



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 665 224 A5

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>: C 22 C 29/10

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑲ Numéro de la demande: 4662/85	⑦ Titulaire(s): Kyocera Corporation, Yamashina-ku/Kyoto-shi (JP)
⑳ Date de dépôt: 30.10.1985	
㉑ Priorité(s): 30.10.1984 JP 59-229894	⑧ Inventeur(s): Nagato, Yoshio, Kokubo-shi/Kagoshima-ken (JP)
㉒ Brevet délivré le: 29.04.1988	
㉓ Fascicule du brevet publié le: 29.04.1988	⑨ Mandataire: Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Procédé de préparation d'un alliage fritté décoratif de couleur argent.**

⑤⑦ On décrit la préparation d'un alliage fritté décoratif de couleur argent qui consiste à mélanger de façon homogène de la poudre de carbure de titane, de la poudre de carbure de chrome et de la poudre de nickel en proportions respectives de 50 à 98% en poids, 1 à 20% en poids et 1 à 30% en poids, sur la base des trois composants, à mouler par compression le mélange pulvérulent pour lui donner une forme prédéterminée, et à fritter le corps moulé en atmosphère non oxydante ou sous vide à une température de 1'300 à 1'600 °C.

Dans l'alliage fritté obtenu, le carbure de titane est présent sous la forme de la phase dispersée de particules et le nickel comprenant le carbure de chrome forme une phase intergranulaire métallique. L'alliage fritté a une excellente résistance à la corrosion et peut présenter une surface réfléchissante ayant une couleur argent profonde.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un alliage fritté décoratif de couleur argent, caractérisé par le fait qu'il consiste à mélanger de façon homogène de la poudre de carbure de titane, de la poudre de carbure de chrome et de la poudre de nickel en proportions respectives de 50 à 98% en poids, 1 à 20% en poids et 1 à 30% en poids, sur la base des trois composants, à mouler par compression le mélange pulvérulent pour lui donner une forme prédéterminée, et à fritter le corps moulé en atmosphère non oxydante ou sous vide à une température de 1300 à 1600° C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le carbure de chrome a la composition  $Cr_3C_2$ .

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le carbure de titane, le carbure de chrome et le nickel sont présents en proportions respectives de 65 à 90% en poids, 5 à 15% en poids et 5 à 20% en poids, sur la base des trois composants.

4. Alliage fritté décoratif de couleur argent obtenu par le procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend du carbure de titane, du chrome et du nickel, le carbure de titane étant présent sous la forme de la phase dispersée de particules et le chrome et le nickel étant présents sous la forme de la phase de liant en une solution solide.

5. Alliage fritté selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le carbure de titane est présent sous la forme de particules dispersées ayant une dimension de 3 à 4  $\mu m$ .

## DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un alliage fritté décoratif de couleur argent comprenant du carbure de titane (TiC) comme principal composant. L'alliage fritté possède une grande résistance à la corrosion et, à un haut degré, la propriété de présenter une surface réfléchissante lisse ayant une couleur argent profonde.

Un alliage fritté comprenant TiC comme principal composant et un métal liant choisi entre Fe, Co, Ni, Mo, W et Ti est largement utilisé comme matériau décoratif, car il présente une couleur argent et des propriétés telles que la dureté et la résistance à un haut degré.

Cependant, le frittage de TiC en soi est très difficile et, pour obtenir un corps fritté ayant une grande résistance, un liant métallique tel que susmentionné est ajouté à titre d'adjuvant de frittage.

Etant donné que l'adjuvant de frittage susmentionné est un élément métallique, la corrosion du composant métallique présent dans l'alliage fritté progresse et la couleur de l'élément décoratif se dégrade facilement sous l'effet de la transpiration, ou autre.

En outre, l'adjuvant de frittage, en particulier un métal du groupe du fer, ne présente pas une aptitude satisfaisante au mouillage de TiC, et par conséquent, de nombreux vides ou pores apparaissent partout dans les cristaux et les limites de grains du corps fritté, et même si l'on procède à un polissage spéculaire, on ne peut parvenir à une surface réfléchissante lisse et profonde.

Dans ce contexte, on a effectué des recherches et on a découvert qu'en choisissant le carbure de chrome parmi les divers carbures et le nickel (Ni) parmi les divers métaux, en les associant avec du carbure de titane en proportions déterminées et en frittant ce mélange, on peut éliminer les défauts ci-dessus et obtenir un excellent alliage décoratif fritté de couleur argent. On a maintenant mis au point la présente invention sur la base de cette découverte.

