

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 672 489 A1**

12

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **95103385.1**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **B22F 3/00, B22F 3/24**

22 Date de dépôt: **09.03.95**

30 Priorité: **18.03.94 CH 814/94**  
**11.04.94 FR 9404221**

71 Demandeur: **ASULAB S.A.**  
**Faubourg du Lac 6**  
**CH-2501 Bienne (CH)**

43 Date de publication de la demande:  
**20.09.95 Bulletin 95/38**

72 Inventeur: **Gladden, Thomas**  
**En Rueta 5**  
**CH-2036 Cormondrèche (CH)**

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

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

54 **Article à base de titane, à dureté et à brillance élevées, procédé de fabrication d'un tel article et procédé de durcissement et de coloration d'une surface d'un tel article.**

57 Article à base de titane, caractérisé en ce qu'il est composé essentiellement d'un mélange comprenant une matrice de titane dérivé d'hydrure de titane et un élément ou une combinaison de plusieurs éléments d'addition choisis parmi l'ensemble comprenant les nitrures, les carbures, les carbonitrides, les siliciures et les borures des éléments métalliques des groupes, 3a, 4b, 5b, 6b, 7b, et 8b de la table de classification des éléments, tel que le fer, le titane, le silicium, le niobium, le molybdène, le chrome, le tungstène, le vanadium et l'aluminium ou d'un alliage des éléments métalliques ainsi que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium.

**EP 0 672 489 A1**

L'invention concerne un article à base de titane, notamment un article décoratif tel qu'une pièce d'habillage pour l'horlogerie, ayant une dureté élevée et qui, une fois polie, présente une surface d'un brillant intense, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel article, par frittage d'un mélange de poudre d'hydrure de titane (TiH<sub>2</sub>) et d'éléments d'addition particuliers. L'invention concerne également un procédé de durcissement et de coloration d'une surface d'un tel article.

De manière générale, les pièces d'habillage pour l'horlogerie telles que les boîtes, les carrures, les maillons de bracelet, les cadrans de montre ou analogues, à dureté et à brillance élevées sont réalisées à partir d'aciers inoxydables austénitiques. Une des raisons principales de ce choix est que ce type d'acier peut être facilement embouti ou étampé.

Toutefois, ces aciers contiennent généralement une quantité importante de nickel (environ 10%) ce qui constitue un inconvénient majeur pour la réalisation d'articles destinés à venir en contact avec la peau. En effet, le nickel tout comme le cobalt sont des constituants fortement allergènes susceptibles de contaminer la peau du porteur si bien que de nombreux pays ont mis sur pied des normes interdisant la vente d'articles en contact permanent avec la peau, susceptibles de telles contaminations, notamment par le nickel.

Pour pallier cet inconvénient, les fabricants ont développé des boîtes de montre, des bracelets etc. qui utilisent des oxydes tels que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium. Ces oxydes répondent en effet aux problèmes de dureté et de contamination, mais présentent toutefois les inconvénients d'être très fragiles et d'avoir généralement un aspect éloigné de la brillance d'un métal et d'être coûteux à mettre en oeuvre.

On connaît également des articles durs réalisés à base de carbure de titane ou de carbure de tungstène. Toutefois, bien que présentant une dureté élevée et un brillant métallique élevé, ces articles ne peuvent pas être frittés sans l'aide d'un liant si l'on veut qu'ils conservent une bonne ténacité. Or, les liants actuellement connus sont allergènes si bien que les articles ainsi obtenus sont aussi susceptibles de contaminer la peau des porteurs et donc soumis aux mêmes restrictions d'utilisation que les articles à base d'acier austénitique évoqués plus haut.

L'invention a donc pour but principal de remédier aux inconvénients de l'art antérieur susmentionné en fournissant un article à base de titane, tel qu'une pièce d'habillement pour l'horlogerie, ductile tout en présentant une dureté élevée comparable à celle d'un métal dur, qui ne contient aucun élément allergène, et qui, une fois traité de façon appropriée, présente une brillance esthétique.

L'invention a également pour but de fournir un procédé de fabrication par frittage d'un tel article présentant une très faible porosité.

