

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 mai 2018 (11.05.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/083311 A1

(51) Classification internationale des brevets :

<i>C21C 7/04</i> (2006.01)	<i>C22C 38/38</i> (2006.01)
<i>C21C 7/076</i> (2006.01)	<i>C22C 38/40</i> (2006.01)
<i>C21C 7/10</i> (2006.01)	<i>C22C 38/50</i> (2006.01)
<i>C22B 9/04</i> (2006.01)	<i>G01D 9/00</i> (2006.01)
<i>C22B 9/18</i> (2006.01)	<i>G04B 1/00</i> (2006.01)
<i>C22C 38/04</i> (2006.01)	<i>G04B 17/00</i> (2006.01)
<i>C22C 38/08</i> (2006.01)	<i>G04B 17/06</i> (2006.01)
<i>C22C 38/14</i> (2006.01)	<i>G04B 43/00</i> (2006.01)
<i>C22C 38/18</i> (2006.01)	<i>C21D 6/00</i> (2006.01)

européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/078365

(22) Date de dépôt international :

06 novembre 2017 (06.11.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

16306448.8 04 novembre 2016 (04.11.2016) EP

(71) **Déposant : RICHEMONT INTERNATIONAL SA** [CH/CH] ; 10 Route des Biches, 1752 VILLARS-SUR-GLÂNE (CH).

(72) **Inventeurs : POMMIER, Stéphane** ; Route de Moutier 69, 2800 DELEMONT (CH). **DIOLOGENT, Frédéric** ; Rue Edouard Désor 3, 2000 NEUCHÂTEL (CH).

(74) **Mandataire : DENJEAN, Eric** et al. ; CABINET LAURENT & CHARRAS, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, 69574 DARDILLY Cédex (FR).

(81) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

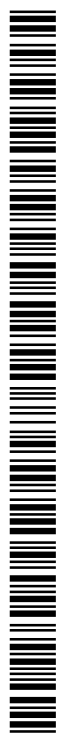
(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),

(54) **Title:** TIMEPIECE RESONATOR

(54) **Titre :** RESONATEUR POUR PIECE D'HORLOGERIE

(57) **Abstract:** An antiferromagnetic alloy consisting of: between 10.0 and 30.0 wt.-% manganese, • between 4.0 and 10.0 wt.-% chromium, • between 5.0 and 15.0 wt.-% nickel, • between 0.1 and 2.0 wt.-% titanium, • the remainder being iron and residual impurities, the alloy being free of beryllium.

(57) **Abstrégé :** Alliage antiferromagnétique constitué de : • de 10,0 % à 30,0 % en poids de manganèse, • de 4,0 % à 10,0 % en poids de chrome, • de 5,0 % à 15,0 % en poids de nickel, • de 0,1 % à 2,0 % en poids de titane, • le reste étant du fer et des impuretés résiduelles, l'alliage étant exempt de béryllium.



WO 2018/083311 A1

RÉSONATEUR POUR PIÈCE D'HORLOGERIE

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 La présente invention concerne un alliage antiferromagnétique à base de fer et de manganèse ainsi que son procédé de préparation (mise en alliage et transformation). L'invention concerne également des pièces mécaniques composées au moins en partie de cet alliage antiferromagnétique.
- 10 Le domaine d'utilisation de la présente invention concerne l'horlogerie, en particulier les résonateurs pour pièce d'horlogerie.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

- 15 Un résonateur pour pièce d'horlogerie a pour fonction première de résonner de manière invariable quel que soit l'environnement dans lequel il se trouve. C'est la raison pour laquelle un résonateur est préférentiellement constitué d'un matériau élinvar (constitué par exemple de 59 % de fer, 36 % de nickel, et 5 % de chrome), c'est-à-dire que son module d'Young (ou d'élasticité) reste insensible aux variations de températures
- 20 (Charles-Edouard Guillaume, prix Nobel de physique de 1920). Les documents EP 1 422 436 et EP 0 886 195 proposent des solutions permettant d'avoir des matériaux qui sont, en plus, insensibles aux champs magnétiques. De manière générale, un résonateur est fabriqué à partir d'alliages complexes et coûteux.
- 25 Historiquement, l'alliage le plus utilisé est une base fer-nickel. Plusieurs additifs ont été incorporés à cet alliage de base pour conférer les propriétés requises de résistance mécanique, de résistance à la corrosion, ou encore de résistance aux variations de température ou de pression. Ainsi, les alliages dont les résonateurs pour pièce d'horlogerie sont constitués comprennent généralement, en plus du fer et du nickel,
- 30 plusieurs additifs tels que le chrome, le silicium, le titane, le manganèse et le béryllium. Cet alliage, connu comme l'alliage Nivarox, est un alliage élinvar présentant un module d'Young insensible aux changements de température. En outre, son module d'Young varie très légèrement dans les températures considérées (-15 à -50 °C en général) mais beaucoup moins que la plupart des alliages (figure 1).

- Cependant, les procédés de fabrication de ces alliages sont complexes et la reproductibilité de ceux-ci est limitée, ce qui peut entraîner des modifications des propriétés mécaniques intrinsèques des alliages. Le principal problème de cet alliage est qu'il est sensible aux champs magnétiques. Or, ces dernières années, l'environnement magnétique des montres a bien changé avec les nouvelles technologies telles que les téléphones portables, les bracelets connectés et les ordinateurs portables ou l'augmentation de la puissance et du nombre d'aimants dans la vie quotidienne (fermoir de sac à mains, fermeture de portes ou encore détecteurs de métaux).
- 10 Par ailleurs, l'évolution des réglementations sur les produits chimiques étant constante, la plupart des alliages connus ne peuvent ou ne pourront plus nécessairement être produits dans le futur. En effet, bon nombre d'entre eux contiennent des éléments potentiellement dangereux pour la santé comme des allergènes, des cancérigènes, des mutagènes ou des reprotoxiques. Ainsi, il serait très avantageux de développer un nouvel
- 15 alliage ayant toutes les propriétés mécaniques, magnétiques, de résistance à la corrosion, élinvar (module d'Young insensible aux changements de température) et étant inoffensifs pour la santé pour servir de matériau de base d'un résonateur pour pièce d'horlogerie.
- 20 Une alternative aux alliages métalliques a été développée. Cette alternative consiste à graver des galettes de silicium ce qui rend entre-autres le procédé de fabrication reproductible. Cependant, notamment dans le cas d'une utilisation en tant que ressort spiral, le comportement mécanique n'est pas homogène en fonction de l'axe du mouvement (EP 1 422 436). D'autre part, les procédés de fabrication actuels limitent les
- 25 géométries du résonateur ainsi que les opérations de correction par déformation plastique par exemple, comme la réalisation d'une courbe terminale Phillips ou Breguet.
- Le Demandeur a mis au point un nouvel alliage antiferromagnétique à base de fer et de manganèse remédiant aux problèmes de l'art antérieur. Cet alliage peut servir de
- 30 matériau pour la fabrication d'un résonateur pour pièce d'horlogerie. En effet, cet alliage présente les propriétés mécaniques requises pour pouvoir être mis en forme pour former un ressort spiral par exemple, ce qui n'est pas le cas de tous les alliages antiferromagnétiques (Liu et al., Acta Materialia, 2003, 51, 507–519). Pour cela, l'alliage doit pouvoir être tréfilé, laminé, enroulé et présenter des propriétés élastiques
- 35 adéquates.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'alliage antiferromagnétique selon l'invention est principalement constitué de fer et de manganèse. Eu égard à sa composition et à son procédé de préparation, il procure une alternative peu onéreuse et pouvant être aisément mise en œuvre par rapport aux matériaux de l'art antérieur.

