



DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
04.04.2018 Bulletin 2018/14

(51) Int Cl.:
G04B 1/14 (2006.01) **G04B 29/02** (2006.01)
G04B 5/16 (2006.01) **G04B 13/02** (2006.01)
G04B 37/22 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **16191867.7**

(22) Date de dépôt: **30.09.2016**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA MD

(72) Inventeurs:
• **Charbon, Christian**
2054 Chézard-St-Martin (CH)
• **Plankert, Guido**
8113 Boppelsen (CH)

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

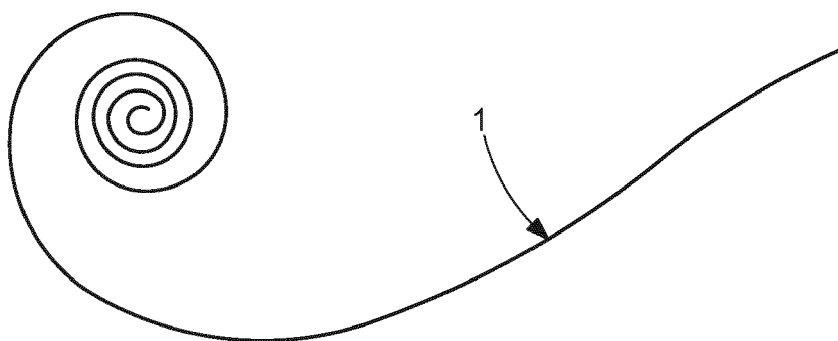
(71) Demandeur: **Nivarox-FAR S.A.**
2400 Le Locle (CH)

(54) **COMPOSANT HORLOGER COMPORTANT UN ALLIAGE HAUTE ENTROPIE**

(57) Composant horloger comportant un alliage haute entropie, l'alliage haute entropie comportant entre 4 et 13 éléments principaux formant une unique solution

solide, l'alliage haute entropie présentant une concentration en chaque élément principal comprise entre 1 et 55 % atomique.

Fig. 1



Description**DOMAINE TECHNIQUE**

[0001] La présente invention concerne un composant horloger comportant un alliage haute entropie, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel composant horloger. L'invention concerne également l'utilisation d'un alliage haute entropie pour fabriquer un composant horloger.

ART ANTERIEUR

[0002] Les composants horlogers, et particulièrement les ressorts de barillet, sont soumis à de fortes contraintes, notamment au cours de leurs procédés de fabrication, mais aussi pendant leur utilisation.

[0003] Ils doivent notamment présenter une résistance mécanique élevée et une grande ductilité. Or actuellement, les composants horlogers présentent rarement simultanément ces caractéristiques antagonistes.

RESUME DE L'INVENTION

[0004] L'invention vise à remédier aux inconvénients de l'état de la technique en proposant un composant horloger présentant une résistance mécanique plus élevée et une plus grande ductilité.

[0005] Pour ce faire, est proposé selon un premier aspect de l'invention, un composant horloger comportant un alliage haute entropie, l'alliage haute entropie comportant entre 4 et 13 éléments principaux formant une unique solution solide, l'alliage haute entropie présentant une concentration en chaque élément principal comprise entre 1 et 55 % atomique. En effet, un tel composant présente une plus grande résistance mécanique et une plus grande ductilité que ceux de l'art antérieur.

[0006] Avantageusement, la concentration en chaque élément principal est comprise entre 10 et 55 % atomique.

[0007] Selon différents modes de réalisation préférés :

- l'alliage haute entropie peut répondre à la formule suivante : $\text{Fe}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Cr}_d$ dans laquelle a, b, c et d sont compris entre 1 et 55 % atomique;
- l'alliage haute entropie peut présenter la formule suivante : $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$;
- l'alliage haute entropie peut répondre à la formule suivante : $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, avec x compris entre 25 et 79% atomique, et de préférence x compris entre 25 et 45% atomique;
- l'alliage haute entropie peut répondre à la formule suivante : $\text{Fe}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_e\text{Co}_c\text{Cr}_d$ dans laquelle a, b, c, d et e sont compris entre 1 et 55 % atomique ;

- l'alliage haute entropie peut répondre à la formule suivante $\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}$;

- l'alliage haute entropie peut répondre à la formule suivante $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$;

- l'alliage haute entropie peut répondre à la formule suivante : $\text{Ta}_a\text{Nb}_b\text{Hf}_c\text{Zr}_d\text{Cr}_e$ dans laquelle a, b, c, d et e sont compris entre 1 et 55 % atomique;

