



(11) **EP 3 241 078 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
26.05.2021 Bulletin 2021/21

(21) Numéro de dépôt: **15810677.3**

(22) Date de dépôt: **17.12.2015**

(51) Int Cl.:
G04B 37/22 (2006.01) **A44C 27/00** (2006.01)
C22C 5/04 (2006.01) **C22C 30/00** (2006.01)
G04B 45/00 (2006.01) **C22C 14/00** (2006.01)
C22C 5/02 (2006.01) **A44C 5/00** (2006.01)
C22C 30/02 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2015/080211

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2016/107752 (07.07.2016 Gazette 2016/27)

(54) **PIÈCE D'HORLOGERIE OU DE BIJOUTERIE EN ALLIAGE PRÉCIEUX LÉGER COMPORTANT DU TITANE**

UHR ODER SCHMUCKSTÜCK AUS EINER LEICHTEN WERTVOLLEN EDELMETALLLEGIERUNG MIT TITAN

TIMEPIECE OR JEWELLERY ITEM MADE FROM LIGHTWEIGHT PRECIOUS ALLOY COMPRISING TITANIUM

(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

(30) Priorité: **29.12.2014 EP 14200381**

(43) Date de publication de la demande:
08.11.2017 Bulletin 2017/45

(73) Titulaire: **Montres Breguet S.A.**
1344 L'Abbaye (CH)

(72) Inventeurs:
• **VILLARD, Gaëtan**
1304 Cossonay (CH)
• **VINCENT, Denis**
2000 Neuchâtel (CH)
• **LAUPER, Stéphane**
2016 Cortaillod (CH)

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

(56) Documents cités:

EP-A1- 0 239 747 **EP-A2- 0 267 318**
GB-A- 876 887 **JP-A- H03 110 046**
JP-A- H06 145 843 **US-A- 5 617 377**
US-A1- 2002 005 047

- **MITSUHARU TODAI ET AL: "Temperature dependence of diffuse satellites in Ti-(50 - x)Pd-x Fe (14 <= x <= 20 (at.%) alloys", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS., vol. 615, 27 July 2014 (2014-07-27), pages 1047-1051, XP055564868, CH ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.152**
- **KHACHIN V N: "MARTENSITIC TRANSFORMATION AND SHAPE MEMORY EFFECT IN B2 INTERMETALLIC COMPOUNDS OF TITANIUM", REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUEE, E D P SCIENCES, FR, vol. 24, no. 7, 1 July 1989 (1989-07-01), pages 733-739, XP000030272, ISSN: 0035-1687, DOI: 10.1051/RPHYSAP:01989002407073300**
- **YANG W S ET AL: "Ductilization of Ti-Ni-Pd shape memory alloys with boron additions", SCRIPTA METALLURGICA ET MATERIALIA, PERGAMON PRESS, GB, vol. 28, no. 2, 15 January 1993 (1993-01-15), pages 161-165, XP024182201, ISSN: 0956-716X, DOI: 10.1016/0956-716X(93)90556-8 [retrieved on 1993-01-15]**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 3 241 078 B1

DescriptionDomaine de l'invention

- 5 **[0001]** L'invention concerne un élément d'habillage de montre, pris parmi carrure, fond, lunette, bracelet, fermoir, dont le matériau est un alliage titrable, qui comporte au moins du titane, du palladium et du niobium.
- [0002]** L'invention concerne encore une pièce d'horlogerie ou de bijouterie comportant au moins un tel composant d'habillage.
- 10 **[0003]** L'invention concerne le domaine des pièces d'habillage d'horlogerie, de bijouterie, ou de joaillerie.

Arrière-plan de l'invention

- 15 **[0004]** Une caractéristique commune à la plupart des alliages précieux utilisés en horlogerie est leur masse volumique relativement élevée ($> 10 \text{ g/cm}^3$). En effet, les deux principaux métaux précieux utilisés en horlogerie, à savoir l'or et le platine, ont des masses volumiques respectives d'environ 19.3 et 21.5 g/cm^3 . Ceci a pour conséquence de rendre leurs alliages relativement lourds. L'argent et le palladium sont plus légers (10.5 et 12 g/cm^3 respectivement) mais beaucoup moins utilisés dans l'horlogerie.
- 20 **[0005]** D'autre part, l'utilisation de matériaux légers comme le titane et, dans une moindre mesure, l'aluminium, dans des éléments d'habillage horloger est relativement répandue de nos jours. Toutefois, à l'heure actuelle, peu d'alliages peuvent être considérés comme précieux (titrables) et légers à la fois.
- [0006]** Le document WO 2012/119647 A1 décrit des composites céramique-métal précieux pouvant atteindre des masses volumiques relativement faibles ($< 8 \text{ g/cm}^3$).
- 25 **[0007]** La réalisation d'alliages de métaux légers et de métaux précieux ne permet généralement pas d'obtenir des matériaux ductiles, et aboutit dans la quasi-totalité des cas à des phases intermétalliques fragiles.
- 30 **[0008]** Toutefois, une exception existe pour les phases équi-atomiques Ti(Pd/Pt/Au). En effet, ces phases peuvent s'apparenter à la phase équi-atomique TiNi utilisée dans certains alliages à mémoire de forme. De la même manière, les phases équi-atomiques TiPd, TiPt et TiAu possèdent une certaine ductilité et peuvent, sous certaines conditions, présenter des comportements typiques de ceux des alliages à mémoire de forme TiNi. Les alliages équi-atomiques TiPd, TiPt et TiAu sont connus de longue date et ont fait l'objet de plusieurs études visant les alliages à mémoire de forme à haute température.
- 35 **[0009]** L'effet de l'ajout d'éléments d'addition autres que Ni, Pd, Pt, Au, dans ces systèmes a principalement été étudié pour les alliages TiNi. Les recherches portant sur les ajouts ternaires aux alliages TiPd, TiPt et TiAu sont sensiblement plus rares. On sait néanmoins que l'ajout de fer au système TiPd a une influence sur les transformations de phases du système.
- 40 **[0010]** La majorité de la littérature portant sur les ajouts aux alliages binaires équi-atomiques TiNi, TiPd, TiPt et TiAu se concentre sur la modification des propriétés de mémoire de forme et des propriétés dites super-élastiques de ces alliages (amplitude, température de transition). Cependant, aucune étude ne concerne la problématique de l'utilisation de tels alliages en bijouterie/horlogerie et des contraintes y associées, à savoir la formabilité et le titre (pourcentage de métal précieux).
- [0011]** Les compositions massiques des phases équi-atomiques ductiles des alliages TiPd, TiPt et TiAu sont présentées dans le tableau 1, ci-dessous, qui établit la composition des phases équi-atomiques Ti-(Pd, Pt, Au) et la comparaison avec les titres légaux en vigueur en Suisse.