De manière générale, l'alliage antiferromagnétique selon l'invention est exempt de cobalt et de béryllium.

10

Cet alliage présente une dureté comprise entre 200 Hv et 400 Hv, préférentiellement entre 280 Hv et 370 Hv, ce qui est adapté pour une utilisation dans le domaine de l'horlogerie.

15 Cet alliage présente un module d'Young compris entre 150 GPa et 250 GPa, préférentiellement entre 160 GPa et 200 GPa, ce qui est adapté pour une utilisation dans le domaine de l'horlogerie.

20 Ainsi, l'invention concerne également un procédé de fabrication de cet alliage antiferromagnétique et son utilisation dans le domaine de l'horlogerie, par exemple pour fabriquer un résonateur pour pièce d'horlogerie.

Alliage

25 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'alliage antiferromagnétique ayant une composition constituée de :

- 10,0 % à 30,0 % en poids de manganèse,
- 4,0 % à 10,0 % en poids de chrome,
- 5,0 % à 15,0 % en poids de nickel,
- 30 • 0,1 % à 2,0 % en poids de titane,
- le reste étant du fer et des impuretés résiduelles.

Les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids de l'alliage antiferromagnétique.

35

Il s'agit d'un alliage dont la composition est homogène. Les éléments sont donc répartis de manière homogène au sein de l'alliage.

5 Cet alliage est constitué des éléments ci-dessus. En d'autres termes, elle ne comprend pas d'autres éléments. Ainsi, cet alliage est dépourvu de cobalt et de béryllium.

L'alliage est avantageusement dépourvu d'impuretés résiduelles. Ainsi, il comprend avantageusement moins de 1 500 ppm d'impuretés résiduelles, par rapport à son poids, plus avantageusement moins de 600 ppm.

10

Les ppm sont exprimées en poids par rapport au poids de l'alliage antiferromagnétique.

Les impuretés résiduelles peuvent correspondre à au moins un des éléments suivants : silicium, carbone, soufre, oxygène et azote. Dans cet alliage, la concentration en silicium n'excède pas 500 ppm. En outre, la concentration en carbone ou oxygène ou de soufre n'excède pas 100 ppm. Finalement, la concentration en azote n'excède pas 20 ppm.

15

De manière avantageuse, la teneur en manganèse est comprise entre 10 % et 30 % en poids, plus avantageusement entre 24,0 % et 26,0 % en poids, et encore plus avantageusement entre 24,0 et 24,6 % en poids. La teneur en manganèse est importante, car c'est associé au manganèse que le fer se transforme en une phase antiferromagnétique. Il en faut donc suffisamment pour que le fer ne soit plus ferromagnétique. En revanche, il est inutile de dépasser la concentration optimum en manganèse.

25

De manière avantageuse, la teneur en chrome est comprise entre 4,0 % et 10,0 % en poids, plus avantageusement entre 6,5 % et 9,0 % en poids, et encore plus avantageusement entre 7,0 et 9,0 % en poids, préférentiellement entre 7,3 et 8,1 % en poids. Le chrome forme une couche d'oxyde protectrice au contact de l'air (aussi appelée couche de passivation) qui empêche une corrosion prématurée du matériau. Une quantité trop faible en chrome ne permet pas d'avoir les propriétés anticorrosion.

30

De manière avantageuse, la teneur en nickel est comprise entre 5,0 % et 15,0 % en poids, plus avantageusement entre 5,5 % et 7,5 % en poids, préférentiellement entre 6,3 et 6,6 % en poids. Le nickel sert à stabiliser la phase antimagnétique fer-manganèse qui n'est sans cela stable qu'à des températures supérieures à la température ambiante.

35

Selon un autre mode de réalisation, la teneur en titane est avantageusement comprise entre 0,5 % et 2,0 % en poids, plus avantageusement entre 0,3 % et 1,3 % en poids, et encore plus avantageusement entre 0,3 % et 1,2 % en poids, préférentiellement entre 0,5 et 0,8 % en poids. Le titane est un durcisseur, il sert à obtenir les propriétés
5 mécaniques nécessaires au procédé de transformation de la matière. Par contre, son affinité avec l'oxygène et l'azote en font une pompe à impuretés. En d'autres termes, la présence de titane favorise également la présence d'impuretés. C'est pour cela que sa teneur est limitée.

- 10 Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage antiferromagnétique est constitué de :
- 24,0 à 26,0 % en poids de manganèse,
 - 7,0 à 9,0 % en poids de chrome,
 - 5,5 à 7,5 % en poids de nickel,
 - 0,3 à 1,2 % en poids de titane,
 - 15 • l'alliage étant exempt de béryllium,
 - le reste étant du fer et des impuretés résiduelles.

- Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage antiferromagnétique est constitué de :
- 24,0 à 24,6 % en poids de manganèse,
 - 20 • 7,3 à 8,1 % en poids de chrome,
 - 6,3 à 6,6 % en poids de nickel,
 - 0,5 à 0,8 % en poids de titane,
 - l'alliage étant exempt de béryllium,
 - le reste étant du fer et des impuretés résiduelles.

25

La quantité de fer est ajustée en fonction des modes de réalisation et correspond à la quantité nécessaire pour atteindre 100 % en poids. Comme déjà indiqué, la quantité d'impuretés est avantageusement inférieure à 1 500 ppm.

30 Utilisation de l'alliage

De manière avantageuse, l'alliage antiferromagnétique selon l'invention est utilisé dans le domaine de l'horlogerie, notamment pour la fabrication d'un composant de mouvement horloger.

35

Aussi, la présente invention concerne également un composant de mouvement horloger au moins en partie constitué de cet alliage antiferromagnétique. Il est avantageusement intégralement constitué de cet alliage.