L'invention a encore pour but de fournir un procédé de durcissement et de coloration en surface d'un tel article pour augmenter la dureté de ce dernier jusqu'à un niveau équivalent à celle d'une céramique et lui donner un bon aspect métallique c'est-à-dire ayant un brillant élevé.

A cet effet, l'invention a pour objet un article à base de titane, caractérisé en ce qu'il est composé essentiellement d'un mélange comprenant essentiellement une matrice de titane et un ou plusieurs éléments d'addition choisis parmi l'ensemble comprenant les nitrures, les carbures, les carbonitrides, les siliciures, et les borures des éléments métalliques des groupes 3a, 4b, 5b, 6b, 7b, et 8b de la table de classification des éléments, tel que le fer, le titane, le silicium, le niobium, le molybdène, le chrome, le tungstène, le vanadium et l'aluminium ou d'un alliage des éléments métalliques ainsi que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium.

L'article selon l'invention présente avantageusement une dureté élevée qui varie, en fonction du choix des éléments d'addition et de leur quantité dans le mélange, typiquement entre 300 et 1200 HV. L'article selon l'invention est ductile et présente en outre une grande résistance à la corrosion.

Selon un autre aspect, l'invention a également pour objet un procédé de fabrication par frittage d'un article à base de titane, caractérisé en ce qu'il consiste à:

- (a) se munir d'un mélange d'une poudre d'hydrure de titane, d'une poudre d'un élément ou d'une combinaison de plusieurs éléments d'addition choisis parmi l'ensemble comprenant les nitrures, les carbures, les carbonitrides, les siliciures et les borures des éléments métalliques des groupes 3a, 4b, 5b, 6b, 7b, et 8b de la table de classification des éléments, tel que le fer, le titane, le silicium, le niobium, le molybdène, le chrome, le tungstène, le vanadium et l'aluminium ou d'un alliage des éléments métalliques ainsi que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium,
- (b) injecter le mélange obtenu dans un moule pour obtenir un article de forme souhaitée,
- (c) éliminer le liant,
- (d) chauffer la pièce sous une atmosphère d'hydrogène jusqu'à la température de frittage désirée,
- (e) remplacer l'atmosphère d'hydrogène par une atmosphère non réactive une fois que la température de frittage a été atteinte, et
- (f) refroidir l'article dans l'atmosphère non réactive.

Grâce à ce procédé, on obtient des articles en titane fritté qui présentent une porosité inférieure à 1% et qui, après polissage, présentent une brillance élevée. Ce procédé est ainsi particulièrement bien adapté à la réalisation d'articles décoratifs tels que des boîtes de montre, maillons de bracelets ou analogues.

Selon encore un autre aspect, l'invention a également pour objet un procédé de durcissement et de coloration en surface d'un article à base de titane obtenu selon le procédé susdécrit, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- (g) placer l'article dans un four,
- (h) chauffer l'article à une température déterminée et maintenir l'article à cette température pendant un temps déterminé, et
- (i) faire circuler un flux de gaz comprenant du carbone et/ou de l'azote autour de l'article pour former, à la surface de l'article du carbure de titane, du nitrure de titane, du carbonitride de titane ou un mélange de ces derniers.

Selon ce procédé, et grâce à la formation de ces nouveaux composés en surface, on confère à l'article une dureté superficielle pouvant atteindre 3000HV. On peut en outre, selon la nature du flux de gaz circulant autour de l'article à durcir, le colorer et notamment lui donner des nuances de couleur proches de celles de l'or.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

De la poudre d'hydrure de titane ( $TiH_2$ ), présentant de préférence 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 avec un ou plusieurs éléments d'addition sous la forme d'une poudre d'un matériau inorganique ayant, de préférence, une dureté élevée et une granulométrie sensiblement équivalente à celle de la poudre d'hydrure de titane ou d'un mélange de poudres de tels matériaux inorganiques.

Ces matériaux inorganiques sont choisis parmi l'ensemble comprenant les nitrures, les carbures, les carbonitrides, les siliciures et les borures des éléments métalliques des groupes, 3a, 4b, 5b, 6b, 7b, et 8b de la table de classification des éléments, tel que le fer, le titane, le silicium, le niobium, le molybdène, le chrome, le tungstène, le vanadium et l'aluminium ou d'un alliage des éléments métalliques ainsi que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium.

