



Brasure en pâte pour l'industrie horlogère

H. H. Hilderbrand et W. Niedermann

HILDERBRAND & CIE SA, 29, route de Jussy, CH - 1226 Thônex

Résumé

Les brasures en pâte sont décrites d'une manière générale par leurs compositions, leurs utilisations et leurs applications dans l'industrie horlogère. Le cas du brasage de l'acier inoxydable est traité plus en détail avec une attention particulière pour les aspects de la corrosion.

Abstract

Brazing pastes are described in general by their composition, their use and their applications in the watch industry. Brazing of stainless steel is treated more in detail and particular attention is given to the aspects of corrosion.

1. Introduction

Les brasures en pâte ont été introduites dans l'industrie horlogère en 1972 par Monsieur Hilderbrand. Cette technologie, issue de l'industrie spatiale, utilise le métal d'apport sous forme de poudre, mélangé avec un liant. La pâte est en général conditionnée en seringues pour en faciliter l'application. Dans l'industrie horlogère, un intérêt s'est rapidement manifesté pour les brasures en pâte pour l'or, les premiers utilisateurs furent les fabricants de bracelets.

Le métal d'apport pour le brasage est plus connu sous forme de baguette, par exemple pour les installateurs sanitaires, ou en fil pour le brasage tendre avec un fer à souder. Les bijoutiers travaillent traditionnellement avec des plaquettes qu'ils découpent en petits morceaux appelés paillons. Ces paillons sont bien adaptés au travail de l'artisan mais dès l'arrivée du brasage industriel dans des fours, les brasures en pâte les ont vite remplacés. Le positionnement d'un petit dépôt de pâte qui colle est bien plus facile que fixer un petit paillon qui risquerait de se déplacer ou de tomber lors du passage au four.

2. La brasure en pâte

Les composants principaux d'une brasure en pâte sont les suivants :

- métal d'apport sous forme de poudre
- liant
- décapant en poudre (seulement pour des applications à l'air ou des applications particulières)

Tous les alliages de brasures conventionnelles peuvent être obtenus sous forme de poudres et peuvent ainsi servir pour la production de brasures en pâte. La technique de la métallurgie des poudres permet de produire même des alliages impossibles à obtenir par la métallurgie traditionnelle. Ainsi, la gamme de brasures en pâte est plus étendue que celle des brasures en fils ou en plaques. En particulier, certaines brasures à bas point de fusion ne peuvent être produites que par la technique de la métallurgie des poudres.

En général, les poudres sont produites par atomisation, un procédé qui pulvérise du métal par projection de gaz inerte, comme l'azote sur un filet de métal liquide. On obtient ainsi des poudres de forme sphérique, ceci est important pour favoriser l'écoulement de la pâte à travers des aiguilles lors du dosage.

Le liant contient, en général, un solvant, un polymère, un gélifiant et des agents mouillants. Après son mélange avec de la poudre de brasure, il doit la garder en suspension pendant une longue période. Le mélange doit rester homogène et stable afin

d'assurer un dosage précis et uniforme même après une longue durée de stockage.

Le liant doit coller aux surfaces à assembler lors du dosage et assurer que la poudre de brasure reste en place jusqu'au moment de la fusion de celle-ci. Il doit également laisser un minimum de résidu après le brasage.

Le décapant est un mélange de composants chimiques qui nettoie les surfaces à assembler lors de la chauffe. Il dissout les oxydes en surface et empêche l'accès de l'oxygène de l'air.

Les brasures en pâte destinées à l'usage à l'air, par exemple pour le chalumeau, contiennent obligatoirement un décapant. Celles destinées à l'usage dans un four avec une atmosphère réductrice ne contiennent, en général, pas de décapant. Dans un four sous atmosphère, la fonction du décapant de dissoudre les oxydes est prise en charge par l'hydrogène qui est le composant principal des gaz de protection.