- 5 Selon un autre mode de réalisation particulier, le composant de mouvement horloger est un résonateur, au moins en partie constitué de cet alliage antiferromagnétique. De manière avantageuse, le résonateur est entièrement constitué de l'alliage antiferromagnétique.
- 10 Selon un autre mode de réalisation particulier, le résonateur est sous forme de ressort spiral, mais il peut aussi s'agir d'un résonateur à lames flexibles, comme un diapason, ou encore d'un résonateur de type à pivot virtuel, faisant appel au principe de guidage flexible.
- 15 L'invention concerne également un mouvement horloger comprenant au moins un des composants constitué au moins en partie de cet alliage antiferromagnétique.

L'invention concerne également une montre comprenant un mouvement horloger dont au moins un des composants comprend cet alliage antiferromagnétique.

20

Cette montre comprend au moins un composant au moins en partie constitué de l'alliage antiferromagnétique. De manière préférée, le composant est un résonateur et de manière plus préférée, le composant est un ressort spiral intégralement constitué de l'alliage selon l'invention.

25

Procédé de fabrication et façonnage de l'alliage antiferromagnétique

- Le procédé de fabrication de l'alliage antiferromagnétique selon l'invention comporte au moins une fonte et une étape de purification. La fonte permet de former l'alliage avec
- 30 les métaux désirés. La deuxième fonte permet de purifier l'alliage par le retrait d'un maximum d'impuretés. Une attention particulière est portée sur le manganèse dont la pression partielle de son gaz est relativement élevée aux températures de fusion de l'alliage. De manière avantageuse, le procédé selon l'invention permet de conserver la même quantité de manganèse avant et après une fonte et une étape de purification.

35

Ce procédé pour réaliser un alliage comprenant du fer et du manganèse, et plus particulièrement d'un alliage selon l'invention. Ce procédé comporte notamment les étapes successives suivantes :

- 5 • une étape de fonte des constituants de l'alliage, réalisée en une ou plusieurs phases, permettant de former l'alliage contenant les métaux désirés, et opérée à une température T_{fon} égale ou supérieure à la température de fonte des constituants de l'alliage, les constituants de l'alliage étant au moins à base de fer et à base de manganèse,
- 10 • une étape de purification, réalisée en une ou plusieurs phases, permettant d'enlever les impuretés des constituants de l'alliage tout en limitant l'évaporation de manganèse, et opérée à une température T_{pur} et à une pression P supérieure à la pression atmosphérique.

15 De manière avantageuse, à l'issue de l'étape de purification, l'alliage présente une teneur totale en impuretés inférieure ou égale à 1500 ppm. Les impuretés sont celles mentionnées ci-dessus.

20 L'étape de purification à la pression P est réalisée de manière à limiter l'évaporation du manganèse. Ainsi, de manière avantageuse, la variation de la teneur en manganèse résultant de l'étape de purification opérée à la température T_{pur} et sous pression P ne dépasse pas 5 %. En d'autres termes, il résulte de l'étape de purification une variation en manganèse avantageusement inférieure ou égale à 5 % en poids, par rapport à la quantité de manganèse résultant de l'étape de fonte.

25 Ainsi, le procédé de fabrication de l'alliage antiferromagnétique selon l'invention comporte au moins les étapes successives suivantes :

- 30 a) une étape de fonte des constituants de l'alliage permettant de former l'alliage avec les métaux désirés ; cette étape peut par exemple être réalisée dans un four à arc (notamment un four à arc électrique) ou un four à induction sous vide (VIM : vacuum induction melting),
- 35 b) une fonte de l'alliage obtenu à l'étape a) permettant de purifier l'alliage tout en limitant la variation de la teneur en manganèse, notamment en limitant son évaporation en réalisant cette étape à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Sans se limiter à ces techniques, cette étape peut par exemple être réalisée par une technique choisie parmi la refusion sous laitier électro-conducteur sous pression (PESR : pressure electro slag remelting) ou encore en creuset froid pour permettre la dissolution des impuretés et des inclusions. L'étape de purification

est ainsi réalisée par un procédé impliquant une refusion à une pression supérieure à la pression atmosphérique, avantageusement un procédé de refusion sous laitier électro-conducteur à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

- 5 De manière avantageuse, la température T_{pur} est comprise entre 1250 et 1450 °C, plus avantageusement entre 1300 et 1400 °C.

En outre, la température T_{fon} de l'étape de fonte des constituants de l'alliage est avantageusement comprise entre 1250 °C et 1450 °C, plus avantageusement entre
10 1300 °C et 1400 °C.

Pour l'étape de purification, il est important de noter que le manganèse tend à s'évaporer assez rapidement au-delà d'une certaine température. Or, la teneur de l'alliage final en manganèse étant très importante à l'obtention de certaines propriétés du matériau, il est
15 important de recourir à un procédé limitant son évaporation. Alors que l'évaporation dépend, au-delà d'une certaine température, de la pression d'exposition de la matière au procédé, une étape réalisée sous pression réduit sensiblement la variation de la concentration en manganèse.

- 20 L'étape de purification opérée à une température T_{pur} selon la plage énoncée précédemment est avantageusement réalisée à une pression P supérieure à 10 bar, plus avantageusement supérieure à 20 bar, et encore plus avantageusement supérieure à 40 bar. La pression P est avantageusement inférieure ou égale à 50 bar.

- 25 En revanche, l'étape de fonte n'est pas nécessairement réalisée à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Elle peut notamment être réalisée sous vide par exemple dans un four à induction sous vide.

Afin d'utiliser cet alliage dans le domaine de l'horlogerie, il est façonné selon les
30 techniques conventionnelles. Il est à noter que le procédé décrit ci-dessus peut tout aussi être appliqué, sans sortir du cadre de l'invention, à tout alliage comprenant les éléments fer et manganèse, notamment à tout alliage dans lequel la teneur en manganèse devait être maîtrisée.

- 35 Ainsi, de manière générale, pour former un ressort spiral, un lingot de l'alliage antiferromagnétique est forgé à chaud. Le forgeage du lingot est réalisé à une température inférieure à la température de fusion de l'alliage, préférentiellement

inférieure ou égale à 1100 °C. Cependant, la température de forgeage est avantageusement supérieure à 800 °C. Le forgeage permet d'obtenir des barres dont le diamètre est préférentiellement compris entre 10 mm et 40 mm, plus préférentiellement entre 15 mm et 25 mm.

5

Les barres obtenues par forgeage à chaud sont ensuite laminées à chaud puis à froid jusqu'à un diamètre de 5 mm.

De manière avantageuse, le laminage est effectué après un traitement thermique à une température préférentiellement comprise entre 1200 °C et 800 °C, plus
10 préférentiellement entre 1100 °C et 900 °C pour abaisser sa dureté.

Avantageusement, les barres d'un diamètre de 5 mm sont ensuite tréfilées à froid jusqu'au diamètre désiré, avantageusement de l'ordre de 0,5 mm. Au cours du tréfilage, un ou plusieurs traitements thermiques peuvent être mis en œuvre. Ces traitements
15 thermiques sont mis en œuvre à une température avantageusement comprise entre 800 °C et 1200 °C, plus avantageusement entre 900 °C et 1100 °C.

