

# Optimisation du métal dur: nouvelles opportunités pour un matériau existant

## Flavia Marchon, MGI Luxury Group SA

Place de la Gare 2B, CH - 2501 Bienne  
fmarchon@mgiluxury.com, www.mgiluxury.com

## Silvano Freti, Laboratoire Dubois SA

Alexis-Marie-Piaget 50, CP 979, CH - 2301 La Chaux-de-Fonds  
sfreti@laboratoireDubois.ch, www.laboratoireDubois.ch

Septembre 2014

57

Bulletin SSC n° 76

Le métal dur, sous sa forme la plus connue, est un matériau dérivé du tungstène (W), dont le minerai a été découvert vers la fin du 18<sup>e</sup> siècle. Ses propriétés, et notamment son caractère durable, sont largement utilisées aujourd'hui dans plusieurs domaines comme par exemple l'extraction minière, l'automobile, l'aérospatial, les chemins de fer ou encore l'outillage (outils de coupe).

## Introduction

Toujours à la recherche de matériaux performants pour la réalisation d'éléments d'habillement, l'industrie horlogère s'est naturellement intéressée à la famille des métaux durs. Il faut cependant noter que le procédé de mise en œuvre représente une difficulté supplémentaire dans la réalisation de pièces lorsque l'on souhaite obtenir des géométries complexes. Des études ont donc été menées pour lever cet obstacle et les premiers brevets ont été déposés dès les années 60-70 sur des boîtes de montres et des bracelets en carbure de tungstène [1, 2].

Il y a plus de dix ans de cela, la marque MOVADO a souhaité proposer une montre intégrant des matériaux durs afin de répondre aux attentes du marché, principalement américain. La montre devait procurer au client un sentiment de robustesse et de confort, mais elle devait aussi résister nettement mieux qu'une pièce acier dans le temps; une montre de l'extrême en quelque sorte. Deux modèles ont ainsi été développés dans le respect de la ligne MOVADO (ligne épurée, cadran noir, dot à midi), le modèle Fiero et le modèle Dura.

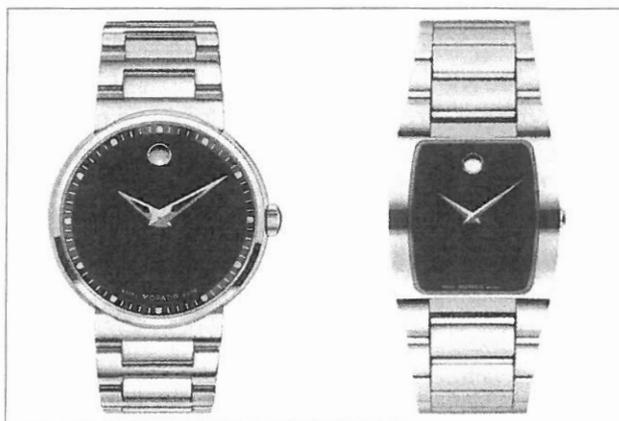


Fig. 1: Les modèles en métal dur Dura (à gauche) et Fiero (à droite) de chez Movado.

Ces modèles ont connu un succès important et continuent toujours de susciter l'intérêt des clients. Cependant, les évolutions technologiques d'une part et les exigences des marchés d'autre part nous poussent à une amélioration et optimisation continue de ces produits, sans perdre les spécificités qui ont fait leur succès.

## Caractérisation

### La famille des métaux durs

L'appellation « métal dur » recouvre une vaste famille de matériaux composites, d'apparence métallique, produite principalement par la métallurgie des poudres. Son introduction industrielle comme outil de coupe sous la dénomination « Widia » (wie Diamant) par la société Krupp date de près de 100 ans. Il s'agissait alors de grains de carbure de tungstène (WC) durs et fragiles, liés par 6 % poids de cobalt (Co), métal relativement mou et ductile [3]. Depuis, de très nombreux développements de matières ont été réalisés par la combinaison d'un ou plusieurs types de carbures réfractaires issus des groupes IV (Ti/Zr/Hf), V (V/Nb/Ta) et VI (Cr/Mo/W) des métaux de transition, liés par une phase en alliage métallique, généralement à base de cobalt (Co), de nickel (Ni) ou de fer (Fe). On notera cependant que la proportion choisie à l'époque entre carbures et liant était déjà très bien optimisée entre dureté et ténacité (résistance à la fissuration) et que, de nos jours, celle-ci reste essentiellement valable pour les applications les plus courantes. D'autre part, le carbure de tungstène demeure, par ses propriétés spécifiques (dureté, densité), le constituant principal des diverses compositions de métal dur disponibles sur le marché.

Il est important de reconnaître les caractéristiques communes de ces carbures dits réfractaires. En premier lieu la combinaison unique de la nature de leur liaison chimique, à la fois métallique, covalente et ionique. Cela leur confère des propriétés physiques typiques des céramiques, soit leur dureté et résistance mécanique élevée et simultanément des propriétés électroniques usuelles des métaux, soit leur haute conductibilité thermique et électrique. En second lieu leur très grande stabilité thermique et chimique, voir référence [4].

