



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
07.05.2014 Bulletin 2014/19

(51) Int Cl.:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/18 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **12191101.0**

(22) Date de dépôt: **02.11.2012**

(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

(72) Inventeur: **Dionne, Jean-François**
3210 Kerzers (CH)

(74) Mandataire: **Giraud, Eric et al**
ICB
Ingénieurs Conseils en Brevets SA
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

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

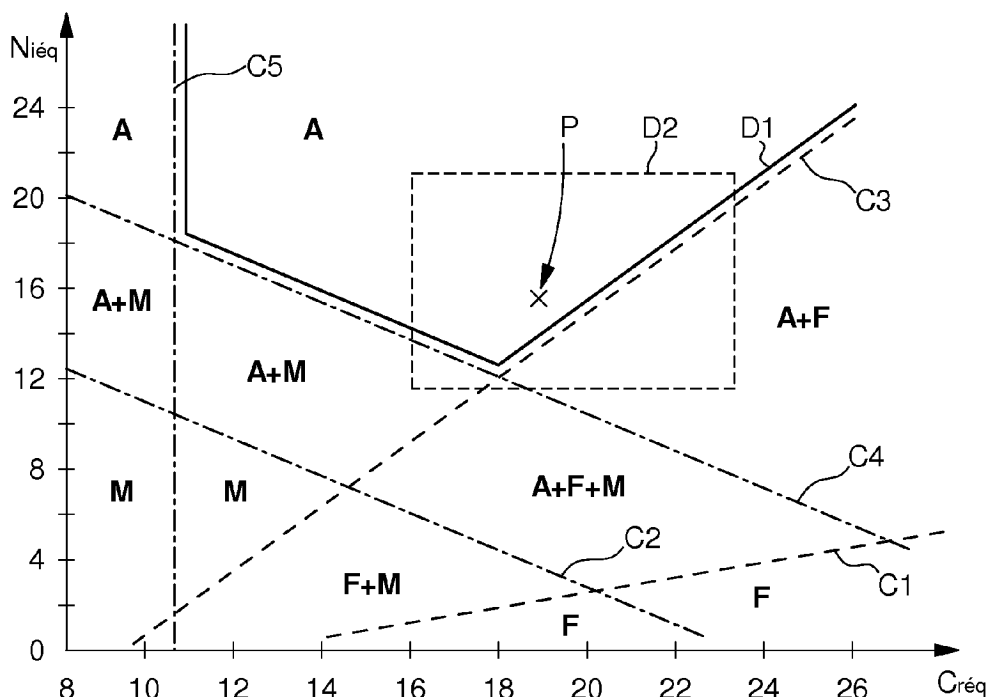
(54) **Alliage d'acier inoxydable sans nickel**

(57) Alliage d'acier inoxydable comportant une base constituée de fer et de de chrome.

Il comporte moins de 0,5% en masse de nickel, et est arrangé selon une structure austénitique cubique à faces centrées, et comporte, en complément de ladite

base, au moins un métal d'apport choisi parmi un premier ensemble comportant le cuivre, le ruthénium, le rhodium, le palladium, le rhénium, l'osmium, l'iridium, le platine, et l'or.

Fig. 2



DescriptionDomaine de l'invention

- 5 **[0001]** L'invention concerne un alliage d'acier inoxydable comportant une base constituée de fer et de chrome.
[0002] L'invention concerne encore un composant d'horlogerie réalisé en un tel alliage.
[0003] L'invention concerne les domaines de l'horlogerie, de la bijouterie, et de la joaillerie, en particulier pour les structures : boîtes de montres, carrures, platines, bracelets, bagues, boucles d'oreilles et autres.

10 Arrière-plan de l'invention

[0004] Les aciers inoxydables sont couramment utilisés dans les domaines de l'horlogerie, de la bijouterie, et de la joaillerie, en particulier pour les structures : boîtes de montres, carrures, platines, bracelets, et autres.

- 15 **[0005]** Les composants à usage externe, destinés à être en contact avec la peau de l'utilisateur, doivent obéir à certaines contraintes, en particulier en raison des effets allergènes de certains métaux, notamment le nickel. Malgré les qualités de protection et d'éclat du nickel une fois poli, on s'attache de plus en plus à mettre sur le marché des alliages comportant peu voire pas de nickel.

[0006] Le nickel est toutefois un composant de base de la plupart des aciers inoxydables usuels, car il améliore les propriétés mécaniques et la ductilité, la malléabilité et la résilience. Par contre le nickel est néfaste dans le domaine des surfaces de frottement. Le nickel améliore les propriétés de la couche passive, et s'intègre à la couche superficielle d'oxyde. En particulier l'alliage X2CrNiMo17-12 EN (ou 316L AISI) comporte entre 10,5 et 13% de nickel. Le nickel est un métal dont le coût est en croissance continue, et qui, en 2012, est voisin de 20'000 USD par tonne, ce qui renchérit le coût des alliages qui en contiennent.