L'alliage peut ensuite être tréfilé jusqu'à un diamètre final avantageusement inférieur à 100 µm puis laminé, enroulé et fixé pour former un ressort spiral.

20

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

DESCRIPTION DES FIGURES

25

La figure 1 représente le module d'Young de l'alliage Nivarox (38 à 41 % de nickel, 7.8 à 8 % de chrome, 1 % de titane, 0.2 % de silicium, 0.4 % de manganèse, 0.8 à 0.9 % de béryllium, et la balance de fer) en fonction de la température.

La figure 2 illustre le cycle d'hystérésis magnétique du même alliage Nivarox.

30 La figure 3 illustre l'évolution du module d'Young d'un alliage selon l'invention en fonction de la température, après différents traitements thermiques.

Les figures 4 à 15 illustrent les cycles d'hystérésis magnétiques d'un alliage selon l'invention en fonction de la température et le temps de traitement thermique.

La figure 16 correspond à une simulation du diagramme de la répartition des différentes
35 phases d'un alliage selon l'invention en fonction de la température.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Plusieurs exemples d'alliages ont été réalisés selon l'invention (INV-1 à INV-12) ont été préparés selon les étapes suivantes :

- 5
 - fonte des constituants de l'alliage,
 - purification de l'alliage,
 - obtention de l'alliage
 - traitement mécanique (de préférence de forgeage, mais applicable aussi à du tréfilage) et traitement thermique de l'alliage.
- 10 Les conditions expérimentales du traitement thermique (réalisé après l'étape de purification) sont précisées dans le tableau 1.

Tableau 1 : conditions de préparation des alliages selon l'invention INV-1 à INV-12.

Conditions	INV-1 (figures 3 et 4)	INV-2 (figures 3 et 5)	INV-3 (figures 3 et 6)	INV-4 (figures 3 et 7)	INV-5 (figures 3 et 8)	INV-6 (figures 3 et 9)
temps	30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min
Température de fixage	500 °C	500 °C	550 °C	550 °C	600 °C	600 °C
Conditions	INV-7 (figures 3 et 10)	INV-8 (figures 3 et 11)	INV-9 (figures 3 et 12)	INV-10 (figures 3 et 13)	INV-11 (figures 3 et 14)	INV-12 (figures 3 et 15)
Temps	30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min
Température de fixage	650 °C	650 °C	700 °C	700 °C	780 °C	780 °C

15

Les figures 4 à 15 illustrent les cycles d'hystérésis magnétiques des alliages selon les exemples INV-1 à INV-12. Ces alliages présentent la même composition, selon l'invention, mais ils ont subi des traitements différents. Les figures 4 à 15 reflètent donc les cycles d'hystérésis magnétiques en fonction de la température et du temps de traitement thermique. L'influence de ces deux facteurs de recuit est visible sur les mesures magnétiques (figures 4 à 15). On peut aussi voir l'influence de la température et du temps sur l'évolution du l'anomalie de comportement de la mesure du module d'Young en fonction de la température (figure 3).

25

Des mesures magnétiques ont été réalisées sur les exemples selon l'invention INV-1 à INV-12. La masse et la densité mesurées ainsi que le volume des échantillons sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : masse, densité et volume des échantillons selon l'invention

Exemples	masse (mg)	densité (g/cm ³)	volume (cm ³)
INV-1	5,55	7,977	6,9575.10 ⁻⁴
INV-2	5,95	8,00725	7,43077.10 ⁻⁴
INV-3	3,87	7,8399	4,93629.10 ⁻⁴
INV-4	2,78	7,9478	3,49782.10 ⁻⁴
INV-5	2,71	8,0159	3,38078.10 ⁻⁴
INV-6	6,14	8,003	7,67212.10 ⁻⁴
INV-7	5,55	8,0059	6,93239.10 ⁻⁴
INV-8	2,99	7,9704	3,75138.10 ⁻⁴
INV-9	3,23	7,9798	4,04772.10 ⁻⁴
INV-10	5,78	7,9574	7,26368.10 ⁻⁴
INV-11	6,29	7,9319	7,93.10 ⁻⁴
INV-12	6,72	7,9897	8,41083.10 ⁻⁴

La mesure du moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué a été effectuée en mode VSM (échantillon vibrant) avec une fréquence de 14 Hz et une amplitude de 3 mm.

Les cycles d'hystérésis magnétiques ont été mesurés sur cinq quadrants (figures 4 à 15), allant d'un champ minimum de -2000 Oe (~-159 kA/m) à un champ maximum de +2000 Oe (~+159 kA/m), avec un pas de 20 Oe (~1592 A/m).

Les valeurs de champ coercitif, champ rémanent, aimantation saturée, sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 : propriétés des échantillons selon l'invention

Exemples	champ coercitif (kA/m)	aimantation rémanente (A/m)	aimantation saturée (kA/m)	susceptibilité dM/dH à M=0
INV-1	1,66	5,8	non-saturé	0,00317
INV-2	0,73	1,7	non-saturé	0,00216
INV-3	0,70	1,8	non-saturé	0,00228
INV-4	1,17	2,8	non-saturé	0,00224
INV-5	0,56	1,4	non-saturé	0,00225
INV-6	0,78	2,1	non-saturé	0,00226
INV-7	0,25	0,6	non-saturé	0,00190
INV-8	1,25	5,9	non-saturé	0,00429
INV-9	0,10	0,5	non-saturé	0,00216
INV-10	0,16	0,5	non-saturé	0,00203
INV-11	0,10	0,34	non-saturé	0,00191
INV-12	0,48	1,2	non-saturé	0,00223

