



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**08.02.2017 Bulletin 2017/06**

(51) Int Cl.:  
**C22C 45/10 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **15179473.2**

(22) Date de dépôt: **03.08.2015**

(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**

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

(72) Inventeurs:  
• **Dubach, Alban**  
**2502 Bienne (CH)**  
• **Winkler, Yves**  
**3185 Schmitten (CH)**  
• **Carozzani, Tommy**  
**2000 Neuchâtel (CH)**

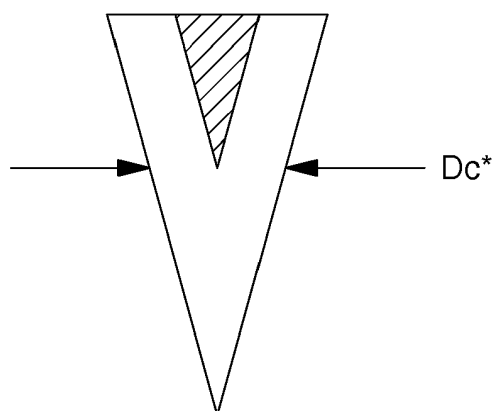
(74) Mandataire: **Giraud, Eric et al**  
**ICB**  
**Ingénieurs Conseils en Brevets SA**  
**Faubourg de l'Hôpital 3**  
**2001 Neuchâtel (CH)**

(54) **ALLIAGE AMORPHE MASSIF À BASE DE ZIRCONIUM SANS NICKEL**

(57) Alliage amorphe massif, exempt de nickel, constitué en % atomique, de :  
- une base de zirconium ou/et hafnium, constituant la balance, avec un total zirconium et hafnium supérieur ou égal à 52.0, et inférieur ou égal à 62.0 ;  
- cuivre: supérieur ou égal à 16.0, et inférieur ou égal à 28.0 ;  
- fer: supérieur ou égal à 0.5, et inférieur ou égal à 10.0 ;  
- aluminium: supérieur ou égal à 7.0, et inférieur ou égal

à 13.0 ;  
- au moins deux métaux d'apport (X) pris dans la famille comportant Ti, V, Nb, Y, Cr, Mo, Co, Sn, Zn, P, Pd, Ag, Au, Pt, Ta, Ru, Rh, Ir, Os, et Hf quand ladite base n'en comporte pas, et Zr quand ladite base n'en comporte pas, le pourcentage atomique cumulé desdits métaux d'apport étant supérieur ou égal à 6.0, et inférieur ou égal à 10.0.

**Fig. 1**



**Description**Domaine de l'invention

- 5 [0001] L'invention concerne un alliage amorphe massif.  
 [0002] L'invention concerne encore un composant d'horlogerie réalisé en un tel alliage.  
 [0003] L'invention concerne encore une montre comportant au moins un tel composant.  
 [0004] L'invention concerne les domaines de l'horlogerie, de la bijouterie, et de la joaillerie, en particulier pour les  
 10 structures : boîtes de montres, carrures, platines, lunettes, poussoirs, couronnes, boucles, bracelets, bagues, boucles  
 d'oreilles et autres.

Arrière-plan de l'invention

- 15 [0005] Les alliages amorphes sont de plus en plus utilisés dans les domaines de l'horlogerie, de la bijouterie, et de  
 la joaillerie, en particulier pour les structures : boîtes de montres, carrures, platines, lunettes, poussoirs, couronnes,  
 boucles, bracelets, et autres.  
 [0006] 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 de la toxicité ou des effets allergènes de certains métaux, notamment le  
 béryllium et le nickel. Malgré les qualités intrinsèques particulières de tels métaux, on s'attache à mettre sur le marché,  
 20 au moins pour les composants susceptibles d'entrer en contact avec l'épiderme de l'utilisateur, des alliages comportant  
 peu voire pas de béryllium ou de nickel.  
 [0007] Les alliages amorphes massifs à base de zirconium sont connus depuis les années 90. Les publications  
 suivantes concernent de tels alliages:
- 25 [1] Zhang, et al., Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) Alloys with Significant Supercooled Liquid Region of Over  
 100 K, Materials Transactions, JIM, Vol. 32, No. 11 (1991) pp. 1005-1010.  
 [2] Lin, et al., Effect of Oxygen Impurity on Crystallization of an Undercooled Bulk Glass Forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al  
 Alloy, Materials Transactions, JIM, Vol. 38, No. 5 (1997) pp. 473-477.  
 [3] Brevet US6592689.  
 30 [4] Inoue, et al., Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Bulk Glassy Alloys with a Diameter of  
 20 mm in Zr-(Ti,Nb)-Al-Ni-Cu System, Materials Transactions, JIM, Vol. 50, No. 2 (2009) pp. 388-394. Les alliages  
 amorphes avec les meilleures aptitudes à la vitrification, aptitude couramment désignée sous le vocable GFA utilisé  
 ci-après (« glass-forming ability »), et liée au diamètre critique  $D_c^*$ , se trouvent dans les systèmes :
- 35 - Zr-Ti-Cu-Ni-Be,  
 - et Zr-Cu-Ni-Al.