L'importance économique de cette famille de matériaux a conduit au développement d'une normalisation ISO spécifique. Celle-ci est issue du comité technique de métallurgie des poudres TC 119 qui traite également des méthodes d'essais des poudres destinées à la mise en œuvre des pièces [5].

### La microstructure

La norme ISO 4499, actuellement en deux volets, spécifie les conditions de préparation et d'attaque pour la caractérisation métallographique ainsi que la méthode de détermination de la taille des grains de WC des métaux durs [6]. Deux volets complémentaires, qui traiteront des métaux durs contenant une certaine proportion de carbures cubiques ainsi que des phases non stœchiométriques, sont en cours d'élaboration.

La figure 2a illustre la microstructure après polissage d'un métal dur que nous appellerons X, telle que vue en

microscopie optique. Mis à part les porosités en noir et quelques plages de phase liante  $\beta$  (qui apparaissent ici en gris clair), la taille de la microstructure ne permet pas de bien identifier les carbures. On notera cependant que la dimension et la quantité de défauts constituent les premiers critères à vérifier. En effet, ceux-ci influenceront directement la qualité de polissage d'une boîte de montre ou d'un maillon de bracelet.

L'attaque métallographique Murakami permet de créer un relief chimique par dissolution préférentielle des grains de carbures et des joints de grains, sans affecter en principe la phase liante, voir figure 2b. Nous pouvons alors identifier les grains de WC (phase- $\alpha$ ) en gris clair, liés par une phase  $\beta$ .

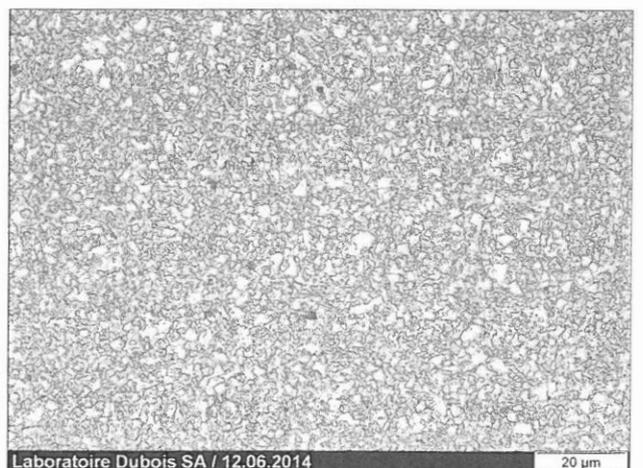


Fig. 2a (haut) et 2b (bas): Micrographies optiques, nuance X, (a) après polissage et (b) après attaque Murakami.

L'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) permet une identification plus fine des phases présentes, voir figure 3. Dans ce cas, le liant apparaît en gris foncé et les grains de WC en gris clair.

Les deux paramètres directement identifiables lors d'une analyse de la microstructure sont la quantité de phase liante d'une part et la taille des grains de WC d'autre part. La quantité de phase liante joue un rôle déterminant dans l'équilibre entre dureté et ténacité du matériau. L'accroissement de la quantité de phase liante réduit la dureté mais accroît la ténacité. A l'inverse, une diminution de phase liante produit un accroissement de dureté mais réduit la résistance à la fissuration.

On notera que pour assurer une mise en œuvre avec un minimum de défauts, en particulier de porosité, une quantité minimale de liant doit être présente. Par ailleurs, la taille des grains de WC permet encore d'optimiser les propriétés mécaniques, pour une teneur en phase liante donnée.

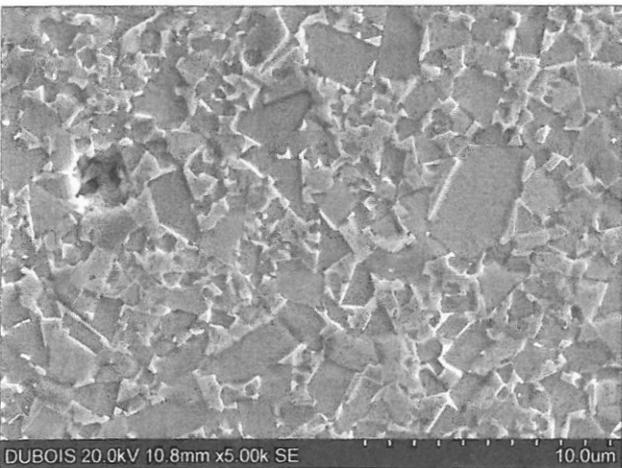
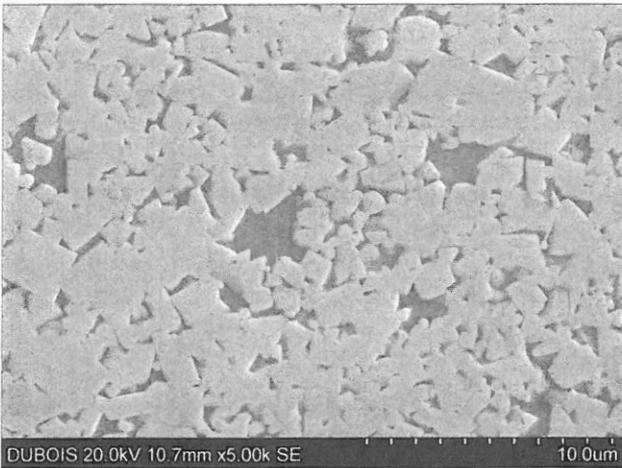
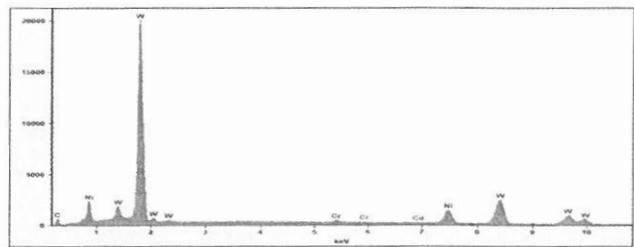