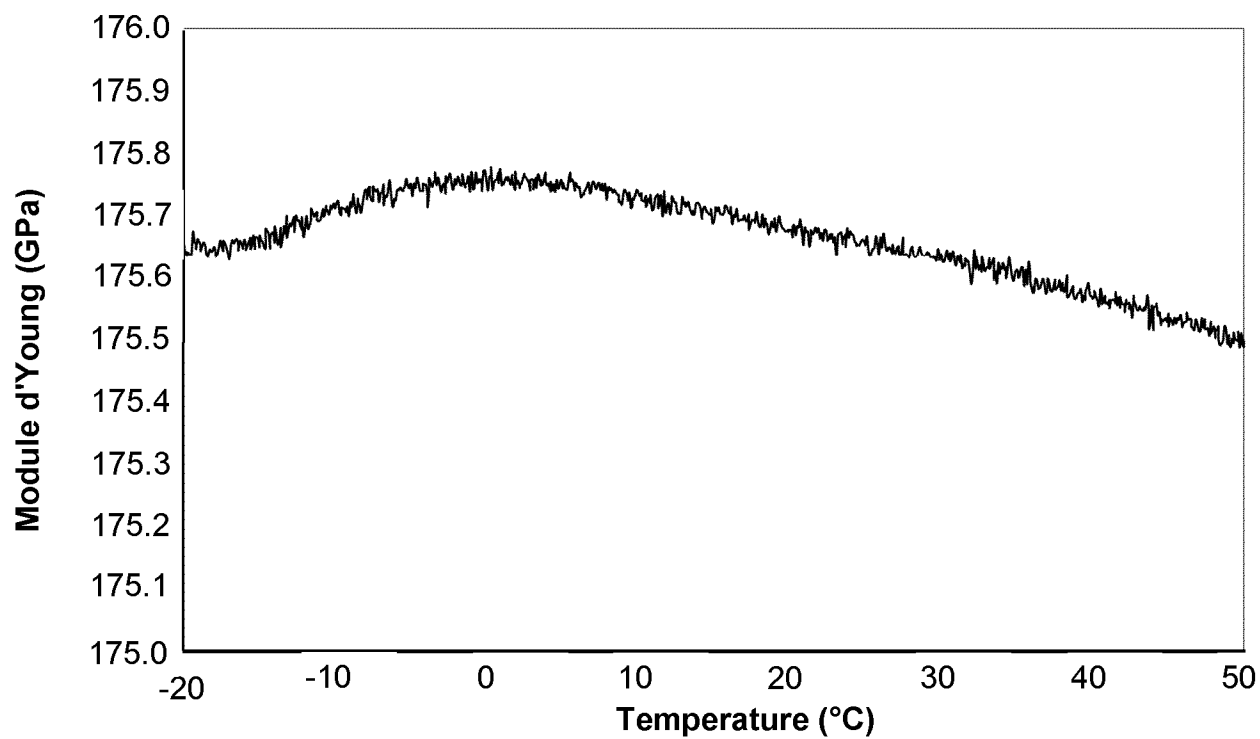
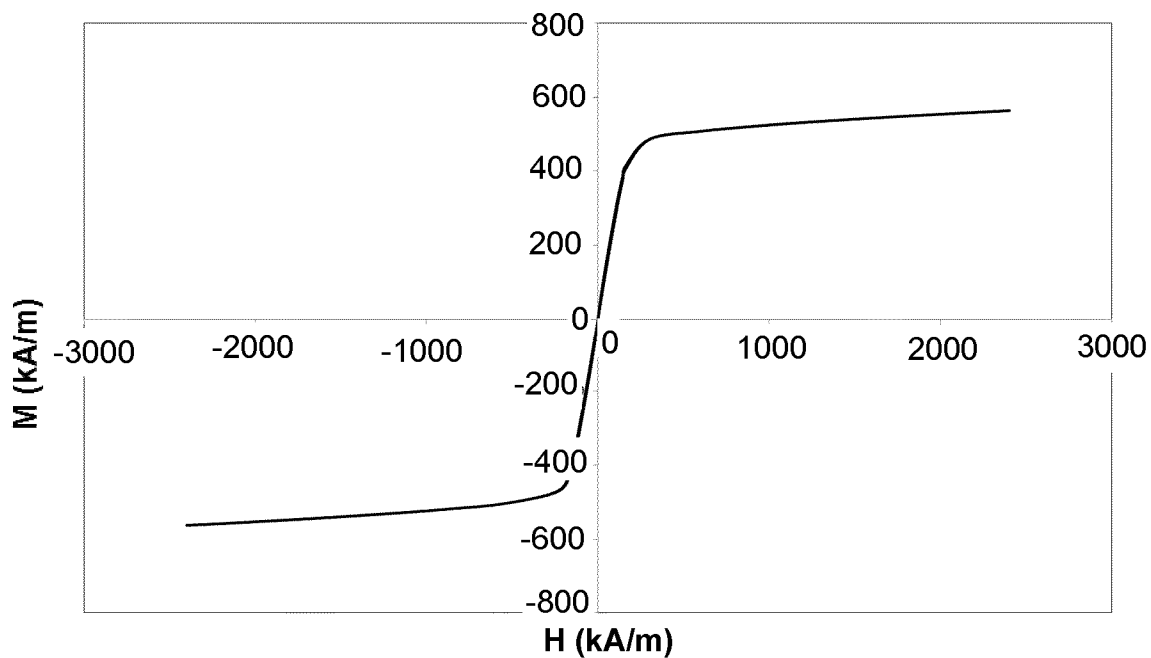
On voit que les traitements thermiques permettent d'abaisser clairement le magnétisme rémanent. On peut ainsi choisir le traitement thermique optimal pour cet alliage précis. Une mesure à plus haut champ (2T) a été réalisée afin de rechercher une éventuelle saturation mais le comportement linéaire de $M(H)$ est conservé, indiquant que la saturation en champ se trouve probablement au-delà des limites de ce système.

La figure 16 correspond à une simulation illustrant les différentes phases de cet alliage en fonction de la température, et plus particulièrement la proportion des phases sigma (phase intermétallique), phase de Laves, réseaux BCC (cubique centré) et FCC (cubique à faces centrées), et phase liquide. Ce diagramme renseigne également les températures de solidification ($\leq 1336\text{ °C}$) et de liquéfaction ou fusion ($\geq 1383\text{ °C}$) de l'alliage.

REVENDICATIONS

1. Alliage antiferromagnétique ayant une composition constituée de :
 - de 10,0 % à 30,0 % en poids de manganèse,
 - de 4,0 % à 10,0 % en poids de chrome,
 - de 5,0 % à 15,0 % en poids de nickel,
 - de 0,1 % à 2,0 % en poids de titane,
 - le reste étant du fer et des impuretés résiduelles,
 - l'alliage étant exempt de béryllium.
2. Alliage selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que la teneur en manganèse est comprise entre 24 % et 26 % en poids.
3. Alliage selon l'une des revendications 1 ou 2, *caractérisé* en ce que la teneur en chrome est comprise entre 7 % et 9 % en poids.
4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, *caractérisé* en ce que la teneur en nickel est comprise entre 5,5 % et 7,5 % en poids.
5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 4, *caractérisé* en ce que la teneur en titane est comprise entre 0,3 % et 1,2 % en poids.
6. Composant de mouvement horloger au moins en partie constitué d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 5.
7. Composant selon la revendication 6, *caractérisé* en ce qu'il s'agit d'un résonateur.
8. Composant selon la revendication 6 ou 7, *caractérisé* en ce qu'il s'agit d'un résonateur sous forme de ressort spiral, ou d'un résonateur à lames flexibles, ou d'un résonateur à pivot virtuel.
9. Mouvement horloger comprenant au moins un composant selon l'une des revendications 6 à 8.
10. Montre comprenant un mouvement horloger selon la revendication 9.

