



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
26.01.2022 Bulletin 2022/04

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C22C 29/06 ^(2006.01) **C22C 29/08** ^(2006.01)
C22C 29/10 ^(2006.01) **B22F 3/10** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **20187228.0**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(C-Sets disponibles)
C22C 29/065; C22C 29/06; C22C 29/067;
C22C 29/08; C22C 29/10; B22F 2998/10 (Cont.)

(22) Date de dépôt: **22.07.2020**

(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:

KH MA MD TN

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

(72) Inventeurs:
• **BERTHEVILLE, Bernard**
1950 Sion (CH)
• **FALLET, Yann**
2065 Savagnier (CH)

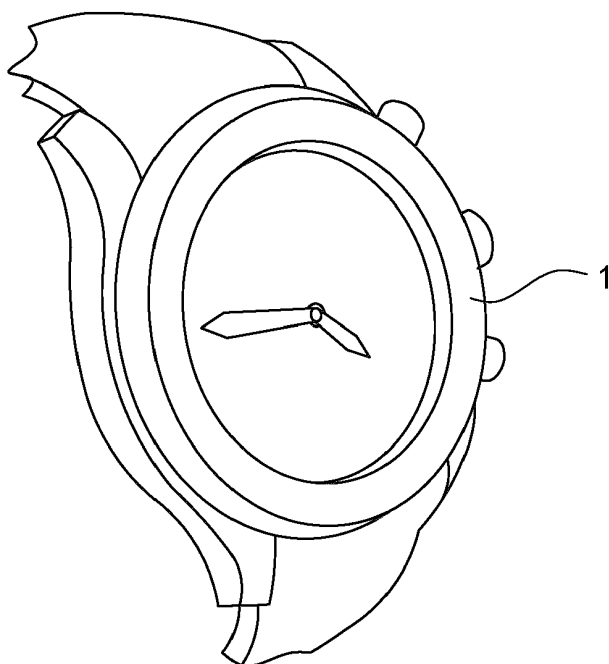
(74) Mandataire: **ICB SA**
Faubourg de l'Hôpital, 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **COMPOSANT POUR PIÈCE D'HORLOGERIE OU DE BIJOUTERIE EN CERMET**

(57) L'invention concerne un composant pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie réalisé dans un matériau cermet comportant une phase de carbures et une phase d'un liant métallique choisi parmi l'or, le platine, le palladium, le rhodium, l'osmium, le ruthénium et un de leurs alliages, caractérisé en ce que la phase du liant métalli-

que est présente dans un pourcentage en poids compris entre 3 et 25% et en ce que la phase de carbures est présente dans un pourcentage en poids compris entre 75 et 97%. La présente invention se rapporte également au procédé mis en œuvre pour réaliser ce composant.

Fig. 1



(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(Cont.)

C-Sets

B22F 2998/10, C22C 1/05, B22F 3/02, B22F 3/10

DescriptionDOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention se rapporte à un composant en particulier pour une pièce d'horlogerie ou de bijouterie, réalisé dans un matériau de type cermet avec une phase céramique comprenant des carbures et avec un liant métallique comprenant un métal précieux.

ART ANTERIEUR

[0002] De nombreux composants d'habillage sont réalisés en or ou dans un alliage d'or. L'or présente l'avantage de posséder une grande ductilité ainsi qu'une grande malléabilité, ce qui permet une mise en forme aisée. Il est de plus doté d'un éclat métallique très élevé et caractéristique. Par ailleurs, les différents alliages d'or peuvent prendre diverses teintes allant du blanc au rouge. L'or et ses alliages ont cependant le désavantage de présenter une dureté faible qui est au plus de 300 HV. A cet égard, divers composites céramiques ont été développés afin d'augmenter la dureté de l'or. Le procédé de fabrication consiste le plus souvent à infiltrer d'or une matrice de haute dureté et à appliquer des pressions très élevées. Le désavantage de ce procédé est que les formes accessibles restent limitées à des géométries simples, l'obtention de formes complexes nécessitant de recourir à des méthodes d'usinage supplémentaires. D'autres procédés tels que divulgués dans le document WO 2004/005561 consistent à utiliser l'or comme liant métallique dans un cermet obtenu par frittage. Le liant métallique en or est présent dans des proportions largement supérieures à 50% en poids. Dans ce cas, la dureté d'un tel cermet précieux est faible et inversement proportionnelle au pourcentage en poids d'or. Généralement, les cermets utilisent comme liant un métal non précieux. Il s'agit souvent d'éléments allergènes comme le nickel ou le cobalt comme divulgué dans le document US 4,589,917, ou d'alliages à base de fer entraînant une faible résistance à la corrosion et un fort ferromagnétisme.

RESUME DE L'INVENTION

[0003] La présente invention a pour objet de pallier aux désavantages précités en proposant un cermet avec une composition optimisée pour remplir les critères suivants :

- présenter un éclat métallique élevé,
- avoir une dureté minimum de 700 HV30,
- s'affranchir de l'utilisation d'éléments allergènes tels que le nickel ou le cobalt,
- ne pas présenter de ferromagnétisme et être résistant à la corrosion saline.

[0004] A cette fin, la présente invention propose un composant notamment pour une pièce d'horlogerie ou de bijouterie réalisé dans un matériau cermet comportant une phase de carbures et une phase d'un liant métallique choisi parmi l'argent, l'or, le platine, le palladium, le ruthénium, l'osmium, le rhodium et un de leurs alliages. La phase du liant métallique est présente dans un pourcentage en poids compris entre 3 et 25% et la phase de carbures est présente dans un pourcentage en poids compris entre 75 et 97%.

[0005] Le matériau cermet ainsi développé présente après polissage un éclat métallique pouvant être comparable à celui observé dans des aciers inoxydables, tout particulièrement quand le liant métallique est le palladium. Ces cermets précieux présentent des duretés comprises entre 700 et 1900 HV30 et ils possèdent des ténacités suffisantes pour la réalisation de pièces d'habillage. En outre, ils peuvent être mis en forme par des procédés classiques de métallurgie des poudres tels que le pressage ou l'injection afin d'obtenir des pièces "near-net shape".