[0008] Les compositions (en % atomique) des alliages les plus souvent utilisés/caractérisés sont listées ci-dessous :

- 40 - Zr44Ti11 Cu9.8Ni10.2Be25 (LM1 b)  
 - Zr65Cu17.5Ni10Al7.5 [1]  
 - Zr52.5Cu17.9Ni14.6Al10Ti5 (Vit105) [2]  
 - Zr57Cu15.4Ni12.6Al10Nb5 (Vit106) et Zr58.5Cu15.6Ni12.8Al10.3Nb2.8 (Vit106a) [3]  
 - Zr61 Cu17.5Ni10Al17.5Ti2Nb2 [4]

45 [0009] Vu le potentiel allergène du nickel, ces alliages ne sont pas utilisables pour des applications en contact avec  
 la peau, comme des pièces d'habillement ou similaire. En plus, à cause de la toxicité du béryllium la fabrication et l'usinage  
 de certains de ces alliages nécessitent des mesures de précaution spéciales. C'est dommage, car ces deux éléments  
 stabilisent la phase amorphe, et facilitent l'obtention d'alliages ayant un diamètre critique  $D_c^*$  élevé. De plus, le nickel  
 50 a un effet positif sur la résistance à la corrosion des alliages amorphes à base de zirconium.

[0010] Les alliages amorphes à base zirconium sans nickel et sans béryllium montrent en général des diamètres  
 critiques qui sont inférieurs à ceux des alliages avec nickel et béryllium, ce qui est défavorable pour la réalisation de  
 pièces massives. Il s'agit donc de mettre au point des alliages tels que le diamètre critique  $D_c^*$  soit suffisamment important.

55 Résumé de l'invention

[0011] L'invention se propose de réaliser des alliages amorphes massifs à base de zirconium, ou bien sans nickel,  
 ou bien à la fois sans nickel et sans béryllium, pour des applications horlogères.

**[0012]** L'invention se propose d'augmenter le diamètre critique des alliages amorphes à base zirconium au moins sans nickel, ou encore à la fois sans nickel et sans béryllium, tout en gardant une valeur élevée de  $\Delta T_x$  (différence entre la température de cristallisation  $T_x$  et la température de transition vitreuse  $T_g$ ).

**[0013]** L'invention concerne un alliage amorphe massif à base de zirconium ou/et de hafnium, exempt de nickel, avec rajout d'autres éléments pour augmenter son diamètre critique, selon la revendication 1.

**[0014]** L'invention concerne encore un composant d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en un tel alliage.

#### Description sommaire des dessins

**[0015]** 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 :

- la figure 1 représente, de façon schématisée, la mesure du diamètre critique  $D_c^*$  dans un échantillon conique ;
- la figure 2 représente, de façon schématisée, une pièce d'horlogerie réalisée en un alliage selon l'invention.

#### Description détaillée des modes de réalisation préférés

**[0016]** 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, lunettes, poussoirs, couronnes, boucles, bracelets, bagues, boucles d'oreilles et autres.

**[0017]** L'invention se propose de réaliser des alliages amorphes massifs à base de zirconium sans nickel, ou à la fois sans nickel et sans béryllium, pour des applications horlogères, ces alliages selon l'invention étant conçus pour présenter des propriétés analogues à celles des alliages amorphes contenant du nickel, ou contenant du nickel et du béryllium.

**[0018]** L'invention se propose d'augmenter le diamètre critique des alliages amorphes à base de zirconium au moins sans nickel, ou encore à la fois sans nickel et sans béryllium, tout en gardant une valeur élevée de  $\Delta T_x$ .

**[0019]** Par « exempt de Z » on entend que, dans l'alliage, la teneur de Z est, de préférence nulle, sinon très faible, au même titre que des impuretés, et de préférence inférieure ou égale à 0.1%.

**[0020]** On appellera ci-après « alliage sans nickel » un alliage exempt de nickel, c'est-à-dire comportant moins de 0.1% en % atomique, de nickel, et « alliage sans nickel et sans béryllium » un alliage comportant moins de 0.1%, en % atomique, de nickel et comportant moins de 0.1%, en % atomique, de béryllium.

**[0021]** Il s'agit donc d'élaborer une fabrication d'alliages, qui comportent des éléments de substitution au nickel, ou à la fois au nickel et au béryllium, qui ne posent pas de problème en contact avec la peau, alliages qui présentent des valeurs élevées du diamètre critique  $D_c^*$  et de l'intervalle  $\Delta T_x$ .