11. Procédé pour réaliser un alliage selon l'une des revendications 1 à 5, comportant notamment les étapes successives suivantes :
- une étape de fonte des constituants de l'alliage, réalisée en une ou plusieurs phases et à une température T_{fon} , permettant de former l'alliage contenant les métaux désirés,
 - une étape de purification, réalisée en une ou plusieurs phases, permettant d'enlever les impuretés des constituants de l'alliage tout en limitant l'évaporation de manganèse, et opérée à une température T_{pur} et à une pression P supérieure à la pression atmosphérique.
12. Procédé selon la revendication 11, *caractérisé* en ce que, à l'issue de l'étape de purification, l'alliage présente une teneur totale en impuretés inférieure ou égale à 1500 ppm.
13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, *caractérisé* en ce qu'il résulte de l'étape de purification une variation en manganèse inférieure ou égale à 5 % en poids, par rapport à la quantité de manganèse résultant de l'étape de fonte.
14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, *caractérisé* en ce que la température T_{pur} de l'étape de purification est comprise entre 1250 °C et 1450 °C, avantageusement entre 1300 °C et 1400 °C, et en ce que la température T_{fon} de l'étape de fonte des constituants de l'alliage est comprise entre 1250 °C et 1450 °C, avantageusement entre 1300 °C et 1400 °C.
15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, *caractérisé* en ce que l'étape de purification est réalisée à une pression P supérieure à 10 bar, avantageusement supérieure à 20 bar, la pression P étant avantageusement inférieure ou égale à 50 bar.
16. Procédé selon la revendication 15, *caractérisé* en ce que le procédé de l'étape de purification est un procédé de refusion sous laitier électro-conducteur sous pression.