25 **[0007]** On connaît des alliages d'acier inoxydable sans nickel qui sont des aciers ferritiques, de structure cubique centrée. Toutefois ces aciers ferritiques ne sont pas durcissables par traitement thermique, mais seulement par écrouissage. Leur structure est peu fine, et cette famille d'alliages est peu apte au polissage.

[0008] Le document EP 0 964 071 A1 au nom de ASULAB SA décrit l'application d'un tel acier inoxydable ferritique sans nickel à une pièce extérieure d'habillage pour montre, cet alliage comportant au moins 0,4% en poids d'azote, et au plus 0,5% en poids de nickel, entre 10 et 35 % en masse pour le total de chrome et de molybdène, et entre 5 et 20% en masse de manganèse.

[0009] On connaît encore d'autres alliages d'acier inoxydable sans nickel qui sont des aciers martensitiques, qui sont durcissables par traitement thermique, ils sont en revanche difficiles à usiner, particulièrement les nuances de type « maraging » qui comportent des précipités de composants durcissant, et ne peuvent être envisagés pour les applications horlogères.

35 **[0010]** Le brevet EP 0 629 714 B1 au nom de UGINE-SAVOIE IMPHY décrit un acier inoxydable martensitique à usinabilité améliorée, avec un taux de nickel non nul, mais compris entre 2 et 6%, un taux de chrome assez bas compris entre 11% et 19%, et une composition prévoyant de nombreux additifs, et favorable à la formation de certaines inclusions dans la matrice, améliorant ainsi l'usinabilité par fragilisation localisée des copeaux. Mais on voit que le taux de nickel, quoique bas, reste trop élevé pour l'application.

40 **[0011]** Les aciers austénitiques, de structure cubique faces centrées, ont généralement de très bonnes propriétés de formage, ce qui est particulièrement intéressant pour des composants de type horloger ou bijoutier. Ils ont une résistance chimique très élevée. Ils sont aussi amagnétiques en raison de leur structure cubique faces centrées. Ce sont aussi les plus aptes au soudage. Mais les aciers inoxydables austénitiques usuels comportent toujours de 3,5 à 32% de nickel, et plus couramment de 8,0 à 15,0 % de nickel. En effet, le nickel est un élément gammagène qui permet l'obtention de la structure austénitique, et d'obtenir notamment des tôles aptes aux déformations de mise en forme. Certains documents, comme FR 2 534 931 au nom de CABOT CORPORATION vont jusqu'à affirmer que le nickel doit être présent pour favoriser une structure austénitique dans l'alliage.

50 **[0012]** Dans la théorie, la boucle gamma du système fer-chrome propre aux aciers inoxydables, définit un domaine austénitique, même avec un taux de nickel bas ou nul, mais la boucle est d'ampleur très restreinte par rapport à celle des alliages comportant du nickel en proportion supérieure. De plus, ce domaine austénitique existe à des températures beaucoup plus élevées que l'ambiante. L'effet des éléments d'alliages gammagènes est double puisqu'il permet également d'élargir la boucle austénitique en composition chimique (par rapport au chrome) et d'élargir la gamme de température sur laquelle cette structure est stable.

[0013] Les aciers austéno-ferritiques, encore dits duplex, sont quant à eux faiblement magnétiques, et comportent généralement entre 3,5% et 8% de nickel.

55 **[0014]** En somme, si, dans l'acception générale, les aciers inoxydables sans nickel sont principalement des aciers ferritiques, il faudrait pouvoir disposer des avantages des aciers austénitiques, qui sont généralement catalogués comme aciers au nickel.

[0015] Pour l'obtention d'un acier inoxydable austénitique, on utilise généralement des éléments gammagènes tels que le nickel, le manganèse ou l'azote (on parle alors d'aciers super-austénitiques pour les deux derniers mentionnés), qui augmentent la plage de stabilité de l'austénite. Théoriquement il serait donc possible d'utiliser un acier super-austénitique avec manganèse ou azote en lieu et place du nickel.