En général, les brasures en pâte sont conditionnées dans des seringues prêtes à l'emploi. L'utilisateur choisit en fonction de l'application le diamètre de l'aiguille à mettre en bout de seringue. Un petit diamètre, le minimum est de 0.25mm, permet de faire des dépôts de pâte très petits. Des quantités de 0.001g sont courants.

3. Le dosage de la brasure en pâte

Le dosage de la brasure en pâte peut se faire manuellement avec une seringue munie d'un simple poussoir ou avec un doseur manuel (Figure 1) qui permet un dosage très précis et sans grand effort. Pour des travaux en série, un doseur pneumatique facilite beaucoup le travail. Selon le degré d'automatisation souhaité, on peut aussi envisager l'utilisation d'un doseur à vis d'Archimède qui permet d'effectuer des dépôts très répétitifs.



Figure 1 : Doseur manuel MK3

4. Les matériaux de base et les brasures

De multiples matériaux trouvent leur application dans l'habillement de la montre. Ils sont choisis pour leur propriétés comme leur couleur, leur dureté, leur biocompatibilité, ou leur aspect esthétique.

Les brasures sont choisies selon différents critères. Pour les métaux précieux, c'est avant tout la législation qui impose le contenu en métaux précieux. La couleur doit correspondre au matériau de base. La résistance mécanique doit être suffisante afin de garantir la cohésion de l'assemblage. L'intervalle de fusion doit être adapté à l'état d'avancement de la pièce, la fusion de la brasure ne doit pas nuire à l'ouvrage.

Pour les matériaux non-précieux, les critères comme la résistance à la corrosion, le comportement vis-à-vis d'un revêtement galvanique et le prix sont plus importants que leur composition chimique.

Tableau 1 : Les brasures utilisées en fonction des matériaux de base

| Matériaux de base | Brasures |
|----------------------|--|
| Or | Selon la législation, à base de métaux précieux (Au, Pd, Ag) |
| Argent | Selon la législation, à base d'argent |
| Platine | Selon la législation, à base de métaux précieux (Au, Pt, Pd, Ag) |
| Alliages cuivreux | A base d'argent selon les exigences de l'assemblage |
| Alliages ferreux | A base d'argent ou de cuivre selon les exigences de l'assemblage |
| Acier inoxydable | A base d'or, d'argent, de palladium ou de nickel selon les exigences de l'assemblage |
| Carbure de tungstène | A base d'argent ou de palladium selon les exigences de l'assemblage |
| Titane | A base d'argent activé au titane ou à base d'argent-palladium |

5. Les moyens de chauffe

Une importante évolution des techniques de brasage dans l'industrie horlogère a eu lieu dans les années septante. Le brasage au chalumeau a été remplacé peu à peu par le brasage au four et, en parallèle, le développement des brasures en pâte a fait un grand pas en avant.

Par exemple, il est arrivé fréquemment lors du brasage dans des fours à bande sous atmosphère contrôlée, qu'après une série de pièces bien brasées, propres et brillantes, sortaient tout à coup des pièces noircies. Ceci est arrivé avec des fours équipés d'un craqueur d'ammoniaque produisant une atmosphère composée d'hydrogène et d'azote. La cause, déjà rencontrée et identifiée dans d'autres industries utilisant des fours avec atmosphères contrôlées mais inconnue des horlogers à l'époque, était l'utilisation de bouteilles d'ammoniaque qui ont servi préalablement pour des circuits de refroidissement où elles étaient contaminées avec les huiles des compresseurs. Un marquage adéquat des bouteilles d'ammoniaque a mis fin à ce problème.

Puis plus récemment, des générateurs d'hydrogène par électrolyse de l'eau sont arrivés sur le marché. Ils sont aujourd'hui assez puissants pour fournir suffisamment d'hydrogène afin d'alimenter un four à bande de manière continue. Les avantages essentiels sont les suivants : l'acier inoxydable poli sort du four comme il y est entré, la brasure court réellement mieux et le filet devient plus petit, pas de formation de nitrures de chrome en surface qui sont nuisants à la finition par leur dureté, plus de stockage de gaz toxiques ou explosifs et un coût de gaz réduit.