La poudre d'hydrure de titane représente typiquement 60 à 95% en poids du mélange et de préférence 80 à 90% en poids du mélange.

Selon une variante de réalisation l'hydrure de titane peut partiellement être remplacé, dans une proportion n'excédant pas 50% par un hydrure

d'un élément de la colonne 4b de la classification périodique, tel que l'hydrure de zirconium.

La proportion de titane dans le mélange permet d'influencer la dureté de l'article. A priori lorsque la proportion de titane dans le mélange augmente, la dureté de l'article obtenu à partir de ce mélange diminue. Toutefois, on s'est aperçu qu'en utilisant un mélange de 80 à 90% d'hydrure de titane en liaison avec un des éléments d'addition tels que ceux mentionnés plus haut ou une combinaison de tels éléments, on pouvait atteindre, contre toute attente, un compromis intéressant entre la dureté, l'usinabilité et la porosité des articles réalisés à partir de ce mélange.

Le mélange des poudres d'hydrure de titane et du ou des éléments d'addition ainsi obtenu est alors brassé, de façon classique, avec un liant temporaire ayant la forme de granules, jusqu'à obtenir un mélange homogène sous forme d'une pâte.

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 de préférence entre 120° et 180°C selon la nature du liant utilisé. Typiquement, avec un copolymère thermique, la température de mélange est de l'ordre de 170°C.

Le mélange sous forme de pâte ainsi obtenu est ensuite injecté 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 retrait 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 typiquement d'environ 140°C.

On procède ensuite à l'élimination du liant contenu dans la pièce conformée. Cette élimination du liant est réalisée thermiquement. Pour ce faire, la pièce conformée est introduite dans un four dans lequel elle est amenée progressivement à une température comprise de préférence entre 200° et 300°C. Au cours de ce chauffage, le liant est progressivement éliminé par évaporation. Pour ne pas détériorer la forme de la pièce, ce chauffage s'effectue en un temps compris typiquement entre 2 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, qui pourrait conduire à une détérioration des propriétés mécaniques de la pièce à fabriquer.

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 en détériorer la forme.

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'un acide approprié.

Après l'élimination complète du liant de la pièce, 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). 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 typiquement entre 1'000 et 1'400 °C et, de préférence, sensiblement égale à 1'200 °C pour éviter de se rapprocher trop de la température où la pièce commencerait à se déformer.

Ce chauffage dure environ 2 à 8 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 de l'article après le polissage de celui-ci. De préférence, la vitesse de chauffage est comprise entre 150 °C et 250 °C par heure.

Selon une variante du procédé, on peut aussi réaliser le frittage dans le vide ou dans une atmosphère d'argon. Toutefois, dans un tel cas la porosité des articles obtenus est de l'ordre de 3% en raison de la libération violente de l'hydrogène à partir de l'hydrure de titane au moment du chauffage qui crée un nombre important de pores. Ces pores apparaissent notamment à la surface de l'article après son polissage et diffusent la lumière incidente, ce qui empêche une réflexion spéculaire parfaite de la lumière. L'utilisation de tels articles est donc dans ce cas limitée à des applications où l'aspect esthétique ne joue qu'un faible rôle.

Par ailleurs, le titane ayant une grande réactivité à température élevée, il réagit, au cours du chauffage jusqu'à la température de frittage et par la suite au cours du frittage, avec le ou les éléments d'addition définis plus haut pour former de nouveaux types de composés de titane. Il se produit différents types de réaction selon la nature du ou des éléments d'addition utilisés. Quatre types de réaction ont été remarqués.

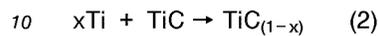
Le premier type qui a été remarqué est une réaction à déplacement chimique telle que :



On utilise ainsi avantageusement la réactivité

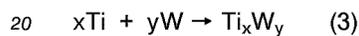
élevée du titane à haute température pour dissocier des matériaux chimiquement très stables et former de nouveaux composés de titane ayant une dureté élevée.