[0006] La faible teneur en liant précieux permet d'obtenir un cermet conservant les caractéristiques réfléchies et colorimétriques du carbure utilisé, ce qui est particulièrement important pour des composants d'habillage et de décoration.

[0007] La présente invention se rapporte également au procédé de fabrication du composant comprenant les étapes successives consistant à :

- a) Réaliser un mélange comprenant une poudre de carbures et une poudre d'un liant métallique choisi parmi l'argent, l'or, le platine, le palladium, le ruthénium, l'osmium, le rhodium et un de leurs alliages et optionnellement comprenant un additif.
- b) Former une ébauche en conférant audit mélange la forme du composant,
- c) Fritter l'ébauche à une température comprise entre 1000 et 1900°C pendant une période comprise entre 30

minutes et 10 heures, le procédé étant caractérisé en ce que la poudre de carbures est présente dans un pourcentage en poids compris entre 75 et 97%, la poudre du liant métallique dans un pourcentage en poids compris entre 3 et 25% et l'additif dans un pourcentage en poids compris entre 0 et 4%.

[0008] L'utilisation de liants précieux tels que le platine ou le palladium permet de densifier ces cermets à base de carbures à partir de températures beaucoup plus basses que celles desdits carbures seuls et sans recourir à des frittages à hautes températures et sous pression, soit à partir de 1250°C avec le palladium et de 1400°C avec le platine.

[0009] Les poudres du mélange ont préférentiellement un d50 inférieur à 20 µm, plus préférentiellement inférieur à 10 µm et encore plus préférentiellement inférieur à 5 µm. Avec une faible taille de particules, l'homogénéité du mélange est améliorée et on garantit un excellent recouvrement du liant métallique sur chaque grain de carbures. De plus, en diminuant la taille des carbures, on augmente la densité finale tout en augmentant les propriétés mécaniques telles que la dureté et la ténacité après frittage. En outre, réduire la taille des particules permet d'obtenir un éclat métallique élevé, c.à.d. une haute valeur de luminance L*

[0010] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description suivante d'un mode de réalisation préféré, présenté à titre d'exemple non limitatif en référence aux dessins annexés.

BREVE DESCRIPTION DE LA FIGURE

[0011]

La figure 1 représente une pièce d'horlogerie comprenant une carrure réalisée avec le matériau de type cermet selon l'invention.

La figure 2 représente une image en microscopie électronique du matériau de type cermet pour une composition selon l'invention (80% Mo₂C - 15% Au et 5% Cu).

La figure 3 représente une image en microscopie électronique du matériau de type cermet pour une autre composition selon l'invention (80% TiC - 2% SiC - 18% Pt).

DESCRIPTION DETAILLEE

[0012] La présente invention se rapporte à un composant notamment pour une pièce d'horlogerie ou de bijouterie réalisé dans un matériau de type cermet comprenant une phase majoritaire de carbures et une phase minoritaire d'un liant métallique comportant un élément précieux tel que l'argent, l'or, le platine, le palladium, le ruthénium, l'osmium, le rhodium ou un alliage d'un de ces éléments précieux. Préférentiellement, le liant métallique est choisi parmi l'argent, l'or, le platine, le palladium ou un alliage d'un de ces éléments précieux. Le composant selon l'invention peut former un article décoratif tel qu'un élément constitutif de montres, bijoux, bracelets, etc. Dans le domaine horloger, ce composant peut être une pièce d'habillage telle qu'une carrure, un fond, une lunette, un poussoir, un maillon de bracelet, un cadran, une aiguille, un index de cadran, etc. Il peut également s'agir d'un composant du mouvement tel qu'une masse oscillante, une platine, etc. A titre illustratif, une carrure 1 réalisée avec le matériau de type cermet selon l'invention est représentée à la figure 1.

[0013] Le composant en cermet est réalisé par frittage partant d'un mélange des poudres de carbures et métallique. Le procédé de fabrication comporte les étapes consistant à:

a) Réaliser un mélange avec les différentes poudres et ce éventuellement en milieu humide. Les poudres du mélange ont préférentiellement un d50 inférieur à 20 µm, plus préférentiellement inférieur à 10 µm et encore plus préférentiellement inférieur à 5 µm. Le mélange peut éventuellement être réalisé dans un broyeur pour obtenir le d50 souhaité. La granulométrie est mesurée par diffraction laser conformément à la norme ISO 13320 : 2020.

[0014] Ce mélange comporte en poids entre 75 et 97%, avantageusement entre 78 et 97%, et plus avantageusement entre 78 et 94%, de la poudre de carbures et entre 3 et 25%, avantageusement entre 3 et 22%, et plus avantageusement entre 6 et 22% de la poudre métallique. Le mélange peut optionnellement comporter un ou plusieurs additifs dans un pourcentage en poids pour l'ensemble des additifs inférieur ou égal à 4%. En présence d'un ou plusieurs additifs, ces derniers sont préférentiellement présents dans un pourcentage pour l'ensemble des additifs compris entre 1 et 3% en poids. Plus précisément, en présence d'un ou plusieurs d'additifs, le mélange comporte la poudre de carbures dans un pourcentage en poids compris entre 75 et 96%, la poudre du liant métallique dans un pourcentage en poids compris entre 3 et 24% et le ou les additifs dans un pourcentage en poids pour l'ensemble des additifs compris entre 1 et 3%. Ces additifs ont pour objet d'améliorer la densification lors du frittage. Par exemple, il peut s'agir de di-silicide métallique

tel que le Si_2Ti ou le Si_2Zr .