L'invention se propose donc principalement de fournir un procédé pour la préparation d'un alliage décoratif fritté de couleur argent dont la résistance à la corrosion est particulièrement grande et sur lequel peut être obtenue une surface réfléchissante lisse de couleur profonde.

L'objet de la présente invention est le procédé selon la revendication 1. On obtient un alliage décoratif fritté de couleur argent, qui comprend du carbure de titane, du chrome et du nickel, dans lequel

le carbure de titane est présent sous forme de la phase dispersée de particules en une proportion de 50 à 90% en poids sur la base des trois composants initiaux, et le chrome et le nickel sont présents sous forme de la phase de liant en une solution solide en proportions de 1 à 20% en poids et 1 à 30% en poids, respectivement, sur la base des trois composants initiaux.

L'alliage fritté obtenu selon le procédé de la présente invention correspond aux alliages frittés classiques en ce que le carbure de titane est le principal composant, mais cet alliage fritté se caractérise de façon marquée, par rapport aux alliages frittés classiques, en ce qu'il contient une phase d'un alliage de nickel/chrome. Le nickel (Ni) est incorporé comme liant métallique dans une proportion de 1 à 30% en poids, de préférence 5 à 20% en poids, sur la base des trois composants de départ.

Dans la préparation de l'alliage fritté de la présente invention, le nickel, qui est le liant métallique, est fondu et le frittage est effectué. Comme souligné précédemment, la mouillabilité du carbure de titane par le métal fondu est mauvaise et de nombreux pores existent dans le corps fritté formé, et des indentations se forment sur la surface réfléchissante et le brillant de surface est terne et sombre. En outre, la corrosion du métal s'effectue rapidement sous l'action cellulaire localisée entre le liant métallique et les particules de carbure de titane.

Le carbure de chrome utilisé dans la présente invention a pour rôle d'améliorer la mouillabilité des surfaces des particules de carbure de titane par le métal fondu, et le carbure de chrome réagit avec le métal fondu en formant un alliage nickel/chrome ayant une excellente résistance à la corrosion dans la phase de liant métallique. Par conséquent, on peut obtenir selon la présente invention un corps fritté ayant un très faible volume de pores, et on peut former une surface réfléchissante lisse ayant une couleur argent profonde et, en outre, la résistance à la corrosion du corps fritté est considérablement améliorée. Afin de former une phase de cet alliage nickel/chrome, il est important que le nickel soit utilisé comme liant métallique.

Le fait que l'alliage fritté selon la présente invention présente la microstructure susmentionnée peut être aisément confirmé par l'analyse à l'aide d'un micro-analyseur à rayons X.

Plus particulièrement, dans le corps fritté selon la présente invention, le carbure de titane est présent sous la forme de la phase dispersée de particules et le nickel métallique forme la phase intergranulaire comme phase de liant. Les particules dispersées de carbure de titane ont une dimension de 3 à 4  $\mu m$ . Tous les atomes de chrome du carbure de chrome ( $Cr_3C_2$ ) remplacent les atomes de nickel dans le cristal de nickel métallique de la phase intergranulaire de nickel et tous les atomes de carbone du carbure de chrome sont inclus dans le cristal de nickel métallique, ce qui fait qu'une solution solide est formée. Si les atomes de carbure sont ainsi inclus dans la phase cristalline de nickel métallique, le point de fusion de la phase liante de nickel est baissé, et par suite, la température du frittage peut être abaissée.

Dans l'alliage fritté selon la présente invention, le volume des pores est considérablement réduit. On pense que la raison en est que la mouillabilité du carbure de titane par la phase de liant est améliorée par la microstructure susmentionnée de la phase liante de nickel et que la température de frittage est abaissée.

Le carbure de chrome a généralement la composition  $Cr_3C_2$  et l'on utilise de préférence du carbure de chrome présentant cette composition. Cependant, on peut utiliser  $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$  seuls ou en association avec  $Cr_3C_2$ .

Dans la présente invention, il est important que les trois composants susmentionnés soient utilisés en proportions déterminées. Si la proportion de carbure de chrome incorporée est inférieure à 1% en poids, la propriété de mouillage de TiC par l'élément métallique n'est pas améliorée et la résistance à la corrosion n'est pas très améliorée. Par ailleurs, si la quantité de carbure de chrome est supérieure à 20% en poids, le corps fritté devient rougeâtre et ne convient pas comme matériau décoratif de couleur argent. La raison pour laquelle la proportion de nickel ajouté est déterminée dans la présente

invention est que, si la proportion de nickel est inférieure à 1 % en poids, la propriété de frittage se dégrade et on ne peut obtenir un corps fritté dense ayant une résistance mécanique suffisante et, si la proportion de nickel est supérieure à 30 % en poids, la résistance à la corrosion s'en trouve dégradée.