**[0022]** Aussi l'invention concerne un alliage amorphe massif à base de zirconium, sans nickel, avec rajout de certains composants particuliers pour augmenter le diamètre critique  $D_c^*$ .

**[0023]** En effet, l'expérimentation menée dans le cadre de la présente invention permet d'établir que la possibilité d'une bonne réalisation d'un composant d'habillage d'horlogerie, d'une épaisseur  $E$  donnée, réalisé dans un alliage amorphe, est étroitement associée au diamètre critique  $D_c^*$  de cet alliage amorphe. Dans une exécution particulièrement avantageuse, on tire parti au maximum du diamètre critique  $D_c^*$ . De façon préférée, le diamètre critique  $D_c^*$  est supérieur à 1,8 fois l'épaisseur  $E$ . Plus particulièrement, le diamètre critique  $D_c^*$  est voisin du double de l'épaisseur  $E$ , notamment compris entre 1.8  $E$  et 2.2  $E$ .

**[0024]** Différentes familles de compositions sans nickel sont déjà connues dans la littérature, mais avec des diamètres critiques faibles et/ou des mauvaises résistances à la corrosion.

**[0025]** Une famille d'alliages de zirconium comportant au moins du cuivre et de l'aluminium, notamment Zr-Cu-Al et Zr-Cu-Al-Ag est décrite dans le document « Mater Trans, Vol 48, No 7 (2007) 1626-1630 ». Ses propriétés connues sont l'augmentation du diamètre critique de 8mm à 12mm, en rajoutant de l'argent dans l'alliage, par exemple en transformant un alliage  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  en un alliage  $Zr_{42}Cu_{42}Al_8Ag_8$ . Du fait du pourcentage élevé de cuivre (rapport Cu/Zr  $\approx 1$ ), la résistance à la corrosion de cette famille d'alliages est très mauvaise et ces compositions ont même une tendance à se décolorer ou à noircir avec le temps à température ambiante. Les compositions ne contiennent pas de fer.

**[0026]** Une famille d'alliages à base de zirconium comportant au moins du titane, du cuivre et de l'aluminium, notamment Zr-Ti-Cu-Al et Zr-Ti-Nb-Cu-Al, est connue par le document US2013032252. On connaît en particulier les alliages  $Zr_{45-69}Ti_{0.25-8}Cu_{21-35}Al_{7.5-15}$ , et  $Zr_{45-69}(Nb,Ti)_{0.25-15}Cu_{21-35}Al_{7.5-13}$  avec  $0.25 \leq Ti \leq 8$ . Les compositions ne contiennent pas de fer. Le diamètre critique divulgué est inférieur à 10mm. Il convient de souligner que les valeurs affichées dans la littérature ne correspondent pas toujours à la réalité. Par exemple, dans le cas de ce document US2013032252, les meilleures compositions se trouvent autour de  $Zr_{60-62}Ti_2Cu_{24-28}Al_{10-12}$ . La réalisation à titre de comparaison, menée lors de l'expérimentation de l'invention, selon le mode opératoire décrit ci-dessous, d'un alliage  $Zr_{61}Ti_2Cu_{26}Al_{11}$  censé avoir un diamètre critique de 10mm, n'a permis d'obtenir qu'un diamètre critique  $D_c^*$  de 4.5mm. Ceci incite à la plus grande méfiance à l'égard des résultats très optimistes affichés dans certains documents de l'art antérieur.

**[0027]** Une famille d'alliages de zirconium comportant au moins du palladium, du cuivre et de l'aluminium, de type Zr-Cu-Pd-Al est connue par le document WO2004022118, qui divulgue une composition avec 10% de palladium, donc de prix élevé. Le diamètre critique reste assez petit. La composition ne contient pas de fer.

**[0028]** Une famille d'alliages de zirconium comportant au moins du niobium, du cuivre et de l'aluminium, de type Zr-Nb-Cu-Al est connue par le document WO2013075829. Cette famille permet la fabrication des alliages amorphes en utilisant des éléments pas très purs, par exemple avec une utilisation de zirconium industriel au lieu de zirconium pur. Par conséquent, les compositions contiennent également des traces de Fe, Co, Hf et O :  $Zr_{64.2-72}Hf_{0.01-3.3}(Fe,Co)_{0.01-0.15}Nb_{1.3-2.4}O_{0.01-0.13}Cu_{23.3-25.5}Al_{3.4-4.2}$  (% massique). Le diamètre critique est voisin de 5mm.

**[0029]** Une famille d'alliages à base de zirconium comportant au moins du niobium, du cuivre, du palladium et de l'aluminium, de type Zr-Nb-Cu-Pd-Al est connue par le document « J Mech Behav Biomed, Vol 13 (2012) 166-173 », qui traite du développement des alliages amorphes dans le système  $Zr_{45+x}Cu_{40-x}Al_7Pd_5Nb_3$ . Les compositions ne contiennent pas de fer. Les essais menés dans le cadre de la mise au point de l'invention ont montré que ces compositions de type Zr-Nb-Cu-Pd-Al ne résistent pas à la corrosion.

