



DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
15.05.2019 Bulletin 2019/20

(21) Numéro de dépôt: **17200647.0**

(22) Date de dépôt: **08.11.2017**

(51) Int Cl.:
B22F 1/00 (2006.01) **B22F 3/10** (2006.01)
C22C 1/10 (2006.01) **C22C 29/04** (2006.01)
C22C 29/10 (2006.01) **C22C 29/16** (2006.01)
C22C 32/00 (2006.01) **C22C 33/02** (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01) **C22C 38/26** (2006.01)
C22C 38/32 (2006.01) **G04B 29/02** (2006.01)
G04B 37/22 (2006.01) **G04B 45/00** (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) **B22F 3/02** (2006.01)

(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:
MA MD

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

(72) Inventeurs:
• **Bertheville, Bernard**
1950 Sion (CH)

• **Fallet, Yann**
2065 Savagnier (CH)
• **Kübarsepp, Jakob**
10921 Tallinn (EE)
• **Kolnes, Märt**
13515 Tallinn (EE)
• **Kollo, Lauri**
11619 Tallinn (EE)

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

(54) **COMPOSITION DE MOULAGE PAR MÉTALLURGIE DES POUDRES DESTINÉE NOTAMMENT
À LA FABRICATION D'ARTICLES DE DÉCOR OU D'HABILLAGE EN CERMET MASSIF FRITTÉ
ET LESDITS ARTICLES DE DÉCOR OU D'HABILLAGE EN CERMET MASSIF FRITTÉ**

(57) L'invention concerne une composition de moulage par métallurgie des poudres destinée notamment à la fabrication d'articles de décor ou d'habillage en cermet massif fritté, comprenant une poudre inorganique destinée à former le cermet et un liant organique. Ladite poudre inorganique est constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges, et de 5% à 65% d'une phase métallique, ladite phase métallique étant constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1%

à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique. La présente invention concerne également un article de décor ou d'habillage en cermet massif fritté réalisé à partir d'une telle composition de moulage ainsi qu'un procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un tel article de décor ou d'habillage en cermet massif fritté.

DescriptionDomaine de l'invention

[0001] L'invention concerne une composition de moulage par métallurgie des poudres destinée à la fabrication d'articles en cermet massif fritté, notamment des articles de décor ou d'habillage, comprenant une poudre inorganique destinée à former le cermet et un liant organique. La présente invention concerne également un article de décor ou d'habillage et un élément de mécanisme d'horlogerie en cermet massif fritté réalisé à partir d'une telle composition de moulage ainsi qu'un procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un article en cermet massif fritté.

Arrière-plan de l'invention

[0002] Dans la fabrication de matériaux durs pour réaliser des pièces horlogères ou de bijouterie, ou encore de décors pour des appareils portables électroniques (tablettes, téléphones,...), on utilise des matériaux composites céramique-métal, appelés cermets. De tels matériaux composites comprennent une phase céramique et une phase métallique ou liant métallique. Les cermets massifs sont obtenus par métallurgie des poudres selon des procédés de pressage ou d'injection, suivis d'un frittage, à partir d'une composition de moulage comprenant un liant organique et une poudre inorganique.

[0003] Plus spécifiquement, le procédé global de fabrication d'un article en cermet massif réalisé par métallurgie des poudres comporte au moins les étapes suivantes :

- préparation des matières premières de la poudre inorganique;
- granulation ;
- mélange avec un liant organique pour obtenir la composition de moulage ou feedstock ;
- pressage ou injection, notamment dans une chambre de moulage, d'une quantité du feedstock obtenu, pour la réalisation d'une ébauche de l'article, appelée pièce verte. L'injection est réalisée sous pression, notamment dans un injecteur à vis comportant des moyens de mise en température de ce feedstock;
- étuvage de déliantage pour la combustion ou/et la dissolution de certains composants du liant organique pour obtenir un corps marron;
- traitement thermique (frittage) de l'ébauche ou du corps marron en sortie de déliantage, donnant sa cohérence finale à l'article obtenu en cermet massif et dense. Ce traitement thermique entraîne un retrait dimensionnel, qui permet l'obtention d'un article en cotes finies;
- traitement de finition d'aspect de l'article (usinage et/ou polissage).