[0016] Le brevet EP 1 025 273 B1 au nom de SIMA décrit un tel acier inoxydable austénitique sans nickel, comportant de 15 à 24% de manganèse, de 15 à 20% de chrome, de 2,5 à 4% de molybdène, de 0,6 à 0,85% d'azote, de 0,1 à 0,5% de vanadium, moins de 0,5% de cuivre, moins de 0,5% de cobalt, moins de 0,5% pour le total de niobium et de tantale, moins de 0,06% de carbone, d'autres éléments chacun limité à 0,020% en masse, le reste étant constitué de fer, et les compositions de certains métaux étant limitées les unes par rapport aux autres par le biais d'un système d'équations et d'inégalités, qui encadrent les teneurs de chrome, de molybdène, d'azote, de vanadium, de niobium, et de manganèse.

[0017] Mais, si ces alliages super-austénitiques ont des propriétés mécaniques élevées, leur mise en forme est très difficile, notamment l'usinage est difficile, le matriçage n'est pas possible, et leur utilisation est de ce fait malcommode.

Résumé de l'invention

[0018] A cet effet, l'invention concerne un alliage d'acier inoxydable comportant une base constituée de fer et de chrome, **caractérisé en ce qu'il** comporte moins de 0,5% en masse de nickel, et est arrangé selon une structure austénitique cubique à faces centrées, et comporte, en complément de ladite base, au moins un métal d'apport choisi parmi un premier ensemble comportant le cuivre, le ruthénium, le rhodium, le palladium, le rhénium, l'osmium, l'iridium, le platine, et l'or.

[0019] Selon une caractéristique de l'invention, ledit alliage comporte, en complément de ladite base, au moins un métal d'apport choisi parmi un sous-ensemble du premier ensemble comportant le ruthénium, le rhodium, le palladium, le rhénium, l'osmium, l'iridium, et le platine.

[0020] Selon une caractéristique de l'invention, ledit au moins un métal d'apport est choisi exclusivement parmi ledit sous-ensemble comportant le ruthénium, le rhodium, le palladium, le rhénium, l'osmium, l'iridium, et le platine.

[0021] Selon une caractéristique de l'invention, ledit alliage comporte, en plus de ladite base et dudit au moins un métal d'apport, jusqu'à 0,03% de carbone.

[0022] Selon une caractéristique de l'invention, sa composition en masse est :

- total dudit au moins un métal d'apport ou desdits métaux d'apport : valeur mini 30%, valeur maxi 40 %
- chrome : valeur mini 16%, valeur maxi 20 %
- molybdène : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- manganèse : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- cuivre : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- or : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- silicium : valeur mini 0%, valeur maxi 1 %
- azote: valeur mini 0%, valeur maxi 0,1%
- carbone : valeur mini 0%, valeur maxi 0,03 %
- fer : le complément à 100 %.

[0023] Selon une caractéristique de l'invention, sa composition en masse est :

- palladium : valeur mini 30%, valeur maxi 40 %
- chrome : valeur mini 16%, valeur maxi 20 %
- molybdène : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

- manganèse : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- cuivre : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- 5 - or : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- silicium : valeur mini 0%, valeur maxi 1 %
- azote: valeur mini 0%, valeur maxi 0,1%
- 10 - carbone : valeur mini 0%, valeur maxi 0,03 %
- fer : le complément à 100 %.

15 **[0024]** Selon une caractéristique de l'invention, sa composition en masse est de 18 % de chrome, de 35 % de palladium, de 0 à 0,03% de carbone, et le complément en fer.

[0025] Selon une caractéristique de l'invention, ledit alliage comporte encore, dans la limite de 0,5% en masse du total, au moins un élément carburigène pris parmi un deuxième ensemble comportant le tungstène, le vanadium, le niobium, le zirconium, et le titane, en remplacement d'une masse équivalent de fer dans l'alliage.

20 **[0026]** Selon une caractéristique de l'invention, ledit alliage comporte, à la fois d'une part au moins un dit métal d'apport, et d'autre part du manganèse et de l'azote, et sa composition en masse est :

- total de, d'une part le ou les métaux d'apport du premier ensemble ou de son sous-ensemble des PGM, et d'autre part le manganèse et l'azote :

25 valeur mini 30%, valeur maxi 40 %

- chrome : valeur mini 16%, valeur maxi 20 %
- 30 - molybdène : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- cuivre : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- or : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- 35 - silicium : valeur mini 0%, valeur maxi 1 %
- carbone : valeur mini 0%, valeur maxi 0,03 %.
- 40 - fer : le complément à 100 %.

[0027] L'invention concerne encore un composant d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en un tel alliage.

45 Description sommaire des dessins

[0028] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés, où :

- 50 - la figure 1 représente, de façon schématisée, la boucle gamma d'un système fer-chrome, en fonction du taux de nickel dans l'alliage ;
- la figure 2 représente, de façon schématisée, un diagramme de Schaeffler, avec en abscisse un chrome équivalent, et en ordonnée un nickel équivalent. Ce diagramme délimite les domaines ferritique, martensitique et austénitique, ce dernier limité par la courbe correspondant au taux nul de ferrite.

