



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 652 146 A5

⑤① Int. Cl.4: C 22 C 19/03
C 22 C 29/02
C 22 C 29/16

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: 461/82	⑦③ Titulaire(s): Nippon Tungsten Co. Ltd., Minami-ku/Fukuoka (JP)
⑳ Date de dépôt: 26.01.1982	
③① Priorité(s): 09.10.1981 JP 56-161148 09.10.1981 JP 56-161146 09.10.1981 JP 56-161147	⑦② Inventeur(s): Nishimura, Tomio, Higashi-ku/Fukuoka (JP) Yoshino, Hiraku, Minami-ku/Fukuoka (JP) Takao, Kosei, Munakata-gun/Fukuoka-ken (JP) Masumoto, Yuuji, Noshi-ku/Fukuoka (JP)
㉔ Brevet délivré le: 31.10.1985	
④⑤ Fascicule du brevet publié le: 31.10.1985	⑦④ Mandataire: Katzarov SA, Genève

⑤④ Alliage fritté doré à usage ornemental.

⑤⑦ On décrit un alliage fritté doré à usage ornemental, utilisable comme matériau pour pièces de montres, et formé de 10-40 % en poids de nitrure de titane, 10-30 % en poids de nickel et le reste étant du carbure de niobium. Moins de 40 % en poids du nickel précité peuvent être remplacés par au moins un élément du groupe du chrome, du molybdène, du tungstène ou du titane, cet alliage présentant un haut degré de dureté (Rockwell, échelle A), une excellente résistance à la corrosion et une belle couleur or.

REVENDECATIONS

1. Alliage fritté doré, à usage ornemental, caractérisé en ce qu'il est constitué par 10-40% en poids de nitrure de titane, 10-30% en poids de nickel, le reste jusqu'à 100% en poids étant du carbure de niobium.

2. Alliage fritté doré, à usage ornemental, selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans ledit alliage, jusqu'à 40% en poids de nickel sont remplacés par au moins un élément du groupe comprenant le chrome, le molybdène, le tungstène ou le titane.

L'invention se rapporte à un alliage fritté doré à usage ornemental, utilisé comme matériau pour pièces de montre et formé principalement de carbure de niobium qui, à température normale, est non magnétique et de couleur or.

Comme alliages frittés précités, les alliages à base de carbure de tantale et les alliages à base de carbure de niobium sont bien connus comme compositions de carbure. Les alliages à base de carbure de tantale présentent un haut degré de résistance à la corrosion et sont de couleur or, mais ont l'inconvénient d'être trop coûteux. Les alliages à base de carbure de niobium sont inférieurs aux alliages de carbure de tantale au point de vue résistance à la corrosion et présentent une couleur qui n'est pas celle de l'or, mais blanc grisâtre.

On connaît également comme compositions de nitrure, des alliages à base de nitrure de titane qui donnent satisfaction sur le plan résistance à la corrosion, couleur et coût du matériau, mais qui ont l'inconvénient de ne pas avoir une mouillabilité satisfaisante avec les matériaux de liaison et de donner difficilement des alliages frittés résistants, de grande finesse.

L'invention a pour but de fournir un alliage fritté à usage ornemental, présentant un haut degré de finesse, un haut degré de dureté, une excellente résistance à la corrosion, ainsi qu'un haut degré de résistance à la rupture transversale.

L'invention a pour objet un alliage fritté doré, à usage ornemental, constitué par 10-40% en poids de nitrure de titane, 10-30% en poids de nickel, le reste jusqu'à 100% étant du carbure de niobium.

Dans l'alliage fritté doré précité, à usage ornemental, jusqu'à 40% en poids de nickel peut vent être remplacé par au moins un élément du groupe du chrome, du molybdène, du tungstène ou du titane.

Des formes d'exécution préférées de l'alliage fritté selon l'invention seront maintenant décrites dans les exemples ci-après.

Exemple 1

10 Du carbure de niobium d'une granulométrie moyenne de 1,5 μm , du carbure de titane d'une granulométrie moyenne de 1,5 μm , du nickel d'une granulométrie moyenne de 1,3 μm , et du molybdène d'une granulométrie moyenne de 1,3 μm , sont mélangés en des proportions variables, au moyen d'un mélangeur à billes, par voie humide, pendant 120 heures, comme indiqué au tableau 1.

