une atmosphère d'hydrogène) et, de préférence, cette atmosphère d'hydrogène est réalisée sous la forme d'un flux circulant de façon continue dans le four. Simultanément, la température de la pièce est progressivement augmentée jusqu'à atteindre la température de frittage désirée. La température de frittage est comprise entre 1'000 et 1'400°C et, de préférence, sensiblement égale à 1'200°C pour éviter de se rapprocher trop d'une température où la pièce commencerait à se déformer.

[0022] Ce chauffage dure environ 5 à 7 heures. Au cours du chauffage, l'hydrure de titane libère progressivement son hydrogène. A ce propos il est important selon le procédé de l'invention que le chauffage ne soit pas trop rapide afin de ne pas provoquer une libération rapide de l'hydrogène qui pourrait provoquer la formation de pores au sein de la pièce et par là même altérer le brillant de la surface une fois polie. De préférence la vitesse de chauffage est comprise entre 150°C et 250°C par heure.

[0023] Grâce au chauffage de la pièce dans une atmosphère d'hydrogène, l'hydrogène de l'hydrure de titane est libéré progressivement, ce qui diminue ainsi fortement la tendance à la formation de bulles ou pores au sein de la pièce. Par ailleurs, compte tenu de la grande réactivité du titane à température élevée, le procédé selon l'invention élimine, de façon avantageuse, le risque de réaction du titane avec des composés autres que l'hydrogène qui pourraient affecter la pureté de la pièce obtenue.

[0024] La température de frittage atteinte et l'hydrogène de la pièce ayant été en majeure partie libéré, on remplace à nouveau l'atmosphère du four, c'est à dire l'hydrogène, par une atmosphère non réactive telle que l'argon, ou l'hélium ou par le vide. L'argon sera préféré. Le remplacement de l'hydrogène par l'atmosphère non réactive est fait tout en maintenant la pièce à sa température de frittage. La durée de ce palier est comprise entre 5 et 80 minutes et est de préférence d'environ 20 minutes.

[0025] La pièce est alors refroidie jusqu'à la température ambiante dans ladite atmosphère non réactive à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 300°C par heure. Au cours de ce refroidissement, la pièce libère lentement le reste de son hydrogène qui est éliminé au fur et à mesure.

[0026] La pièce en titane frittée obtenue par le procédé qui vient d'être décrit présente une porosité remarquablement faible, inférieure à 2%.

[0027] Ainsi, cette pièce peut être soumise à une polissage spéculaire de sa surface afin d'obtenir un article décoratif tel qu'une boîte de montre, un maillon de bracelet, un cadran ou analogue, présentant une surface d'un poli et d'un brillant intense .

[0028] L'exemple qui suit est un exemple préféré de mise en oeuvre du procédé de fabrication par frittage d'une pièce en titane, objet de l'invention

Exemple

[0029] On prépare dans un récipient un liant formé d'un copolymère comprenant 32% en volume d'oxyde de polyéthylène (246 g) et 4% en volume de polypropylène (26 g). On chauffe ce liant à une température d'environ 170°C pour obtenir une masse homogène. On ajoute alors en complément 64% en volume de TiH_2 (1920 g) ayant un degré de pureté de 99,5% que l'on mélange avec le liant jusqu'à obtenir une pâte homogène.

[0030] On procède ensuite à une granulation du mélange refroidi. Les granules obtenus sont alors introduits dans une presse à injecter et injectés dans un moule, ayant par exemple la forme d'une boîte de montre, à une température d'environ 140°C.

[0031] La pièce conformée est alors introduite dans un four dans lequel on fait un vide d'environ 10^{-2} millibar. La pièce est ensuite amenée à une température d'environ 300°C par un chauffage linéaire en 8 heures.

[0032] On opère ensuite le frittage de la pièce. Pour ce faire, le vide du four est remplacé par une atmosphère d'hydrogène sous forme d'un flux ayant un débit de 150 ml/mn et la pièce est amenée de 300°C à 1'200°C linéairement en 4 heures. Une fois la température de 1'200°C atteinte, on remplace l'atmosphère d'hydrogène par une atmosphère d'argon sous forme d'un flux ayant un débit de 150 ml/mn, et on maintient la température de 1'200°C pendant environ 20 minutes.

[0033] On refroidit ensuite linéairement la pièce sous la même atmosphère d'argon jusqu'à la température ambiante. La vitesse de refroidissement est de 300°C par heure et on obtient ainsi une pièce en titane frittée dont la porosité est de 1,5%.

[0034] L'élément fritté est finalement soumis à un électropolissage pour obtenir une boîte de montre ayant un aspect brillant intense.

[0035] Dans une variante de l'exemple ci-dessus, on utilise du polyacétal comme liant et ce dernier est éliminé par décomposition dans une vapeur d'acide nitrique à 120°C. Le résultat obtenu avec cette variante est identique à celui obtenu avec l'exemple précédent.