**[0030]** Une famille d'alliages à base de zirconium comportant au moins du cuivre, du fer, de l'aluminium, et de l'argent, de type Zr-Cu-Fe-Al-Ag est connue par le document « MSEA, Vol 527 (2010) 1444-1447 », qui étudie l'influence du Fe sur les propriétés thermophysiques de l'alliage  $(Zr_{46}Cu_{39.2}Ag_{7.8}Al_7)_{100-y}Fe_y$  avec  $0 < y < 7$ . Le rapport Cu/Zr est élevé, et de fait la résistance à la corrosion n'est pas bonne.

**[0031]** Une famille d'alliages de zirconium comportant au moins du cuivre, du fer, de l'aluminium, et de l'argent, de type Zr-Cu-Fe-Al-X, avec X étant au moins un élément de la famille Ti, Hf, V, Nb, Y, Cr, Mo, Fe, Co, Sn, Zn, P, Pd, Ag, Au, Pt, est connue par le document WO2006026882 relatif à l'alliage  $Zr_{33-81}Cu_{6-45}(Fe,Co)_{3-15}Al_{5-21}X_{0-6}$ .

**[0032]** La même famille est encore connue par le document CN102534439, qui concerne plus particulièrement l'alliage  $Zr_{60-70}Ti_{1-2.5}Nb_{0-2.5}Cu_{5-15}Fe_{5-15}Ag_{0-10}Pd_{0-10}Al_{7.5-12.5}$ .

**[0033]** Au vu des limitations mentionnées dans ces différentes divulgations de la littérature, la mise au point de l'invention a nécessité une importante campagne d'essais pour améliorer les propriétés, et notamment le diamètre critique, des alliages amorphes sans nickel, et sans béryllium et sans nickel.

**[0034]** Malgré les enseignements - a priori rédhitoires - relatifs aux alliages de type Zr-Cu-Fe-Al-Ag, ou de type Zr-Cu-Fe-Al-X, qui ne sont pas compatibles avec le cahier des charges et notamment en ce qui concerne la résistance à la corrosion, qui doit être parfaite pour des composants d'habillage d'horlogerie, la démarche inventive a cherché à établir si le rôle particulier joué par le fer, avec son influence favorable sur les propriétés thermophysiques de l'alliage, pourrait servir de base à la définition de compositions particulières d'alliages avec un diamètre critique  $D_c^*$  de préférence supérieur ou égal à 9 mm, et présentant une très bonne résistance à la corrosion, et une excellente stabilité de coloris dans le temps.

**[0035]** A cette fin, l'invention ne comporte que des alliages comportant au moins 0.5% de fer.

**[0036]** En effet, le système Zr-Cu-Fe-Al est choisi comme point de départ, car la littérature enseigne que ce système a une aptitude à la vitrification (GFA, glass-forming ability) relativement grande (plus grande que pour les alliages ternaires Zr-Cu-Al). Principalement, le fer a été choisi pour les raisons suivantes :

- le fait d'avoir 4 éléments (Zr-Cu-Al + Fe) augmente la complexité de l'alliage (il est plus difficile de former une structure ordonnée), et donc augmente son GFA ;
- généralement, les meilleures compositions se trouvent autour des eutectiques profonds dans le diagramme des phases. Il est connu que le fer forme un eutectique profond avec le Zr, et des calculs thermodynamiques ont montré que le fer abaisse le liquidus dans le système quaternaire. Des eutectiques profonds se situent près de  $Zr_{60}Cu_{25}Fe_{5}Al_{10}$  et  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_{5}Al_{10}$ ;
- de plus, pour augmenter le GFA, l'énergie de mélange entre les principaux éléments doit être négative (ce qui est le cas pour Zr-Fe et Al-Fe).

**[0037]** Pourtant, le diamètre critique des alliages quaternaires Zr-Cu-Fe-Al n'est pas encore suffisamment grand pour réaliser des pièces d'habillage massives, telles qu'une carrure ou similaire. L'objectif d'un diamètre critique  $D_c^*$  voisin de 9 mm, ou supérieur à cette valeur, tient compte du fait que, du moins en haute horlogerie, l'épaisseur d'une carrure est typiquement voisine de 5mm.