Alliage	Composition atomique	Composition massique approx.	Titres légaux en Suisse pour le métal précieux	Titre(s) inférieur(s) à la composition équi-atomique
TiPd	Ti ₅₀ Pd ₅₀	Ti ₃₁₀ Pd ₆₉₀	999, 950, 500	500
TiPt	Ti ₅₀ Pt ₅₀	Ti ₁₉₇ Pt ₈₀₃	999, 900, 850	-
TiAu	Ti ₅₀ Au ₅₀	Ti ₁₉₆ Au ₈₀₄	999, 750, 585, 375	750, 585, 375

[0012] On remarque que les alliages TiPd et TiAu sont titrables et donc intéressants pour l'horlogerie et la bijouterie comme métaux précieux particulièrement légers.

55 **[0013]** Le document EP0267318 au nom de HAFNER cite certains alliages au palladium : de 25 à 50% en masse de palladium, avec de 37 à 69% d'argent, et un complément parmi le cuivre, le zinc, le gallium, le cobalt, l'indium, l'étain, le fer, l'aluminium, le nickel, le germanium, le rhénium, mais sans titane, et d'autres alliages, de 51 à 95% de palladium, avec des apports de différents métaux, dont un seul alliage comporte de l'or, avec en masse 70% de palladium, 15%

d'argent, 5% de cuivre, 5% de zinc, 3% de platine, 2% d'or. La seule composition divulguée avec du titane, de type Ti_5Pd_{95} , concerne un alliage avec 5% de titane, et 95% de palladium.

[0014] Le document EP0239747 au nom de SUMITOMO décrit l'ajout de 0.001 à 20% de chrome à un alliage de type titane-palladium avec de 40 à 60% atomiques de titane, la balance étant faite sur le palladium. Les divulgations concernent sept alliages à 50% atomiques de titane, avec de 40 à 50% atomiques de palladium, et 0 à 10% atomiques de chrome: $Ti_{50}Pd_{40}$, $Ti_{50}Pd_{45}Cr_5$, $Ti_{50}Pd_{43}Cr_7$, $Ti_{50}Pd_{42}Cr_8$, $Ti_{50}Pd_{41.5}Cr_{8.5}$, $Ti_{50}Pd_{41}Cr_9$, $Ti_{50}Pd_{40}Cr_{10}$.

[0015] Le document CH704233 au nom de RICHEMONT décrit l'utilisation en horlogerie d'alliages de titane, de type Ti-10-2-3 comportant du vanadium, du fer et de l'aluminium, de type Ti13-11-3 comportant du vanadium, du chrome et de l'aluminium, de type Ti-15-3 comportant du vanadium, du chrome, de l'aluminium, et de l'étain, de type Ti-5-5-5-3 comportant de l'aluminium, du vanadium, du molybdène et du chrome. Ces alliages ne comportent ni palladium, ni or.

[0016] Le document GB876887A au nom de DEGUSSA décrit un alliage d'or malléable avec une résistance électrique élevée, destiné à être utilisé comme matériau pour résistances électriques, se composant de 3 à 8% de fer, 1 à 5% de titane, le reste étant de l'or et des impuretés inévitables. Plus particulièrement, jusqu'à 30% de l'or est remplacé par de l'argent. Plus particulièrement, jusqu'à 65% de l'or est remplacé par du palladium. Plus particulièrement, 50% de l'or est remplacé par le palladium. Dans une variante, l'alliage consiste en 85 à 40% d'or, 10 à 55% de palladium, 1 à 5% de titane et de 3 à 8% de fer; plus particulièrement, la somme du titane et du fer est inférieure à 7% et le rapport entre les deux composantes est compris entre 0.25-0.5: 1. Dans une autre variante, l'alliage consiste en 60 à 70% d'or, 1 à 3% de titane, jusqu'à 35% de palladium et 3 à 5% de fer.

[0017] D'autres enseignements concernent, pour d'autres applications que celles de l'invention, et principalement pour la fonctionnalité de mémoire de forme, des alliages comportant du titane.

[0018] Le document MITSUHARU TODAI ET AL « Temperature dependence of diffuse satellites in $Ti(50-x)Pd-xFe(14-x=20(\text{at}\%))$ alloys », Journal of alloys and compounds, vol. 615, 27 juillet 2014, pages 1047-1051, XP055564868, CH ISSN : 0925-8388, DOI : 10.1016/j.jallcom.2014.07.152, étudie la cristallographie des alliages cités par diffraction électronique, et, plus particulièrement, des matériaux à mémoire de forme à haute température.

[0019] Le document JP H06 145843A TOKIN CORP du 27 mai 1994 concerne des dispositifs de détection de pièces électroniques défectueuses.

[0020] Le document KHACHIN V N « Martensitic transformation and shape memory effect in B2 intermetallic compounds of titanium », Revue de physique appliquée, E D P Sciences, FR, vol. 24, no 7, 1 juillet 1989, pages 733-739, XP000030272, ISSN 0035-1687, DOI 10.1051/RPHYSAP, 01989002407073300, est une étude de l'effet mémoire de forme des alliages basés sur les intermétalliques TiNi et TiPd.

[0021] Le document JP H03 110046A TOKIM CORP, 10 mai 1991, concerne du fil pour actionneurs à mémoire de forme.

Résumé de l'invention

[0022] L'invention se propose de réaliser des éléments d'habillage d'horlogerie, à la fois précieux pour bénéficier du titre et de la tenue dans le temps et à la corrosion, et plus légers que les alliages connus.

[0023] A cet effet, l'invention concerne un élément d'habillage pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie, selon la revendication 1.

[0024] L'invention concerne encore une pièce d'horlogerie ou de bijouterie comportant au moins un tel élément d'habillage.

Description sommaire des dessins

[0025] 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 compare les courbes contrainte-déformation d'alliages testés en compression avec une vitesse de déformation de 0.001 /s :

- en trait interrompu $Ti_{50}Pd_{35.5}Nb_{14.5}$,
- en trait continu $Ti_{50}Pd_{32}Fe_{18}$,
- en trait pointillé $Ti_{44.5}Pd_{35}Nb_{11}Fe_{9.5}$
- en trait mixte $Ti_{50}Pd_{50}$.