- l'alliage haute entropie peut en particulier répondre à la formule suivante $\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$;

- l'alliage haute entropie peut répondre à la formule suivante : $\text{Al}_a\text{Li}_b\text{Mg}_c\text{Sc}_d\text{Ti}_e$ dans laquelle a, b, c, d et e sont compris entre 1 et 55 % atomique ;

- l'alliage haute entropie peut en particulier répondre à la formule suivante $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$;

- l'alliage haute entropie peut répondre à la formule suivante : $\text{Al}_a\text{Co}_b\text{Cr}_c\text{Cu}_d\text{Fe}_e\text{Ni}_f$ dans laquelle a, b, c, d, e et f sont compris entre 1 et 55 % atomique.

- l'alliage haute entropie peut répondre à la formule suivante $\text{Cr}_{18.2}\text{Fe}_{18.2}\text{Co}_{18.2}\text{Ni}_{18.2}\text{Cu}_{18.2}\text{Al}_{9.0}$

[0008] Avantageusement, l'alliage haute entropie peut comporter un ou plusieurs éléments interstitiels parmi les suivants : C, N, B. Ces éléments interstitiels permettent d'augmenter encore la résistance mécanique de l'alliage.

[0009] Avantageusement, l'alliage haute entropie peut comporter un ou plusieurs éléments de durcissement structural parmi les suivants : Ti, Al, Be, Nb, de préférence dans une concentration massique comprise entre 0.1 et 3%.

[0010] Selon différents modes de réalisation, le composant horloger peut être un des suivants : un ressort, un ressort de barillet, un ressort sautoir, une cheville, un plateau, une ancre, une tige, une baguette d'ancre, une fourchette d'ancre, une roue, une roue d'échappement, un arbre, un pignon, une masse oscillante, une tige de remontoir, une couronne, une boîte de montre, un maillon de bracelet, une lunette de montre, un fermoir de bracelet.

[0011] Un deuxième aspect de l'invention concerne également l'utilisation d'un alliage haute entropie pour fabriquer un composant horloger, l'alliage haute entropie comportant entre 4 et 13 éléments principaux formant une unique solution solide, l'alliage présentant une concentration en chaque élément principal comprise entre 1 et 55 % atomique.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0012] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement dans la

description détaillée suivante des modes de réalisation préférés, présentés à titre d'exemple non limitatifs en référence aux figures annexées, parmi lesquelles:

- la figure 1 représente schématiquement un ressort de barillet selon un mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 2 représente schématiquement les étapes d'un procédé de fabrication d'un ressort de barillet selon un mode de réalisation de l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0013] La figure 1 représente un ressort de barillet 1 selon un mode de réalisation. Ce ressort de barillet 1 est réalisé dans un alliage haute entropie.

[0014] Dans un tel alliage haute entropie, l'entropie de mélange est élevée et elle rend thermodynamiquement plus stable la phase unique que le mélange de plusieurs phases.

[0015] Le ressort de barillet est de préférence réalisé dans l'alliage haute entropie décrit dans la publication "Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off", Zhiming Li et al, Nature 534, 227-230 (09 June 2016). Cet alliage haute entropie présente la formule suivante: $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$. x est de préférence compris entre 25 et 79% atomique.

[0016] Plus précisément, selon un premier mode de réalisation, le ressort de barillet peut être réalisé dans un alliage $\text{Fe}_{35}\text{Mn}_{45}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$. Le ressort de barillet ainsi réalisé présente l'avantage de combiner une haute limite à la rupture et une grande ductilité.

[0017] Selon un deuxième mode de réalisation, le ressort de barillet peut être réalisé dans un alliage $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$. Le ressort ainsi réalisé présente l'avantage d'avoir une grande résistance à la rupture et une grande ductilité. Il fonctionne en outre suivant un mécanisme TWIP (« twinning induced plasticity »).

[0018] Selon un troisième mode de réalisation, le ressort de barillet peut être réalisé dans un alliage $\text{Fe}_{45}\text{Mn}_{35}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$. Le ressort de barillet ainsi réalisé présente l'avantage d'avoir encore une plus grande résistance à la rupture et une plus grande ductilité. Il fonctionne en outre suivant un mécanisme TRIP (« transformation induced plasticity »).

[0019] Selon un quatrième mode de réalisation, le ressort de barillet peut être réalisé dans un alliage $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$. Le ressort de barillet ainsi réalisé présente l'avantage d'avoir encore une plus grande résistance à la rupture et une plus grande ductilité. Il fonctionne selon un mécanisme TRIP avec l'apparition de deux phases, cfc et hc, par un mécanisme de mûlage.