**[0038]** La stratégie d'expérimentation a consisté à rajouter, à un alliage quaternaire de départ, des éléments supplémentaires afin d'augmenter le diamètre critique en utilisant la démarche principale suivante :

- 1. Définir une base constituée d'un alliage quaternaire de départ Zr-Cu-Fe-Al. Par exemple :  $Zr_{58}Cu_{27}Fe_5Al_{10}$  Le zirconium peut être remplacé par du hafnium, ou par un mélange zirconium-hafnium
- 2. Choisir au moins deux (ou davantage) éléments X, pris dans une famille comportant Ti, V, Nb, Y, Cr, Mo, Co, Sn, Zn, P, Pd, Ag, Au, Pt, Ta, Ru, Rh, Ir, Os, et Hf quand la base n'en comporte pas, et Zr quand la base n'en

comporte pas ; dans l'expression Xa, on désigne par « a » le pourcentage cumulé de tous les éléments de type X

- 3. Si un élément X choisi est parmi (Ti, Nb, Ta) il remplace le Zr. En effet, les éléments (Ti, Nb, Ta) sont chimiquement plus proches du Zr, en raison de leur proximité dans le tableau périodique des éléments, et de la facilité de formation de solutions solides avec le Zr, et ils sont donc utilisés pour remplacer le Zr
- 4. Si un élément X est parmi (Pd, Pt, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Os) et donc, de façon similaire, chimiquement plus proche du Cu, il remplace le Cu
- 5. Figer une composition d'alliage ainsi obtenue. Par exemple:  $X_1 = \text{Nb}$ , et  $X_2 = \text{Ag}$  ; l'alliage choisi est  $\text{Zr}_{58-X_1}\text{Nb}_{X_1}\text{Cu}_{25-X_2}\text{Ag}_{X_2}\text{Fe}_5\text{Al}_{12}$
- 6. Fabriquer des alliages avec différents teneurs de  $X_1$  et  $X_2$ . Par exemple  $X_1 = 2\%$  et  $3\%$ , et  $X_2 = 3.5\%$  et  $4.5\%$
- 7. Mesurer les propriétés et surtout le diamètre critique  $D_c^*$  des alliages, et identifier la meilleure composition. Par exemple  $\text{Zr}_{56}\text{Nb}_2\text{Cu}_{22.5}\text{Ag}_{4.5}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$ .

**[0039]** Pour chaque alliage expérimental, des charges d'environ 70g d'alliage ont été préparées dans un four à arc en utilisant des éléments purs, de pureté supérieure à 99.95%. Ce pré-alliage a été ensuite refondu dans une machine de coulée centrifuge, avec creuset en oxyde de silicium, sous atmosphère d'argon, et coulé dans un moule en cuivre sous forme d'un cône (épaisseur max. 11 mm, largeur 20mm, angle d'ouverture 6.3°). Une coupe métallographique a été préparée au milieu de chaque cône dans le sens de sa longueur pour mesurer le diamètre critique  $D_c^*$ , qui correspond à l'épaisseur du cône où la zone cristalline commence, tel que visible en figure 1.

**[0040]** Le tableau ci-dessous résume les essais réalisés dans un système Zr-Cu-Fe-Al-X, X étant au moins un élément de la famille Ti, Hf, V, Nb, Y, Cr, Mo, Fe, Co, Sn, Zn, P, Pd, Ag, Au, Pt, Ta, Ru, Rh, Ir, Os.

**[0041]** Les compositions 1 et 2 sont connues, ne comportent pas de composant additionnel X, et correspondent aux enseignements du document WO2006026882.

**[0042]** Les compositions 3 et 4 concernent des compositions non divulguées dans la littérature, elles sont toutefois couvertes par certaines plages divulguées par le document WO2006026882. La composition 3 comporte un composant X additionnel unique qui est l'argent, le diamètre critique est meilleur que celui des compositions 1 et 2, mais insuffisant pour satisfaire au cahier des charges de l'invention. La composition 4 comporte deux composants X additionnels, le niobium et l'argent, avec un % total de 6, et le diamètre critique est du même ordre que celui de l'échantillon 3.

**[0043]** La campagne d'essais montre que le seul moyen d'augmenter sensiblement le diamètre critique  $D_c^*$  est d'avoir dans l'alliage au moins deux composants X, et avec un % supérieur ou égal à 6,3.

**[0044]** Les compositions 5-12 sont entièrement nouvelles, et ne recoupent pas les plages de l'art antérieur. Parmi elles, les compositions 5 à 11 ont un diamètre critique  $D_c^*$  supérieur ou égal à 9,5 mm. La composition 12 montre qu'un pourcentage cumulé « a » des composants X supérieur à une certaine valeur, en l'occurrence 10% en pourcentage atomique, n'apporte pas d'effet bénéfique, au contraire même, puisque le diamètre critique  $D_c^*$  est sensiblement plus faible que les précédents.

**[0045]** Les résultats montrent que le rajout d'éléments X augmente le diamètre critique  $D_c^*$  et qu'idéalement il faut rajouter au moins deux éléments X pour maximiser leur effet. Les essais montrent que le diamètre critique  $D_c^*$  est maximal quand le pourcentage cumulé « a » des éléments X se situe entre 6 et 10%.