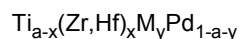
- la figure 2 représente une montre comportant une boîte et un bracelet selon l'invention.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

- [0026]** Toutes les concentrations exprimées dans la description ci-dessous sont atomiques, sauf mention contraire.
- [0027]** L'invention s'intéresse au remplacement de l'or et du palladium dans des alliages comportant du titane.
- 5 **[0028]** L'invention concerne un élément d'habillage 1 d'horlogerie ou de bijouterie (incluant la joaillerie) en alliage précieux léger comportant du titane, et toute pièce d'horlogerie ou de bijouterie comportant un tel élément.
- [0029]** Les recherches ayant abouti à l'invention concernent deux familles d'alliages, décrites successivement.
- [0030]** La première famille d'alliages décrit neuf compositions-type (première à neuvième), faisant appel à cinq groupes de métaux (premier à septième) et à certains de leurs sous-groupes.
- 10 **[0031]** L'utilisation d'alliages, tels que décrits plus haut dans le tableau 1, qui sont surchargés en métal précieux par rapport aux titres auxquels ils peuvent être poinçonnés, engendrent un surcoût inutile. Afin de résoudre ce problème, des substituts avantageux peuvent convenir pour la surcharge de métal précieux, et notamment les métaux d'un deuxième groupe comportant : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Nb, V, Mo, Ta, W.
- [0032]** Ces éléments peuvent être introduits en grande quantité (>10% atomique) dans les alliages TiPd et TiAu en remplacement du palladium et de l'or, respectivement. Par exemple, la ductilité en compression des alliages $Ti_{50}Pd_{35.5}Nb_{14.5}$, $Ti_{50}Pd_{32}Fe_{18}$ et $Ti_{44.5}Pd_{35}Nb_{11}Fe_{9.5}$ (% at.) n'est pas significativement différente de celle d'un alliage binaire équi-atomique TiPd, tel que visible sur la figure 1, qui compare les courbes contrainte-déformation d'alliages $Ti_{50}Pd_{35.5}Nb_{14.5}$, $Ti_{50}Pd_{32}Fe_{18}$, $Ti_{44.5}Pd_{35}Nb_{11}Fe_{9.5}$ et $Ti_{50}Pd_{50}$, testés en compression avec une vitesse de déformation de 0.001 /s.
- 20 **[0033]** Les éléments d'un troisième groupe comportant : Cr, Mn, Cu, Zn et Ag, peuvent être introduits en quantité limitée (<10% at.) dans les alliages TiPd et TiAu en remplacement du palladium et de l'or, respectivement.
- [0034]** Finalement, les éléments d'un quatrième groupe comportant : Al, Si, Ge, Sn, Sb et In, peuvent être introduits en faible quantité (<4% at.) dans les alliages TiPd et TiAu en remplacement du titane ou du palladium et de l'or, respectivement.
- 25 **[0035]** Idéalement, pour des applications en contact avec le corps humain, les matériaux de substitution ne doivent pas générer de risques pour la santé. Pour réduire efficacement le surcoût dû à la présence de métal précieux, les matériaux de substitution de ce dernier ne doivent pas être précieux. Finalement, afin de ne pas trop alourdir l'alliage, les matériaux de substitution, idéalement, ne sont pas plus lourds que le métal substitué.
- [0036]** Une mise en œuvre particulièrement avantageuse de l'invention concerne la substitution d'une partie du palladium dans un alliage TiPd.
- 30 **[0037]** L'invention concerne alors un alliage ductile basé sur l'intermétallique équi-atomique Ti-Pd, dans lequel le surplus de palladium par rapport au titre massique de Pd500 est partiellement ou totalement remplacé par un élément non précieux, de telle sorte que le titane représente toujours 50% atomique de l'alliage final. Un tel alliage présente une ductilité suffisante pour offrir une formabilité similaire à celle d'alliages de titane conventionnels.
- 35 **[0038]** Il s'agit donc de réduire le surtitrage, par une substitution d'une partie du palladium, sans impacter défavorablement la ductilité.
- [0039]** Les alliages ternaires TiPdFe et TiPdNb permettent d'atteindre le titre souhaité. Tout particulièrement, les alliages TiPdNb ne présentent pas d'effet parasite de mémoire de forme, ce qui est avantageux.
- [0040]** La composition de l'alliage peut être formulée selon une des compositions suivantes, où toutes les fractions sont atomiques :
- 40

Première composition :

- 45 **[0041]** On remplace une partie du titane par une même quantité atomique de zirconium ou de hafnium, ces trois éléments ayant des propriétés chimiques très proches et étant facilement substituables les uns par les autres :

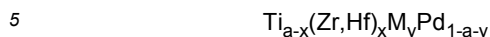


- 50 $0.3 < a < 0.6$; $0 < x < 0.15$; $0.01 < y < 0.4$
M = un ou plusieurs parmi un premier groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.
a définit le décalage par rapport à la composition équi-atomique.
x définit le degré de remplacement du titane par Zr et Hf.
55 y définit la fraction d'élément de substitution.

EP 3 241 078 B1

Deuxième composition :

[0042]



$0.3 < a < 0.6$; $0 < x < 0.05$; $0.01 < y < 0.4$

Restriction du taux de Zr, Hf, par rapport à la première composition

10 Troisième composition :

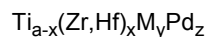
[0043]



$0.3 < a < 0.6$; $0 < x < 0.05$; $0.01 < y < 0.4$; $0.2 < z < 0.55$

Quatrième composition :

20 **[0044]**



$0.44 < a < 0.55$; $0 < x < 0.05$; $0.07 < y < 0.28$; $0.25 < z < 0.45$

25 Parmi la quatrième composition, les compositions particulières qui suivent conviennent particulièrement bien :

$\text{Ti}_{0.5}\text{Pd}_{0.32}\text{Fe}_{0.18}$	$a = 0.5, x = 0, y = 0.18, z = 0.32$
$\text{Ti}_{0.5}\text{Pd}_{0.354}\text{Nb}_{0.146}$	$a = 0.5, x = 0, y = 0.146, z = 0.354$
$\text{Ti}_{0.5}\text{Pd}_{0.404}\text{Au}_{0.09}$	$a = 0.5, x = 0, y = 0.096, z = 0.404$
$\text{Ti}_{0.5}\text{Pd}_{0.323}\text{Co}_{0.177}$	$a = 0.5, x = 0, y = 0.177, z = 0.323$
$\text{Ti}_{0.5}\text{Pd}_{0.32}\text{Fe}_{0.17}\text{Cr}_{0.01}$	$a = 0.5, x = 0, y = 0.18, z = 0.32$
$\text{Ti}_{0.5}\text{Pd}_{0.32}\text{Fe}_{0.17}\text{Cu}_{0.01}$	$a = 0.5, x = 0, y = 0.18, z = 0.32$
$\text{Ti}_{0.49}\text{Zr}_{0.01}\text{Pd}_{0.323}\text{Fe}_{0.177}$	$a = 0.5, x = 0.01, y = 0.177, z = 0.323$
$\text{Ti}_{0.49}\text{Pd}_{0.317}\text{Fe}_{0.173}\text{Al}_{0.02}$	$a = 0.49, x = 0, y = 0.193, z = 0.317$
$\text{Ti}_{0.445}\text{Pd}_{0.35}\text{Nb}_{0.11}\text{Fe}_{0.095}$	$a = 0.445, x = 0, y = 0.205, z = 0.35$