5 Le deuxième type de réaction qui a été remarqué est une réaction à addition de titane pour former un composé de titane sous-stoechiométrique telle que :



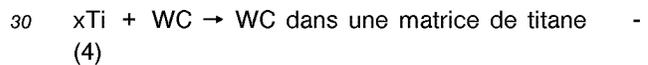
Avec ce type de réaction, la stoechiométrie du nouveau composé de titane peut être modifiée dans une grande plage et ainsi la dureté de l'article peut être adaptée.

15 Le troisième type de réaction qui a été remarqué est celle formant un alliage du type intermétallique telle que :



Ce type de réaction permet notamment d'obtenir des composés ayant des duretés très élevée.

25 Enfin, le quatrième type de réaction qui a été remarqué est celle formant des particules de matériaux durs, par exemple des particules de carbures de tungstène, noyées dans une matrice de titane telle que :



35 Ce dernier type de réaction augmente la dureté de l'article en titane et laisse suffisamment de titane en surface pour permettre une réaction chimique avec d'autres éléments au cours d'un traitement de surface ultérieur tel qu'un traitement de coloration et/ou de durcissement en surface.

40 A ce propos, on rappellera que la dureté de l'article obtenu selon ce procédé dépend notamment de la nature et de la quantité du ou des composés qui résultent des réactions (1) à (4) entre le titane et le ou les éléments d'addition.

45 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 qu'une atmosphère d'argon ou d'hélium, ou du vide. L'argon sera préféré. Le remplacement de l'hydrogène par l'atmosphère non réactive ou le vide est fait tout en maintenant l'article à sa température de frittage. La durée de ce remplacement est comprise typiquement entre 5 et 80 minutes et elle est de préférence d'environ 20 minutes.

55 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.

L'article fritté obtenu par le procédé qui vient d'être décrit est composé d'un mélange comprenant une matrice de titane dérivée de l'hydrure de titane et l'élément ou les éléments d'addition utilisés lors de l'étape (a) décrite ci-dessus.

Cet article à base de titane présente une porosité remarquablement faible, typiquement de 2% à 0,1%.

En outre, cet article présente une dureté qui peut varier typiquement de 300 à 1200HV en fonction de la quantité et du type de ou des éléments d'addition ajoutés.

L'article peut être soumis ensuite à un 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 métallique élevé.

Comme cela a été mentionné plus haut, les articles obtenus par le procédé décrit ci-dessus peuvent être, selon un autre aspect de l'invention, soumis à un procédé de durcissement et de coloration.

Ce procédé de durcissement et de coloration peut être mis en oeuvre avant ou après le polissage de l'article. Aussi, par exemple pour des raisons de commodité, on peut effectuer toute opération de polissage et/ou d'usinage de l'article avant la mise en oeuvre de ce procédé de durcissement et de coloration si bien que l'article, dans sa forme quasi définitive ou définitive, pourra être durci et coloré tout en conservant sa brillance et sa forme.

Pour procéder au durcissement et à la coloration de l'article, le cas échéant déjà usiné dans sa forme définitive et/ou poli, on place l'article dans un four et on le chauffe jusqu'à une température comprise typiquement entre 600 et 1000 °C et de préférence de l'ordre de 800 °C. Une fois cette température atteinte, on fait circuler autour de l'article à traiter un flux de gaz comprenant du carbone et/ou de l'azote pendant une durée de l'ordre de 10 à 30 minutes, l'article étant maintenu à la température à laquelle il a été préalablement chauffé.

Comme gaz contenant du carbone, on peut utiliser un gaz hydrocarbure tel que le méthane, le propane, le butane etc.

Lorsque de l'azote est utilisé, on veillera à ce qu'il soit aussi pur que possible et ne contienne notamment que des quantités d'eau et d'oxygène minimum.

Pour obtenir un résultat satisfaisant, le flux de gaz qui comprend du carbone et/ou de l'azote est de préférence dilué dans un gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium.

Le cas échéant, la proportion d'azote dans le flux de gaz est comprise typiquement entre 50 et 100% et de préférence de l'ordre de 95%.

De même, la proportion du gaz contenant du carbone dans le flux de gaz est comprise typique-

ment entre 2% et 20% et de préférence de l'ordre de 5%.