**[0046]** L'expérimentation prouve, encore, que l'ajout de terres rares, en petite quantité, est favorable pour amortir l'effet négatif de l'oxygène présent dans l'alliage (« oxygen scavenger »).

N°	Composition (en % atomique)	$D_c^*$ (mm)	% cumulé de X
1	Zr58Cu22Fe8Al10	5.0	0
2	Zr62.5Cu22.5Fe5Al10	6.1	0
3	(Zr58Cu22Fe8Al10)0.95Ag5	7.1	5
4	Zr56Nb2Cu21 Ag4Fe5Al12	7.0	6
5	Zr55.9Nb2.1 Cu22.8Ag2.1 Pd2.1 Fe4Al11	9.6	6.3
6	Zr56Ti2Cu22.5Ag4.5Fe5Al10	10.5	6.5
7	Zr56Nb2Cu22.5Ag4.5Fe5Al10	10.5	6.5
8	Zr56Cu22.5Ag4.5Pd2Fe5Al10	9.5	6.5
9	Zr57.5Nb20.5Cu21 Ag4.5Fe4.5Al 10	10	7
10	Zr56Nb2Cu21.5Ag5.5Fe5Al10	10	7.5

(suite)

N°	Composition (en % atomique)	D <sub>c</sub> * (mm)	% cumulé de X
11	Zr55Nb2Cu21.5Ag4.5Pd2Fe5Al1 0	10	8.5
12	Zr57.5Nb3.5Cu20Ag3.5Pd2Fe3Al10.5	6.6	9

[0047] L'invention concerne ainsi un alliage amorphe massif, caractérisé en ce qu'il est exempt de nickel, et qu'il consiste, en valeurs en % atomique, en :

- une base composée de zirconium ou/et hafnium, dont la teneur constitue la balance, avec un total zirconium et hafnium supérieur ou égal à 52.0, et inférieur ou égal à 62.0 ;
- du cuivre: supérieur ou égal à 16.0, et inférieur ou égal à 28.0 ;
- du fer: supérieur ou égal à 0.5, et inférieur ou égal à 10.0 ;
- de l'aluminium: supérieur ou égal à 7.0, et inférieur ou égal à 13.0 ;
- au moins un premier métal d'apport et un deuxième métal d'apport dits X pris dans la famille comportant Ti, V, Nb, Y, Cr, Mo, Co, Sn, Zn, P, Pd, Ag, Au, Pt, Ta, Ru, Rh, Ir, Os, et Hf quand ladite base n'en comporte pas, et Zr quand ladite base n'en comporte pas, avec le pourcentage atomique cumulé « a » desdits au moins deux métaux d'apport étant supérieur ou égal à 6.0, et inférieur ou égal à 10.0.

[0048] Plus particulièrement, le premier métal d'apport et le deuxième métal d'apport sont pris dans la famille comportant Ti, Nb, Pd, Ag, Au, Pt, Ta, Ru, Rh, Ir, Os, et Hf quand ladite base n'en comporte pas, et Zr quand ladite base n'en comporte pas, avec le pourcentage atomique cumulé de ces au moins deux métaux d'apport étant supérieur ou égal à 6.0, et inférieur ou égal à 10.0.

[0049] Plus particulièrement encore, le premier métal d'apport et le deuxième métal d'apport sont pris dans la famille comportant Ti, Nb, Pd, Ag, Au, Pt, Ta, Ru, Rh, Ir, Os, avec le pourcentage atomique cumulé de ces au moins deux métaux d'apport étant supérieur ou égal à 6.0, et inférieur ou égal à 10.0.

[0050] Dans une variante particulière, l'alliage selon l'invention ne comporte que du zirconium et pas de hafnium.

[0051] Dans une autre variante particulière, l'alliage selon l'invention ne comporte que du hafnium et pas de zirconium.

[0052] De façon plus particulière, l'alliage selon l'invention est exempt de nickel et de béryllium.

[0053] Les meilleurs résultats jusqu'à présent ont été réalisés avec :

- X = Ag+Nb;
- X=Ag+Ti;
- X = Nb+Ag+Pd.

[0054] Dans une variante avantageuse, l'alliage comporte en outre entre 0.1-1% d'au moins une terre rare, prise dans un groupe comportant le scandium, l'yttrium et les lanthanides de numéros atomiques de 57 à 71, le total de ces terres rares étant supérieur ou égal à 0.01, et inférieur ou égal à 1.0.

[0055] Parmi ces terres rares, plus particulièrement mais non limitativement Sc, Y, Nd, Gd, sont les plus souvent utilisées.

[0056] De façon plus particulière encore, l'alliage selon l'invention est exempt de cobalt ou/et de chrome.