La régulation des fours a également fait de grands progrès, dans les années septante, des variations de température de plus ou moins 10 à 20°C était considérées comme normales, aujourd'hui plus ou moins un degré est devenu un standard. L'oscillation de la température combinée avec l'oscillation de la vitesse de la bande ont souvent causé la fusion partielle de pièces.

L'induction ou la résistance électrique sont d'autres moyens de chauffe utilisés pour le brasage mais sont très peu répandus dans l'industrie horlogère. Les aspects de surface exigés ne peuvent être atteints parce que la protection contre l'oxydation est difficile en appliquant ces techniques.

6. Les applications dans l'industrie horlogère

Les applications des brasures en pâte dans l'industrie horlogère sont très variées. Les matériaux les plus divers sont utilisés. Les exigences sont souvent très poussées du point de vue mécanique, du point de vue résistance à la corrosion sans parler de l'aspect esthétique. Le tableau 2 en donne un aperçu.

Tableau 2 : Les applications des brasures en pâte dans l'industrie horlogère

| Domaines | Applications |
|-----------|--|
| Boîte | Cornes, attaches Tubes de couronne Lunettes Fonds Cache-poussoirs Cheminées Décorations Antifraudes |
| Bracelets | Maillons creux Maillons en plusieurs parties Goupilles |
| Fermeurs | Tubes Têtons Renforts Décorations |
| Boucles | Décorations |

7. Le brasage de l'acier inoxydable et ses aspects de corrosion

7.1. Introduction

Le brasage de l'acier inoxydable dans l'industrie horlogère est très courant mais soulève beaucoup de questions. Ceci ne surprend pas vraiment si l'on considère la multitude des exigences des utilisateurs :

- une grande résistance mécanique,
- une couleur très similaire à celle de l'acier et sans altération dans le temps,
- une très bonne résistance à la corrosion,
- une bonne capacité de remplir des joints,
- une bonne fluidité, des joints lisses,
- le relargage de nickel devrait satisfaire la législation européenne,
- la brasure ne devrait pas contenir de cadmium,
- le brasage ne devrait pas recuire l'acier,
- le prix ne devrait pas être élevé.

Il est évident qu'il n'est pas possible qu'une seule brasure puisse répondre à toutes ces exigences. En effet, l'utilisateur a un assez grand nombre de brasures à sa disposition (Tableau 3). Comme contribution à l'évaluation de la brasure la plus appropriée pour une application, une étude approfondie concernant leur comportement à la corrosion a été faite avec la technique de l'électrode tournante.

Tableau 3 : Composition chimique des brasures proposées pour l'acier inoxydable (% poids).

| Type | Désignation | Composition | | | | | | | | | Intervalle de fusion °C |
|-----------|-------------|-------------|-----|-----|------------------------------|-----|----|-----|-----|-----|----------------------------|
| | | Au | Pd | Ag | Cu | Zn | Cd | Ni | Cr | P | |
| Or 18ct | CF 18KWH2 | 750 | 125 | 20 | Informations confidentielles | | | | | | 775-850 |
| Or 18ct | 18KWH | 750 | | | | 100 | 50 | 100 | | | env. 840 |
| Or 10ct | CF 10KWS | 416 | | 294 | 86 | 151 | | 53 | | | 690-720 |
| Palladium | CF PDXT2 | | 300 | 500 | 200 | | | | | | 930-990 |
| Palladium | CF PDXT | | 250 | 540 | 210 | | | | | | 880-940 |
| Argent | CF 56-2 | | | 560 | 420 | | | 20 | | | 770-890 |
| Nickel | CF 16H | | | | | | | 760 | 140 | 100 | 890-890 |
| Nickel | CF 5H | | | | | | | 650 | 250 | 100 | 880-950 |

7.2. Matériaux et méthodes

Pour l'évaluation de la corrosion des 8 brasures du tableau 3 on a choisi la technique de l'électrode tournante. La figure 2 est une représentation de cette méthode, celle-ci est couramment appliquée pour la caractérisation de la corrosion des matériaux à partir de plusieurs grandeurs électrochimiques: potentiel en circuit ouvert, résistance à la polarisation, pentes de Tafel, courbes potentiodynamiques et analyse coulométrique. Une investigation des surfaces par microscopie électronique à balayage (MEB) a complété l'étude.