Dans le cas d'un mélange d'azote et d'un gaz contenant du carbone, les proportions susmentionnées pour chacun des gaz doivent être respectées.

La profondeur sur laquelle la surface est durcie dépend de la température de l'article et du temps de réaction de l'article avec le carbone et/ou l'azote du flux de gaz circulant autour de ce dernier.

On notera toutefois que dans le cas où l'article a été préalablement poli, on chauffera ce dernier à une température telle que les réactions de formation de carbures, de nitrures et de carbonitrides soient suffisamment lentes pour obtenir une surface dure et qui conserve son aspect poli.

En utilisant un flux de gaz ne contenant que du carbone, on obtient un article ayant un aspect métallique.

En revanche, si on utilise un flux de gaz ne contenant que de l'azote, on obtient un article ayant un aspect coloré.

En utilisant un mélange de carbone et d'azote dans le flux de gaz, on peut obtenir, en faisant varier leur proportions respectives, toutes les nuances de couleurs entre le jaune et le brun et notamment la couleur or.

On notera en outre que ce procédé de durcissement et de coloration renforce les propriétés de résistance à la corrosion de l'article. Ce renforcement résulte des propriétés des éléments formés dans la couche superficielle qui sont analogues à celles des céramiques.

L'augmentation de la dureté de l'article dépend de plusieurs facteurs et notamment de la réaction du ou des composés qui résultent des réactions (1) à (4) avec le flux de gaz qui circule dans le four.

On décrira ci-dessous quelques exemples de mise en oeuvre du procédé de fabrication par frittage d'un article à base de titane selon l'invention. Par commodité pour la préparation des mélanges, les quantités respectives des composants ont été exprimées par des pourcentages en volume, les poids indiqués entre parenthèses permettant sans équivoque de les convertir en des pourcentages en poids.

#### Exemple 1

On verse, dans un mélangeur classique contenant un solvant, par exemple du cyclohexane, 10% en volume de poudre de carbonitride de titane (TiCN, 51 g) et 90% en volume d'hydrure de titane (TiH<sub>2</sub>, 333 g).

On mélange ces éléments pendant environ 30 minutes à température ambiante. Le mélange homogène ainsi obtenu est alors séché puis versé dans un récipient contenant 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 et ce mélange à une température d'environ 170 °C jusqu'à obtenir une pâte homogène.

On procède ensuite à une granulation de la pâte refroidie. 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.

L'article conformé par cette invention est alors introduit dans un four dans lequel on fait ensuite un vide d'environ  $10^{-2}$  millibar. L'article est ensuite amené à une température d'environ 200 °C par un chauffage linéaire en 8 heures.

On opère ensuite le frittage de l'article. Pour ce faire, le vide du four est remplacé par une atmosphère d'hydrogène sous forme d'un flux d'hydrogène ayant un débit de 250 ml/min, et la pièce est amenée de 200 °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 d'argon ayant un débit de 150 ml/min, et on maintient la température de 1'200 °C pendant environ 20 minutes.

On refroidit ensuite linéairement l'article 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 un article à base de titane fritté dans lequel le carbonitride de titane a été combiné au titane par une réaction du type de la réaction (2) ci-dessus et dont la porosité est inférieure à 1%. La dureté mesurée sur l'article est de l'ordre de 780HV.

L'article fritté est finalement soumis à un électropolissage pour obtenir une boîte de montre ayant un brillant métallique intense.

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.

#### Exemple 1a

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre les mêmes étapes que celles décrites dans l'exemple 1 avec comme produit de départ 20% en volume de poudre de carbonitride de titane (TiCN, 102 g) et 80% en volume d'hydrure de titane (TiH<sub>2</sub>, 296 g). On a obtenu ainsi un article à base de titane fritté dont la porosité est inférieure à 1%. La dureté mesurée sur cet article est de l'ordre de 930HV. L'article obtenu présente un brillant métallique intense.