30 Cinquième composition:

[0045] Composition selon la quatrième composition, et pour laquelle M comporte un ou plusieurs éléments pris parmi un cinquième groupe comportant : Nb, Mo, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, In.

45 **[0046]** En substitution totale du palladium, le chrome et le cuivre rendent l'alliage fragile. Le manganèse, le zinc, l'argent, l'aluminium, le silicium, le germanium, l'indium, l'étain et le molybdène peuvent avoir, dans certaines conditions, un effet similaire. Leur teneur doit donc être limitée, et le fer et le niobium sont préférés pour constituer les éléments de substitution majoritaires.

50 Sixième composition :

[0047] Composition selon la cinquième composition, et pour laquelle M comporte Fe et/ou Nb comme éléments majoritaires.

55 Septième composition :

[0048] Composition selon la sixième composition, et contenant 50% en masse de palladium.

EP 3 241 078 B1

Huitième composition :

[0049]

		Alliages TiPdFeCr									
		Atomique				Massique					
		Ti	Pd	Fe	Cr	Total	Ti	Pd	Fe	Cr	Total
5		49.7	32	15.3	3	100	35.01	50.12	12.57	2.3	100
10		49.7	32	12.3	6	100	35.07	50.2	10.13	4.6	100
		49.7	31.9	10.4	8	100	35.14	50.14	8.58	6.14	100

[0050] Plus particulièrement, la composition atomique $Ti_{49.7}Pd_{32}Fe_{15.3}Cr_3$ présente des caractéristiques intéressantes : effet mémoire faible, quantité de deuxième phase faible, et propriétés mécaniques pas trop élevées.

Neuvième composition :

[0051]

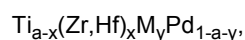
		Alliages TiPdNb							
		Atomique				Massique			
		Ti	Pd	Nb	Total	Ti	Pd	Nb	Total
20		49.7	37.8	12.5	100	31.46	53.18	15.36	100
25		49.7	39.8	10.5	100	31.34	55.8	12.86	100

[0052] Les compositions de cette neuvième composition contenant atomiquement 12.5 et 10.5 % de niobium présentent un effet mémoire de forme alors que la composition $Ti_{50}Pd_{35.5}Nb_{14.5}$ de la figure 1 contenant 14.5% de niobium ne présente pas d'effet de cette nature. Cette composition, selon l'invention, à 14.5% de niobium permet de s'affranchir de ces effets grâce à sa nature biphasée.

[0053] De façon générale, de faibles écarts de compositions, notamment concernant celle du titane, de l'ordre de 0,3% du total, ne changent pas fondamentalement les propriétés de ces différentes compositions, et n'altèrent pas leur aptitude au remplacement des alliages classiques.

[0054] L'invention concerne ainsi un composant d'habillage pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie, réalisé en alliage précieux léger comportant du titane et du niobium.

[0055] Selon la première composition voisine de l'invention exposée plus haut, la composition de cet alliage obéit à la composition atomique :



avec $0.3 < a < 0.6$, $0 < x < 0.15$, $0.01 < y < 0.4$,

et M étant un ou plusieurs parmi un premier groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.

[0056] Plus particulièrement, cet alliage voisin de l'invention comporte entre 15 et 60 % atomique de titane, entre 0 et 69% atomique de palladium, entre 1 et 40% atomique d'or, et le complément à 100% atomique comporte un total compris entre 0 et 15% atomique de zirconium et hafnium, et un ou plusieurs composants pris parmi un sous-groupe du premier groupe composé de : Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, Sb, In.

[0057] Dans une alternative voisine de l'invention, l'alliage comporte en % atomique davantage de palladium que d'or.

[0058] Plus particulièrement, dans une composition voisine de l'invention, l'alliage comporte entre 30% et 60% atomique de titane, et le reste du dit alliage comporte une majorité de palladium, et, en quantité supérieure à 10% atomique du total de l'alliage, au moins un métal d'un deuxième groupe comportant : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Nb, V, Mo, Ta, W.

[0059] Dans une autre alternative voisine de l'invention, l'alliage comporte entre 30% et 60% atomique de titane, et le reste de cet alliage comporte une majorité d'or, et, en quantité supérieure à 10% atomique du total de l'alliage, au moins un métal d'un deuxième groupe comportant : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Nb, V, Mo, Ta, W.

[0060] Dans une réalisation particulière voisine de l'invention, l'alliage comporte au moins un métal d'un troisième groupe comportant : Cr, Mn, Cu, Zn et Ag, la quantité globale des métaux dudit troisième groupe est inférieure à 10% atomique du total de l'alliage.

[0061] Dans une autre réalisation particulière voisine de l'invention, l'alliage comporte au moins un métal d'un quatrième

EP 3 241 078 B1

groupe comportant : Al, Si, Ge, Sn, Sb et In, la quantité globale des métaux du quatrième groupe est inférieure à 4% atomique du total de l'alliage.

[0062] Selon l'invention, l'alliage comporte entre 49.0 et 51.0% atomique de titane.

[0063] Dans une autre réalisation particulière voisine de l'invention, le total en % atomique du titane, du zirconium, et du hafnium, est compris entre 49.0 et 51.0 % atomique.

[0064] Selon la deuxième composition voisine de l'invention exposée plus haut, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_yPd_{1-a-y}$, avec $0.3 < a < 0.6$; $0 < x < 0.05$; $0.01 < y < 0.4$.

[0065] Selon la troisième composition voisine de l'invention exposée plus haut, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_yPd_z$, avec $0.3 < a < 0.6$; $0 < x < 0.05$; $0.01 < y < 0.4$; $0.2 < z < 0.55$.