[0004] Dans l'habillage horloger, on utilise des cermets massifs à base de TiC, de TiCN ou de TiN pour leurs caractères «d'inrayabilité» (hautes duretés), pour leurs éclats métalliques après polissage se rapprochant de ceux des aciers et des aciers inoxydables (pour les bases TiC et TiCN) et pour leurs faibles masses volumiques, se rapprochant de celles des céramiques. Ces cermets montrent une excellente résistance à la corrosion saline. Toutefois, ils présentent l'inconvénient de tous utiliser comme liant métallique le nickel ou le cobalt et présentent donc des taux de libération en nickel ou cobalt non négligeables, pouvant parfois dépasser le taux maximum autorisé (0.280 µg/cm².semaine selon les normes actuelles RoHS et REACH).

[0005] Pour des applications en horlogerie, bijouterie et autres dispositifs électroniques portables, et spécialement pour des éléments de décors en contact avec la peau humaine, un matériau de type cermet doit absolument garantir l'absence de libération d'éléments allergènes. Les liants métalliques alternatifs proposés jusqu'à ce jour par les industriels actifs dans le domaine des cermets à base de TiC, de TiCN ou de TiN sont principalement le fer (Fe), le fer-chrome (Fe-Cr) et le fer-chrome-molybdène (Fe-Cr-Mo), les aciers inox et les aciers réfractaires.

[0006] De plus, appliqués à un élément de décors horlogers, tous ces cermets présentent une résistance à la corrosion en immersion en milieu salin ainsi que sous brouillards salins qui est extrêmement faible, notamment après avoir subi des étapes d'usinages de finitions (mécanique, laser) et/ou de polissages.

[0007] Appliqués à un élément de mécanisme horloger, ces cermets sont intéressants pour leur haute dureté, mais leur faible résistance à la corrosion est préjudiciable en cas de présence de condensation à l'intérieur du mécanisme horloger ou pour des pièces d'habillage en contact avec la sueur du porteur.

Résumé de l'invention

[0008] La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients en proposant une composition de moulage par métallurgie des poudres permettant de fabriquer des articles, notamment des articles de décor ou d'habillage, en cermet massif fritté ne comportant pas d'éléments allergènes tels que le nickel et/ou le cobalt, traditionnellement utilisés.

[0009] Un autre but de la présente invention est de proposer une composition de moulage par métallurgie des poudres permettant de fabriquer des articles, notamment des articles de décor ou d'habillage et des éléments de mécanismes horlogers, en cermet massif fritté hautement résistants à la corrosion en immersion en milieu salin et sous brouillards salins.

[0010] Un autre but de la présente invention est de proposer une composition de moulage par métallurgie des poudres présentant par ailleurs les mêmes propriétés de dureté, de ténacité, de densité, d'éclat, et de teintes, que les cermets disponibles sur le marché pour la fabrication d'articles de décor ou d'habillage dans les domaines de l'horlogerie, de bijouterie, ou des appareils portables électroniques.

[0011] A cet effet, l'invention se rapporte tout d'abord à une composition de moulage par métallurgie des poudres destinée à la fabrication d'articles en cermet massif fritté, comprenant une poudre inorganique destinée à former le cermet et un liant organique.

[0012] Selon l'invention, ladite poudre inorganique est constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges, et de 5% à 65% d'une phase métallique, ladite phase métallique étant constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1% à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.

[0013] Une telle composition de moulage permet d'obtenir des articles en cermet massif fritté sans élément allergène tel que le nickel et/ou le cobalt, et hautement résistants à la corrosion saline. Ledit article peut être par exemple un article de décor ou d'habillage ou un élément de mécanisme horloger.

[0014] La présente invention concerne également un procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un article en cermet massif fritté comprenant une étape de préparation d'une composition de moulage telle que définie ci-dessus, une étape de moulage de ladite composition de moulage pour réaliser une pièce verte de l'article, puis des étapes de déliantage et de frittage pour obtenir ledit article en cermet massif fritté.

[0015] La présente invention concerne également un article de décor ou d'habillage en cermet massif fritté, dans lequel ledit cermet est obtenu à partir d'une poudre inorganique constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges, et de 5% à 65% d'une phase métallique, ladite phase métallique étant constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1% à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.

[0016] La présente invention concerne également un élément de mécanisme d'horlogerie en cermet massif fritté, dans lequel ledit cermet est obtenu à partir d'une poudre inorganique constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges, et de 5% à 65% d'une phase métallique, ladite phase métallique étant constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1% à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0017] La composition de moulage par métallurgie des poudres selon l'invention comprend une poudre inorganique destinée à former un cermet et un liant organique.