#### Exemple 2

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre les mêmes étapes que celles décrites dans l'exemple 1 avec comme produits de départ 10% en volume de poudre de carbure de silicium (SiC, 32 g) et 90% en volume d'hydrure de titane (TiH<sub>2</sub>, 333 g). On a obtenu ainsi un article à base de titane fritté dans lequel le carbure de silicium a été dissocié selon une réaction semblable à la réaction (1) ci-dessus pour former du siliciure de titane. La porosité de cet article est inférieure à 1%. La dureté mesurée sur cet article est de l'ordre de 900HV. L'article obtenu présente un brillant métallique intense.

#### Exemple 2a

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre les mêmes étapes que celles décrites dans l'exemple 1 avec comme produits de départ 20% en volume de poudre de carbure de silicium (SiC, 64 g) et 80% en volume d'hydrure de titane (TiH<sub>2</sub>, 296 g). On a obtenu ainsi un article à base de titane fritté dont la porosité est inférieure à 1%. La dureté mesurée sur cet article est de l'ordre de 1300HV. L'article obtenu présente un brillant métallique intense.

#### Exemple 3

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre les mêmes étapes que celles décrites dans l'exemple 1 avec comme produits de départ 10% en volume de poudre de carbure de tungstène (WC, 156 g) et 90% en volume d'hydrure de titane (TiH<sub>2</sub>, 333 g). On a obtenu ainsi un article à base de titane fritté dans lequel le carbure de tungstène est noyé dans une matrice de titane et dont la porosité est inférieure à 1%. La dureté mesurée sur cet article est de l'ordre de 630HV. L'article obtenu présente un brillant métallique intense.

#### Exemple 4

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre les mêmes étapes que celles décrites dans l'exemple 1 avec comme produits de départ 10% en volume de poudre de carbure de chrome (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 67 g), 10% en volume de poudre de carbure de titane (TiC, 49 g) et 80% en volume d'hydrure de titane (TiH<sub>2</sub>, 296 g). On a obtenu ainsi un article à base de titane fritté dont la porosité est inférieure à 1%. La dureté mesurée sur cet article est de l'ordre de 920HV. L'article obtenu présente un brillant métallique intense.

Exemple 5

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre les mêmes étapes que celles décrites dans l'exemple 1 avec comme produits de départ 10% en volume de poudre de carbure de chrome ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , 156 g), 10% en volume de poudre de carbure de titane ( $\text{TiC}$ , 49 g) 50% en volume d'hydrure de titane ( $\text{TiH}_2$ , 185 g) et 30% en volume d'hydrure de zirconium ( $\text{ZrH}_2$ , 168). On a obtenu ainsi un article à base de titane fritté dont la porosité est inférieure à 1%. La dureté mesurée sur cet article est de l'ordre de 770HV. L'article obtenu présente un brillant métallique intense.

Exemple 6

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre les mêmes étapes que celles décrites dans l'exemple 1 avec comme produits de départ 20% en volume de poudre de carbure de titane ( $\text{TiC}$ , 98 g), 50% en volume d'hydrure de titane ( $\text{TiH}_2$ , 185 g) et 30% en volume d'hydrure de zirconium ( $\text{ZrH}_2$ , 168). On a obtenu ainsi un article à base de titane fritté dont la porosité est inférieure à 1%. La dureté mesurée sur cet article est de l'ordre de 850HV. L'article obtenu présente un brillant métallique intense.

Les exemples qui suivent maintenant sont des exemples préférés de la mise en oeuvre du procédé de durcissement et de coloration d'un article à base de titane selon l'invention.

Exemple 1b

Dans cet exemple on est parti de l'article à base de titane fritté et poli décrit dans l'exemple 1. L'article est placé dans un four dans lequel on fait un vide d'environ  $10^{-2}$  millibar ou contenant un flux d'argon ayant un débit de 150 ml/min. L'article est alors chauffé à une température de  $1000^\circ\text{C}$  par un chauffage linéaire en 3 heures. Une fois cette température atteinte, on fait circuler dans l'enceinte du four un flux de gaz comprenant en volume 50% d'azote et 50% d'argon à un débit de 150 ml/min. On maintient cette température et cette circulation de gaz pendant environ 20 minutes.

L'article est ensuite refroidi progressivement jusqu'à la température ambiante.