Fig. 3a (haut) et 3b (bas) : Micrographies MEB, nuance X, (a) après polissage et (b) après attaque Murakami.

Ces effets sont expliqués en détails dans la littérature, voir par exemple [7]. En règle générale, les producteurs de métal dur fournissent ces paramètres mais il n'est pas inutile de les vérifier, surtout si des caractéristiques particulières sont demandées.

L'analyse de la composition chimique d'un métal dur est assez complexe. Pour être complète, elle nécessite de réaliser diverses procédures analytiques successives [8-10]. L'analyse par MEB-EDS permet une détermination rapide et, dans la plupart des cas, suffisante de la nature des carbures réfractaires présents, du type de liant et de leur proportion. Dans le cas du métal dur X, l'information du fournisseur fait état d'une proportion de 91% de WC dans une matrice d'alliage de nickel. L'analyse MEB-EDS effectuée par nos soins est reportée à la figure 4. Nous constatons une très bonne correspondance de nos résultats. L'analyse ponctuelle de la phase liante  $\beta$  permet de préciser qu'il s'agit d'un alliage Ni-Cr-Co en proportion poids approximative 92/6/2.



| Éléments | % Poids | Composés | % Composés |
|----------|---------|----------|------------|
| C        | 5.4S    |          | -          |
| Cr       | 0.9     | Cr       | 0.9        |
| Co       | 0.3     | Co       | 0.3        |
| Ni       | 10.9    | Ni       | 10.9       |
| Mo       | 0.3     | Mo       | 0.3        |
| W        | 82.2    | WC       | 87.6       |
| Total    | 100.0   |          | 100.0      |

Fig. 4 : Analyse MEB/EDS globale de la nuance X.

Dans l'étude d'optimisation en cours, nous nous sommes penchés également sur un métal dur Y, constitué d'une combinaison de carbures WC avec des carbures mixtes WC/TiC/NbC. La figure 5 illustre sa microstructure au MEB. Dans ce cas, on notera l'intérêt d'utiliser les électrons rétrodiffusés qui mettent en évidence le contraste de densité entre les carbures présents. Les grains de WC (phase- $\alpha$ ) apparaissent toujours en clair, alors que les grains de carbures mixtes apparaissent en gris (phase  $\gamma$ ), de par leur densité plus faible que les grains de WC et la phase liante  $\beta$  en gris foncé/noir. Il s'agit ici d'un métal dur dont la taille des carbures WC est significativement plus fine que le métal dur X (classe ultrafine selon ISO 4499). Dans ce cas, l'analyse d'image constitue un moyen complémentaire utile pour caractériser la proportion volumique relative de carbures mixtes, voir figure 5b.

### Les propriétés mécaniques

Les essais de dureté Vickers représentent la caractérisation mécanique élémentaire des métaux durs qui s'applique facilement aux éléments d'habillage horloger. L'essai Vickers présente en outre l'avantage de permettre en plus une estimation comparative de la ténacité. En effet, une méthode simple pour évaluer comparativement la ténacité de deux échantillons de métal dur consiste à mesurer la longueur totale des fissures induites aux quatre coins d'une empreinte Vickers, lorsque l'essai est réalisé sous une charge suffisante. La ténacité est inversement proportionnelle à cette longueur totale. Les références [11,12] permettent de développer ultérieurement ce concept.

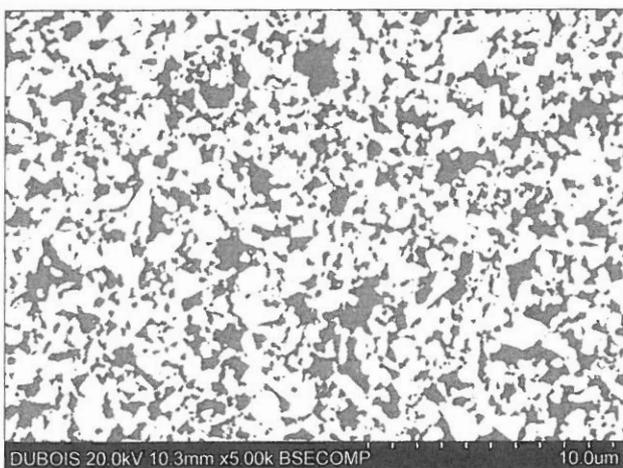
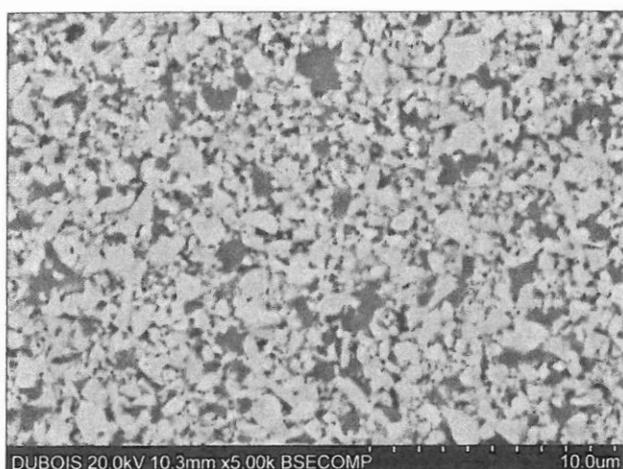