**Fig. 1****Fig. 2**

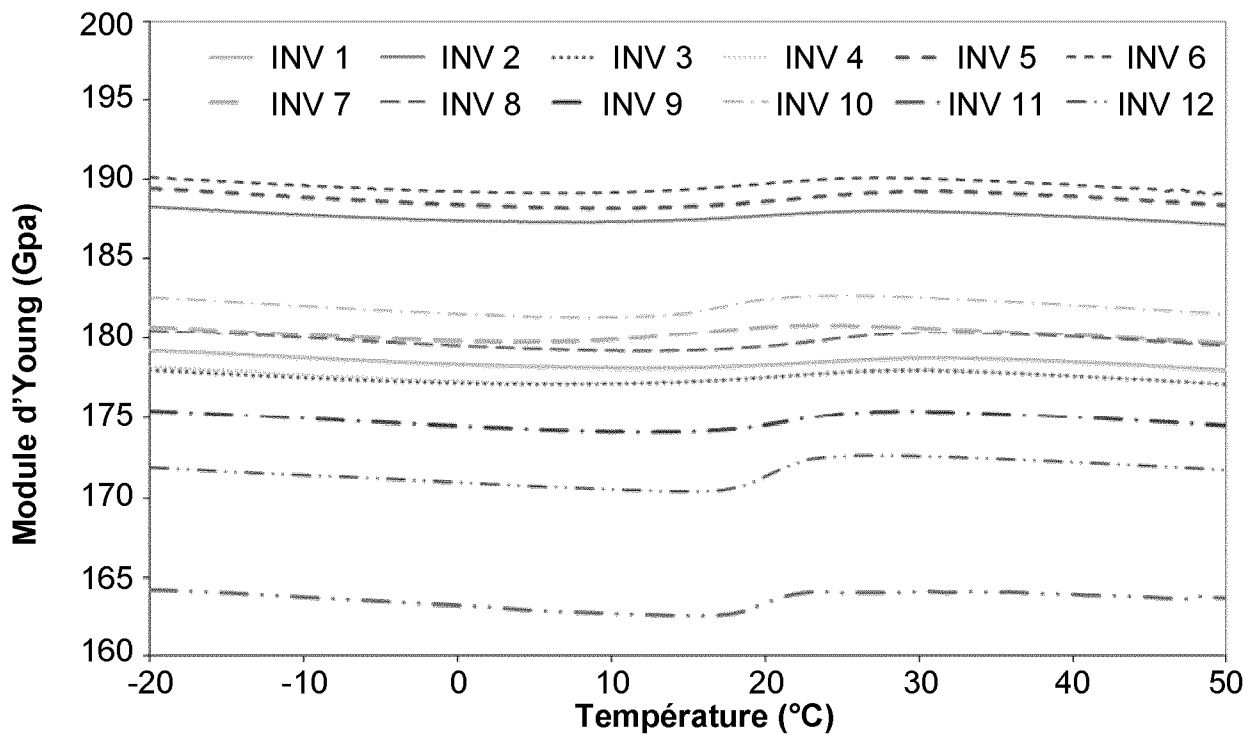


Fig. 3

Fig. 4

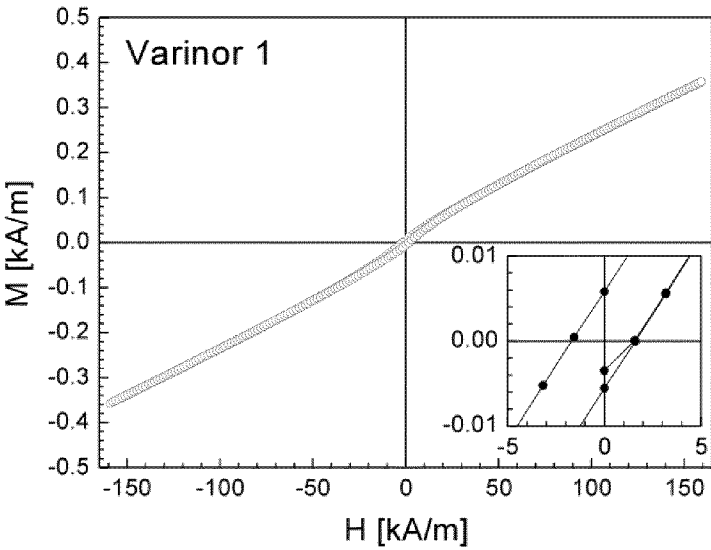


Fig. 5

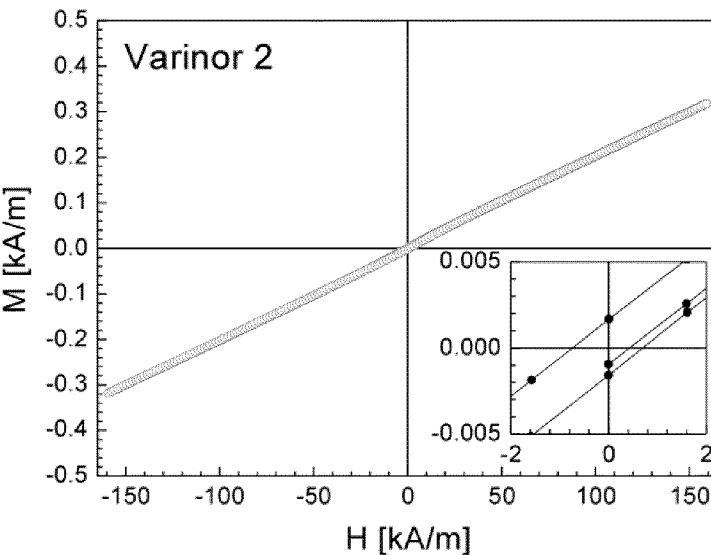


Fig. 6

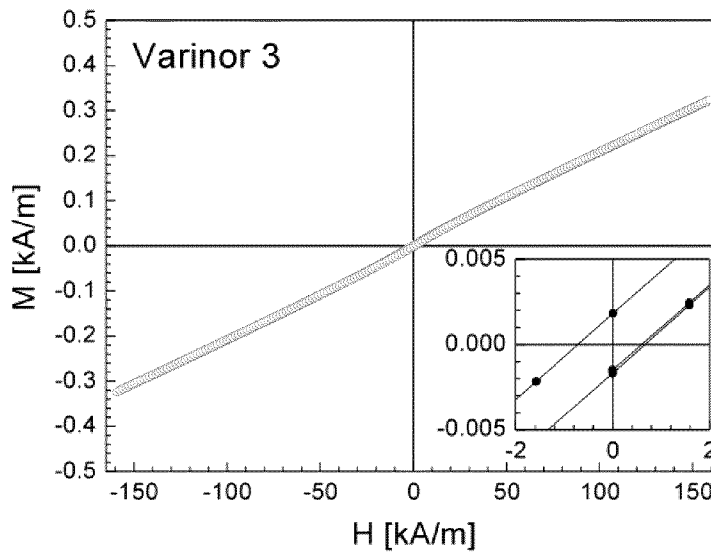


Fig. 7

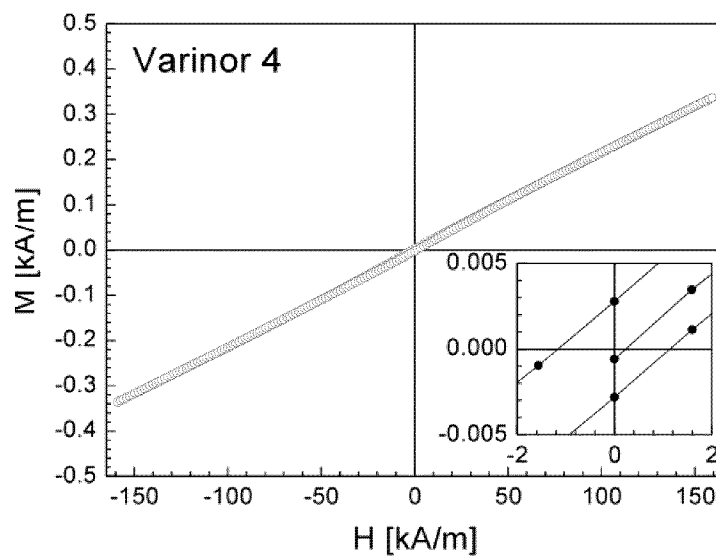


Fig. 8

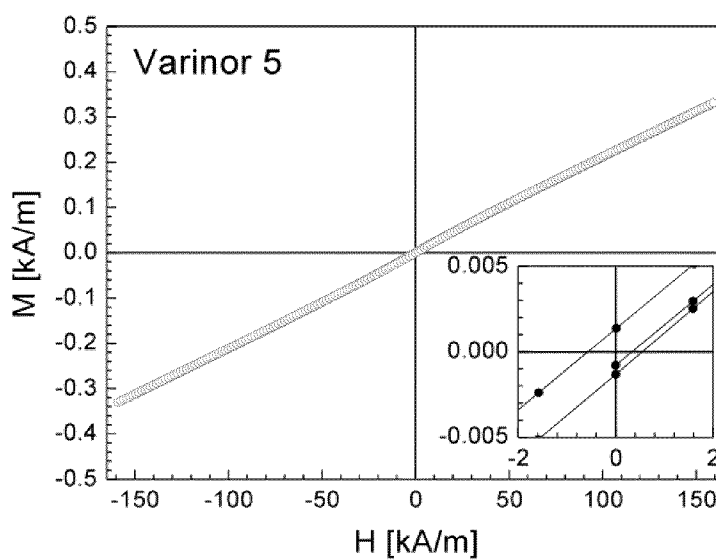


Fig. 9