[0018] Le liant organique utilisé dans la composition de moulage selon l'invention comprend de manière connue une base structurante polymère de type polyéthylène et/ou polypropylène et/ou copolymères, des cires de type paraffines pouvant être dissoutes à chaud dans des solvants organiques et/ou des polyéthylènes glycol pouvant être dissouts à chaud dans l'eau et au moins un surfactant organique de type acide stéarique ou stéarates. Des formulations de liants organiques plus complexes et donnant d'excellents résultats peuvent aussi être utilisées. De telles formulations sont par exemple décrites dans la demande internationale WO 2014/191304. Pour la fabrication du feedstock c'est-à-dire le mélange à chaud des poudres organiques et inorganiques pour le moulage, on utilisera préférentiellement un malaxeur ou une extrudeuse à double vis. Plus spécifiquement, un malaxeur chauffant à couteaux rotatifs hautes vitesses, tel que décrit dans la demande EP 2801560 permet l'obtention d'un mélange intime et homogène des poudres d'organiques et d'inorganiques.

[0019] De préférence, la composition de moulage selon l'invention comprend de 4% à 24% en poids de liant organique et 76% à 96% en poids de poudres inorganiques.

[0020] Ladite poudre inorganique est constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique et de 5% à 65% d'une phase métallique, de préférence de 50% à 90% de la phase céramique et de 10% à 50% de la phase métallique, plus préférentiellement de 65% à 85% de la phase céramique et de 15% à 35% de la phase métallique, et

plus préférentiellement de 70% à 80% de la phase céramique et de 20% à 30% de la phase métallique.

[0021] La phase céramique de la poudre inorganique est à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges. De préférence, la phase céramique est à base de TiC ou TiN.

[0022] Dans la présente description, l'expression «phase céramique à base d'un élément» signifie que ladite phase céramique contient au moins 50% en poids dudit élément.

[0023] Dans la présente description, tous les pourcentages sont indiqués en poids. D'une manière avantageuse, la phase céramique de la poudre inorganique est constituée en poids de 50% à 100% d'une phase céramique principale à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN, et leurs mélanges, et de 0 à 50% d'au moins une phase céramique secondaire choisie parmi le groupe comprenant Cr₃C₂, CrN, NbC, NbN, TaC, TaN, et leurs mélanges.

[0024] De préférence, la phase céramique de la poudre inorganique est constituée en poids de 80% à 100% de ladite phase céramique principale, et de 0 à 20% de ladite phase céramique secondaire, et plus préférentiellement de 90% à 100% de ladite phase céramique principale, et de 0 à 10% de ladite phase céramique secondaire.

[0025] Avantageusement, ladite phase céramique principale de la poudre inorganique peut être constituée uniquement de TiC ou être constituée de TiN, la phase céramique secondaire étant du NbN (par exemple 90/10).

[0026] Selon l'invention, la phase métallique de la poudre inorganique est constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1% à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.

[0027] De préférence, la phase métallique de la poudre inorganique est constituée majoritairement de fer et de chrome, et comprend en poids de préférence de 40% à 70% de fer, et plus préférentiellement de 45% à 60% de fer, et de 20% à 40% de chrome, et plus préférentiellement de 25% à 35% de chrome.

[0028] De préférence, la phase métallique de la poudre inorganique comprend en poids de 1% à 20% de molybdène, et plus préférentiellement de 5% à 10% de molybdène.

[0029] De préférence, la phase métallique de la poudre inorganique comprend en poids de 1% à 10% de silicium, et plus préférentiellement de 2% à 8% de silicium.

[0030] De préférence, la phase métallique de la poudre inorganique comprend en poids de 0% à 5% de bore, et plus préférentiellement de 0% à 1% de bore.

[0031] De préférence, la phase métallique de la poudre inorganique comprend en poids de 0% à 8% de niobium, et plus préférentiellement de 0% à 5% de niobium.

[0032] La phase métallique selon l'invention est donc un alliage constitué de Fe, Cr, Mo, Si et éventuellement de B et/ou Nb.

[0033] Les teneurs préférées des différents éléments de la phase métallique de la poudre inorganique mentionnées ci-dessus peuvent être combinées entre elles pour autant que leur somme soit égale à 100% en poids de la phase métallique. Si besoin, le fer est utilisé pour faire le reste.

[0034] De préférence, la phase métallique de la poudre inorganique est constituée d'au moins 40% de fer (de préférence au moins 45% de fer), de 25% à 35% de chrome, de 5% à 10% de molybdène, de 2% à 8% de silicium, de 0% à 1% de bore, et 0% à 5% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.