[0015] Préférentiellement, la poudre de carbures comporte un ou plusieurs carbures choisis parmi le TiC , le SiC , le Mo_2C , le WC et le NbC . Plus particulièrement, la poudre de carbures comporte majoritairement du carbure de titane (TiC), du carbure de tungstène (WC) ou du carbure de molybdène (Mo_2C). On entend par majoritairement que, lorsqu'il y a plusieurs types de carbures dans la poudre, le carbure de titane (TiC), le carbure de tungstène (WC) ou le carbure de molybdène (Mo_2C) sont présents dans un pourcentage supérieur aux autres carbures. Elle peut ainsi comporter du Mo_2C et du TiC avec le Mo_2C présent majoritairement. Elle peut également comporter du Mo_2C et du TiC avec le TiC présent majoritairement. Elle peut également comporter du TiC et du SiC avec le TiC présent majoritairement. En variante, elle peut, aux impuretés près, être constituée entièrement de TiC , de WC ou de Mo_2C . La poudre métallique comporte majoritairement du palladium, du platine, de l'argent, de l'or, du ruthénium, de l'osmium, du rhodium ou un alliage d'un de ces éléments. Elle peut, aux impuretés près, être constituée entièrement de platine, de palladium, de ruthénium, d'osmium, de rhodium ou d'argent. L'or est préférentiellement présent sous forme alliée avec au moins un élément choisi parmi le Cu , Ag , Pd , In . Plus préférentiellement, l'alliage d'or comporte de l'or allié avec de l'argent et du cuivre (or jaune 3N, or rouge 5N) ou du palladium (or blanc). La poudre métallique peut également comporter du carbone dans un pourcentage en poids compris entre 0.1 et 5% par rapport au poids total du mélange de poudres. En effet, lors du frittage, une partie du Mo_2C peut se transformer en Mo avec pour conséquence une diminution de la dureté. L'ajout de carbone permet de limiter la formation de Mo et donc de maintenir le niveau de dureté. En alternative, l'ajout de carbone peut être réalisé dans la poudre de carbures. La poudre de carbures comporte ainsi du carbone dans un pourcentage en poids compris entre 0.1 et 5% par rapport au poids total du mélange de poudres.

[0016] A titre d'exemple, le mélange de poudres peut comporter en poids une des répartitions suivantes:

- entre 80 et 95% de TiC et entre 5 et 20% de Pd ou Pt ,
- entre 75 et 95% de TiC et entre 5 et 25% d'un alliage d' Au ,
- entre 50 et 70% de TiC , entre 5 et 30% de Mo_2C , et entre 5 et 30% d'un alliage d' Au , de préférence entre 55 et 65% de TiC , entre 10 et 25% de Mo_2C , et entre 5 et 25% d'un alliage d' Au ,
- entre 70 et 85% de TiC , entre 5 et 10% de Mo_2C , et entre 5 et 20% de Pd ou Pt ,
- entre 75 et 85% de TiC , entre 2 et 10% de SiC , et entre 5 et 23% de Pd ou Pt ,
- entre 80 et 97% de Mo_2C et entre 3 et 20% de Pd , Pt , Ag ou d'un alliage d' Ag ,
- entre 75 et 95% de Mo_2C et entre 5 et 25% d'un alliage d' Au ,
- entre 75 et 95% de WC et entre 5 et 25% de Pd ou Pt ,
- entre 80 et 95% de WC et entre 5 et 20% d'un alliage d' Au .

Eventuellement, un deuxième mélange comprenant le mélange précité et un système de liant organique (paraffine, polyéthylène, etc.) peut être réalisé.

b) Former une ébauche en conférant au mélange la forme du composant désiré, par exemple, par injection ou par pressage dans un moule.

c) Fritter l'ébauche sous atmosphère inerte ou sous vide à une température comprise entre 1000 et 1900°C pendant une période comprise entre 30 minutes et 10 heures, de préférence entre 30 minutes et 5 heures. Cette étape peut être précédée d'une ou de plusieurs étapes de déliantage dans une gamme de températures comprise entre 60 et 800°C si le mélange comporte un système de liant organique.

[0017] L'ébauche ainsi obtenue est refroidie et polie. Elle peut également être usinée avant polissage pour obtenir le composant désiré.

[0018] Le composant, qu'on peut aussi qualifier d'article, issu du procédé de fabrication comporte la phase de carbures et la phase métallique dans des pourcentages en poids proches de ceux des poudres de départ. On ne peut cependant exclure des petites variations de compositions et de pourcentages entre les poudres de base et le matériau issu du frittage suite, par exemple, à des contaminations ou des transformations lors du frittage, par exemple, du Mo_2C en Mo . Dès lors, dans le produit final issu du procédé, les pourcentages massiques pour les différentes phases doivent être compris comme suit. On distingue la phase de carbures de la phase métallique, aussi dite de liant métallique. La phase

de carbures comporte les carbures ainsi que des éventuels éléments dérivés de la poudre de carbures de base tels que le Mo pour l'exemple ci-dessus. De même, pour la phase métallique, elle comporte les composés de la poudre métallique de départ ainsi qu'un éventuel composé issu d'une décomposition ou réaction de la poudre de base métallique. En présence d'additifs dans le mélange de poudres, ces derniers peuvent être retrouvés dans la phase de carbures et/ou dans la phase métallique.

[0019] Le composant a un espace colorimétrique CIELAB (conforme aux normes CIE n°15, ISO 7724/1, DIN 5033 Teil 7, ASTM E-1164) avec une composante de luminance L^* , représentative de la manière dont le matériau réfléchit la lumière, comprise entre 60 et 90, de préférence entre 65 et 85 et, plus préférentiellement entre 70 et 85.

[0020] Le matériau céramique a une dureté HV30 comprise entre 700 et 1900 en fonction des types et des pourcentages des constituants. Plus précisément, il a une dureté HV30 comprise entre 700 et 1300 lorsque la phase de carbures comporte majoritairement du carbure de molybdène. Une dureté HV30 comprise entre 900 et 1600 lorsque la phase de carbures comporte majoritairement du carbure de tungstène et une dureté HV30 comprise entre 700 et 1900 lorsque la phase de carbures comporte majoritairement du carbure de titane.