55 Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0029] L'invention se propose de produire des aciers inoxydables sans nickel, qui possèdent des propriétés analogues

à celles des aciers inoxydables austénitiques avec nickel.

[0030] On appellera ci-après « alliage sans nickel » un alliage comportant moins de 0,5% en masse de nickel.

[0031] Il s'agit donc de rechercher la fabrication d'alliages, qui, comme les super-austénitiques, comportent des éléments de substitution au nickel, mais qui durcissent moins l'acier que le couple manganèse-azote.

[0032] Ces éléments de substitution doivent être solubles dans le fer, de façon à permettre la construction d'une structure austénitique cubique à faces centrées. Selon l'invention, l'alliage comporte, en complément d'une base constituée de fer et de chrome, au moins un métal d'apport choisi parmi un premier ensemble comportant le cuivre, le ruthénium, le rhodium, le palladium, le rhénium, l'osmium, l'iridium, le platine, et l'or.

[0033] Dans une application préférée, l'alliage comporte, en complément d'une base constituée de fer, de carbone et de chrome, au moins un métal d'apport choisi parmi un sous-ensemble du premier ensemble comportant le ruthénium, le rhodium, le palladium, le rhénium, l'osmium, l'iridium, et le platine. En effet, ces métaux font partie du groupe dit PGM (platinum group metals) ou platinoïdes, c'est-à-dire qu'ils sont caractérisés par des propriétés communes et inhabituelles pour les métaux. Ces métaux du groupe PGM sont également plus solubles dans le fer que le cuivre et l'or.

[0034] Le choix du palladium comme métal d'apport permet, plus particulièrement, d'atteindre les propriétés recherchées.

[0035] Une composition (en masse) convenable est de 18 % de chrome, de 35 % de palladium, et de 46 à 47 % de fer. Comme tout acier inoxydable, cet alliage peut contenir jusqu'à 0,03% de carbone.

[0036] De façon préférée, sa composition en masse est de 18 % de chrome, de 35 % de palladium, de 0% à 0,03% de carbone, et le complément en fer. Plus particulièrement, sa composition en masse est de 18 % de chrome, de 35 % de palladium, et de 46,97 à 47 % de fer, et de 0 à 0,03% de carbone.

[0037] La figure 2 est un diagramme de Schaeffler, qui comporte en abscisse un chrome équivalent, et en ordonnée un nickel équivalent, tous deux en pourcentage en masse.

[0038] Le chrome équivalent Cr_{éq} répond ici à la définition suivante :

$$\text{Cr}_{\text{éq}} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1,5 \text{ Si}.$$

[0039] Ce modèle est voisin du modèle de Schaeffler ou celui de Delong :

$$\text{Cr}_{\text{éq}} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1,5 \text{ Si} + 0,5 \text{ Nb},$$

ici simplifié pour le cas d'un alliage sans niobium.

[0040] Le point important est la détermination du taux de métal d'apport, en remplacement du nickel qui est proscrit. La notion de nickel équivalent qualifie la proportion en masse du métal d'apport, ou des métaux d'apport s'il y en a plusieurs.

[0041] Dans le cas particulier de l'emploi du palladium pour remplacer le nickel, le nickel équivalent Ni_{éq} répond à la définition suivante :

$$\text{Ni}_{\text{éq}} = \text{Ni} + 30 (\text{C} + \text{N}) + 0,5 (\text{Co} + \text{Mn} + \text{Cu}) + 0,3 \text{ Pd}.$$

[0042] Ce modèle est adapté à la présence de palladium, et dérive des modèles connus de Schaeffler (pour un alliage base manganèse):

$$\text{Ni}_{\text{éq}} = \text{Ni} + 30 \text{ C} + 0,5 \text{ Mn},$$

et plus précisément de Delong (pour un alliage base manganèse et azote):

$$\text{Ni}_{\text{éq}} = \text{Ni} + 30 (\text{C} + \text{N}) + 0,5 \text{ Mn}.$$

[0043] Dans une généralisation à l'ensemble capable de métaux d'apport, la formule de nickel équivalent peut encore s'écrire :

$$Ni_{eq} = Ni + 30(C+N) + 0,5(Co+Mn+Cu) + 0,3(Pd+Ru+Rh+Re+Os+Ir+Pt+Au),$$

ou, de préférence dans le cas où le métal d'apport est choisi parmi le premier ensemble :

$$Ni_{eq} = Ni + 30(C+N) + 0,5(Co+Mn+Cu) + 0,3(Pd+Ru+Rh+Re+Os+Ir+Pt).$$

[0044] Ce diagramme de Schaeffler délimite les domaines ferritique, martensitique et austénitique, ce dernier limité par la courbe correspondant au taux nul de ferrite.