Les échantillons sont des disques en acier inoxydable de type 316L sur lesquels a été déposé les brasures étudiées.

Le milieu de test est la sueur artificielle décrite par EN 1811, sans tampon ammoniacal, à la température de 37°C, désaéré avec de l'argon.

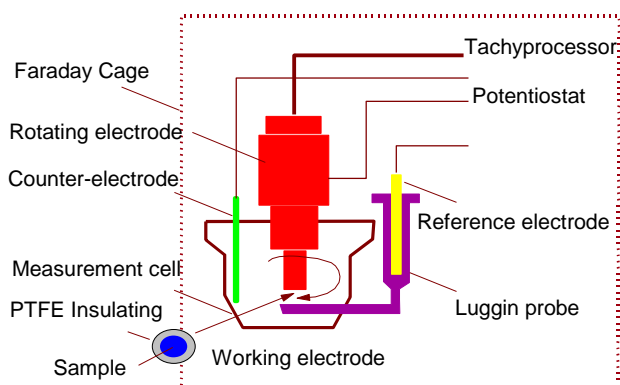


Figure 2 : Représentation schématique de la technique de l'électrode tournante

7.3. Résultats et commentaires

Dans le but de montrer l'essentiel des essais exécutés, mais sans rentrer trop dans les détails, seulement une sélection des résultats est représentée ici.

7.3.1 Le potentiel en circuit ouvert

La figure 3 représente les courbes de potentiel en circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour les brasures étudiées.

L'analyse des courbes des potentiels en circuit ouvert révèle que les brasures 18KWH (type 18ct or) et CF 56-2 (type argent) prennent au cours du temps des valeurs de potentiel négatives. Par contre les autres brasures se situent dans le domaine cathodique et révèlent ainsi des valeurs de potentiel positives. Selon le potentiel en circuit ouvert on distingue deux groupes qui sont situés dans le domaine cathodique et respectivement anodique. Les brasures dans le domaine anodique (négatif) auront un moins bon comportement à la corrosion par rapport aux brasures qui prennent des valeurs de potentiel positives.

7.3.2 La résistance à la polarisation (Rp)

Les valeurs calculées de la résistance à la polarisation Rp sont illustrées dans le tableau 4. Les valeurs de Rp confirment notre supposition quant à la résistance à la corrosion des brasures 18KWH, 0.872 kOhm/cm² et CF 56-2, 5.41 kOhm/cm² respectivement., elles montrent des valeurs faibles par rapport aux autres brasures.

Les brasures CF PDXT, CF PDXT2 et CF 10KWS ont des valeurs intermédiaires se situant entre 170 et 500 kOhm/cm².