Revendications

1. Procédé de fabrication par frittage d'une pièce en titane ayant une porosité inférieure à 2%, **caractérisé en ce qu'**il consiste à:

   - (a) mélanger une poudre d'hydrure de titane à un liant temporaire,
   - (b) injecter le mélange obtenu dans un moule pour obtenir une pièce de forme souhaitée,
   - (c) éliminer le liant,
   - (d) chauffer la pièce sous une atmosphère d'hydrogène avec un gradient de température compris entre 150°C et 250°C par heure jusqu'à une température de frittage comprise entre 1'000 et 1'400°C,
   - (e) remplacer l'atmosphère d'hydrogène par le vide ou une atmosphère non réactive une fois que la température de frittage a été atteinte, et
   - (f) refroidir la pièce dans l'atmosphère du gaz non réactif,

   de telle manière à obtenir une pièce frittée en titane.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'étape (d) est réalisée pendant un temps compris entre 4 et 8 heures.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au cours de l'étape (d), l'hydrogène est fourni sous la forme d'un flux continu.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au cours de l'étape (e), la pièce est maintenue à ladite température de frittage pendant un temps compris entre 5 et 60 minutes.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**aux étapes (e) et (f) l'atmosphère non réactive comprend l'argon, ou l'hélium.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape (c) est réalisée chimiquement et/ou thermiquement.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'étape (c) est réalisée sous vide à une température inférieure à 300°C.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'étape (c) est réalisée pendant une temps compris entre 6 et 9 heures.

9. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le liant est un polymère thermique et **en ce que** l'étape (c) comprend la décomposition chimique du polymère par une vapeur d'acide.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'**il comprend une étape supplémentaire (g) au cours de laquelle la pièce est soumise à un polissage spéculaire.

Claims

1. Process for the manufacture by sintering of a titanium part having a porosity less than 2 %, **characterized in that** it consists of:

   - (a) mixing a titanium hydride powder with a temporary binding agent,
   - (b) injecting the mixture obtained into a mould to obtain a part in the desired shape,
   - (c) removing the binding agent,
   - (d) heating the part in a hydrogen atmosphere with a temperature gradient comprised between 50°C and 250°C per hour up to a sintering temperature comprised between 1'000 and 1'400°C,
   - (e) replacing the hydrogen atmosphere by vacuum or a non-reactive atmosphere once the sintering temperature has been reached, and
   - (f) cooling the part in a non-reactive gas atmosphere, so that a sintered titanium part is ob-

tained.

2. Process according to claim 1, **characterized in that** step (d) is carried out for between 4 and 8 hours.

3. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that**, during step (d), the hydrogen is supplied in the form of a continuous flow.

4. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that**, during step (e), the part is maintained at said sintering temperature for between 5 and 60 minutes.

5. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that**, during the steps (e) and (f), the non-reactive atmosphere is argon or helium.

6. Process according to any one of the preceding claims, **characterized in that** step (c) is carried out chemically or thermally.

7. Process according to claim 6, **characterized in that** step (c) is carried out in a vacuum at a temperature below 300°C.

8. Process according to claim 7, **characterized in that** step (c) is carried out for between 6 and 9 hours.

9. Process according to claim 6, **characterized in that** the binding agent is a thermoplastic polymer and **in that** step (c) comprises the chemical decomposition of the polymer by an acid vapour.

10. Process according to any one of the preceding claims 1 to 9, **characterized in that** it comprises a supplementary step (g) during the course of which the part is subjected to specular polishing.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Teils aus Titan, das eine Porosität kleiner als 2 % besitzt, durch Sintern, **dadurch gekennzeichnet, daß** es darin besteht:

   - (a) ein Titanhydrid-Pulver mit einem temporären Bindemittel zu vermischen,
   - (b) das erhaltene Gemisch in eine Form einzuspritzen, um ein Teil mit gewünschter Form zu erhalten,
   - (c) das Bindemittel zu beseitigen,
   - (d) das Teil in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Temperaturgradienten, der zwischen 150 °C und 250 °C pro Stunde bis zu einer Sintertemperatur, die zwischen 1000 und 1400 °C liegt, zu erhitzen,
   - (e) die Wasserstoffatmosphäre durch Vakuum oder eine nicht reaktive Atmosphäre zu ersetzen, sobald die Sintertemperatur erreicht worden ist, und
   - (f) das Teil in der Atmosphäre des nicht reaktiven Gases abzukühlen, derart, daß ein gesintertes Teil aus Titan erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schritt (d) während einer Zeit ausgeführt wird, die zwischen 4 und 8 Stunden liegt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** während des Schrittes (d) der Wasserstoff in Form eines kontinuierlichen Stroms zugeführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** während des Schrittes (e) das Teil während einer Zeit, die zwischen 5 und 60 Minuten liegt, auf der Sintertemperatur gehalten wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** in den Schritten (e) und (f) die nicht reaktive Atmosphäre Argon oder Helium enthält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schritt (c) chemisch und/oder thermisch ausgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schritt (c) im Vakuum bei einer Temperatur kleiner als 300 °C ausgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schritt (c) während einer Zeit, die zwischen 6 und 9 Stunden liegt, ausgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bindemittel ein thermisches Polymer ist und daß der Schritt (c) die chemische Zerlegung des Polymers durch einen Säuredampf umfaßt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen zusätzlichen Schritt (g) umfaßt, in dessen Verlauf das Teil einer Verspiegelungspolitur unterworfen wird.