[0057] En somme, les alliages selon l'invention résistent à la corrosion, et ont une couleur stable (pas de ternissement ou décoloration au porté)

[0058] L'invention concerne encore un composant 1 d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en un tel alliage amorphe.

[0059] Plus particulièrement, le diamètre critique D<sub>c</sub>\* de l'alliage amorphe selon l'invention, qui constitue ce composant, est supérieur à 1.8 fois la plus forte épaisseur E de ce composant 1.

[0060] L'invention concerne encore une montre 2 comportant au moins un tel composant 1 d'habillage.

[0061] Plus particulièrement, cette montre 2 comporte un tel composant 1 d'habillage qui est une carrure d'épaisseur maximale E comprise entre 4.0 et 5.0 mm réalisée dans un tel alliage amorphe présentant un diamètre critique D<sub>c</sub>\* supérieur à 8 mm.

## Revendications

1. Alliage amorphe massif, caractérisé en ce qu'il est exempt de nickel, et qu'il consiste, en valeurs en % atomique, en :

## EP 3 128 035 A1

- une base composée de zirconium ou/et hafnium, dont la teneur constitue la balance, avec un total zirconium et hafnium supérieur ou égal à 52.0, et inférieur ou égal à 62.0 ;
- cuivre: supérieur ou égal à 16.0, et inférieur ou égal à 28.0 ;
- fer: supérieur ou égal à 0.5, et inférieur ou égal à 10.0 ;
- aluminium: supérieur ou égal à 7.0, et inférieur ou égal à 13.0 ;
- au moins un premier métal d'apport et un deuxième métal d'apport dits (X) pris dans la famille comportant Ti, V, Nb, Y, Cr, Mo, Co, Sn, Zn, P, Pd, Ag, Au, Pt, Ta, Ru, Rh, Ir, Os, et Hf quand ladite base n'en comporte pas, et Zr quand ladite base n'en comporte pas, avec le pourcentage atomique cumulé desdits au moins deux métaux d'apport étant supérieur ou égal à 6.0, et inférieur ou égal à 10.0.

2. Alliage amorphe massif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit premier métal d'apport et ledit deuxième métal d'apport sont pris dans la famille comportant Ti, Nb, Pd, Ag, Au, Pt, Ta, Ru, Rh, Ir, Os, et Hf quand ladite base n'en comporte pas, et Zr quand ladite base n'en comporte pas, avec le pourcentage atomique cumulé desdits au moins deux métaux d'apport étant supérieur ou égal à 6.0, et inférieur ou égal à 10.0.
3. Alliage amorphe massif selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** ledit premier métal d'apport et ledit deuxième métal d'apport sont pris dans la famille comportant Ti, Nb, Pd, Ag, Au, Pt, Ta, Ru, Rh, Ir, Os, avec le pourcentage atomique cumulé desdits au moins deux métaux d'apport étant supérieur ou égal à 6.0, et inférieur ou égal à 10.0.
4. Alliage amorphe massif selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit alliage comporte, en valeurs en % atomique, au moins une terre rare prise dans un groupe comportant le scandium, l'yttrium et les lanthanides de numéros atomiques de 57 à 71, le total desdites terres rares étant supérieur ou égal à 0.01, et inférieur ou égal à 1.0.
5. Alliage amorphe massif selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit alliage est exempt de nickel et de béryllium.
6. Alliage amorphe massif selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ledit alliage est exempt de cobalt ou/et de chrome.
7. Composant (1) d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en un alliage amorphe selon l'une des revendications 1 à 6.
8. Composant (1) selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** le diamètre critique ( $D_c^*$ ) dudit alliage amorphe qui constitue ledit composant (1) est supérieur à 1.8 fois la plus forte épaisseur (E) dudit composant
9. Montre (2) comportant au moins un dit composant (1) d'habillage selon la revendication 7 ou 8.
10. Montre (2) selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** ladite montre (2) comporte un dit composant (1) d'habillage qui est une carrure d'épaisseur maximale (E) comprise entre 4.0 et 5.0 mm réalisée dans un alliage amorphe selon l'une des revendications 1 à 6 présentant un diamètre critique ( $D_c^*$ ) supérieur à 8 mm.