[0066] Selon la quatrième composition voisine de l'invention exposée plus haut, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{a-x}(Zr,Hf)_xM_yPd_z$, avec $0.44 < a < 0.55$; $0 < x < 0.05$; $0.07 < y < 0.28$; $0.25 < z < 0.45$.

[0067] Plus particulièrement, selon des variantes de cette quatrième composition voisine de l'invention :

- l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_t$, avec r compris entre 49.5 et 50.5 % atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, t compris entre 17.5 et 18.5% atomique, avec $r+s+t=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.50}Pd_{0.32}Fe_{0.18}$.
- l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sNb_u$, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 34.9 et 35.9% atomique, u compris entre 14.1 et 15.1% atomique, avec $r+s+u=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.50}Pd_{0.354}Nb_{0.146}$.
- l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sNb_u$, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 37.3 et 40.3% atomique, u compris entre 10.0 et 13.0% atomique, avec $r+s+u=100$, avec des variantes selon la neuvième composition exposée ci-dessus :
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sNb_u$, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 37.3 et 38.3% atomique, u compris entre 12.0 et 13.0% atomique, avec $r+s+u=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.497}Pd_{0.378}Nb_{0.125}$
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sNb_u$, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 39.3 et 40.3% atomique, u compris entre 10.0 et 11.0% atomique, avec $r+s+u=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.497}Pd_{0.398}Nb_{0.105}$
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sAu_v$, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 39.9 et 40.9% atomique, v compris entre 8.5 et 9.5% atomique, avec $r+s+v=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.50}Pd_{0.404}Au_{0.09}$.
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sCo_w$, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.8 et 32.8% atomique, w compris entre 17.2 et 18.2% atomique, avec $r+s+w=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.50}Pd_{0.323}Co_{0.177}$.
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_cCr_d$, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, c compris entre 16.5 et 17.5% atomique, d compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec $r+s+c+d=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.50}Pd_{0.32}Fe_{0.17}Cr_{0.01}$
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_cCr_d$, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 9.9 et 15.8% atomique, d compris entre 2.5 et 8.5% atomique, avec $c+d$ compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec $r+s+c+d=100$. Selon des variantes décrites selon la huitième composition exposée ci-dessus
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_cCr_d$, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 14.8 et 15.8% atomique, d compris entre 2.5 et 3.5% atomique, avec $c+d$ compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec $r+s+c+d=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.497}Pd_{0.32}Fe_{0.153}Cr_{0.03}$. Selon d'autres variantes :
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_cCr_d$, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 11.8 et 12.8% atomique, d compris entre 5.5 et 6.5% atomique, avec $c+d$ compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec $r+s+c+d=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.497}Pd_{0.32}Fe_{0.123}Cr_{0.06}$
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_cCr_d$, avec r compris entre 49.2 et 50.2% atomique, s compris entre 31.4 et 32.5% atomique, c compris entre 9.9 et 10.9% atomique, d compris entre 7.7 et 8.5% atomique, avec $c+d$ compris entre 17.8 et 18.9% atomique, avec $r+s+c+d=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.497}Pd_{0.319}Fe_{0.104}Cr_{0.08}$
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_eCu_f$, avec r compris entre 49.5 et 50.5% atomique, s compris entre 31.5 et 32.5% atomique, e compris entre 16.5 et 17.5% atomique, f compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec $r+s+e+f=100$. Plus particulièrement dans cette composition voisine de l'invention, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.50}Pd_{0.32}Fe_{0.17}Cu_{0.01}$.
 - l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_gZr_h$, avec r compris entre 48.5 et 49.5% atomique, s compris

EP 3 241 078 B1

entre 31.8 et 32.8% atomique, g compris entre 17.2 et 18.2% atomique, h compris entre 0.5 et 1.5% atomique, avec $r+s+g+h=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.49}Zr_{0.01}Pd_{0.323}Fe_{0.177}$.

- l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_jAl_k$, avec r compris entre 48.5 et 49.5% atomique, s compris entre 31.2 et 32.2% atomique, j compris entre 16.8 et 17.8% atomique, k compris entre 1.5 et 2.5% atomique, avec $r+s+j+k=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.49}Pd_{0.317}Fe_{0.173}Al_{0.02}$.
- l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_rPd_sFe_mNb_n$, avec r compris entre 44.0 et 45.0 % atomique, s compris entre 34.5 et 35.5% atomique, m compris entre 9.0 et 10.0% atomique, n compris entre 10.5 et 11.5% atomique, avec $r+s+m+n=100$. Plus particulièrement, l'alliage obéit à la composition atomique $Ti_{0.445}Pd_{0.35}Nb_{0.11}Fe_{0.095}$.

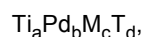
10 **[0068]** Selon la cinquième composition voisine de l'invention exposée ci-dessus, M comporte un ou plusieurs éléments pris parmi un cinquième groupe comportant : Nb, Mo, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, Si, Ge, Sn, In.

[0069] Selon la sixième composition exposée ci-dessus, M comporte Fe et/ou Nb comme éléments majoritaires.

15 **[0070]** Selon la septième composition exposée ci-dessus, l'alliage comporte 50% en masse de palladium. Cette proportion en masse du total de l'alliage ne vient naturellement pas en contradiction avec les proportions atomiques des éléments d'alliage, il s'agit ici d'une condition supplémentaire, nullement incompatible.

[0071] La deuxième famille d'alliages décrit des compositions, faisant notamment appel à trois groupes de métaux (groupe principal de métaux et deux sous-groupes de métaux) et à cinq groupes de traces (groupe principal de traces et quatre sous-groupes de traces). Ce qui suit concerne cette deuxième famille.

20 **[0072]** Un composant voisin de l'invention concerne un composant d'habillage 1 pour pièce d'horlogerie ou de bijouterie, réalisé en alliage précieux léger de cette deuxième famille d'alliages, comportant du titane et du palladium. Cet alliage obéit à la formulation atomique



25 où a, b, c, d sont des fractions atomiques du total, telles que $a+b+c+d=1$, avec:

- a compris entre 0.44 et 0.55, bornes comprises,
- b compris entre 0.30 et 0.45, bornes comprises,
- 30 - c compris entre 0.04 et 0.24, bornes comprises,
- d compris entre 0.001 et 0.03, bornes comprises,
- où l'alliage comporte au plus deux métaux M, pris parmi un groupe principal de métaux composé de : Nb, V, Fe, Co, Au, Pt, la fraction atomique c étant le total des fractions atomiques des métaux M,
- où la fraction atomique d est le total des fractions atomiques de traces de métaux T, chaque trace de métal T étant prise avec une proportion atomique inférieure à 3,0% du total de l'alliage, les traces de métal T étant prises parmi un groupe principal de traces comportant Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, B, Si, Ge, Sn, Sb, In, à l'exception des métaux M incorporés dans l'alliage, lequel alliage comporte au moins 0.05% de bore en fraction atomique,
- 35 - le complément atomique à 100% étant constitué de ces au plus deux métaux M,
- 40 - et où l'alliage comporte au moins 50% en masse de palladium.