Fig. 5a (haut) et 5b (bas): Micrographie MEB, nuance Y (a) et répartition volumique entre carbures (b) WC ( $\frac{2}{3}$ ) et carbures mixtes ( $\frac{1}{3}$ ).

Nous avons réalisé des mesures de dureté HV sur les nuances X et Y étudiées ci-dessus, pour quatre niveaux de charge. La figure 6a reporte l'effet de la charge sur la mesure de dureté tandis que la figure 6b reporte la somme des longueurs de fissures en fonction de la charge appliquée.

La nuance X se distingue par une dureté significativement plus faible que la nuance Y. Par contre l'extension totale de la fissuration induite aux extrémités des empreintes reste également plus faible pour la nuance X, ce qui traduit comparativement une ténacité plus élevée. On notera que la fissuration n'apparaît pas pour les duretés HV0.3, le seuil critique de fissuration n'étant pas atteint. L'explication de la différence entre les nuances peut provenir de plusieurs facteurs. Outre la présence de carbures cubiques mixtes dans la nuance Y, la taille des carbures de WC y est beaucoup plus fine. A priori, la quantité et la nature du liant est similaire entre les deux nuances mais les conditions de mise en œuvre peuvent avoir une influence importante sur l'adhésion aux interfaces carbures/phase liante.

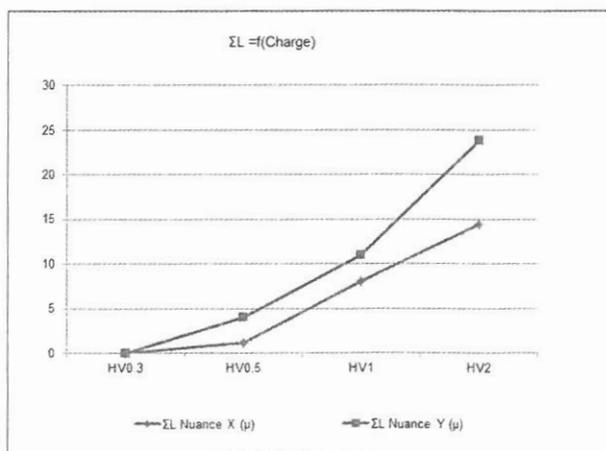
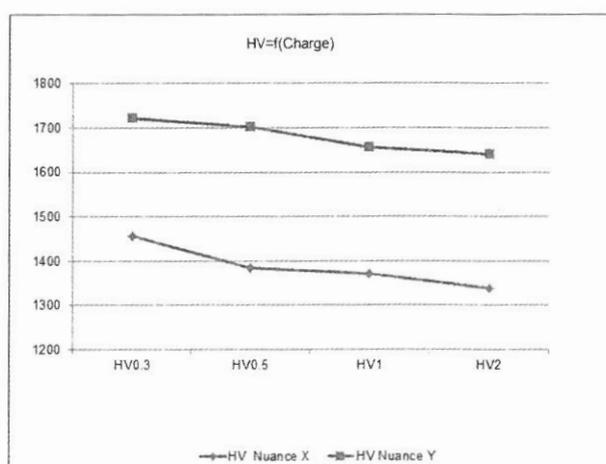


Fig. 6a (haut) et 6b (bas): Effet de la charge de mesure sur la dureté (a) et sur l'ampleur de la fissuration induite (b) pour les nuances X et Y étudiées.

Dans le cadre de l'optimisation de nuance, un équilibre doit être recherché entre dureté et ténacité. En effet, il est important d'assurer à la fois une dureté suffisante pour garantir une bonne résistance aux rayures et une ténacité suffisante pour éviter la défaillance du matériau lors de sollicitations mécaniques.

Au niveau des composants finis, ces caractérisations mécaniques de base seront avantageusement complétées par les essais d'usure par des éléments céramiques en mouvement ainsi que par des essais de rayure et d'impact selon la norme ISO 23160 [13]. Ceux-ci permettront en particulier de vérifier si la géométrie choisie des composants de l'habillage ne conduit pas à de possibles détériorations des arêtes par la formation d'ébréchantures.

Finalement, le test de chute libre de l'assemblage boîte/bracelet en métal dur permet de solliciter les points de jonction afin de déceler d'éventuelles faiblesses de conception.