Fig. 1

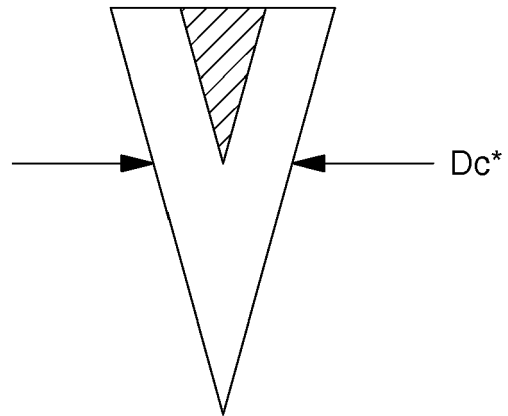
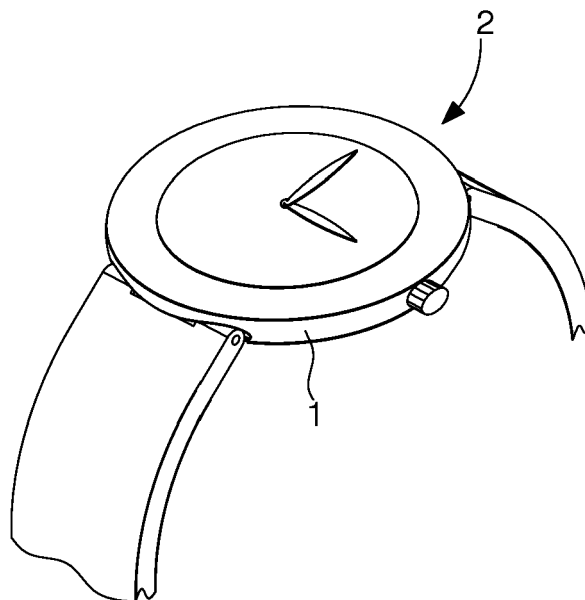


Fig. 2







## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 15 17 9473

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)
A,D	WO 2006/026882 A1 (EIDGENOESS TECH HOCHSCHULE [CH]; LOEFFLER JOERG F [CH]; JIN KAIFENG [C] 16 mars 2006 (2006-03-16) * revendication 9; tableau 8 *	1-10	INV. C22C45/10
A	INOUE A ET AL: "Recent development and application products of bulk glassy alloys", ACTA MATERIALIA, vol. 59, no. 6, 18 novembre 2010 (2010-11-18), pages 2243-2267, XP028142325, ISSN: 1359-6454, DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2010.11.027 [extrait le 2010-11-18] * tableau 3 *	1-10	
A	US 2012/247948 A1 (SHIN SEUNG YONG [KR] ET AL) 4 octobre 2012 (2012-10-04) * exemple 2; tableau 1 *	1-10	
A	EP 1 365 038 A1 (HOWMET RES CORP [US]) 26 novembre 2003 (2003-11-26) * revendications 1-13 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>La Haye</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>7 janvier 2016</b>	Examineur <b>Chalaftris, Georgios</b>
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)

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

EP 15 17 9473

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.

07-01-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006026882 A1	16-03-2006	CN 101010440 A	01-08-2007
		EP 1632584 A1	08-03-2006
		EP 1786942 A1	23-05-2007
		JP 5149005 B2	20-02-2013
		JP 5604470 B2	08-10-2014
		JP 2008512562 A	24-04-2008
		JP 2012162805 A	30-08-2012
		US 2008190521 A1	14-08-2008
		WO 2006026882 A1	16-03-2006
US 2012247948 A1	04-10-2012	JP 2013511621 A	04-04-2013
		KR 20110055399 A	25-05-2011
		KR 20110055473 A	25-05-2011
		KR 20130006413 A	16-01-2013
		US 2012247948 A1	04-10-2012
EP 1365038 A1	26-11-2003	EP 1365038 A1	26-11-2003
		JP 4653388 B2	16-03-2011
		JP 2003342701 A	03-12-2003
		KR 20030091698 A	03-12-2003
		TW 1319016 B	01-01-2010
		US 2003217790 A1	27-11-2003
		US 2004216812 A1	04-11-2004

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

- US 6592689 B [0007]
- US 2013032252 A [0026]
- WO 2004022118 A [0027]
- WO 2013075829 A [0028]
- WO 2006026882 A [0031] [0041] [0042]
- CN 102534439 [0032]

### Littérature non-brevet citée dans la description

- **ZHANG et al.** Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) Alloys with Significant Supercooled Liquid Region of Over 100 K, Materials Transactions. *JIM*, 1991, vol. 32 (11), 1005-1010 [0007]
- **LIN et al.** Effect of Oxygen Impurity on Crystallization of an Undercooled Bulk Glass Forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al Alloy, Materials Transactions. *JIM*, 1997, vol. 38 (5), 473-477 [0007]
- **INOUE et al.** Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Bulk Glassy Alloys with a Diameter of 20 mm in Zr-(Ti,Nb)-Al-Ni-Cu System, Materials Transactions. *JIM*, 2009, vol. 50 (2), 388-394 [0007]
- *Mater Trans*, 2007, vol. 48 (7), 1626-1630 [0025]
- **J MECH. Behav Biomed**, 2012, vol. 13, 166-173 [0029]
- *MSEA*, 2010, vol. 527, 1444-1447 [0030]