[0021] Le matériau céramique a une ténacité K_{Ic} de minimum 2 MPa.m^{1/2} avec des valeurs pouvant excéder 20 MPa.m^{1/2}. La ténacité est déterminée sur base des mesures des longueurs des fissures aux quatre extrémités des diagonales de l'empreinte de dureté Vickers selon la formule :

$$K_{Ic} = 0.0319 \frac{P}{aL^{1/2}}$$

avec P qui est la charge appliquée (N), a qui est la demi-diagonale (m) et l qui est la longueur de la fissure mesurée (m).

[0022] Les tableaux 1 à 3 ci-après reprennent différents exemples de cermets selon l'invention.

[0023] 27 mélanges de poudres ont été préparés dans un broyeur en présence d'un solvant. Les mélanges ont été réalisés sans liant. Ils ont été compactés sous forme de pastilles par pression uniaxiale et frittés sous vide ou sous une pression partielle d'argon comprise entre 5 et 100 mbar à une température qui est fonction de la composition des poudres. Après frittage, les échantillons ont été polis plan mécaniquement.

[0024] Dans le tableau 1, il y a les essais n°1 à 9 avec une phase de carbures comprenant du TiC, du Mo₂C ou du TiC et du Mo₂C et avec une phase de liant comprenant du Pd, de l'Au ou un alliage d'Au. Pour l'essai 7, 0.5% de C est ajouté pour limiter la formation de Mo.

[0025] Dans le tableau 2, il y a les essais n°11 à 18 avec une phase de carbures comprenant du TiC, du TiC et du SiC ou du TiC et du Mo₂C et avec une phase de liant comprenant du Pt ou du Pd. A l'essai 16, le mélange de poudres comporte un additif pour améliorer la densification. Cet additif est du Si₂Ti présent dans un pourcentage en poids de 2%.

[0026] Dans le tableau 3, il y a les essais n°19 à 27 avec une phase de carbures comprenant du Mo₂C ou du WC et avec une phase de liant comprenant du Pd, du Pt, de l'Ag, un alliage d'Ag ou un alliage d'Au.

[0027] Des mesures de dureté HV₃₀ ont été réalisées en surface des échantillons et la ténacité a été déterminée sur base des mesures de duretés comme décrit précédemment.

[0028] Les valeurs colorimétriques Lab ont été mesurées sur les échantillons polis avec un spectrophotomètre KONICA MINOLTA CM-5 dans les conditions suivantes : mesures SCI (réflexion spéculaire incluse) et SCE (réflexion spéculaire exclue), inclinaison de 8°, zone de mesure MAV de 8 mm de diamètre.

[0029] Il ressort de ces essais que les cermets avec une phase de carbures comportant majoritairement du TiC présentent globalement une dureté supérieure à celle des cermets avec une phase de carbures comportant majoritairement du Mo₂C. Les duretés sont ainsi comprises entre 750 et 1800 HV30 pour les cermets comprenant du TiC comparées à des valeurs comprises dans la fourchette 750-1200 HV30 pour les cermets comprenant majoritairement du Mo₂C. L'échantillon 4 comportant du TiC et un alliage d'Au présente une dureté (761 HV30) plus faible attribuée à un temps de frittage inférieur comparé à l'échantillon 3 comportant du TiC et un alliage d'Au (1209 HV30). L'échantillon 4 présente par ailleurs une ténacité inférieure comparé à l'échantillon 3.

[0030] Les cermets comprenant du Mo₂C et du Pd présentent des valeurs de ténacité extrêmement élevées qui sont supérieures à 10 MPa.m^{1/2} pour des teneurs en Pd supérieures ou égales à 8% (essais 6, 20, 21). Pour certaines compositions, il n'y a pas de propagations de fissures lors des mesures de dureté HV30, une valeur de ténacité n'a par conséquent pas pu être mesurée.

[0031] Les cermets comprenant majoritairement du Mo₂C présentent des indices de luminance L^* élevés quel que soit le type de liant précieux utilisé (Pt, Pd, Ag, Au-Cu) avec des valeurs de l'ordre de 80 contre des valeurs dans la fourchette 70-75 pour les cermets comprenant majoritairement du TiC.

[0032] Un cermet composé uniquement de carbures de tungstène, à hauteur de 80% massique, et de 20% de palladium comme liant métallique précieux, présente une dureté élevée (1472 HV30) et une bonne ténacité (6.3 MPa.m^{1/2}) ce qui en fait un bon candidat pour la réalisation de pièces fonctionnelles comme une masse oscillante, compte tenu aussi de sa haute densité.

EP 3 943 630 A1

[0033] En termes de microstructures, la figure 2 représente une microscopie électronique d'un échantillon fritté à partir du mélange de poudres comprenant en poids 80% Mo₂C, 15% Au et 5% Cu. La phase de carbures est formée de la zone en gris foncé composée de Mo₂C et de la zone en gris moyen riche en Mo. Une partie du Mo₂C s'est transformée en Mo lors du frittage avec pour conséquence une diminution de la dureté. La phase métallique AuCu est la phase en blanc.

[0034] La figure 3 représente une microscopie électronique d'un échantillon fritté à partir du mélange de poudres comprenant en poids 80% TiC, 2% SiC et 18% Pt. Il y a la phase de carbures formée des zones noire et grise avec la zone noire riche en TiC et la zone grise comprenant du TiC et du Pt. En blanc, il y a la phase métallique.

[0035] Comme expliqué ci-dessus, l'invention se rapporte au composant réalisé dans un matériau cermet. Ce composant a été imaginé pour des applications notamment dans le domaine de l'horlogerie et de la bijouterie comme par exemple des éléments d'habillage ou du mouvement d'une pièce d'horlogerie. Bien entendu, le composant selon l'invention ne saurait se limiter à l'horlogerie. Ainsi, à titre nullement limitatif, on peut également imaginer que ce composant puisse être appliquée dans le domaine des arts de la table, de la coutellerie, de la maroquinerie, de la bijouterie ou de la joaillerie.