[0035] D'une manière surprenante, la combinaison de Mo et Si dans la phase métallique Fe-Cr permet d'obtenir une bonne résistance à la corrosion en milieu salin.

[0036] L'addition de bore et/ou de niobium à la phase métallique Fe-Cr-Mo-Si permet d'augmenter la résistance à la corrosion en milieu salin. L'addition de bore permet également d'accroître la ténacité du cermet.

[0037] D'une manière particulièrement avantageuse, la composition de moulage de l'invention, et en particulier la phase métallique ne comprend ni nickel, ni cobalt. La phase métallique est également exempte de manganèse et de carbone.

[0038] La présente invention concerne également un procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un article en cermet massif fritté comprenant une étape de préparation d'une composition de moulage telle que définie ci-dessus, une étape de moulage de ladite composition de moulage pour réaliser une pièce verte de l'article, puis des étapes de déliantage et de frittage pour obtenir ledit article en cermet massif fritté.

[0039] Plus précisément, l'étape de préparation d'une composition de moulage de l'invention comprend les pesées de la poudre de la phase céramique principale, éventuellement des poudres des phases céramiques secondaires, et des éléments constituant la phase métallique. Les poudres sont ensuite broyées, par exemple par ball-milling ou par attrition, afin d'obtenir une poudre inorganique destinée à former le cermet présentant une distribution homogène et comprenant des particules de taille moyenne finale de quelques microns. Les composants constituant le liant organique sont ensuite ajoutés pour obtenir la composition de moulage selon l'invention, appelée traditionnellement feedstock. Le feedstock peut être mis sous forme de poudre ou de granules pour être conservé jusqu'à la mise en oeuvre de l'étape de moulage de la composition de moulage.

[0040] Cette étape de moulage comprend typiquement une opération de moulage par pressage ou injection à chaud sous pression dans un moule avec cavités. On obtient une ébauche ou une pièce verte de l'article à réaliser. La pièce verte est refroidie dans la cavité puis est éjectée du moule.

[0041] La pièce verte est ensuite déliantée, pour éliminer une partie des composants du liant organique, notamment les cires, avant l'étape de frittage. On obtient un corps marron.

[0042] Pour l'étape de frittage, le corps marron est placé dans un four à haute température (par exemple 1350°C - 1550°C) pour obtenir un article en cermet massif fritté et dense.

[0043] Le procédé comprend ensuite une étape de traitement de finition d'aspect de l'article, par usinage (mécanique, laser, jet d'eau, etc...) et/ou par polissage.

[0044] Un tel procédé de fabrication par métallurgie des poudres est connu de l'homme du métier et ne nécessite pas ici plus de détails.

[0045] L'article peut être un article de décor ou d'habillage d'horlogerie ou de bijouterie ou de décors d'appareils portables, ou encore un élément d'un mécanisme d'horlogerie.

[0046] La présente invention concerne également un article de décor ou d'habillage en cermet massif fritté, notamment un article de décor ou d'habillage obtenu par le procédé de fabrication par métallurgie des poudres utilisant la composition de moulage décrite ci-dessus. L'article de décor ou d'habillage selon l'invention est réalisé en cermet massif fritté, ledit cermet massif fritté ayant été obtenu à partir d'une poudre inorganique constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges, et de 5% à 65% d'une phase métallique, ladite phase métallique étant constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1% à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.

[0047] La présente invention concerne enfin un élément d'un mécanisme horloger en cermet massif fritté, notamment un élément d'un mécanisme horloger obtenu par le procédé de fabrication par métallurgie des poudres utilisant la composition de moulage décrite ci-dessus. L'élément d'un mécanisme horloger selon l'invention est réalisé en cermet massif fritté, ledit cermet massif fritté ayant été obtenu à partir d'une poudre inorganique constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges, et de 5% à 65% d'une phase métallique, ladite phase métallique étant constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1% à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.

[0048] La composition finale du cermet massif fritté dépendant des paramètres de frittage utilisés (température, durée du palier de frittage, pression dans l'enceinte de frittage), il est préférable ici de caractériser l'article de décor ou d'habillage ou l'élément d'un mécanisme d'horlogerie de l'invention par la composition du cermet avant frittage.

[0049] La composition de moulage de l'invention permet d'obtenir, par métallurgie des poudres, des articles en cermet massif fritté, notamment des articles de décor ou d'habillage, exempts des éléments allergènes traditionnellement utilisés dans les cermets, tels que le nickel ou le cobalt.