De la paraffine est ensuite ajoutée au mélange après séchage, et le mélange est granulé et moulé sous une pression de 1,5 t/cm², de façon que le comprimé cru, de dimensions 20 5,5 mm $\times$ 10 mm $\times$ 30 mm, puisse être formé après frittage. En outre, le comprimé cru formé de la manière précitée, est préfritté dans un four à atmosphère de vide à 800°C. Après élimination de la paraffine, le corps préfritté est fritté à 25 diverses températures sous une pression de 5×10^{-2} mmHg, pendant 60 minutes, comme indiqué au tableau 1. Le corps fritté est ensuite mis en forme au moyen d'une meule au diamant, et l'on mesure la dureté (Echelle Rockwell A) et la résistance à la rupture transversale d'un corps fritté meulé. Le corps fritté précité est encore poli après rectification par une 30 meule au diamant, et l'on observe la résistance à la corrosion et la couleur. Dans l'essai de résistance à la corrosion, on observe le degré de ternissement sur la surface polie, après immersion dans une sueur artificielle pendant 48 heures. La sueur artificielle utilisée pour l'essai de résistance à la corrosion est préparée comme suit:

NaCl 20 g/l, NH₄Cl 17,5 g/l, CO(NH₂)₂ 5 g/l, CH₃COOH 2,5 g/l et CH₃CH(OH)COOH 15 g/l sont mélangés avec NaOH, de manière à obtenir un pH de 4,7. Les résultats de 40 l'essai précité sont représentés au tableau 1 ci-après.

Tableau 1

	Composant du mélange (% en poids)				Température de Frittage °C	Dureté HrA	Résistance à la rupture transversale Kg/mm ²	Résistance à la corrosion	Couleur
	NbC	TiN	Ni	Mo					
Alliage selon l'invention	80	10	10		1400	88,0	115	bonne	or
	70	10	20		1360	87,5	135	bonne	or
	60	15	25		1360	87,0	135	bonne	or
	60	20	20		1380	88,0	130	bonne	or
	55	20	25		1380	88,0	140	bonne	or
	50	20	30		1380	88,5	145	bonne	or
	50	25	25		1400	88,5	140	bonne	or
	40	30	30		1400	87,0	130	bonne	or
	40	35	25		1420	87,5	125	bonne	or
	30	40	30		1420	87,0	125	bonne	or
Echantillon comparatif	80		15	5	1350	88,0	130	non satisfaisante	blanc-grisâtre
	90		10		1390	89,0	110	non satisfaisante	blanc-grisâtre

Exemple 2

Du carbure de niobium d'une granulométrie moyenne de 1,5 μm , du carbure de titane d'une granulométrie moyenne de 1,5 μm , du nickel d'une granulométrie moyenne de 1,3 μm , du chrome d'une granulométrie moyenne de 3,5 μm , du molybdène d'une granulométrie moyenne de 1,5 μm , du

tungstène d'une granulométrie moyenne de 1,5 μm et du titane de granulométrie inférieure à 325 mesh, sont mélangés en des proportions variables, au moyen d'un mélangeur à billes, par voie humide, pendant 120 heures, comme indiqué au tableau 2. De la paraffine est ensuite ajoutée au mélange après séchage, et le mélange est granulé et moulé sous une

pression de 1,5 t/cm², de façon que le comprimé cru, de dimensions 5,5 mm × 10 mm × 30 mm puisse être formé après frittage. En outre, le comprimé cru formé de la manière précitée, est préfritté dans un four à atmosphère de vide à 800°C. Après élimination de la paraffine, le corps préfritté est fritté à diverses températures, sous une pression de 5×10^{-2} mmHg, pendant 60 minutes, comme indiqué au tableau 2. Le corps fritté est ensuite mis en forme au moyen d'une meule au diamant, et l'on mesure la dureté (Rockwell, échelle A) et la

résistance à la rupture transversale d'un corps fritté meulé. Le corps fritté précité est encore poli après rectification par une meule au diamant, et l'on observe la résistance à la corrosion et la couleur. De la même manière que dans l'exemple 1, dans l'essai de résistance à la corrosion, on observe le degré de ternissement sur la surface polie, après immersion dans une sueur artificielle pendant 28 heures. Les résultats de l'essai précité sont représentés au tableau 2 ci-après.