[0073] Plus particulièrement, cet alliage comporte, en proportions atomiques du total, moins de 0.3% de bore.

[0074] Dans une composition particulière à fourchette réduite en titane, ces fractions atomiques a, b, c, d sont telles que :

- 45 - a compris entre 0.48 et 0.52, bornes comprises,
- b compris entre 0.30 et 0.43, bornes comprises,
- c compris entre 0.05 et 0.21, bornes comprises,
- d compris entre 0.001 et 0.03, bornes comprises.

50 **[0075]** Dans une variante voisine de l'invention dont l'or, le platine et le cobalt sont écartés de la liste des métaux M,

- ces au plus deux métaux M sont pris parmi un premier sous-groupe de métaux composé de : Nb, V, Fe, la fraction atomique c étant le total des fractions atomiques des métaux M,

55 et les fractions atomiques a, b, c, d sont telles que:

- a compris entre 0.49 et 0.51, bornes comprises,
- b compris entre 0.30 et 0.38, bornes comprises,

EP 3 241 078 B1

- c compris entre 0.09 et 0.20, bornes comprises,
- d compris entre 0.001 et 0.03, bornes comprises.

5 **[0076]** Plus particulièrement encore dans cette même variante sans or, platine ni cobalt, les traces de métal T sont prises parmi un premier sous-groupe de traces comportant Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Ni, Ru, Rh, Ir, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, B, Si, Ge, Sn, Sb, In, à l'exception des métaux M incorporés dans l'alliage.

[0077] Plus particulièrement, toujours dans cette même variante sans or, platine ni cobalt, les traces de métal T sont prises parmi un deuxième sous-groupe de traces comportant Nb, V, Fe, Ru, Rh, Au, Pt, Cr, B, à l'exception des métaux M incorporés dans l'alliage.

10 **[0078]** Dans une composition voisine de l'invention sans or, platine ni cobalt, et sans vanadium,

- ces au plus deux métaux M, sont pris parmi un deuxième sous-groupe de métaux composé de: Nb, Fe, la fraction atomique c étant le total des fractions atomiques des métaux M,

15 et les fractions atomiques a, b, c, d sont telles que:

- a compris entre 0.49 et 0.51, bornes comprises,
- b compris entre 0.30 et 0.38, bornes comprises,
- c compris entre 0.09 et 0.19, bornes comprises,
- 20 - d compris entre 0.001 et 0.03, bornes comprises.

[0079] Dans une sous-variante voisine de l'invention où l'alliage comporte un seul métal M constitué par le fer,

- l'alliage obéit à la formulation atomique $Ti_aPd_bFe_cT_d$,
- 25 - les traces de métal T sont prises parmi un troisième sous-groupe de traces comportant Nb, V, Ru, Rh, Au, Pt, Cr, B,

et les fractions atomiques a, b, c, d sont telles que:

- a compris entre 0.49 et 0.51, bornes comprises,
- 30 - b compris entre 0.31 et 0.35, bornes comprises,
- c compris entre 0.11 et 0.19, bornes comprises,
- d compris entre 0.001 et 0.03, bornes comprises.

35 **[0080]** Plus particulièrement, dans cette variante où l'alliage comporte un seul métal M constitué par le fer, l'alliage comporte au plus deux traces de métal T prises parmi le chrome et le bore, et les fractions atomiques a, b, c, d sont telles que:

- a compris entre 0.49 et 0.51, bornes comprises,
- b compris entre 0.31 et 0.33, bornes comprises,
- 40 - c compris entre 0.14 et 0.19, bornes comprises,
- d compris entre 0.010 et 0.030, bornes comprises.

[0081] Un autre alliage voisin de l'invention comporte une seule trace de métal T constituée par le chrome, l'alliage obéissant à la formulation atomique $Ti_aPd_bFe_cCr_d$.

45 **[0082]** L'alliage selon l'invention comporte un seul métal M constitué par le niobium, l'alliage obéit à la formulation atomique $Ti_aPd_bNb_cT_d$,

- les traces de métal T sont prises parmi un quatrième sous-groupe de traces comportant V, Ru, Rh, Au, Pt, Cr, B,
- et les fractions atomiques a, b, c, d sont telles que:
- 50 - a compris entre 0.49 et 0.51, bornes comprises,
- b compris entre 0.34 et 0.38, bornes comprises,
- c compris entre 0.09 et 0.16, bornes comprises,
- d compris entre 0.001 et 0.03, bornes comprises.

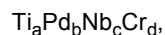
55 **[0083]** Dans une composition particulière de cette sous-variante où l'alliage comporte un seul métal M constitué par le niobium, l'alliage comporte au plus deux traces de métal T prises parmi le chrome et le bore, et les fractions atomiques a, b, c, d sont telles que:

EP 3 241 078 B1

- a compris entre 0.49 et 0.51, bornes comprises,
- b compris entre 0.34 et 0.36, bornes comprises,
- c compris entre 0.11 et 0.15, bornes comprises,
- d compris entre 0.010 et 0.030, bornes comprises.

5

[0084] Dans une autre composition de cette même sous-variante où l'alliage comporte un seul métal M constitué par le niobium, l'alliage comporte une seule trace de métal T constituée par le chrome, l'alliage obéit à la formulation atomique



10

et les fractions atomiques a, b, c, d sont telles que:

- a compris entre 0.49 et 0.51, bornes comprises,
- b compris entre 0.34 et 0.36, bornes comprises,
- c compris entre 0.11 et 0.15, bornes comprises,
- d compris entre 0.010 et 0.030, bornes comprises.

15

[0085] Pour l'ensemble de cette deuxième famille d'alliages, on peut avantageusement réduire le taux de palladium pour réduire le coût de l'alliage.

20

[0086] Ainsi, selon l'invention, la teneur massique du palladium est inférieure ou égale à 51.0% du total de l'alliage.