[0020] L'invention n'est pas limitée à la fabrication d'un ressort de barillet. En effet, d'autres composants horlogers pourraient être fabriqués dans l'alliage haute entropie $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, comme un ressort, une tige, une cheville, un balancier, un axe, un plateau, une ancre, une

baguette d'ancre, une fourchette d'ancre, une roue d'échappement, un arbre, un pignon, une masse oscillante, une tige de remontoir, une couronne, un ressort sautoir, une boîte de montre, un maillon de bracelet, une lunette de montre, un fermoir de bracelet...

[0021] La figure 2 représente schématiquement les étapes d'un procédé de fabrication du ressort de barillet de la figure 1.

[0022] Ce procédé comporte une première étape 101 de fabrication d'un lingot en alliage haute entropie. Pour ce faire, on mélange les éléments sous forme pure ou en préalliage, puis ils sont fusionnés et l'ensemble est coulé pour former un lingot.

[0023] Le procédé comporte ensuite une étape 102 de forgeage à chaud du lingot.

[0024] Le procédé comporte ensuite une étape 103 de laminage à chaud.

[0025] Le procédé comporte ensuite une étape 104 de laminage à froid.

[0026] Le procédé comporte ensuite une étape 105 de tréfilage.

[0027] Le procédé comporte ensuite une étape 106 de laminage à froid.

[0028] Naturellement l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits en référence aux figures et des variantes pourraient être envisagées sans sortir du cadre de l'invention.

[0029] Ainsi, dans les exemples précédents, l'alliage $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ a été utilisé. Toutefois, d'autres alliages haute entropie pourraient être utilisés, comme par exemple :

- $\text{Fe}_2\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}$,
- $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$,
- $\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$,
- $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$,
- $\text{Cr}_{18.2}\text{Fe}_{18.2}\text{Co}_{18.2}\text{Ni}_{18.2}\text{Cu}_{18.2}\text{Al}_{9.0}$.

Revendications

1. Composant horloger comportant un alliage haute entropie, l'alliage haute entropie comportant entre 4 et 13 éléments principaux formant une unique solution solide, l'alliage haute entropie présentant une concentration en chaque élément principal comprise entre 1 et 55 % atomique.
2. Composant horloger selon la revendication précédente, dans lequel l'alliage haute entropie répond à la formule suivante : $\text{Fe}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Cr}_d$ avec a, b, c et d compris entre 1 et 55 % atomique.
3. Composant horloger selon la revendication 1, dans lequel l'alliage haute entropie répond à la formule suivante: $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, avec x compris entre 25 et 79% atomique, et de préférence x compris entre 25 et 45% atomique.

4. Composant horloger selon la revendication 1, dans lequel l'alliage haute entropie répond à la formule suivante: $\text{Fe}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Cr}_e$ dans laquelle a, b, c, d et e sont compris entre 1 et 55 % atomique. 5
5. Composant horloger selon la revendication 1, dans lequel l'alliage haute entropie répond à la formule suivante: $\text{Ta}_a\text{Nb}_b\text{Hf}_c\text{Zr}_d\text{Cr}_e$ dans laquelle a, b, c, d et e sont compris entre 1 et 55 % atomique. 10
6. Composant horloger selon la revendication 1, dans lequel l'alliage haute entropie répond à la formule suivante : $\text{Al}_a\text{Li}_b\text{Mg}_c\text{Sc}_d\text{Ti}_e$ dans laquelle a, b, c, d et e sont compris entre 1 et 55 % atomique. 15
7. Composant horloger selon la revendication 1, dans lequel l'alliage haute entropie répond à la formule suivante : $\text{Al}_a\text{Co}_b\text{Cr}_c\text{Cu}_d\text{Fe}_e\text{Ni}_f$ dans laquelle a, b, c, d, e et f sont compris entre 1 et 55 % atomique. 20
8. Composant horloger selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'alliage haute entropie comporte un ou plusieurs éléments interstitiels parmi les suivants : C, N, B. 25
9. Composant horloger selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'alliage haute entropie comporte un ou plusieurs éléments de durcissement structural parmi les suivants : Ti, Al, Be, Nb. 30
10. Utilisation d'un alliage haute entropie pour fabriquer un composant horloger, l'alliage haute entropie comportant entre 4 et 13 éléments principaux formant une unique solution solide, l'alliage présentant une concentration en chaque élément principal comprise entre 1 et 55 % atomique. 35