### Le comportement à la corrosion

La famille des métaux durs a fait l'objet de nombreuses recherches concernant le comportement à la corrosion. Les formulations avec liant à base de cobalt sont reconnues pour être intrinsèquement moins résistantes à la corrosion que celles utilisant un liant au nickel [14,15]. Le comportement qualitatif à la corrosion des métaux durs est usuellement représenté en fonction du pH du milieu. Le choix d'un liant cobalt n'est envisagé que dans un milieu alcalin, au-delà d'un pH neutre [7] alors qu'un liant à base de nickel permet d'étendre la plage d'utilisation dans le domaine acide, jusqu'à un pH de l'ordre de 3.

C'est dans le cadre du comportement à la corrosion qu'il convient de traiter la question de la conformité réglementaire en matière de libération de nickel. Sur la base des travaux existants, la dissolution de la phase liante apparaît déterminante par rapport à cette exigence.

Il est intéressant de noter que, paradoxalement, la libération de cobalt n'est pas réglementée à notre connaissance alors que la littérature désigne clairement ce métal comme allergène. En particulier, la référence [16] présente les résultats d'une étude portant sur plus de 900 individus. Il en ressort que les réactions allergiques positives au chlorure de cobalt ont été constatées sur pratiquement 15.8% du groupe étudié. Une évaluation exploratoire d'une nuance de métal dur avec liant cobalt a été réalisée dans le but de vérifier quantitativement le niveau de la libération de ce métal en présence de sueur synthétique. Pour cela, des échantillons de métal dur avec une teneur limitée en liant (WC/Co 95/5) ont été soumis aux conditions d'extraction de la norme EN1811:2011 [17]. Le cobalt dans la solution finale a été dosé par spectrophotométrie d'émission optique par activation plasma (ICP-OES) et le taux de libération a atteint  $66 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$ . Sans pouvoir apporter une appréciation de risque, un tel taux apparaît comme important dans l'absolu.

Il y a quelques années, dans le cadre du GT «Allergène Nickel» sous l'égide de la FH, une campagne de mesures

de libération de nickel a été effectuée par les laboratoires suisses [18]. Les taux de libération obtenus alors sur un bracelet en métal dur étaient à la fois élevés et d'une grande variabilité. Ce type de matériau est reconnu sensible à cet aspect.

Au cours de ces travaux d'optimisation, nous nous sommes focalisés sur certaines compositions qui nous paraissent plus adaptées, en particulier celles dont la phase liante est constituée d'un alliage NiCr. Nous reportons ici les résultats d'essais interlaboratoires obtenus sur la nuance de métal dur Y décrite plus haut. Des maillons de bracelets ont été réalisés dans cette nuance avec une surface polie. Chaque laboratoire a testé 12 maillons identiques, soit en trois lots de quatre maillons (laboratoires I et II), soit individuellement (laboratoire III). Les résultats sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1: Taux de libération comparés, nuance Y ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$ )

| I    | II   | III                 |
|------|------|---------------------|
| 0.11 | 0.08 | 0.10/0.25/0.11/0.10 |
| 0.09 | 0.10 | 0.08/0.06/0.10/0.05 |
| 0.08 | 0.12 | 0.04/1.04/0.09/0.09 |

Globalement, les résultats sont cohérents entre les laboratoires et cette nuance montre, à l'exception d'un maillon, une bonne conformité aux exigences REACH relatives au nickel.

Concernant la problématique de libération d'ions métalliques le lecteur pourra enfin se pencher sur la demande de brevet US2007082229A1 [19] qui propose l'emploi d'articles en métal dur dont la surface est appauvrie en phase liante afin d'en améliorer la compatibilité avec la peau. Finalement, il est utile de vérifier que les composants finis présentent un comportement satisfaisant lorsqu'ils sont soumis aux essais décrits dans la norme de référence NIHS 96-50 [20].

### Démarche d'optimisation du groupe MGI

#### Cahier des charges et prospection

La première étape de notre démarche a consisté à établir un cahier des charges, sur la base des attentes du consommateur et de les mettre en relation avec les caractéristiques d'un métal dur.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, un client s'attend à ce que la montre présente une bonne solidité et une très grande durabilité. La finition a aussi son importance car elle confère de l'allure à la montre. Enfin, elle doit être conforme aux exigences légales. Le tableau 2 met en relation chacun de ces critères avec les caractéristiques correspondantes.

Tableau 2 : Définition du cahier des charges.

| Critères du client               | Caractéristiques du métal dur   |
|----------------------------------|---|
| Durabilité                       | Dureté, ténacité, comportement à l'usure, résistance à l'environnement climatique |
| Sensation de robustesse, densité | Intrinsèque à la présence majoritaire de WC                                       |
| Aspect                           | Absence de porosités, aptitude au polissage                                       |
| Sécurité                         | Conforme aux exigences réglementaires (Libération de nickel)                      |

Sur cette base, nous avons contacté plusieurs partenaires potentiels. Chacun a proposé une ou plusieurs nuances de matériau pouvant correspondre au cahier des charges. On y retrouve des nuances à base de WC ou de carbures mixtes, des liants à base de nickel et/ou cobalt associés à d'autres éléments stabilisateurs comme le chrome. La forme des échantillons obtenus dépend de chaque partenaire (cylindres, parallélépipèdes, ...), ce qui peut rendre les comparaisons plus difficiles. La finition a été définie au préalable comme devant être la plus proche du produit fini. La finition poli miroir a été demandée.