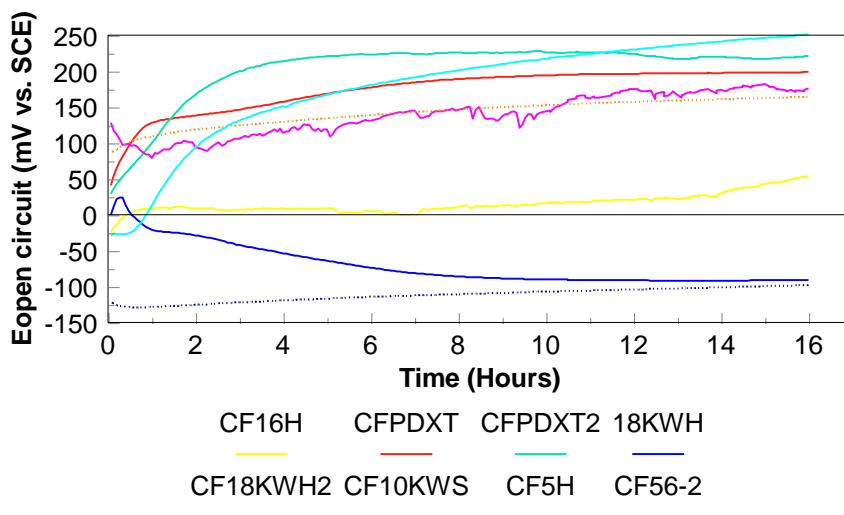


Figure 3 : Courbes de potentiel en circuit ouvert mesurées pour les brasures testées

Les brasures CF 5H et CF 16H ont des valeurs de Rp de 982 kOhm/cm² respectivement 352 kOhm/cm². Ce sont les valeurs les plus élevées par rapport aux autres brasures. La brasure CF 5H a une valeur plus élevée que la CF 16H, ceci est dû probablement à l'augmentation du chrome dans la composition chimique. Il est bien connu que le chrome, dans les aciers inoxydables notamment, est un élément utilisé pour augmenter la résistance à la corrosion.

7.3.3 Courbes de polarisation potentiodynamiques : $I=f(\text{potentiel})$

Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été tracées systématiquement après 16 heures d'immersion dans de la sueur artificielle. Dans la figure 4 sont présentées les courbes de balayage en coordonnées linéaires.

L'analyse des courbes de polarisation potentiodynamiques en coordonnées linéaires (Figure 4) montre que l'on peut faire une distinction selon le potentiel de rupture (Er). On appelle potentiel de rupture le potentiel pour lequel le courant anodique augmente

fortement. On peut ainsi classer les courbes de polarisation en trois familles :

- les brasures 18KWH, avec Er de -53 mV et CF 56-2 avec Er 1 mV
- les brasures CF 10KWS avec Er 282 mV, CF PDXT avec Er 313 mV et CF PDXT2 avec Er 337mV.
- les brasures CF 18KWH2 avec Er 705 mV, CF 5H avec Er 890 mV et CF 16H avec Er 919 mV.

Le moins bon comportement est révélé par les brasures 18KWH et CF56-2. En couplage galvanique il y a un fort risque de corrosion à des potentiels très bas. Les brasures CF10KWS, CFPDXT et CFPDXT2 se trouvent dans la zone des potentiels qui peut être atteinte dans des conditions réelles d'utilisation, pour des assemblages acier-acier ou or-acier. Les brasures CF 18KWH2, CF 5H et CF 16H ne révèlent pas ce genre de risque. Leur potentiel se situe dans des domaines qui ne sont pas atteints dans les conditions réelles.

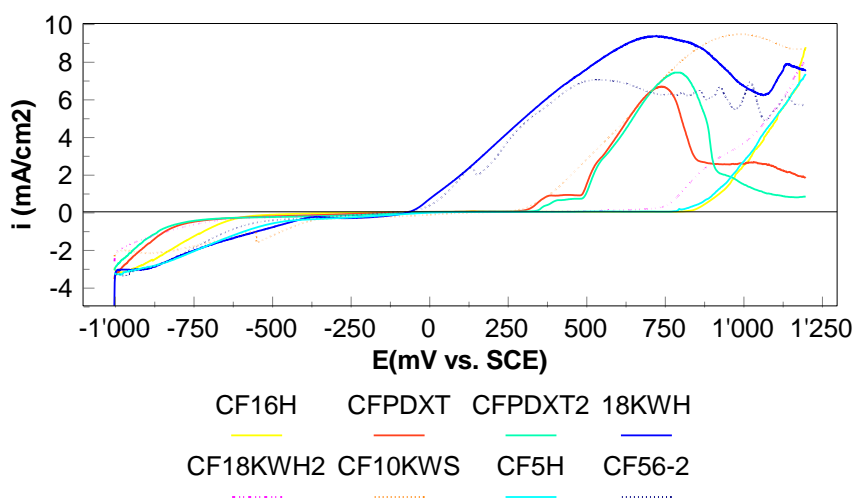


Figure 4 : Courbes de polarisation potentiodynamiques en présentation linéaire des brasures testées

7.3.4 Analyse coulométrique par zone

L'analyse coulométrique par zone consiste à intégrer la surface sous la courbe de balayage entre deux potentiels, dans notre cas entre Ecorr et +300mV, ceci correspond au courant consommé lors du balayage entre ces deux potentiels.