[0045] Les aciers dits inoxydables sont, selon les normes en vigueur, ceux qui contiennent plus de 10,5% de chrome.

[0046] Les courbes C1 et C2 délimitent la présence possible d'austénite A : au-dessus de C1 et de C2 on a de l'austénite A, en-dessous il n'y en a pas.

[0047] La courbe C3 délimite la présence possible de ferrite F : en-dessous de C3 il y a de la ferrite F, au-dessus il n'y en a pas.

[0048] La courbe C4 délimite la présence possible de martensite M : en-dessous de C4 il y a de la martensite M, au-dessus il n'y en a pas.

[0049] Pour bénéficier au mieux des propriétés de l'austénite, la composition doit être telle que l'on soit à la fois au-dessus des courbes C3 et C4, de façon à n'avoir que de l'austénite A.

[0050] Pour bénéficier des propriétés propres aux aciers inoxydables, il faut respecter le taux minimal de chrome figuré par la courbe C5, et le domaine est alors celui situé à droite de la courbe C5. Le domaine D1 hachuré sur la figure 2 obéit à ces deux conditions, et assure les propriétés attendues. Le point P correspondant à l'exemple cité plus haut est situé dans ce domaine D1.

[0051] Selon une approximation, les courbes sont des droites, d'équations :

$$C1 : \quad Ni_{eq} = - 5/6 (Cr_{eq} - 8) + 21$$

$$C2 : \quad Ni_{eq} = - 13/16 (Cr_{eq} - 8) + 13$$

$$C3 : \quad Ni_{eq} = 13/9 (Cr_{eq} - 8) - 2$$

$$C4 : \quad Ni_{eq} = 7/16 (Cr_{eq} - 8) - 3$$

[0052] Le domaine D1 obéit aux trois conditions suivantes :

$$Ni_{eq} \geq 13/9 (Cr_{eq} - 8) - 2$$

$$Ni_{eq} \geq 7/16 (Cr_{eq} - 8) - 3$$

$$Cr_{eq} \geq 10,5$$

[0053] Bien sûr, on peut tolérer la présence d'un peu de ferrite ou de martensite avec l'austénite, et le domaine réel d'application peut être un peu plus large que le domaine D1, et en particulier pour abaisser le plus possible le niveau du nickel équivalent, en raison du coût souvent très élevé des métaux choisis en substitution au nickel ; rappelons par exemple que, en 2012 le coût du palladium est d'environ la moitié de celui de l'or, et compris entre le quart et la moitié de celui du platine.

[0054] Le domaine rectangulaire D2, défini par les deux inégalités suivantes :

$$16 \leq Cr_{eq} \leq 23,5$$

$$12 \leq Ni_{eq} \leq 22,$$

donne un bon exemple de valeurs admissibles (en masse) dans le cas d'utilisation du palladium comme métal d'apport

principal:

- palladium : valeur mini 30%, valeur maxi 40 %

5 - chrome : valeur mini 16%, valeur maxi 20 %

- molybdène : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

10 - manganèse : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

- cuivre : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

- or : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

15 - silicium : valeur mini 0%, valeur maxi 1 %

- azote: valeur mini 0%, valeur maxi 0,1%

20 - carbone : valeur mini 0%, valeur maxi 0,03 %

- fer : le complément à 100 %.

[0055] Dans la généralisation à au moins un métal d'apport pris parmi le premier ensemble ou son sous-ensemble limité aux PGM, la composition en masse devient :

25 - total du ou des métaux d'apport du premier ensemble ou de son sous-ensemble des PGM : valeur mini 30%, valeur maxi 40 %

30 - chrome : valeur mini 16%, valeur maxi 20 %

- molybdène : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

- manganèse : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

35 - cuivre : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

- or : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

40 - silicium : valeur mini 0%, valeur maxi 1 %

- azote: valeur mini 0%, valeur maxi 0,1%

- carbone : valeur mini 0%, valeur maxi 0,03 %

45 - fer : le complément à 100 %.

[0056] Une première variante de l'invention consiste à incorporer dans l'alliage, dans la limite de 0,5% en masse du total, au moins un élément carburigène pris parmi un deuxième ensemble comportant le tungstène, le vanadium, le niobium, le zirconium, et le titane, en remplacement d'une masse équivalent de fer dans l'alliage.