Afin de réaliser une première campagne d'essais de comparaison, un protocole de tests a été défini avec le Laboratoire Dubois sur la base du cahier des charges. Les deux principaux points analysés ont été la libération de nickel selon la norme EN1811 et la résistance à l'usure selon la norme ISO 23160. La dureté Vickers a également été vérifiée. Les graphes des figures 7 et 8 reportent les résultats obtenus pour les deux critères, respectivement.

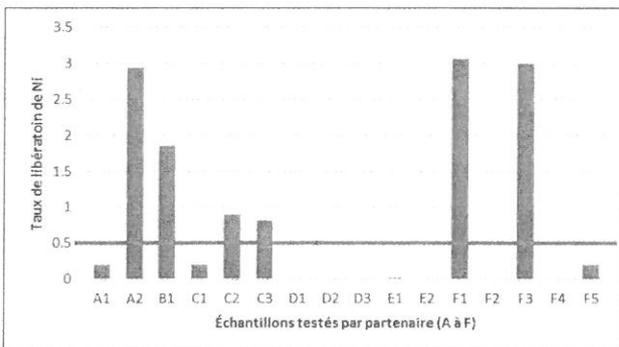


Fig. 7 : Taux de libération de nickel selon la norme EN 1811. La ligne horizontale correspond à la limite préconisée par REACH à  $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$ .

Nous constatons que seules quelques nuances sont conformes à REACH : A1, C1, E1 et F5. Les échantillons D1, D2, E2, F2 et F4 n'ont pas été testés car leur liant est à base de cobalt. Comme reporté dans le chapitre « Le comportement à la corrosion », une étude a été menée en parallèle sur quelques-uns de ces échantillons.

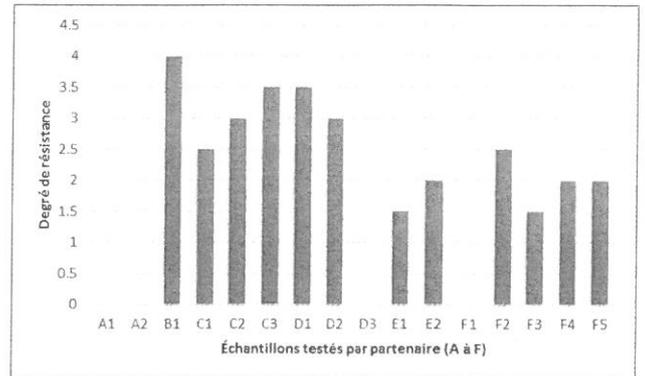


Fig. 8 : Degré de résistance à l'usure selon une échelle de Likert allant de 1 (très mauvais) à 5 (excellent).

Concernant la résistance à l'usure, certains échantillons n'ont pas pu être soumis au test, soit à cause de leur géométrie, soit à cause de leur état de finition. De manière générale, nous constatons une bonne résistance à l'usure. Il est intéressant de noter que ces résultats ne sont pas directement liés à la dureté du matériau, voir tableau 3. Il faut préciser que le test d'usure par des éléments céramiques en mouvement combine des sollicitations d'abrasion et d'impact et met à contribution à la fois les caractéristiques de dureté et celles de ténacité.

Tableau 3 : Dureté et résistance à l'usure de quelques nuances.

| Nuance | Dureté | Usure |
|--------|--------|-------|
| B1     | 1750HV | 4     |
| C3     | 2120HV | 3/4   |
| D1     | 1767HV | 3/4   |
| E1     | 1854HV | 1/2   |
| F3     | 1371HV | 1/2   |

Lors des analyses réalisées sur les différents échantillons nous avons constaté les points suivants :

- La libération de nickel dépend peu voire pas du tout du pourcentage de nickel présent dans le matériau.
- Le masquage des surfaces non polies est nécessaire au risque de fausser les résultats. L'état de surface des pièces peut influencer le taux de libération de nickel, la surface poli miroir semblant être la plus adaptée.
- Le cobalt, élément tout aussi allergène que le nickel, présente un taux de libération significativement plus important que le nickel.

Ces différentes constatations, couplées aux résultats des tests, nous ont conduits à nous focaliser sur les nuances dont la phase liante est à base de nickel et de proscrire les liants à base de cobalt. Suite à cette première étape, le métal dur C1 a été sélectionné pour démarrer l'étude de faisabilité et d'industrialisation.

### Exigences de la mise en œuvre

La métallurgie des poudres est à la base du processus de fabrication de pièces en métal dur. Les multiples étapes schématisées ci-après sont usuellement nécessaires et toutes peuvent avoir une influence significative sur le résultat final. En plus, dans la chaîne d'approvisionnement, plusieurs étapes peuvent être réalisées par un même partenaire. Il est donc nécessaire de spécifier de manière précise les exigences pour chaque acteur.



Parmi les points clés, l'opération de frittage doit être particulièrement considérée. Lors de celle-ci, le volume des pièces est réduit par le retrait. La réalisation de composants de forme complexe nécessite une bonne maîtrise de cet aspect.