Tableau 2

	Composant du mélange (% en poids)							Température de Frittage °C	Dureté HRA	Résistance à la rupture transversale Kg/mm ²	Résistance à la corrosion	Couleur
	NbC	TiN	Ni	Cr	Mo	W	Ti					
Alliages selon l'invention	80	10	9,0	1,0				1410	88,0	110	bonne	or
	80	10	8,5	0,5	0,5	0,5		1410	87,5	105	bonne	or
	70	10	17	1,5	1,5			1370	88,0	130	bonne	or
	70	10	15	1,5	1,5	1,0	1,0	1390	87,5	120	bonne	or
	60	15	22	1,5	1,5			1370	87,5	135	bonne	or
	60	15	19	1,5	1,5	1,5	1,5	1390	87,5	120	bonne	or
	60	20	18		2,0			1390	88,0	125	bonne	or
	60	20	16	1,0	1,0		2,0	1410	88,0	115	bonne	or
	55	20	21	2,0	2,0			1390	88,5	130	bonne	or
	55	20	19	1,5	1,5	1,5	1,5	1410	88,5	125	bonne	or
	55	20	23	2,0				1370	88,5	135	bonne	or
	50	20	22	2,0	2,0	2,0	2,0	1410	88,0	125	bonne	or
	50	25	23		2,0			1400	88,0	130	bonne	or
	50	25	21	1,0	1,0		2,0	1410	88,5	120	bonne	or
	40	30	26	2,0	2,0			1410	87,0	125	bonne	or
	40	30	25	1,5	1,5	2,0		1410	87,5	120	bonne	or
	40	35	22	1,5	1,5			1430	88,0	120	bonne	or
	40	35	21	1,0	1,0	1,0	1,0	1430	87,5	115	bonne	or
	30	40	27	1,5	1,5			1430	87,5	125	bonne	or
	30	40	25	1,0	1,0	1,5	1,5	1430	87,0	115	bonne	or
Echantillon Comparatif	80		15		5,0			1350	88,0	130	non satisfaisante	blanc-grisâtre
	80		15		5,0			1350	8,0	130	non satisfaisante	blanc-grisâtre
	90		10					1390	89,0	110	non satisfaisante	blanc-grisâtre
	90		10					1390	89,0	110	non satisfaisante	blanc-grisâtre

La teneur de 10 ~ 40% en poids de titane, prévue dans la présente invention, s'explique pour la raison suivante.

La couleur devient blanc grisâtre pour une teneur inférieure à 10% en poids, correspondant à une faible résistance à la corrosion. En outre, pour une teneur supérieure à 40% en poids, le frittage s'effectue plus lentement et, par ailleurs, la finesse et la résistance à la rupture transversale sont également plus faibles. La teneur en matériaux de liaison, de 10 ~ 30% en poids de nickel s'explique pour la raison suivante.

Pour une teneur inférieure à 10% en poids, la résistance de l'alliage fritté n'est pas suffisante dans la pratique, et pour une teneur supérieure à 30% en poids, la dureté (Rockwell, échelle A) est abaissée. En outre, en tant que matériaux de liaison, le nickel contient au moins un élément du groupe du chrome, du molybdène, du tungstène ou du titane, du fait que le chrome et le molybdène améliorent le plus souvent la résistance à la corrosion, le tungstène et le titane améliorent le plus souvent le frittage et sont ajoutés en vue d'obtenir des alliages frittés de grande finesse. Lorsque les matériaux de liaison précités sont contenus dans le nickel, ils sont déjà efficaces, même en petites quantités, de grandes quantités de matériaux de liaison n'ayant toutefois aucun effet, du fait que

la résistance des alliages s'affaiblit lorsque la teneur en nickel diminue.

Pour les raisons indiquées, une teneur en matériaux de liaison, inférieure à 40% en poids, est favorable au nickel. Comme déjà mentionné, les produits de l'invention ont une couleur suffisamment bonne, comparativement aux alliages durs, et donnent satisfaction au point de vue dureté et résistance à la rupture transversale (par exemple, dans le cas d'alliages durs formés de WC-5 Co, la dureté HRA est de 93 ~ 94 et la résistance à la rupture transversale est de 100 ~ 160 kg/mm²), tout en présentant une excellente résistance à la corrosion. Ils sont en outre satisfaisants pour l'obtention d'un alliage fritté à usage ornemental, en raison de sa belle couleur or. De plus, l'alliage selon l'invention est non magnétique et présente un poids spécifique seulement égal à 8, à température normale.

Par exemple, l'alliage précité est léger, comparativement au carbure de tantale qui possède un poids spécifique supérieur à 14, et n'est pas coûteux.

Pour les raisons indiquées, l'invention donne d'excellents résultats, en particulier pour les matériaux destinés à la fabrication de pièces de montres.