50 **[0057]** Cette incorporation d'un ou plusieurs éléments carburigènes a pour effet de forcer la précipitation de carbures spécifiques moins néfastes pour la résistance à la corrosion que les carbures de chrome.

[0058] Une deuxième variante de l'invention consiste à incorporer dans l'alliage, à la fois d'une part au moins un tel métal d'apport, et d'autre part du manganèse et de l'azote, pour ajuster les propriétés mécaniques de l'alliage. De préférence, dans cette deuxième variante, la composition en masse devient :

55 - total de, d'une part le ou les métaux d'apport du premier ensemble ou de son sous-ensemble des PGM, et d'autre part le manganèse et l'azote :

valeur mini 30%, valeur maxi 40 %

- chrome : valeur mini 16%, valeur maxi 20 %

5 - molybdène : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

- cuivre : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

10 - or : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

- silicium : valeur mini 0%, valeur maxi 1 %

- carbone : valeur mini 0%, valeur maxi 0,03 %

15 - fer : le complément à 100 %.

[0059] L'invention concerne encore un composant d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en un tel alliage.

20 Revendications

1. Alliage d'acier inoxydable comportant une base constituée de fer et de chrome, **caractérisé en ce qu'il** comporte moins de 0,5% en masse de nickel, et est arrangé selon une structure austénitique cubique à faces centrées, et comporte, en complément de ladite base, au moins un métal d'apport choisi parmi un premier ensemble comportant le cuivre, le ruthénium, le rhodium, le palladium, le rhénium, l'osmium, l'iridium, le platine, et l'or.

2. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comporte, en complément de ladite base, au moins un métal d'apport choisi parmi un sous-ensemble du premier ensemble comportant le ruthénium, le rhodium, le palladium, le rhénium, l'osmium, l'iridium, et le platine.

3. Alliage selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** ledit au moins un métal d'apport est choisi exclusivement parmi ledit sous-ensemble comportant le ruthénium, le rhodium, le palladium, le rhénium, l'osmium, l'iridium, et le platine.

4. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte, en plus de ladite base et dudit au moins un métal d'apport, jusqu'à 10,03% de carbone.

5. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** sa composition en masse est :

- total dudit au moins un métal d'apport ou desdits métaux d'apport : valeur mini 30%, valeur maxi 40 %
- chrome : valeur mini 16%, valeur maxi 20 %
- molybdène : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- manganèse : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- cuivre : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- or : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- silicium : valeur mini 0%, valeur maxi 1 %
- azote : valeur mini 0%, valeur maxi 0,1%
- carbone : valeur mini 0%, valeur maxi 0,03 %
- fer : le complément à 100 %.

6. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** sa composition en masse est :

- palladium : valeur mini 30%, valeur maxi 40 %
- chrome : valeur mini 16%, valeur maxi 20 %
- molybdène : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- manganèse : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- cuivre : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- or : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %

EP 2 728 028 A1

- silicium : valeur mini 0%, valeur maxi 1 %
- azote: valeur mini 0%, valeur maxi 0,1%
- carbone : valeur mini 0%, valeur maxi 0,03 %
- fer : le complément à 100 %.

5

7. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** sa composition en masse est de 18 % de chrome, de 35 % de palladium, de 0% à 0,03% de carbone, et le complément en fer.

10

8. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte encore, dans la limite de 0,5% en masse du total, au moins un élément carburigène pris parmi un deuxième ensemble comportant le tungstène, le vanadium, le niobium, le zirconium, et le titane, en remplacement d'une masse équivalent de fer dans l'alliage.

15

9. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte, à la fois d'une part au moins un dit métal d'apport, et d'autre part du manganèse et de l'azote, et que sa composition en masse est :

- total de, d'une part le ou les métaux d'apport du premier ensemble ou de son sous-ensemble des PGM, et d'autre part le manganèse et l'azote :

20

valeur mini 30%, valeur maxi 40 %

25

- chrome : valeur mini 16%, valeur maxi 20 %
- molybdène : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- cuivre : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- or : valeur mini 0%, valeur maxi 2 %
- silicium : valeur mini 0%, valeur maxi 1 %
- carbone : valeur mini 0%, valeur maxi 0,03 %.
- fer : le complément à 100 %.

30

10. Composant d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en un alliage selon l'une des revendications précédentes.