[0050] De plus, la composition de moulage de l'invention permet d'obtenir, par métallurgie des poudres, des articles en cermet massif fritté, notamment de articles de décor ou d'habillage ou des éléments de mécanisme horloger, hautement résistants à la corrosion en milieu salin, même après avoir subi un traitement de finition.

[0051] En outre, les articles de décor ou d'habillage ou les éléments de mécanisme horloger en cermet massif fritté de l'invention présentent une dureté comprise entre 1000 et 1800 Vickers, et sont donc particulièrement résistants aux rayures, de manière similaire aux cermets traditionnellement utilisés.

[0052] Ils présentent également une ténacité suffisante pour être facilement usinables et polissables, de manière similaire aux cermets comprenant du nickel ou du cobalt traditionnellement utilisés.

[0053] Les différents éléments utilisés pour réaliser les articles de décor ou d'habillage de l'invention permettent d'obtenir des cermets massifs frittés de faibles densités, soit de masses volumiques inférieures à 10 g/cm³. Les articles de décor ou d'habillage de l'invention présentent donc un confort au porté agréable, notamment lorsqu'ils concernent des articles d'horlogerie et consistent par exemple en des coiffes, des carrures, des boîtes de montre ou des bracelets.

[0054] Les articles de décor ou d'habillage en cermet massif fritté de l'invention présentent, après polissage, un bel éclat métallique, comme les cermets traditionnellement utilisés.

[0055] Les articles de décor ou d'habillage en cermet massif fritté de l'invention présentent des teintes blanches à grises et gris-rose à rose pour les cermets à base de TiC et TiCN, et des teintes jaunes à jaune-bronze pour les cermets à base de TiN.

[0056] Les articles de décor ou d'habillage en cermet massif fritté de l'invention sont des articles de décor ou d'habillage d'horlogerie ou de bijouterie, ainsi que des articles d'habillage ou de protection de dispositifs électroniques portables, tels que les téléphones portables et les tablettes.

[0057] Les éléments de mécanisme d'horlogerie en cermet massif fritté de l'invention sont notamment des éléments

fonctionnels. Ces éléments selon l'invention présentent une haute dureté et sont résistants à la corrosion en cas de présence de condensation à l'intérieur du mécanisme d'horlogerie. Un tel élément peut être par exemple une platine. Cet élément est réalisé traditionnellement à partir de laiton massif dans lequel sont usinés des trous permettant le chassage de rubis comportant en leur centre un trou de faible diamètre pour l'insertion de pivots d'axes. Ce laiton doit ensuite être protégé de la corrosion par un dépôt en surface de nickel. Une platine en cermet massif selon l'invention, présentant une haute dureté, et réalisée selon des procédés de moulage par pression ou par injection conformément au procédé de fabrication de l'invention, permet l'insertion directe des pivots d'axes, sans chassage ni utilisation de rubis et ne nécessite pas de recourir à un traitement de surface pour la protéger de la corrosion.

[0058] La présente invention sera maintenant illustrée plus en détails par les exemples non limitatifs qui suivent.

Exemples 1 à 10

[0059] Des articles en cermet massif fritté sont réalisés à partir de compositions de moulage comprenant les différentes poudres inorganiques indiquées dans le tableau I ci-dessous, et comme liant organique un liant comprenant un polyéthylène comme organique structurant, une cire de paraffine se dissolvant à chaud dans l'heptane, dans l'éthanol ou dans l'isopropanol, et comme surfactant de l'acide stéarique.

[0060] Les poudres inorganiques comportent toutes en poids 70% d'une phase céramique constituée à 100% de TiC et 30% d'une phase métallique comprenant nominalelement en poids au moins du fer et 28% de chrome avant frittage.

[0061] A titre comparatif, on fabrique différents articles pour lesquels la phase métallique Fe-Cr ne contient pas de molybdène ou pas de silicium (exemples 1 à 9).

[0062] On réalise de la même manière un article selon l'invention dans lequel la phase métallique Fe-Cr contient à la fois du molybdène et du silicium (exemple 10).