Tableau 1

Composition (pds)			Granulo.	Frittage		Propriétés				
N°	Carbures	Liant	d50 (µm)	T (°C)	tps (min)	HV30	KiC (MPa.m ^{1/2})	L*	a*	b*
(1)	84% TiC	16% Pd	0.68	1500	90	1583	6.1	70.39	0.69	4.29
	84% TiC	16% Pd	0.68	1700	90	1655	4.9	/	/	/
(2)	80% TiC	15% Au - 5% Cu	0.72	1400	180	1256	6	73.02	0.85	1.15
(3)	80% TiC	20% Au ₃ N*	0,50	1400	180	1209	7.5	73.10	0.75	1.37
(4)	79% TiC	21% Au ₅ N*	0.76	1400	90	761	6.0	71.16	1.33	1.79
(5)	80% Mo ₂ C	15% Au - 5% Cu	0.89	1200	180	756	12.5	81.33	1.13	3.19
	80% Mo ₂ C	15% Au - 5% Cu	0.89	1250	180	766	12.6	81.17	1.15	3.34
(6)	86% Mo ₂ C	14% Pd	0.69	1250	90	757	> 20	81.06	0.22	2.19
	86% Mo ₂ C	14% Pd	1.69	1500	90	839	> 20	80.89	0.31	2.15
(7)	79,2% Mo ₂ C	15,2% Au - 5,1% Cu - 0,5% C	0.90	1150	90	922	8.8	80.61	1.08	3.56
	79,2% Mo ₂ C	15,2% Au - 5,1% Cu - 0,5% C	0.90	1450	90	984	4.9	80.79	0.74	3.13
(8)	84% Mo ₂ C	12% Au - 4% Cu	0.78	1150	90	874	11.4	80.88	0.92	3.16
(9)	20% Mo ₂ C - 60% TiC	15,2% Au - 4,8% Cu	0.60	1300	90	1224	5.6	73.64	1.12	2.03
	20% Mo ₂ C - 60% TiC	15,2% Au - 4,8% Cu	0.60	1450	90	1188	6.5	74.03	1.05	1.91
/ = non mesuré										
*20% Au ₃ N=15%Au-3.2%Ag-1.8%Cu ; 21% Au ₅ N= 15.75%Au-4.2%Cu-1.05%Ag										

Tableau 2

Composition (pds)			Granulo.	Frittage		Propriétés				
N°	Carbures	Liant	d50 (μm)	T (°C)	tps (min)	HV30	KiC (MPa.m ^{1/2})	L*	a*	b*
(11)	85% TiC	15%Pt	0.95	1400	60	1555	3.3	71.79	-0.34	-0.47
	85% TiC	15% Pt	0.95	1500	90	1720	3.1	71.95	-0.32	-0.57
(12)	90% TiC	10% Pt	/	1500	90	1746	2.1	72.87	-0.07	0.15
(13)	80%TiC-2%SiC	18% Pt	0.32	1500	60	1561	3.0	73.14	0.08	0.24
	80%TiC-2%SiC	18% Pt	0.32	1650	60	1486	3.3	72.10	-0.20	-0.06
(14)	80%TiC-5%SiC	15% Pt	0.59	1400	60	1313	3.1	71.82	0.56	0.42
	80%TiC-5%SiC	15% Pt	0.59	1500	60	1498	2.7	72.49	0.52	0.35
(15)	80%TiC-10%SiC	10% Pt	0.73	1400	60	1528	2.7	70.96	0.37	0.25
	80%TiC-10%SiC	10% Pt	0.73	1500	60	1585	3.0	71.35	0.37	0.25
(16)	80%TiC-2%Si ₂ Ti	18% Pt	1.43	1500	60	1605	3.2	72.82	-0.11	0.12
	80%TiC-2%Si ₂ Ti	18% Pt	1.43	1650	60	1497	3.4	71.59	-0.35	-0.41
(17)	77.5%TiC-7.5%Mo ₂ C	15.5% Pt	1.10	1450	90	1755	3.4	72.21	0.19	-0.17
	77.5%TiC-7.5%Mo ₂ C	15.5% Pt	1.10	1650	60	1583	4.1	70.52	0.94	0.19
(18)	77.5%TiC-7.5%Mo ₂ C	15.5% Pd	0.89	1450	60	1570	3.2	73.40	0.44	0.18
	77.5%TiC-7.5%Mo ₂ C	15.5% Pd	0.89	1500	60	1561	3.1	72.94	0.40	0.10

Tableau 3

Composition (pds)			Granulo.	Frittage		Propriétés				
N°	Carbure	Liant	d50 (μm)	T (°C)	tps (min)	HV30	K1C (MPa.m ^{1/2})	L*	a*	b*
(19)	93% Mo ₂ C	7% Pt	0.91	1650	30	1125	3.8	80.33	0.22	2.06
(20)	90% Mo ₂ C	10% Pd	0.67	1350	90	710	12.0	80.78	0.17	1.83
(21)	92% Mo ₂ C	8% Pd	0.86	1350	90	743	11.8	81.00	0.15	1.82
(22)	94% Mo ₂ C	6% Pd	0.75	1350	90	893	3.6	81.21	0.11	1.94
(23)	78% Mo ₂ C	15% Au-5%Cu-2%C	1.05	1400	60	1183	3.5	80.72	0.33	2.66
(24)	90 % Mo ₂ C	10% Ag	0.75	1400	60	962	4.6	81.02	0.34	1.95

(suite)

Composition (pds)			Granulo.	Frittage		Propriétés				
N°	Carbure	Liant	d50 (µm)	T (°C)	tps (min)	HV30	K1C (MPa.m ^{1/2})	L*	a*	b*
(25)	92 % Mo2C	8% Ag Sterling 925	0.73	1300	90	887	4.6	81.12	0.49	2.50
	92 % Mo2C	8% Ag Sterling 925	0.73	1400	90	946	3.9	81.80	0.38	2.35
(26)	80 % WC	20 % Pd	2.85	1400	60	1472	6.3	75.81	0.13	0.38
(27)	90 % WC	7.5% Au - 2.5% Cu	0.58	1450	90	972	5.7	72.49	0.14	1.20
	90 % WC	7.5% Au - 2.5% Cu	0.58	1550	90	1486	4.3	73.82	-0.01	0.67