35

40

45

50

55

Fig. 1

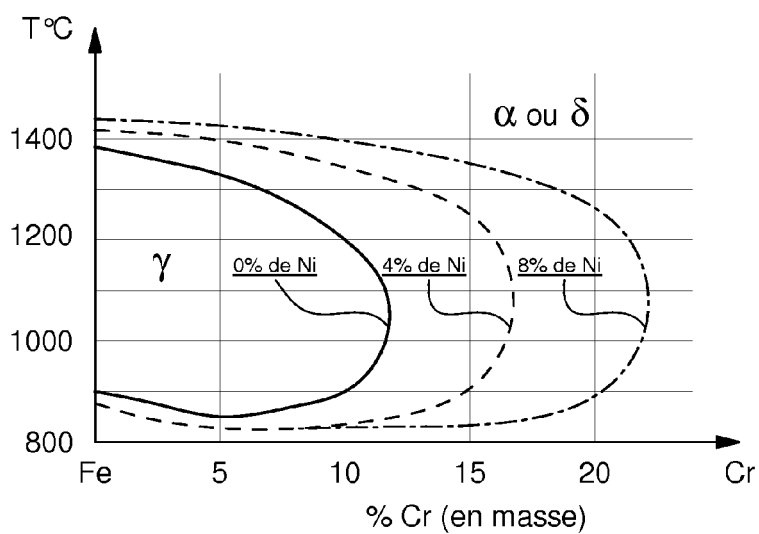
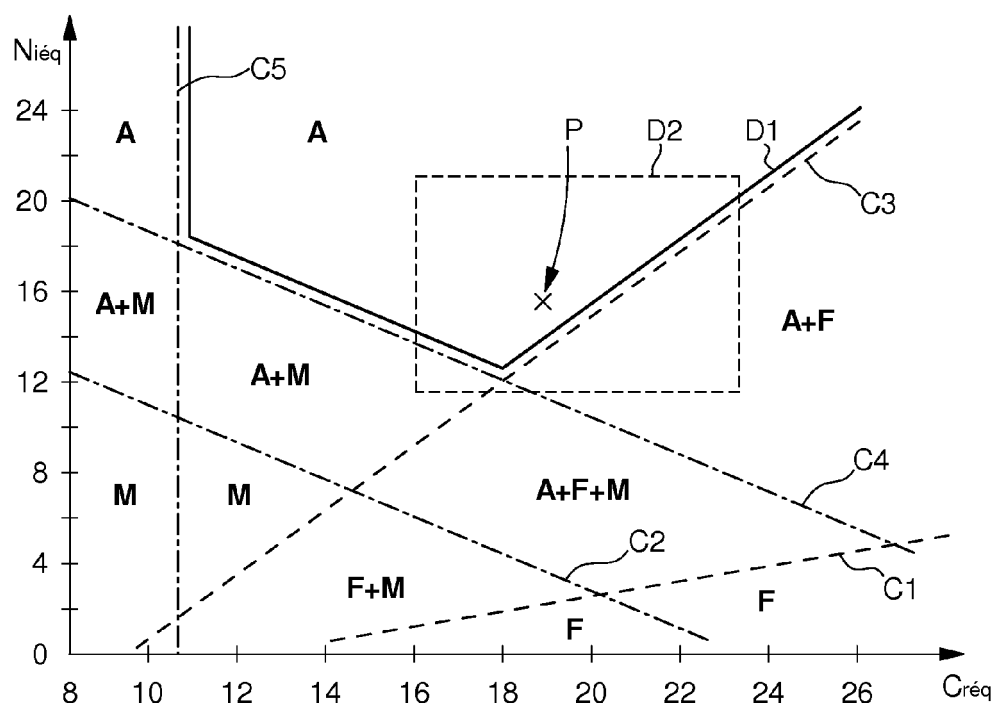


Fig. 2





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 12 19 1101

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	EP 1 783 240 A1 (DAIDO STEEL CO LTD [JP]) 9 mai 2007 (2007-05-09)	1,4,8,10	INV.
A	* revendications 1-9 * * alinéa [0027] - alinéa [0039] * * tableaux 1-5 *	2,3,5-7,9	C22C38/00 C22C38/18
X,D	EP 1 025 273 B1 (METALLURG AVANCEE S I M A SOC [FR] METALLURG AVANCEE S I M A BR S [FR]) 5 décembre 2001 (2001-12-05)	1,4,8,10	
A	* revendications 1-5 * * alinéa [0020] - alinéa [0061] *	2,3,5-7,9	
X	EP 1 626 101 A1 (DAIDO STEEL CO LTD [JP]) 15 février 2006 (2006-02-15)	1,4,8,10	
A	* alinéa [0007] - alinéa [0044] * * revendications 1-6 * * tableaux 1-4 *	2,3,5-7,9	
X	EP 0 896 072 A1 (USINOR [FR]; UGINE SAVOIE SA [FR] UGINE SA [FR]; UGINE SAVOIE IMPHY [F]) 10 février 1999 (1999-02-10)	1,4,8,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	* revendications 1-10 * * alinéa [0010] - alinéa [0053] * * page 9 - page 10 *	2,3,5-7,9	C22C
X	US 2009/060775 A1 (LIU WEI-MING [CN]) 5 mars 2009 (2009-03-05)	1,4,8,10	
A	* revendications 1-4 * * tableaux 1-4 * * alinéa [0011] - alinéa [0045] *	2,3,5-7,9	
X	DE 197 16 795 A1 (KRUPP VDM GMBH [DE]) 29 octobre 1998 (1998-10-29)	1,4,8,10	
A	* revendications 1-5 * * tableaux 1-3 *	2,3,5-7,9	
----- -/--			
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 30 juillet 2013	Examineur Vlassi, Eleni
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		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	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 12 19 1101