Au cours de ce procédé de durcissement et de coloration, l'azote du flux de gaz réagit avec le carbonitride de titane sous-stoechiométrique issu de la réaction (2) pour donner en surface un composé comprenant du carbonitride de titane avec une nouvelle sous-stoechiométrie du carbone et de l'azote.

On obtient alors un article à base de titane ayant, sur une épaisseur d'environ 10 microns, une dureté de l'ordre de 2800HV et un aspect métalli-

que jaune doré proche de celui de l'or.

Exemple 6b

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre les mêmes étapes que celles décrites dans l'exemple 1b en partant d'un article à base de titane fritté et poli selon le procédé décrit plus haut et qui comprend comme produits de départ 20% en volume de poudre de carbure de titane ( $\text{TiC}$ , 98 g), 50% en volume d'hydrure de titane ( $\text{TiH}_2$ , 185 g) et 30% en volume d'hydrure de zirconium ( $\text{ZrH}_2$ , 168). L'article obtenu après durcissement et coloration présente un aspect métallique jaune doré proche de celui de l'or, et a une porosité inférieure à 1%. La dureté mesurée sur cet article est de l'ordre de 1800HV.

Dans ce cas, l'azote a réagi avec le carbure de zirconium sous-stoechiométrique et avec le carbure de titane sous-stoechiométrique qui résultent de la réaction (2) pour former en surface (sur une épaisseur d'environ 10 microns) un mélange de carbonitride de titane et de produits résultant de la réaction du carbure de zirconium avec l'azote.

Exemple 7

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre les mêmes étapes que celles décrites dans l'exemple 1b avec un article à base de titane poli fabriqué selon le procédé de l'invention en utilisant comme produit de départ 5% de carbure de titane ( $\text{TiC}$ , 25 g) et 95% d'hydrure de titane ( $\text{TiH}_2$ , 352 g). Toutefois, on a utilisé dans cet exemple un flux de gaz comprenant 2% de méthane dilué dans de l'argon, l'article étant préalablement chauffé à  $800^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, le carbure de titane sous-stoechiométrique qui résulte de la réaction (2) a réagi avec le carbone du flux de gaz pour former du carbure de titane stoechiométrique. La dureté mesurée sur cet article est de l'ordre de 800HV et son brillant métallique est intense.

**Revendications**

1. Article à base de titane, caractérisé en ce qu'il est composé essentiellement d'un mélange comprenant une matrice de titane dérivé d'hydrure de titane et un élément ou une combinaison de plusieurs éléments d'addition choisis parmi l'ensemble comprenant les nitrures, les carbures, les carbonitrides, les siliciures et les borures des éléments métalliques des groupes, 3a, 4b, 5b, 6b, 7b, et 8b de la table de classification des éléments, tel que le fer, le titane, le silicium, le niobium, le molybdène, le chrome, le tungstène, le vanadium et l'aluminium ou d'un alliage des éléments métalliques

ainsi que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium.

2. Article à base de titane selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange permettant d'obtenir la matrice de titane est composé de 60 à 95% et de préférence 80 à 90% en poids d'hydrure de titane.

3. Article à base de titane selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'hydrure de titane est partiellement remplacé par de l'hydrure de zirconium dans une proportion n'excédant pas 50%.

4. Article à base de titane selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les éléments d'addition sont choisis parmi l'ensemble comprenant le TiN, le TiC, le TiCN, le WC, le SiC, le Cr<sub>3</sub>C<sub>3</sub>, le TiAl, le TiB<sub>2</sub>, le TiSi<sub>2</sub>, le CoSi<sub>2</sub>, le AlN, le NbC, le MoC, le TaC, et le ZrC.