[0063] Les articles sont obtenus selon le procédé suivant :

- broyage du mélange des poudres de la phase céramique et de la phase métallique par ball-milling permettant une réduction significative des tailles de particules tout en assurant une bonne homogénéité du mélange après broyage afin de constituer la poudre inorganique
- fabrication du mélange du liant organique et de la poudre inorganique par malaxage à chaud en utilisant préférentiellement un malaxeur à couteaux hautes vitesses
- moulage par injection de pièces 3D pour l'obtention de pièces vertes (« green body »)
- décirage à chaud dans l'heptane à 70°C et durant 24h des pièces vertes pour dissoudre la paraffine et une fraction du surfactant présents dans le liant organique
- déliantage thermique à une température d'au moins 600°C du composé organique structurant de type polyéthylène et des résidus de surfactant pour obtenir un corps marron (« brown body »)
- frittage sous gaz inerte (argon) du corps marron à une température d'au moins 1450°C afin d'obtenir un cermet massif dense fritté.

[0064] Les pièces brutes de frittage sont ensuite usinées et polies mécaniquement ou en vrac pour l'obtention de pièces finales.

[0065] Pour chaque article des exemples 1 à 10, on mesure la dureté, la ténacité, le taux de porosité et la résistance à la corrosion.

[0066] La dureté est mesurée à l'aide d'un duromètre Wolpert muni d'une pointe Vickers (pyramide à base carrée) et sous une charge appliquée de 30 kg. Au préalable un étalonnage est réalisé sur un étalon référencé de dureté comparable à celle des cermets.

[0067] La dureté doit être comprise entre 1000 et 1800 Vickers.

[0068] Pour les mesures de ténacités, celles-ci sont extrapolées à partir de la taille des fissures se développant aux quatre coins de l'empreinte de dureté.

[0069] La valeur de ténacité représente la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure consécutivement à un choc. Pour les céramiques traditionnellement utilisées comme décors horlogers comme la zircone, notamment pour la réalisation d'une boîte de montre, on considère que la ténacité mesurée par indentations Vickers doit être au minimum de 4.5 MPa.m^{1/2}.

[0070] Le taux de porosité est estimé à l'aide d'un logiciel d'acquisition d'image permettant de discriminer sur une surface polie et à un grossissement de 100x, les différentes zones de contraste. La porosité mesurée est donc une porosité surfacique. Un taux de porosité faible est directement lié à une bonne qualité et à un bel éclat de la surface après polissage.

[0071] La résistance à la corrosion est mesurée à l'aide d'une enceinte de brouillard salin certifiée (ASCOTT S120XP) dans laquelle l'échantillon est positionné de manière inclinée et va ensuite subir un brouillard salin (5% NaCl) durant 72h, à la température de 35°C.

EP 3 482 850 A1

[0072] Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

Ex.	Composition de la poudre inorganique avant frittage	Dureté (HV ₃₀)	Ténacité (MPa.m ^{1/2})	Taux de porosité (%)	Résistance à la corrosion
1	70TiC-FeCr28	1487	9.2	0.08	faible
2	70TiC-FeCr28Mo16	1612	7.4	0.17	faible
3	70TiC-FeCr28Mo12	1593	7.3	0.14	faible
4	70TiC-FeCr28Mo8	1578	8.6	0.09	faible
5	70TiC-FeCr28Mo4	1555	9.0	0.53	faible
6	70TiC-FeCr28Si1	1486	8.1	0.34	faible
7	70TiC-FeCr28Si2	1396	8.5	0.10	faible
8	70TiC-FeCr28Si3	1448	7.4	0.29	faible
9	70TiC-FeCr28Si4	1362	8.1	0.12	faible
10	70TiC-FeCr28Mo8Si4	1481	6.1	0.13	bonne

[0073] Les résultats du tableau I montrent que seule la composition de moulage selon l'invention (Exemple 10) comprenant une phase métallique Fe-Cr-Mo-Si permet d'obtenir un article en cermet massif fritté, sans nickel ni cobalt, présentant une bonne résistance à la corrosion en milieu salin. Les exemples comparatifs (Exemples 1 à 9) sans Mo ou sans Si ne présentent qu'une faible résistance à la corrosion en milieu salin.

Exemples 11-13

[0074] On réalise des articles selon l'invention conformément au procédé des exemples 1 à 10. Les poudres inorganiques comportent toutes en poids 70% d'une phase céramique constituée à 100% de TiC et 30% d'une phase métallique constituée nominale en poids de fer, 28% de chrome, 8% de molybdène, 4% de silicium et de 0.2% à 0.6% de bore avant frittage.

[0075] On réalise les mêmes mesures que pour les exemples 1 à 10.