Il est indispensable que le carbure de titane soit contenu dans le corps fritté en une proportion d'au moins 50 % en poids, en particulier de 50 à 98 % en poids. Si la proportion de carbure de titane est inférieure à 50 % en poids, la couleur du corps fritté est argent mat et le corps fritté ne convient pas comme matériau décoratif de couleur argent. Il est préférable que la proportion de carbure de titane soit d'au moins 65 % en poids, en particulier de 65 à 90 % en poids. Incidemment, on peut obtenir une teinte souhaitable en faisant varier le rapport de mélange de chaque composant dans la plage susmentionnée.

L'alliage fritté de la présente invention diffère des alliages frittés classiques à divers points de vue. Comme alliage fritté comprenant une solution solide de nickel/carbure de chrome comme liant, on connaît un alliage fritté correspondant au système de  $TiN-Ni-Cr_3C_2$ . Cet alliage fritté est de couleur or. L'alliage fritté de la présente invention est de couleur argent et diffère de cet alliage fritté connu par sa teinte. En outre, l'angle de raccordement de TiC au liant est d'environ  $15^\circ$  tandis que l'angle de raccordement de TiN au liant est d'environ  $113^\circ$ , et la mouillabilité est fortement améliorée dans la composition de la présente invention. Dans la présente invention, étant donné que la mouillabilité est ainsi améliorée, la propriété de frittage est bien meilleure que dans la composition classique, et le frittage à une température plus basse devient possible. En effet, dans la présente invention, le frittage est possible à une température d'environ  $100^\circ C$  inférieure à celle de la composition contenant TiN. En outre, les deux alliages frittés sont différents par la dureté du composant principal utilisé comme phase dure. En effet, la dureté (Hv) de TiN est de 2050, tandis que la dureté (Hv) de TiC est de 3257. Dans les corps frittés, la dureté (Hv) de TiN est de 1000 à 1200, tandis que la dureté (Hv) de TiC est de 1500 à 2000.

L'alliage fritté de la présente invention comprend les trois composants susmentionnés comme composants indispensables. L'incorporation d'autres composants n'est pas exclue du cadre de la présente invention. Par exemple, une partie du carbure de chrome peut être remplacée par une petite quantité d'autres carbures tels que le carbure de niobium, et une partie du nickel métallique peut être remplacée par un autre liant métallique tel que le cobalt.

Les dimensions particulières des poudres de départ de carbure de titane, de carbure de chrome et de nickel métallique peuvent être inférieures à  $2,0 \mu m$ , de préférence inférieures à  $1,0 \mu m$ .

Dans le procédé de préparation de l'alliage fritté de la présente invention, le carbure de chrome et le nickel sont ajoutés à la poudre de départ de carbure de chrome et ils sont mélangés de façon homogène, puis le mélange est moulé par compression et fritté. Si le frittage est effectué à une température de  $1300$  à  $1600^\circ C$ , en particulier de  $1350$  à  $1450^\circ C$ , dans un four à atmosphère non oxydante, par exemple d'azote ou d'argon, ou dans un four à vide (le degré de vide est  $1,33 Pa$  à  $1,33 \cdot 10^{-3} Pa$ ), on obtient un alliage fritté décoratif de couleur argent ayant une excellente résistance à la corrosion et une surface réfléchissante lisse d'une bonne profondeur.

La présente invention sera décrite maintenant plus en détail par les exemples non limitatifs suivants.

#### Exemple 1

On mélange les poudres de départ indiquées sur le tableau 1 et on les pulvérise dans de l'acétone pendant environ 68 heures, et on sèche le mélange, puis on ajoute de la paraffine en une proportion de

4 % en poids. On moule ensuite le mélange par compression sous une pression de  $1,5 \cdot 10^8 Pa$ . Après avoir retiré le liant, on fritte le corps moulé dans un four à vide à une température de frittage de  $1400^\circ C$  et sous un vide de  $13,3 mPa$  pendant 1 heure.

L'alliage fritté ainsi obtenu est poli jusqu'à présenter une surface réfléchissante, et la teinte, la densité apparente, la résistance à la flexion, la dureté Vickers (Hv) et la résistance à la corrosion sont examinées.