Revendications

- Composant notamment pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie réalisé dans un matériau cermet comportant une phase de carbures et une phase d'un liant métallique choisi parmi l'argent, l'or, le platine, le palladium, le rhodium, l'osmium, le ruthénium et un de leurs alliages, **caractérisé en ce que** la phase du liant métallique est présente dans un pourcentage en poids compris entre 3 et 25% et **en ce que** la phase de carbures est présente dans un pourcentage en poids compris entre 75 et 97%.
- Composant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la phase du liant métallique est présente dans un pourcentage en poids compris entre 3 et 22% et **en ce que** la phase de carbures est présente dans un pourcentage en poids compris entre 78 et 97%.
- Composant selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la phase du liant métallique est présente dans un pourcentage en poids compris entre 6 et 22% et **en ce que** la phase de carbures est présente dans un pourcentage en poids compris entre 78 et 94%.
- Composant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la phase de carbures comporte un ou plusieurs carbures choisis parmi le carbure de titane, le carbure de molybdène, le carbure de silicium, le carbure de tungstène et le carbure de niobium.
- Composant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la phase de carbures comporte majoritairement du carbure de titane, du carbure de molybdène ou du carbure de tungstène.
- Composant selon les revendications 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la phase de carbures comporte majoritairement du carbure de titane et minoritairement du carbure de molybdène.
- Composant selon les revendications 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la phase de carbures comporte majoritairement du carbure de titane et minoritairement du carbure de silicium.
- Composant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la phase du liant métallique comporte un alliage d'or, ledit alliage d'or comprenant un ou plusieurs éléments choisis parmi le cuivre, l'argent, le palladium et l'indium.
- Composant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** a une dureté HV₃₀ comprise entre 700 et 1900.

EP 3 943 630 A1

10. Composant selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** a une dureté HV_{30} comprise entre 700 et 1300 lorsque la phase de carbures comporte majoritairement du carbure de molybdène.
- 5 11. Composant selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** a une dureté HV_{30} comprise entre 700 et 1900 lorsque la phase de carbures comporte majoritairement du carbure de titane.
12. Composant selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** a une dureté HV_{30} comprise entre 900 et 1600 lorsque la phase de carbures comporte majoritairement du carbure de tungstène.
- 10 13. Composant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** a une ténacité K_{IC} supérieure ou égale à $2 \text{ MPa.m}^{1/2}$.
14. Composant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** a, dans un espace colorimétrique CIELAB, une composante L^* comprise entre 60 et 90 et, de préférence, entre 65 et 85, et plus préférentiellement
15 entre 70 et 85.
15. Composant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un composant d'habillage ou du mouvement en horlogerie.
- 20 16. Procédé de fabrication d'un composant notamment pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie comprenant les étapes successives consistant à :
 - a) Réaliser un mélange comprenant une poudre de carbures, une poudre d'un liant métallique choisi parmi l'argent, l'or, le platine, le palladium, le rhodium, l'osmium, le ruthénium et un de leurs alliages et comprenant
25 optionnellement au moins un additif,
 - b) Former une ébauche en conférant audit mélange la forme du composant,
 - c) Fritter l'ébauche à une température comprise entre 1000 et 1900°C pendant une période comprise entre 30 minutes et 10 heures,
- 30 le procédé étant **caractérisé en ce que** la poudre de carbures est présente dans un pourcentage en poids compris entre 75 et 97%, de préférence entre 78 et 97%, plus préférentiellement entre 78 et 94% et **en ce que** la poudre du liant métallique est présente dans un pourcentage en poids compris entre 3 et 25%, de préférence entre 3 et 22%, plus préférentiellement entre 6 et 22%, et ledit au moins additif dans un pourcentage en poids compris entre
35 0 et 4%.
17. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la poudre de carbures et la poudre du liant métallique ont respectivement un d_{50} inférieur à $20 \mu\text{m}$, de préférence à $10 \mu\text{m}$ et plus préférentiellement à $5 \mu\text{m}$.
- 40 18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, **caractérisé en ce que** le mélange de l'étape a) comporte une des répartitions suivantes exprimées en poids :
 - entre 80 et 95% de TiC et entre 5 et 20% de Pd ou Pt,
 - entre 75 et 95% de TiC et entre 5 et 25% d'un alliage d'Au,
 - entre 50 et 70% de TiC, entre 5 et 30% de Mo_2C , et entre 5 et 30% d'un alliage d'Au, de préférence entre 55
45 et 65% de TiC, entre 10 et 25% de Mo_2C , et entre 5 et 25% d'un alliage d'Au,
 - entre 70 et 85% de TiC, entre 5 et 10% de Mo_2C , et entre 5 et 20% de Pd ou Pt,
 - entre 75 et 85% de TiC, entre 2 et 10% de SiC, et entre 5 et 23% de Pd ou Pt,
 - entre 80 et 97% de Mo_2C et entre 3 et 20% de Pd, Pt, Ag ou d'un alliage d'Ag,
 - entre 75 et 95% de Mo_2C et entre 5 et 25% d'un alliage d'Au,
 - 50 - entre 75 et 95% de WC et entre 5 et 25% de Pd ou Pt,
 - entre 80 et 95% de WC et entre 5 et 20% d'un alliage d'Au.
19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, **caractérisé en ce que** la poudre de carbures et/ou la poudre du liant métallique comporte du carbone, le carbone étant présent dans un pourcentage en poids par rapport au mélange
55 total compris entre 0.1 et 5%.
20. Procédé selon l'une des revendications 16 à 19, **caractérisé en ce que** la poudre de carbures est présente dans un pourcentage en poids compris entre 75 et 96%, la poudre du liant métallique dans un pourcentage en poids

EP 3 943 630 A1

compris entre 3 et 24% et ledit au moins additif dans un pourcentage en poids compris entre 1 et 3%.