[0087] L'invention concerne encore une pièce d'horlogerie 10 ou de bijouterie, notamment une montre, comportant au moins un tel élément d'habillage 1.

[0088] En résumé, pour l'ensemble des compositions selon l'invention, les différents alliages sélectionnés ci-dessus sont ductiles, et permettent donc une mise en forme par les procédés habituels de déformation.

25

[0089] Ces alliages sont encore :

- précieux, au sens légal du terme (aloi) ;
- particulièrement légers en comparaison avec la majorité des alliages précieux, au sens légal du terme ;
- sans danger pour le corps humain ;
- très résistants à la corrosion.

30

[0090] La réalisation d'éléments d'habillage horloger dans l'alliages cités selon l'invention bénéficie de l'optimisation de la composition de l'alliage selon différents angles :

- ajout d'éléments abaissant le point de fusion afin de faciliter la mise en œuvre ;
- modification de la teneur en élément de remplacement du métal précieux afin de modifier les propriétés mécaniques de l'alliage ;
- diverses modifications légères visant à obtenir des alliages à durcissement structural.

35

[0091] La sélection des alliages avec composants de substitution selon l'invention permet, encore, de supprimer l'effet mémoire de forme observé dans la plupart des alliages de base décrits. Par exemple, l'alliage $\text{Ti}_{0.5}\text{Pd}_{0.354}\text{Nb}_{0.146}$ présente un effet mémoire de forme quasi nul.

40

[0092] L'invention autorise de nombreuses applications, et, notamment et de façon non limitative :

- éléments d'habillage: carrures, fonds, lunettes de montres, et éléments d'habillage externe (poussoirs, fermoirs, bracelets) ;
- bijoux, composants de mouvement et d'habillage interne de montres.

45

50 Revendications

1. Élément d'habillage de montre, pris parmi carrure, fond, lunette, bracelet, fermoir, dont le matériau est un alliage titrable, **caractérisé en ce que** ledit alliage comporte au moins du titane et du palladium, la teneur massique du palladium étant au moins 50.0%, et inférieure ou égale à 51.0% du total dudit alliage, **et en ce que** :

55

- ledit alliage comporte du niobium et obéit à la formulation atomique $\text{Ti}_a\text{Pd}_b\text{Nb}_c\text{T}_d$, où a, b, c, d sont des fractions atomiques du total, telles que $a+b+c+d=1$,
- où la fraction atomique d est le total des fractions atomiques de traces de métaux T, chaque dite trace de

EP 3 241 078 B1

métal T étant prise avec une proportion atomique inférieure à 3,0% du total dudit alliage, lequel alliage comporte au moins 0.05% de bore en fraction atomique, lesdites traces de métal T sont prises parmi un sous-groupe de traces comportant V, Ru, Rh, Au, Pt, Cr, B,

- le complément atomique à 100% étant constitué du niobium,

- et lesdites fractions atomiques a, b, c, d sont telles que:

- a compris entre 0.49 et 0.51, bornes comprises,

- b compris entre 0.34 et 0.38, bornes comprises,

- c compris entre 0.09 et 0.16, bornes comprises,

- d compris entre 0.001 et 0.03, bornes comprises.

2. Composant d'habillage (1) selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit alliage comporte, en proportions atomiques du total, moins de 0.3% de bore.

3. Composant d'habillage (1) selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit alliage comporte au plus deux dites traces de métal T prises parmi le chrome et le bore, et **en ce que** lesdites fractions atomiques a, b, c, d sont telles que:

- a compris entre 0.49 et 0.51, bornes comprises,

- b compris entre 0.34 et 0.36, bornes comprises,

- c compris entre 0.11 et 0.15, bornes comprises,

- d compris entre 0.010 et 0.030, bornes comprises.

4. Pièce d'horlogerie (10) ou de bijouterie comportant au moins un élément d'habillage (1) selon l'une des revendications 1 à 3.

Patentansprüche

1. Ausstattungselement für eine Uhr, ausgewählt aus Gehäuse, Rückseite, Umrandung, Armband, Verschluss, dessen Material eine titrierfähige Legierung ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung wenigstens Titan und Palladium enthält, wobei der Massenanteil des Palladiums wenigstens 50,0 % und weniger oder gleich 51,0 % der Gesamtheit der Legierung beträgt, und dadurch, dass:

- die Legierung Niob umfasst und der atomaren Formel $Ti_aPd_bNb_cT_d$ folgt, wobei a, b, c, d atomische Fraktionen der Gesamtheit sind, beispielsweise $a+b+c+d=1$, wobei die atomische Fraktion d die Gesamtheit der atomischen Fraktionen von Metallspuren T entspricht, wobei jede Metallspur T mit einer atomischen Proportion geringer als 3,0 % der Gesamtheit der Legierung entnommen ist, wobei die Legierung wenigstens 0,05 % Bor als atomare Fraktion umfasst, wobei die Metallspuren T aus einer Untergruppe von Spuren entnommen werden umfassend V, Ru, Rh, Au, Pt, Cr, B,

- wobei das atomare Komplement zu 100 % aus Niob besteht,

- und wobei die atomaren Fraktionen a, b, c, d folgendermaßen beschaffen sind:

- a zwischen 0,49 und 0,51, einschließlich der Grenzwerte,

- b zwischen 0,43 und 0,38, einschließlich der Grenzwerte,

- c zwischen 0,09 und 0,16, einschließlich der Grenzwerte,

- d zwischen 0,001 und 0,03, einschließlich der Grenzwerte.

2. Ausstattungsbauteil (1) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung in atomischen Proportionen zur Gesamtheit weniger als 0,3 % Bor umfasst.

3. Ausstattungsbauteil (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung höchstens zwei Metallspuren T aus Chrom und Bor umfasst und dadurch, dass die atomischen Fraktionen a, b, c, d folgendermaßen beschaffen sind:

- a zwischen 0,49 und 0,51, einschließlich der Grenzwerte,

- b zwischen 0,34 und 0,36, einschließlich der Grenzwerte,

- c zwischen 0,11 und 0,15, einschließlich der Grenzwerte,

- d zwischen 0,010 und 0,030, einschließlich der Grenzwerte.

4. Uhr (10) oder Schmuckstück, umfassend wenigstens ein Ausstattungselement (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3. Ansprüche 1 bis 3.