La résistance à la flexion est mesurée par la méthode de flexion en trois points de la norme JIS R-1601, et la dureté Vickers est déterminée d'après la méthode de la norme JIS Z-2244. La résistance à la corrosion est déterminée par l'essai de résistance à la sueur dans lequel un échantillon est plongé dans une sueur artificielle préparée à partir des constituants normaux de la sueur humaine, et par l'essai au brouillard salin dans lequel une solution saline (4 % en poids/volume) est atomisée et pulvérisée sur un échantillon (JIS Z-2371).

Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 1.

(Tableau en page suivante)

Les résultats obtenus dans l'essai de résistance à la sueur révèlent la même tendance que celle obtenue dans l'essai au brouillard salin. Sur le tableau 1, les signes « O » indiquent qu'il ne s'est pas produit d'altération de couleur ni de corrosion et que l'échantillon est un matériau décoratif dont la teinte ne s'est pas dégradée, les signes « Δ » indiquent qu'il s'est produit une décoloration, les signes « × » indiquent qu'il s'est produit une corrosion en plus d'une altération de couleur, la teinte s'est progressivement dégradée et l'échantillon ne convenait pas comme matériau décoratif.

Ainsi qu'il ressort des résultats figurant au tableau 1, les échantillons 3 à 6 ne présentaient aucune altération de couleur ni corrosion dans l'essai de résistance à la corrosion, et il est confirmé que ces échantillons sont d'excellents matériaux décoratifs de couleur argent. En outre, on constate que les échantillons ont une résistance à la flexion satisfaisante.

Dans les échantillons 1 et 7 où la proportion de  $Cr_3C_2$  se situe hors de la plage spécifiée dans la présente invention, les échantillons 2 et 8 dans lesquels la proportion de Ni se situe hors de la plage spécifiée dans la présente invention et les échantillons 9 à 13 qui sortent du cadre de la présente invention, on ne peut obtenir un corps fritté ayant une excellente résistance à la corrosion et la propriété de présenter une surface réfléchissante ayant une couleur argent profonde.

#### Exemple 2

On prépare un alliage fritté poli de la même manière que décrit dans l'exemple 1, à la différence qu'on utilise une composition comprenant 82,5 % en poids de TiC, 10 % en poids de  $Cr_3C_2$  et 7,5 % en poids de Ni.

Les caractéristiques de l'alliage fritté sont déterminées de la même manière que décrit dans l'exemple 1. On constate que la densité apparente est de 5,3, la résistance à la flexion est de  $110 kg/mm^2$ , la dureté (Hv) est de  $1900 kg/mm^2$ , on n'observe pas d'altération de couleur ni de corrosion dans l'essai de résistance à la corrosion, et la teinte est argent.

Ainsi qu'il ressort de la description ci-dessus, l'alliage fritté décoratif de couleur argent de la présente invention a une dureté et une résistance satisfaisantes et peut présenter une surface réfléchissante d'une couleur argent profonde ayant une excellente résistance à la corrosion et, par conséquent, un effet très décoratif peut être maintenu pendant longtemps. Par conséquent, l'alliage fritté de la présente invention peut avantageusement être utilisé comme matériau mural, comme boîtier de montre, broche, médaille commémorative, bouton, bracelet, bague, pendentif, etc.

Tableau 1

Echantillon N°	Composants et rapport de mélange (% en poids)					Caractéristiques				
	TiC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Carbure autre que TiC et Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Ni	Co	Densité apparente	Résistance à la flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	Dureté Hv (kg/mm <sup>2</sup> )	Résistance à la corrosion	Teinte
1*	94,5	0,5		5		4,9	50	—	△	Pas de surface réfléchis- sante de couleur argent
2*	97,3	2		0,7		4,8	30	—	△	dito
3	93	2		5		5,7	90	2000	○	blanc argent
4	88	2		10		5,3	100	1600	○	dito
5	85	5		10		5,3	130	1500	○	dito
6	85	10		5		5,3	110	1900	○	argent
7*	65	30		5		5,6	60	—	△	Pas de surface réfléchis- sante de couleur argent
8*	50	15		35		6,2	110	1400	×	argent
9*	90			10		5,2	50		△	Pas de surface réfléchis- sante de couleur argent
10*	85		MO <sub>2</sub> C(10)	5		5,3	90	1900	×	argent
11*	85		NbC(10)	5		5,3	80	1800	×	dito
12*	93	2			5	5,7	80	1900	×	dito
13*	88	2			10	5,3	90	1500	×	dito

## Remarques

\*: Hors du cadre de la présente invention

○: Bonne

△: Moyenne

×: Mauvaise