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 3 904 401 A (MERTZ DAVID L ET AL) 9 septembre 1975 (1975-09-09)	1,4,8,10	
A	* revendications 1-10 * * tableau I *	2,3,5-7,9	
A	----- CH 688 862 A5 (BASF AG [DE]) 30 avril 1998 (1998-04-30) * revendications 1-7 * * exemples 1-2 *	1-10	
A	----- US 6 682 581 B1 (SPEIDEL MARKUS [CH]) 27 janvier 2004 (2004-01-27) * revendications 1-7 * * exemples 1-2 *	1-10	
A	----- WO 01/55465 A1 (JENERIC PENTRON INC [US]) 2 août 2001 (2001-08-02) * revendications 1-24 * * tableaux 1-2 *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		30 juillet 2013	Vlassi, Eleni
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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			

1

EPO FORM 1503 03/02 (P04C02)

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

EP 12 19 1101

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.

30-07-2013

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1783240	A1	09-05-2007	EP 1783240 A1	09-05-2007
			JP 4915202 B2	11-04-2012
			JP 2007146287 A	14-06-2007
			US 2007098588 A1	03-05-2007
EP 1025273	B1	05-12-2001	AT 210202 T	15-12-2001
			DE 69802837 D1	17-01-2002
			DE 69802837 T2	27-06-2002
			EP 1025273 A1	09-08-2000
			FR 2764307 A1	11-12-1998
			JP 2002502464 A	22-01-2002
			US 6267921 B1	31-07-2001
			WO 9855662 A1	10-12-1998
EP 1626101	A1	15-02-2006	EP 1626101 A1	15-02-2006
			JP 4379804 B2	09-12-2009
			JP 2006052452 A	23-02-2006
			US 2006034724 A1	16-02-2006
EP 0896072	A1	10-02-1999	AT 229094 T	15-12-2002
			AU 742411 B2	03-01-2002
			AU 7733098 A	11-02-1999
			BR 9802669 A	30-11-1999
			CA 2243796 A1	29-01-1999
			CN 1213013 A	07-04-1999
			DE 69809853 D1	16-01-2003
			DE 69809853 T2	04-09-2003
			DK 896072 T3	24-03-2003
			EP 0896072 A1	10-02-1999
			ES 2187905 T3	16-06-2003
			FR 2766843 A1	05-02-1999
			ID 20642 A	04-02-1999
			JP 4498481 B2	07-07-2010
			JP H1192885 A	06-04-1999
			PT 896072 E	30-04-2003
			TW 555870 B	01-10-2003
			US 6056917 A	02-05-2000
			ZA 9806701 A	04-02-1999
US 2009060775	A1	05-03-2009	JP 4653149 B2	16-03-2011
			JP 2009057626 A	19-03-2009
			TW 200909593 A	01-03-2009
			US 2009060775 A1	05-03-2009
DE 19716795	A1	29-10-1998	AUCUN	

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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

EP 12 19 1101

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.

30-07-2013

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3904401 A	09-09-1975	CA 1023580 A1 US 3904401 A	03-01-1978 09-09-1975
CH 688862 A5	30-04-1998	AUCUN	
US 6682581 B1	27-01-2004	AT 374845 T AU 5676300 A CA 2372563 A1 CH 694401 A5 CN 1351674 A EP 1198604 A1 ES 2292445 T3 JP 4610822 B2 JP 2003500544 A US 6682581 B1 WO 0073528 A1	15-10-2007 18-12-2000 07-12-2000 31-12-2004 29-05-2002 24-04-2002 16-03-2008 12-01-2011 07-01-2003 27-01-2004 07-12-2000
WO 0155465 A1	02-08-2001	US 2002004018 A1 WO 0155465 A1	10-01-2002 02-08-2001

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

- EP 0964071 A1 [0008]
- EP 0629714 B1 [0010]
- FR 2534931 [0011]
- EP 1025273 B1 [0016]