5 **Claims**

1. Watch external component (1), taken from middle part, back, bezel, bracelet, clasp, the material of which is a titratable alloy, **characterised in that** said alloy includes at least titanium and palladium, the mass content of palladium being at least 50.0%, and less than or equal to 51.0% of the total of said alloy, and **in that**:

- said alloy includes niobium and conforms to the atomic formula $i_aPd_bM_cT_d$, where a, b, c, d are atomic fractions of the total, such that $a+b+c+d=1$.

- where the atomic fraction d is the sum of the atomic fractions of metal traces T, each said metal trace T being taken with an atomic proportion of less than 3.0% of the total of said alloy, which alloy includes at least 0.05% of boron in atomic fraction, said metal traces T are taken from a sub-group of traces including V, Ru, Rh, Au, Pt, Cr, B,

- the atomic complement to 100% consisting of niobium,

- and said atomic fractions a, b, c, d are such that:

- a is comprised between 0.49 and 0.51 inclusive,

- b is comprised between 0.34 and 0.38 inclusive,

- c is comprised between 0.09 and 0.16 inclusive,

- d is comprised between 0.001 and 0.03 inclusive.

2. External component (1) according to claim 1, **characterised in that** said alloy includes, in atomic proportions of the total, less than 0.3% of boron.

3. External component (1) according to claim 1 or 2, **characterised in that** said alloy includes at most two said metal traces T taken from among chromium and boron, and **in that** said atomic fractions a, b, c, d are such that:

- a is comprised between 0.49 and 0.51 inclusive,

- b is comprised between 0.34 and 0.36 inclusive,

- c is comprised between 0.11 and 0.15 inclusive,

- d is comprised between 0.010 and 0.030 inclusive.

4. Timepiece (10) or piece of jewellery including at least one external component (1) according to one claims 1 to 3.

Fig. 1

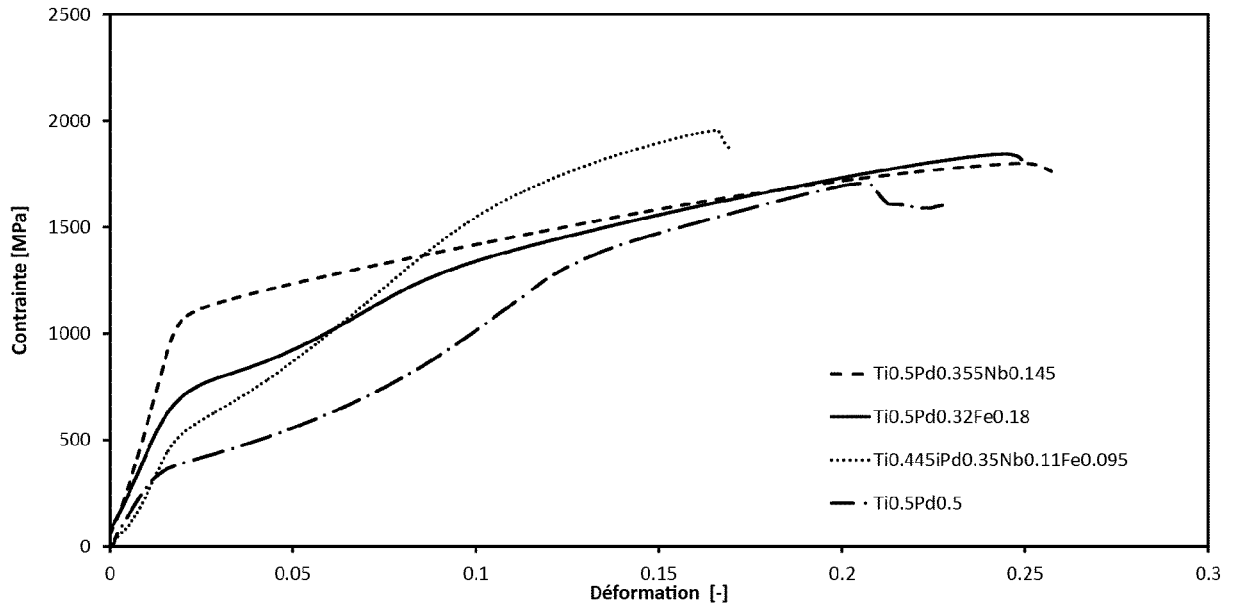
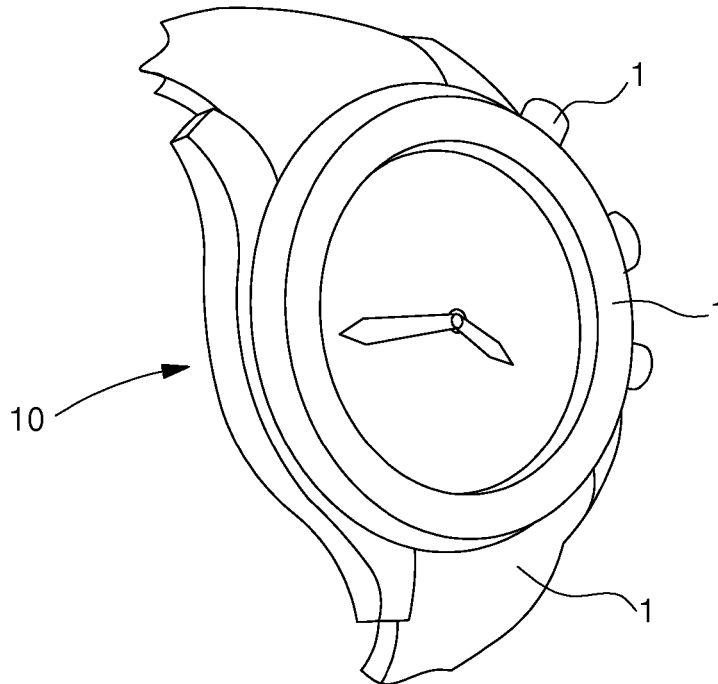


Fig. 2



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

- WO 2012119647 A1 [0006]
- EP 0267318 A [0013]
- EP 0239747 A [0014]
- CH 704233 [0015]
- GB 876887 A [0016]
- JP H06145843 A [0019]
- JP H03110046 A [0021]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **MITSUHARU TODAI et al.** Temperature dependence of diffuse satellites in Ti(50-x)Pd-xFe(14=x=20 (at%)) alloys. *Journal of alloys and compounds*, 27 Juillet 2014, vol. 615, 1047-1051 [0018]
- Martensitic transformation and shape memory effect in B2 intermetallic compounds of titanium. **KHACHIN V N.** *Revue de physique appliquée*. E D P Sciences, 01 Juillet 1989, vol. 24, 733-739 [0020]