21. Procédé selon l'une des revendications 16 à 20, **caractérisé en ce que** ledit au moins additif est du Si_2Ti et/ou du Si_2Zr .

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

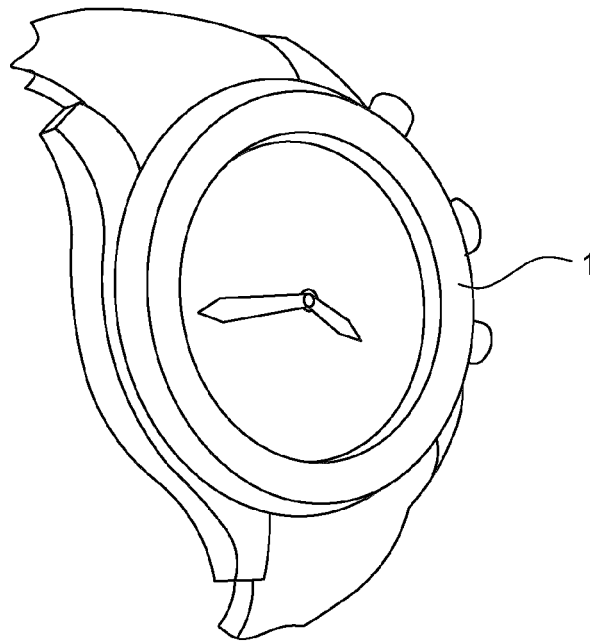


Fig. 2

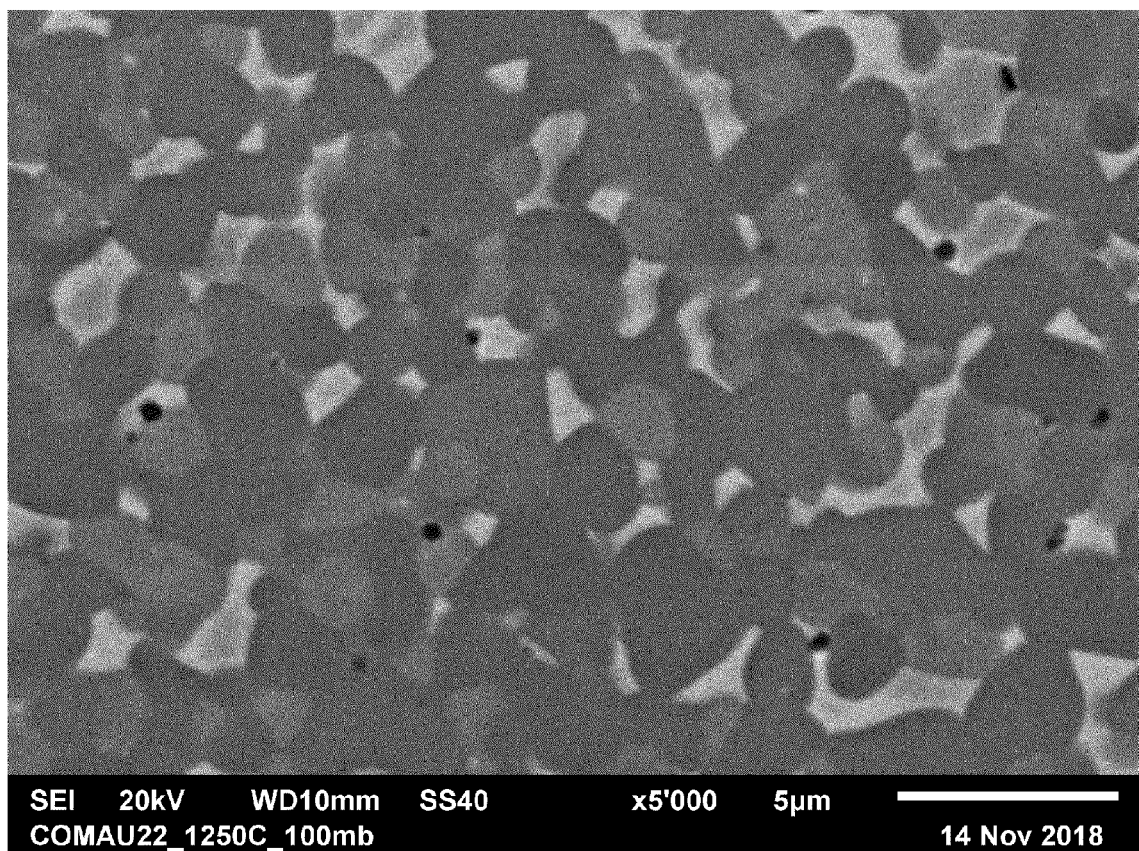
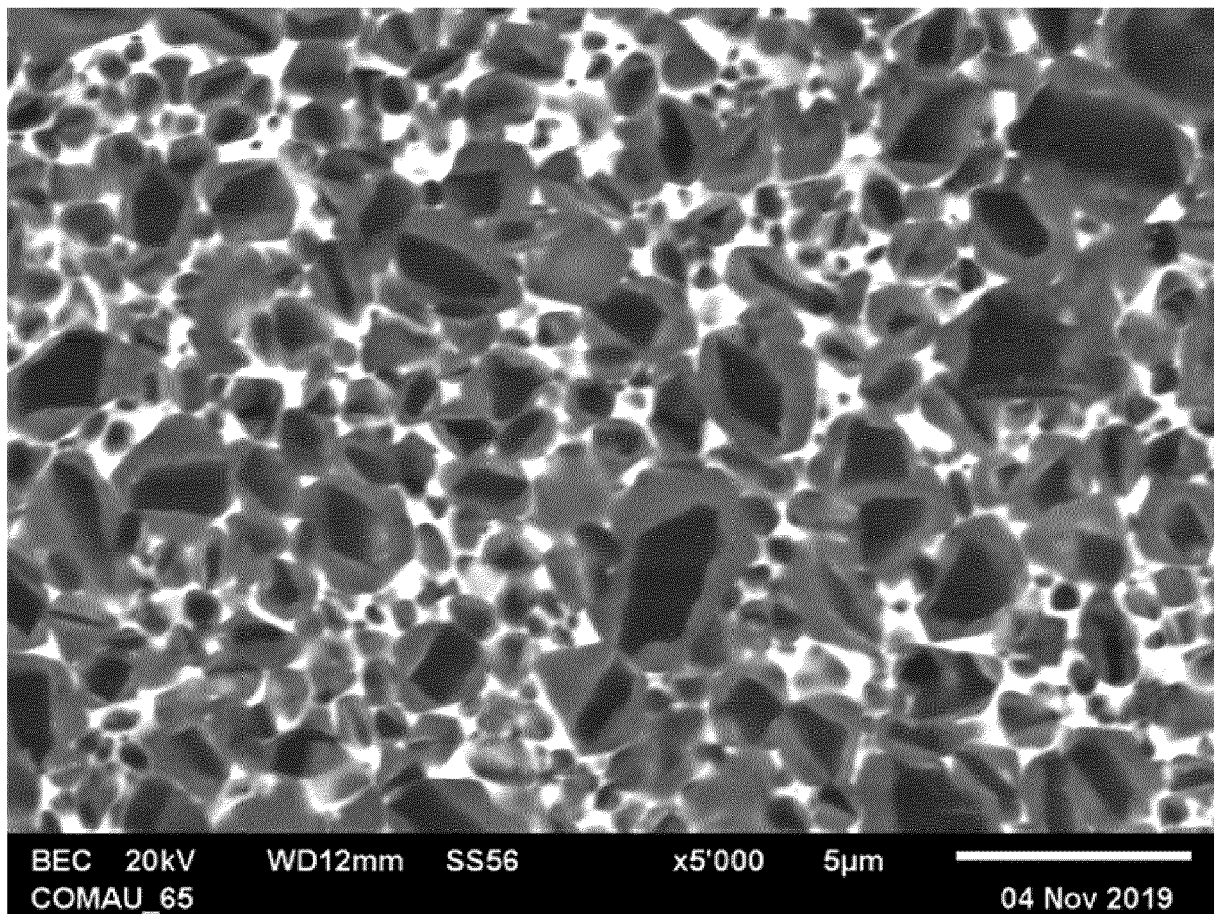