40

45

50

55

Fig. 1

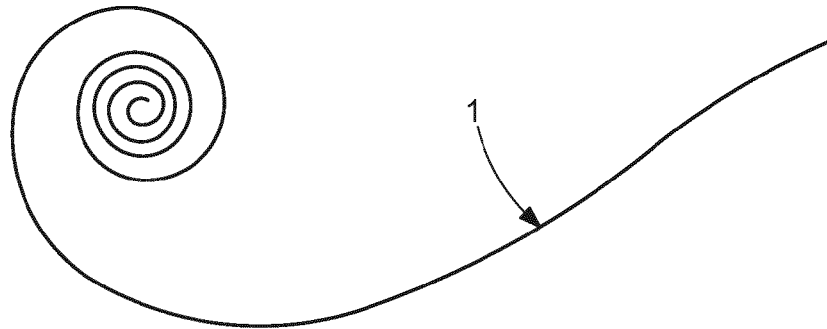
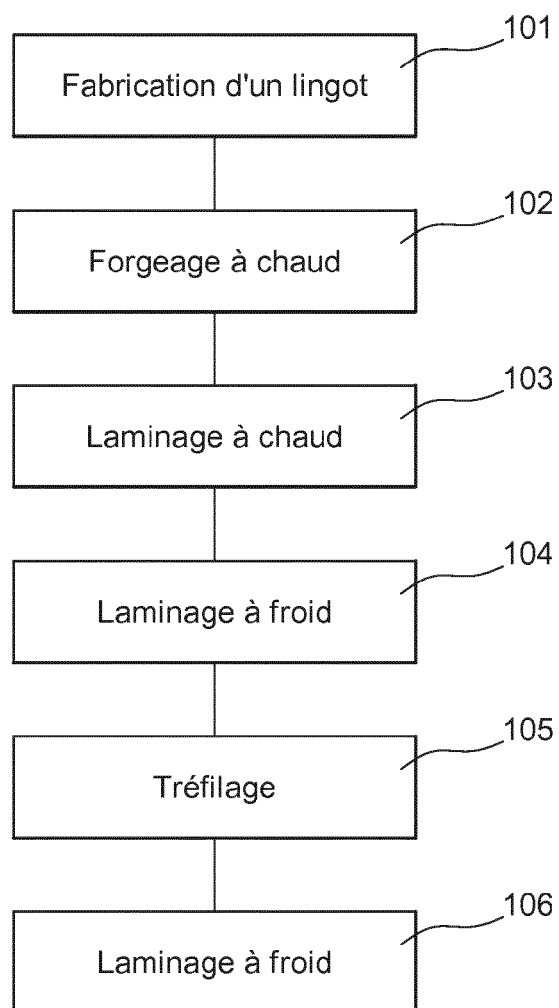


Fig. 2





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 16 19 1867

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	GB 647 783 A (ELGIN NAT WATCH CO) 20 décembre 1950 (1950-12-20)	1,2,4,8,10	INV. G04B1/14
A	* page 7, lignes 10-30; tableau 1 * * page 9, lignes 65-68 * * page 5, lignes 16-25 *	3,5-7,9	G04B29/02 G04B5/16 G04B13/02 G04B37/22
X	CH 299 223 A (STRAUMANN REINHARD DR [CH]) 31 mai 1954 (1954-05-31)	1,2,4,8-10	
A	* page 3; tableaux 2,3 *	3,5-7	
X	US 3 928 085 A (YAMAMURA KATSUMI ET AL) 23 décembre 1975 (1975-12-23)	1,2,4,9,10	
A	* tableau 2 *	3,5-8	
X	WO 2005/045532 A2 (SEIKO EPSON CORP [JP]; HARA TATSUO [JP]; MIYATA KAZUMA [JP]) 19 mai 2005 (2005-05-19)	1,6,8-10	
A	* page 5, ligne 4 - page 6, ligne 26 *	2-5,7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			G04B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		21 mars 2017	Musielak, Marion
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 03.82 (P04C02)

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

EP 16 19 1867

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.

21-03-2017

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 647783 A	20-12-1950	AUCUN	
CH 299223 A	31-05-1954	AUCUN	
US 3928085 A	23-12-1975	AUCUN	
WO 2005045532 A2	19-05-2005	EP 1627262 A2	22-02-2006
		JP 2005140674 A	02-06-2005
		US 2007133355 A1	14-06-2007
		WO 2005045532 A2	19-05-2005

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.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **ZHIMING LI et al.** Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. *Nature*, 09 Juin 2016, vol. 534, 227-230
[0015]