[0076] Les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous :

Tableau II

Ex.	Composition de la poudre inorganique avant frittage	Dureté (HV ₃₀)	Ténacité (MPa.m ^{1/2})	Taux de porosité (%)	Résistance à la corrosion
11	70TiC-FeCr28Mo8Si4B0.2	1441	7.2	1.58	Très bonne
12	70TiC-FeCr28Mo8Si4B0.4	1444	7.7	3.01	Très bonne
13	70TiC-FeCr28Mo8Si4B0.6	1422	7.9	1.55	Très bonne

[0077] Les exemples 11 à 13 de l'invention montrent que l'ajout d'une faible quantité de bore permet d'accroître la résistance à la corrosion en milieu salin. En outre, l'ajout de bore permet d'augmenter la ténacité. Ainsi la ténacité mesurée de 6.1 MPa.m^{1/2} pour l'exemple 10 de l'invention, sans bore, passe à la valeur maximale de 7.9 MPa.m^{1/2} pour l'exemple 13 de l'invention, comprenant une quantité massique nominale de 0.6% de bore.

Exemple 14

[0078] On réalise un article selon l'invention conformément au procédé des exemples 1 à 10. La poudre inorganique comporte en poids 75% d'une phase céramique constituée à 100% de TiC et 25% d'une phase métallique constituée nominale en poids de 49.6% de fer, 34% de chrome, 8% de molybdène, 4% de silicium, 4% de niobium et 0.4% de bore avant frittage.

[0079] On réalise les mêmes mesures que pour les exemples 1 à 10.

[0080] Les résultats sont indiqués dans le tableau III ci-dessous :

Tableau III

Ex.	Composition de la poudre inorganique avant frittage	Dureté (HV ₃₀)	Ténacité (MPa.m ^{1/2})	Taux de porosité (%)	Résistance à la corrosion
14	75TiC-FeCr34Mo8Si4Nb4B0.4	1528	6.4	0.39	Très bonne

[0081] L'exemple 14 de l'invention montre que l'ajout de niobium permet également d'accroître la résistance à la corrosion en milieu salin. En outre, l'ajout de niobium permet d'améliorer l'homogénéité de la phase métallique et ainsi de diminuer la porosité et d'augmenter la dureté du cermet obtenu.

Exemple 15

[0082] On réalise un article selon l'invention conformément au procédé des exemples 1 à 10. La poudre inorganique comporte en poids 80% d'une phase céramique constituée nominale de 90% de TiN (phase céramique principale) et de 10% de NbN (phase céramique secondaire), et 20% d'une phase métallique constituée nominale de 59% de fer, 28% de chrome, 8% de molybdène, et 5% de silicium, avant frittage.

[0083] On mesure la dureté, et la résistance à la corrosion comme pour les exemples 1 à 10.

[0084] Les résultats sont indiqués dans le tableau IV ci-dessous :

Tableau IV

Ex.	Composition de la poudre inorganique avant frittage	Dureté (HV ₃₀)	Résistance à la corrosion
15	TiN-10NbN-FeCr28Mo8Si5	1108	bonne

[0085] L'exemple 15 de l'invention comprenant une phase céramique principale TiN et une phase céramique secondaire NbN, ainsi qu'une phase métallique Fe-Cr-Mo-Si présente une bonne résistance à la corrosion en milieu salin.

[0086] L'article en cermet massif fritté obtenu présente un éclat métallique après polissage de teinte jaune « bronze » avec des indices de colorimétrie L*=74.1, a*=5.1, b*=20.2 mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Konica Minolta CM-3610 permettant d'effectuer des mesures de colorimétrie en réflectance dans l'espace de référence L*a*b. Avant chaque mesure, une calibration est faite sur un échantillon de référence puis trois mesures sont alors réalisées successivement.

Revendications

- Composition de moulage par métallurgie des poudres destinée à la fabrication d'articles en cermet massif fritté, comprenant une poudre inorganique destinée à former le cermet et un liant organique, **caractérisée en ce que** ladite poudre inorganique est constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges, et de 5% à 65% d'une phase métallique, ladite phase métallique étant constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1% à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.
- Composition de moulage selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la phase métallique comprend en poids de 40% à 70% de fer, de préférence de 45% à 60% de fer.
- Composition de moulage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase métallique comprend en poids de 20% à 40% de chrome, et de préférence de 25% à 35% de chrome.
- Composition de moulage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase métallique comprend en poids de 1% à 20% de molybdène, et de préférence de 5% à 10% de molybdène.
- Composition de moulage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase métallique comprend en poids de 1% à 10% de silicium, et de préférence de 2% à 8% de silicium.
- Composition de moulage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase métallique

comprend en poids de 0% à 5% de bore, et de préférence de 0% à 1% de bore.