Fig. 3





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 20 18 7228

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	JP S59 16946 A (SUWA SEIKOSHA KK) 28 janvier 1984 (1984-01-28) * abrégé * * exemple 2 *	1-5,8,9, 12-18	INV. C22C29/06 C22C29/08 C22C29/10 B22F3/10
X	JP S59 13045 A (SUWA SEIKOSHA KK) 23 janvier 1984 (1984-01-23) * abrégé * * exemple 3 *	1-5,8,9, 12-18	
X	JP S59 50152 A (SUWA SEIKOSHA KK) 23 mars 1984 (1984-03-23) * abrégé * * exemple 2 *	1-5,9, 12-18	
X	JP S59 16945 A (SUWA SEIKOSHA KK) 28 janvier 1984 (1984-01-28) * abrégé * * exemple 3 *	1-5,9, 12-18	
X	JP S62 235440 A (SEIKO EPSON CORP; NIPPON TUNGSTEN) 15 octobre 1987 (1987-10-15) * abrégé * * exemple 1 *	1-4,8,9, 13-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C22C B22F
X	JP S60 194044 A (SUWA SEIKOSHA KK; NIPPON TUNGSTEN) 2 octobre 1985 (1985-10-02) * abrégé * * exemple 1 *	1-4,8,9, 13-15	
X	EP 0 121 769 A1 (STELLRAM SA [CH]) 17 octobre 1984 (1984-10-17) * abrégé * * page 1, ligne 32 - page 2, ligne 13 *	1-5,10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 1 décembre 2020	Examineur Rosciano, Fabio
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 20 18 7228

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	CH 512 952 A (PRODUCTION TOOL ALLOY CO LTD [GB]) 30 septembre 1971 (1971-09-30)	1-9,11,13,14,16,17,19,20,21	
Y	* abrégé * * exemple 3 * * colonne 9, ligne 64 - colonne 10, ligne 22 *		
Y	----- US 5 015 290 A (TIEGS TERRY N [US] ET AL) 14 mai 1991 (1991-05-14) * abrégé * -----	21	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 1 décembre 2020	Examineur Rosciano, Fabio
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 03.82 (P04C02)

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

EP 20 18 7228

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.

01-12-2020

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP S5916946 A	28-01-1984	AUCUN	
JP S5913045 A	23-01-1984	AUCUN	
JP S5950152 A	23-03-1984	AUCUN	
JP S5916945 A	28-01-1984	AUCUN	
JP S62235440 A	15-10-1987	AUCUN	
JP S60194044 A	02-10-1985	JP H0344138 B2 JP S60194044 A	05-07-1991 02-10-1985
EP 0121769 A1	17-10-1984	AT 27618 T CH 653204 A DE 121769 T1 EP 0121769 A1 US 4574011 A	15-06-1987 31-12-1985 17-01-1985 17-10-1984 04-03-1986
CH 512952 A	30-09-1971	AT 303491 B BE 747111 A CA 926883 A CH 512952 A DE 2011082 A1 ES 377349 A1 FR 2037801 A5 GB 1309634 A IE 33743 B1 LU 60494 A1 NL 7003405 A	27-11-1972 17-08-1970 22-05-1973 30-09-1971 24-09-1970 01-01-1973 31-12-1970 14-03-1973 16-10-1974 11-05-1970 14-09-1970
US 5015290 A	14-05-1991	AUCUN	

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2004005561 A [0002]
- US 4589917 A [0002]