Cette analyse confirme également les observations et les remarques faites selon les grandeurs électrochimiques présentées antérieurement. On remarque donc un comportement très différent entre les brasures CF 56-2 et 18KWH et les autres brasures. Pour ces deux brasures la quantité de courant consommée est de l'ordre du coulomb. Pour les autres brasures, la quantité de courant consommée pour corroder les surfaces reste dans le domaine des millicoulombs. La brasure NiCr haute teneur Cr, CF 5H, montre le meilleur comportement par rapport aux autres brasures. Il est intéressant de comparer les valeurs obtenues pour les brasures avec les valeurs obtenues pour d'autres matériaux (Tableau 4). Les conditions expérimentales, la température, le milieu de test et les conditions de balayage sont les mêmes.

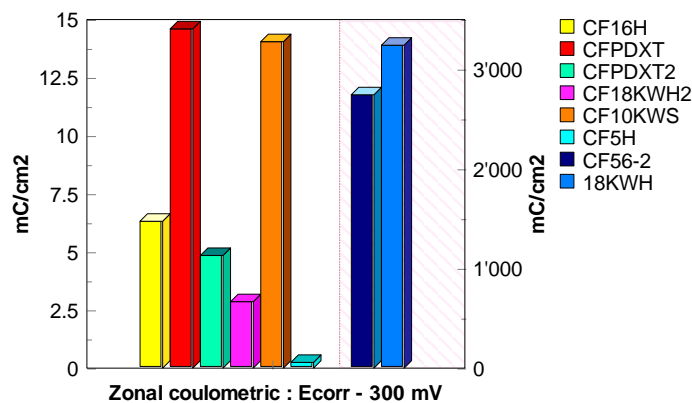


Figure 5 : Analyse coulométrique dans la zone (Ecorr – 300 mV) des 8 brasures testées. Attention aux deux échelles dans cette représentation graphique !

7.4. Récapitulatif des mesures et discussion

Le tableau 4 présente l'ensemble des grandeurs électrochimiques mesurées et montre une certaine tendance quant à la résistance à la corrosion des brasures étudiées

Tableau 4 : Paramètres électrochimiques spécifiques au comportement à la corrosion des brasures testées en comparaison avec d'autres alliages