7. Composition de moulage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase métallique comprend en poids de 0% à 8% de niobium, et de préférence de 0% à 5% de niobium.
8. Composition de moulage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase céramique est constituée en poids de 50% à 100% d'une phase céramique principale à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN, et leurs mélanges, et de 0 à 50% d'au moins une phase céramique secondaire choisie parmi le groupe comprenant Cr₃C₂, CrN, NbC, NbN, TaC, TaN, et leurs mélanges.
9. Composition de moulage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ladite poudre inorganique est constituée en poids de 50% à 90% de la phase céramique et de 10% à 50% de la phase métallique, et de préférence de 65% à 85% de la phase céramique et de 15% à 35% de la phase métallique.
10. Composition de moulage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en poids de 76% à 96% de poudre inorganique et de 4% à 24% de liant organique.
11. Procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un article en cermet massif fritté comprenant une étape de préparation d'une composition de moulage selon l'une des revendications 1 à 10, une étape de moulage de ladite composition de moulage pour réaliser une pièce verte de l'article, puis des étapes de déliantage et de frittage pour obtenir ledit article en cermet massif fritté.
12. Procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un article en cermet massif fritté selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** ledit article est un article de décor ou d'habillage.
13. Procédé de fabrication par métallurgie des poudres d'un article en cermet massif fritté selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** ledit article est un élément d'un mécanisme d'horlogerie.
14. Article de décor ou d'habillage en cermet massif fritté, **caractérisé en ce que** ledit cermet massif fritté est obtenu à partir d'une poudre inorganique constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges, et de 5% à 65% d'une phase métallique, ladite phase métallique étant constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1% à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.
15. Élément de mécanisme d'horlogerie en cermet massif fritté, **caractérisé en ce que** ledit cermet massif fritté est obtenu à partir d'une poudre inorganique constituée en poids de 35% à 95% d'au moins une phase céramique à base de céramique choisie parmi le groupe constitué de TiC, TiCN, TiN et leurs mélanges, et de 5% à 65% d'une phase métallique, ladite phase métallique étant constituée en poids d'au moins 40% de fer, de 15% à 45% de chrome, de 0.1% à 25% de molybdène, de 0.1% à 10% de silicium, de 0 à 10% de bore, et de 0 à 10% de niobium, les quantités respectives des éléments de la phase métallique étant telles que leur somme est égale à 100% en poids de la phase métallique.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 17 20 0647

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	US 3 725 016 A (MAL M ET AL) 3 avril 1973 (1973-04-03)	1-10	INV.
Y	* abrégé * * colonne 2, ligne 25 - ligne 57 * * colonne 5, ligne 63 - ligne 69 *	11-15	B22F1/00 B22F3/10 C22C1/10 C22C29/04 C22C29/10 C22C29/16 C22C32/00 C22C33/02 C22C38/22 C22C38/26 C22C38/32 G04B29/02 G04B37/22 G04B45/00 C22C38/02
Y	US 6 641 640 B1 (HESSE WERNER [DE] ET AL) 4 novembre 2003 (2003-11-04) * abrégé * * revendications 1-5 *	11-15	ADD.
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			B22F C22C G04B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 8 mai 2018	Examineur Gomes Pinto F., R
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)

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

EP 17 20 0647

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.

08-05-2018

	Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
10	US 3725016	A	03-04-1973	DE	2210935 A1		02-08-1973
				FR	2169066 A1		07-09-1973
				GB	1371550 A		23-10-1974
15				JP	S4883049 A		06-11-1973
				JP	S5638670 B2		08-09-1981
				US	3725016 A		03-04-1973

20	US 6641640	B1	04-11-2003	AU	1860100 A		19-06-2000
				CN	1333839 A		30-01-2002
				DE	19855422 A1		08-06-2000
				EP	1144702 A1		17-10-2001
				IL	143348 A		27-09-2004
				JP	2002531693 A		24-09-2002
				TW	509726 B		11-11-2002
25				US	6641640 B1		04-11-2003
				WO	0032828 A1		08-06-2000

30							
35							
40							
45							
50							
55							

EPO FORM P0460

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 2014191304 A [0018]
- EP 2801560 A [0018]