Afin de déterminer les dimensions des composants après frittage, nous avons procédé à du *Reverse Engineering* sur un modèle existant. En effet, les pièces après frittage présentent une surépaisseur que l'on souhaite la plus fine possible pour minimiser les étapes d'usinage et de finition mais suffisante pour assurer l'élimination d'une croûte de surface dont les caractéristiques ne sont pas propices au polissage. Le volume idéal dans ce cas a été déterminé par un scan 3D du modèle existant après frittage.

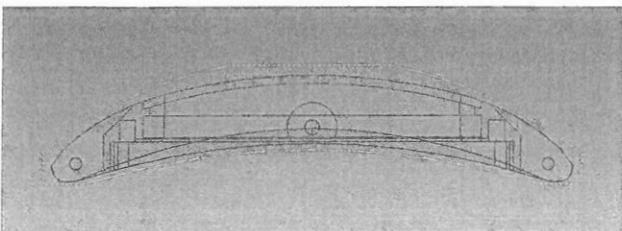


Fig. 9 : Représentation du volume d'une carrure à partir du scan 3D.

Le scan a permis d'établir le plan technique de la pièce frittée, support nécessaire à la réalisation de l'outillage. Des offres ont été établies sur la base du coût de réalisation de l'outillage, permettant ainsi une première estimation des coûts de fabrication. Vingt premières ébauches ont été frittées par le partenaire C sur la base de la nuance C1. Elles ont été usinées et polies afin de pouvoir réaliser les premiers essais de libération de nickel. Trois d'entre elles ont été assemblées pour former les boîtes (rajout d'éléments en acier inoxydable).

Le tableau 4 présente les taux de libération obtenus pour l'échantillon, les pièces frittées-polies et la boîte assemblée.

Tableau 4 : Comparaison des résultats de libération de nickel entre l'échantillon, la carrure polie et la boîte assemblée de même nuance.

| Echantillon                   | Carrures polies               | Boîtes assemblées             |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| EN 1811:2008                  | EN 1811:2011                  | EN 1811:2011                  |
| 0.16 µg/cm <sup>2</sup> /sem. | 0.15 µg/cm <sup>2</sup> /sem. | 12.2 µg/cm <sup>2</sup> /sem. |
|                               | 0.18 µg/cm <sup>2</sup> /sem. | 16.4 µg/cm <sup>2</sup> /sem. |
|                               | 0.20 µg/cm <sup>2</sup> /sem. | 14.4 µg/cm <sup>2</sup> /sem. |

Ces analyses ont permis de montrer une bonne correspondance entre l'échantillon et les carrures polies. On remarque qu'une des carrures a un taux plus élevé, probablement dû à un problème de masquage des faces internes de la pièce, non polies. En revanche le taux sur les boîtes assemblées s'est avéré être cent fois plus important. La mise en test de cette nuance en contact avec de l'acier inoxydable semble influencer significativement le résultat. C'est un aspect qui n'est pas considéré par l'EN 1811 actuelle mais qu'il convient de prendre en compte si l'on souhaite éviter tout risque associé.

Pour l'étape de polissage, les premiers essais réalisés n'ont pas été concluants. Des imperfections présentes à la surface sont ressorties, voir figure 10.

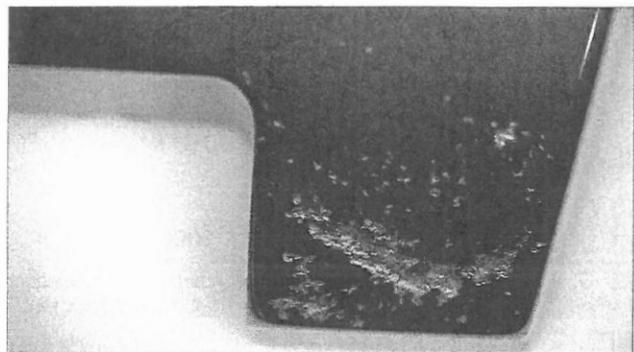


Fig. 10 : Imperfections visibles sur une corne après polissage.

Cette étude de faisabilité a permis à ce jour de relever les points suivants :

- Il est nécessaire de bien maîtriser le comportement de la matière première au moment du frittage, surtout si deux partenaires sont impliqués, l'un pour la poudre, l'autre pour le frittage. Plusieurs itérations apparaissent nécessaires avant d'obtenir un résultat satisfaisant.
- On constate une différence significative dans le taux de libération de nickel entre la carrure en métal dur et la boîte assemblée. Le contact entre un métal dur et un acier peut générer des effets secondaires significatifs.
- Le polissage des pièces nécessite une étape intermédiaire après frittage servant à éliminer une partie de la surépaisseur et permettant ainsi de s'affranchir des aspérités et défauts en surface.

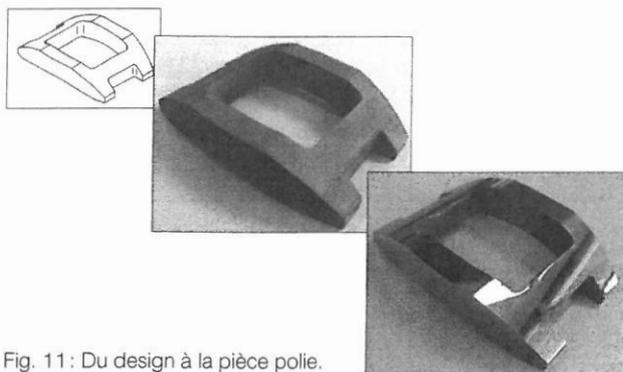


Fig. 11 : Du design à la pièce polie.