| | Ecorr | E(i=0) | Rp | α | βa | B | icorr | Zone I | Zone II |
|-------------------|-------|--------|----------------------|----------|-----------|-------|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | MV | mV | Kohm/cm ² | MV | mV | mV | μ A/cm ² | Ecorr-300 mV C/cm ² | 300-600 mV C/cm ² |
| BRASURES | | | | | | | | | |
| CF16H | 53 | 97 | 352 | 90 | 61 | 36.11 | 0.356 | 0.006 | 0.003 |
| CFPDXT | 198 | 190 | 492 | 65 | 134 | 43.77 | 0.462 | 0.015 | 1.699 |
| CFPDXT2 | 219 | 204 | 376 | 63 | 148 | 44.19 | 0.151 | 0.005 | 1.369 |
| 18KWH | -91 | -91 | 0.87 | 471 | 65 | 57.12 | 134.00 | 3.242 | 8.340 |
| CF18KWH 2 | 177 | 167 | 310 | 59 | 201 | 45.62 | 0.207 | 0.003 | 0.038 |
| CF10KWS | 164 | 165 | 168 | 79 | 51 | 30.99 | 0.256 | 0.014 | 2.414 |
| CF5H | 254 | 251 | 982 | 73 | 241 | 56.03 | 0.062 | 0.0005* | 0.008 |
| CF56-2 | -98 | -98 | 5.41 | 206 | 71 | 52.81 | 20.280 | 2.745 | 7.515 |
| ALLIAGES | | | | | | | | | |
| PRECIEUX | | | | | | | | | |
| Or 750 , 2N | 182 | 105 | 857 | 54 | 588 | 49.45 | 0.014 | 0.001 | 0.003 |
| BASE PLATINE | 225 | 175 | 1946 | 57 | 134 | 39.99 | 0.016 | 0.004 | 0.002 |
| ACIERS | | | | | | | | | |
| SERIE 316L | | | | | | | | | |
| 1.4441 | | -21 | 96 | 140 | 165 | 75.74 | 0.362 | 0.002 | 0.042 |
| 1.4435 | | -160 | 82 | 124 | 225 | 79.94 | 0.278 | 0.037 | 3.820 |
| 316LFCu | | -282 | 55 | 49 | 98 | 32.66 | 0.418 | 0.206 | 6.022 |
| SERIE 304 | | | | | | | | | |
| | | -266 | 18 | 124 | 71 | 45.15 | 12.990 | 0.701 | 8.617 |
| SÉRIE 904L | | | | | | | | | |
| 1.4539 | | -72 | 111 | 114 | 156 | 65.86 | 0.016 | 0.002 | 0.005 |
| 1.4539 | | -77 | 75 | 91 | 163 | 58.40 | 0.012 | 0.001 | 0.003 |

Le plus mauvais comportement est révélé par les brasures 18KWH et CF 56-2, les potentiels Ecorr ont des valeurs négatives, les courants de corrosion sont de l'ordre du micro-ampères 134 et respectivement 20 μ A, l'analyse coulométrique donne des valeurs de l'ordre du coulomb, et les potentiels de rupture sont bas - 53 mV et respectivement 1mV. Si l'on regarde la composition chimique des brasures incriminées, il est difficile d'expliquer pourquoi une brasure du type or 18ct manifeste un tel comportement? L'explication se trouve probablement dans la relation entre sa composition chimique et sa structure.

Une deuxième famille est constituée par les brasures CF PDXT, CF PDXT2, et CF 10KWS, ce sont des brasures contenant des métaux précieux. La présence du Pd augmente la résistance à la corrosion mais, par contre, la présence de l'argent diminue la résistance à la corrosion. Si l'on compare les courbes de balayage potentiodynamiques, les brasures CF PDXT et CF PDXT2 ont un comportement très proche. L'augmentation de la concentration en palladium et la diminution de la concentration en argent ne sont pas suffisantes pour occasionner une nette amélioration de la résistance à la corrosion de la brasure plus riche en palladium.

Une troisième famille est constituée des brasures CF 18KWH2, CF 5H et CF 16H. Ces trois brasures montrent un très bon comportement à la corrosion.

8. Conclusions

Les brasures en pâte sont en mesure d'apporter un grand nombre de solutions aux problèmes d'assemblage dans le

domaine de l'habillement de la montre. Dans le cas de l'acier inoxydable, l'analyse de l'ensemble des résultats montre que :

- les brasures 18KWH et CF 56-2 révèlent un mauvais comportement par rapport aux autres brasures,
- les brasures CF PDXT2, CF PDXT et CF 10KWS montrent un meilleur comportement et se ressemblent entre elles,
- les brasures CF 18KWH2, CF 16H et CF 5H ont le meilleur comportement parmi les brasures étudiées,

néanmoins il faut constater qu'il n'est pas possible de remplir toutes les exigences avec une seule brasure « miracle », il faut la choisir en fonction des exigences principales.

9. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Dr. Lucien Reclaru, PX-TECH SA, La Chaux-de-Fonds, pour les mesures avec l'électrode tournante et sa précieuse collaboration.