5. Article à base de titane selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend 5 à 30% en poids d'un ou plusieurs des éléments d'addition choisis parmi le TiCN, le SiC, le WC, le TiC et le Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

6. Procédé de fabrication par frittage d'un article à base de titane, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- (a) se munir d'un mélange d'un liant temporaire, d'une poudre d'hydrure de titane, et d'une poudre d'un élément ou d'une combinaison de plusieurs éléments d'addition choisis parmi l'ensemble comprenant les nitrures, les carbures, les carbonitrures, les siliciures et les borures des éléments métalliques des groupes, 3a, 4b, 5b, 6b, 7b, et 8b de la table de classification des éléments, tel que le fer, le titane, le silicium, le niobium, le molybdène, le chrome, le tungstène, le vanadium et l'aluminium ou d'un alliage des éléments métalliques ainsi que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de zirconium,
- (b) injecter le mélange obtenu dans un moule pour obtenir un article de forme souhaitée,
- (c) éliminer le liant,
- (d) chauffer la pièce sous une atmosphère d'hydrogène jusqu'à la température de frittage désirée,
- (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 non réactive.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape (d) comporte le chauffage de l'article à une température comprise entre 1'000 et 1'400 °C.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape (d) est réalisée pendant un temps compris entre 4 et 8 heures.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (d), l'hydrogène est fourni sous la forme d'un flux continu.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (e), l'article est maintenu à ladite température de frittage pendant un temps compris entre 5 et 80 minutes.

11. Procédé selon l'une des revendication 6 à 10, caractérisé en ce qu'aux étapes (e) et (f) l'atmosphère non réactive comprend de l'argon ou de l'hélium.

12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que l'étape (c) est réalisée chimiquement et/ou thermiquement.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape (c) est réalisée sous une atmosphère non réactive ou sous vide à une température inférieure à 300 °C.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape (c) est réalisée pendant un temps compris entre 2 et 9 heures.

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le liant est un polymère thermique et en ce que l'étape (c) comprend la décomposition chimique du polymère thermique par une vapeur d'acide.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire au cours de laquelle l'article est soumis à un polissage spéculaire.

17. Procédé de durcissement et de coloration en surface d'un article à base de titane obtenu selon le procédé défini par l'une des revendications 6 à 15, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- (g) placer l'article dans un four,
  - (h) chauffer l'article à une température déterminée et maintenir l'article à cette température pendant un temps déterminé, et 5
  - (i) faire circuler un flux de gaz comprenant du carbone et/ou de l'azote autour de l'article pour former, à la surface de l'article du carbure de titane, du nitrure de titane, du carbonitride de titane, ou un mélange de ces derniers. 10
- 18.** Procédé de durcissement et de coloration en surface selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (h) l'article est amené à une température comprise entre 600 et 1000 ° C et de préférence à une température de 800 ° et en ce que cette température est maintenue pendant 10 à 30 minutes. 15
- 20
- 19.** Procédé de durcissement et de coloration en surface selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que le flux de gaz comprenant du carbone comprend le méthane et le propane. 25
- 20.** Procédé de durcissement et de coloration en surface selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'il est appliqué à un article à base de titane poli obtenu selon le procédé défini à la revendication 16. 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 (Int.Cl.6)
X	US-A-4 851 053 (F.H.FROES ET AL) * colonne 2, ligne 38 - ligne 48; revendications 1,3 * ---	1-5	B22F3/00 B22F3/24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010 no. 245 (C-368), 22 Août 1986 & JP-A-61 076628 (HITACHI LTD) 19 Avril 1986, * abrégé *	1-5	
Y	---	6-14	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 12, 20 Septembre 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 122411, KYOGOKU, HIDEKI ET AL 'Sintering behavior of titanium compacts with the addition of titanium hydride powder by using injection moldings' * abrégé * & FUNTAI OYOBI FUNMATSU YAKIN (1993), 40(4), 439-43 CODEN: FOFUA2; ISSN: 0532-8799, 1993 ---	6-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) B22F
A	EP-A-0 424 739 (BASF) * revendication 1 * ---	15	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 78, no. 26, 2 Juillet 1973 Columbus, Ohio, US; abstract no. 163134, KURATOMI, TATSUO 'Manufacture of superhard sintered tungsten alloys' * abrégé * & JP-A-48 000 013 (KURATOMI, TATSUO) ---	1-14	
-/--			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30 Juin 1995	Examineur Schrwers, H
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	



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE**

Numero de la demande  
EP 95 10 3385

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.6)
A	DE-B-10 11 152 (REGIE NATIONALE DES USINES RENAULT) * revendications 1,2 * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30 Juin 1995	Examinateur Schruers, H
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> 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 03.82 (P04C02)