## Conclusion

Nous avons présenté ici certains éléments de la démarche du groupe MGI. La collaboration avec le Laboratoire Dubois nous apporte le support scientifique nécessaire pour orienter nos exigences et notre développement. La maîtrise des aspects microstructuraux, associée à l'évaluation des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion permet d'élaborer un concept technique d'optimisation. Les paramètres coûts des matières premières et la structuration de la chaîne d'approvisionnement conduiront à un équilibre technico-économique probablement différent de l'optimisation technique. ■

## Références

- [1] GB950127, Watch case, 1964.
- [2] US3, 837,163, Hard metal Watch band, 1974.
- [3] G. S. UPADHYAYA, *Cemented Tungsten Carbides, Production, Properties, Testing*, © 1998 Noyes Publications, NJ, USA.
- [4] G. S. UPADHYAYA, Materials science of cemented carbides, an overview, *Materials and Design* 22 (2001), Elsevier, pp. 483-489.
- [5] ISO/TC 119, Métallurgie des poudres, SC4, Échantillonnage et méthodes d'essais des métaux-durs, © ISO, CH-1211 Genève 20.
- [6] ISO 4499-1 et 2, Métaux-durs - Détermination métallographique de la microstructure, © ISO 2008, CH-1211 Genève 20.
- [7] B. ROEBUCK, L. PRAKASH, *Innovation in Tungsten Carbide-Cobalt Hard Metal Technology*, IPMD, © 2012 Inovar Communication Ltd.
- [8] ISO 3907, Métaux-durs - Dosage du carbone total - Méthode gravimétrique, © ISO 2009, CH-1211 Genève 20.
- [9] ISO 3909, Métaux-durs - Détermination du cobalt - Méthode potentiométrique, © ISO 1976, CH-1211 Genève 20.
- [10] ISO 7627, Métaux-durs - Analyse chimique par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, © ISO 1983, CH-1211 Genève 20.
- [11] R. SPIEGLER AND AL., Fracture Toughness Evaluation of WC-Co Alloys by Indentation Testing, *Journal of hard materials*, vol. 1, n°3, 1990, pp. 147-158.
- [12] ISO 28079, Hardmetals - Palmqvist toughness test, © ISO 2009, CH-1211 Genève 20.
- [13] ISO 23160, Boîtes de montres et leurs accessoires - Essais de résistance à l'usure, aux rayures et aux impacts, © ISO 2011, CH-1211 Genève 20.

- [14] W. J. TOMLINSON, C. R. LINZELL, Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders, *Journal of Materials Science* 23, (1988) pp. 914-918.
- [15] P. K. MIRCHANDANI, Wear Resistant Cemented Carbides Applied in Corrosive Environments, *Aticorrosionconference.com*, © Conference 2011, Proceedings, pp. 201-209.
- [16] A. BASSO AND AL., *Jewelry and Health: Recent Updates*, The 20<sup>th</sup> Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, September 2006.
- [17] EN 1811, Méthode d'essai de référence relative à la libération du nickel par les assemblages de tiges qui sont introduites dans les parties percées du corps humain et les produits destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau, © CEN, B-1000 Bruxelles.
- [18] V. GROSSENBACHER, FH, Mesure du nickel libéré selon la norme EN 1811, *Bulletin SSC* n°42, décembre 2009, pp. 49-51.
- [19] US2007082229 (A1), Biocompatible cemented carbide articles and methods of making the same, 2007.
- [20] NIHS 96-50, Procédé pour estimer la résistance aux agents chimiques et climatiques d'un habillage horloger. © FHS, CH-2502 Bienne.

Publicité

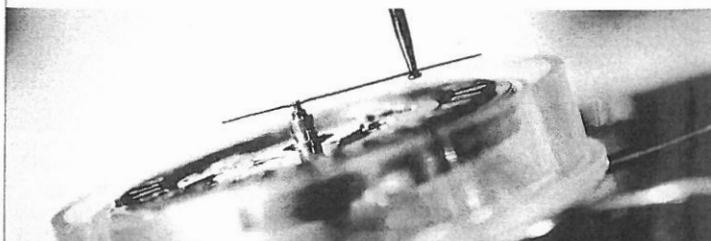


Chronofiable®



Laboratoire  
Dubois

Un nom,  
une référence.



SERVICE SUISSE  
D'ESSAI N° 104



Analyses chimiques  
Contrôle des matériaux  
Assistance technico-légale  
Contrôles horlogers et  
microtechniques

LABORATOIRE DUBOIS S.A.  
A.-M.-PIAGET 50 · CP 979 · CH-2301 LA CHAUX-DE-FONDS  
TEL. + 41 (0)32 967 80 00 · FAX + 41 (0)32 967 80 01  
www.laboratoiredubois.ch · contact@laboratoiredubois.ch