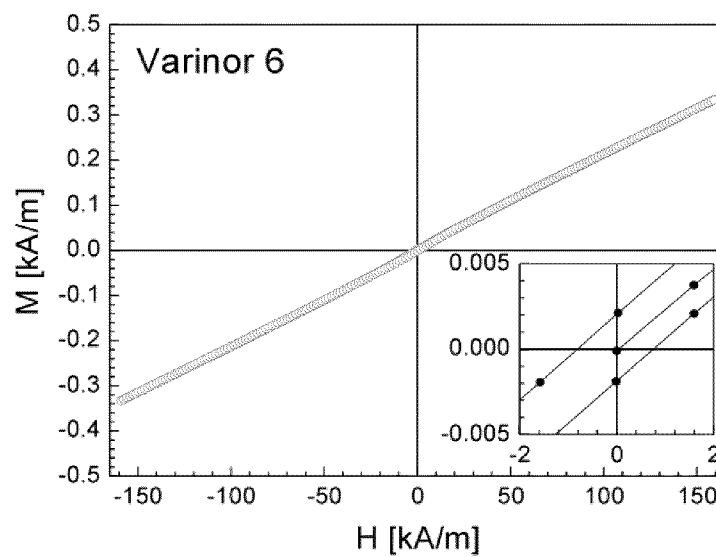


Fig. 10

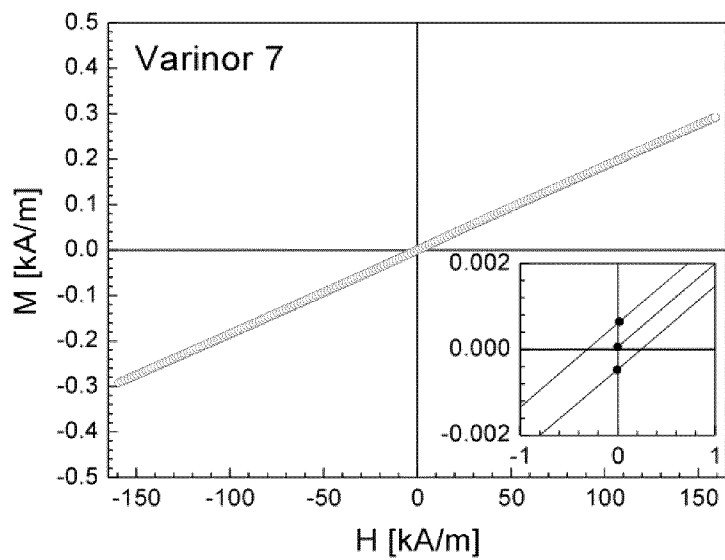


Fig. 11

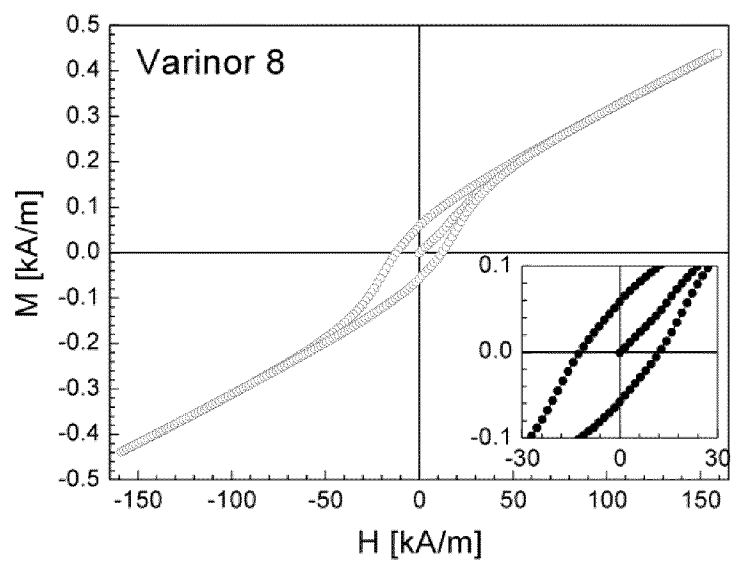


Fig. 12

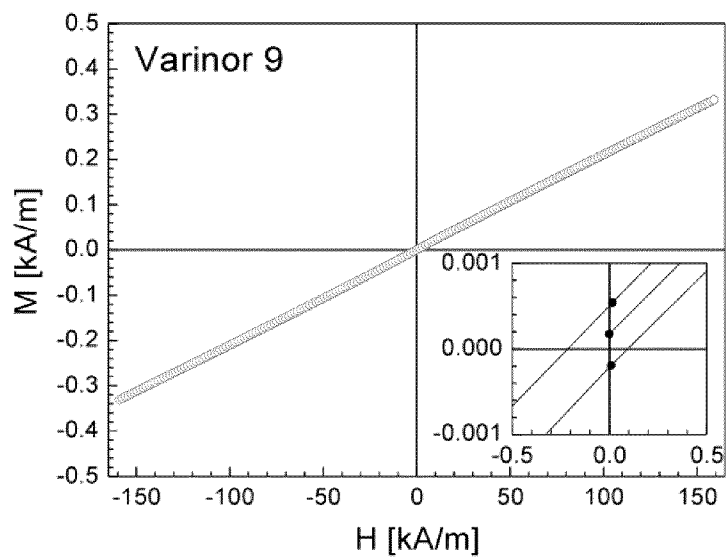


Fig. 13

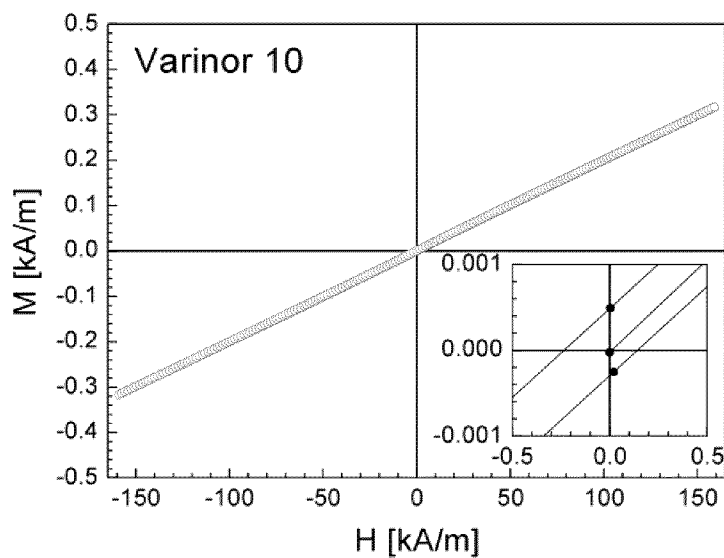


Fig. 14

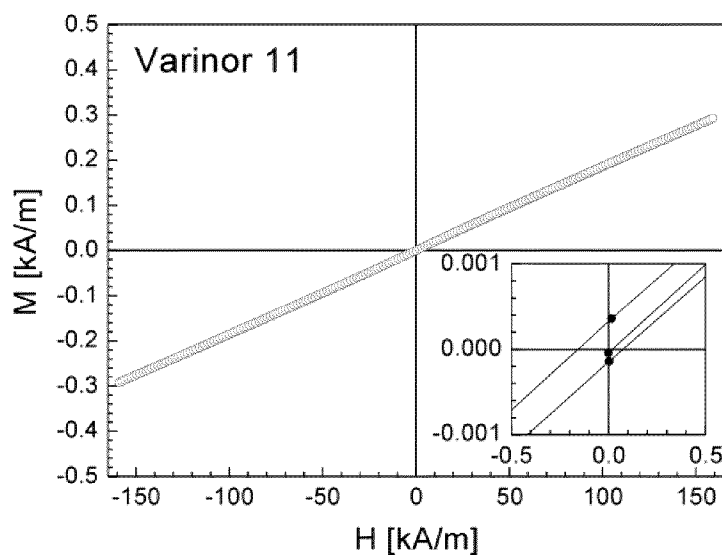
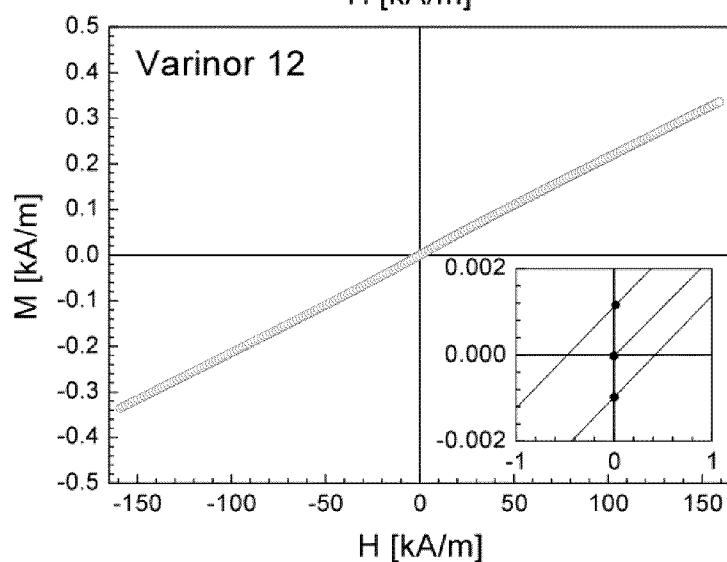
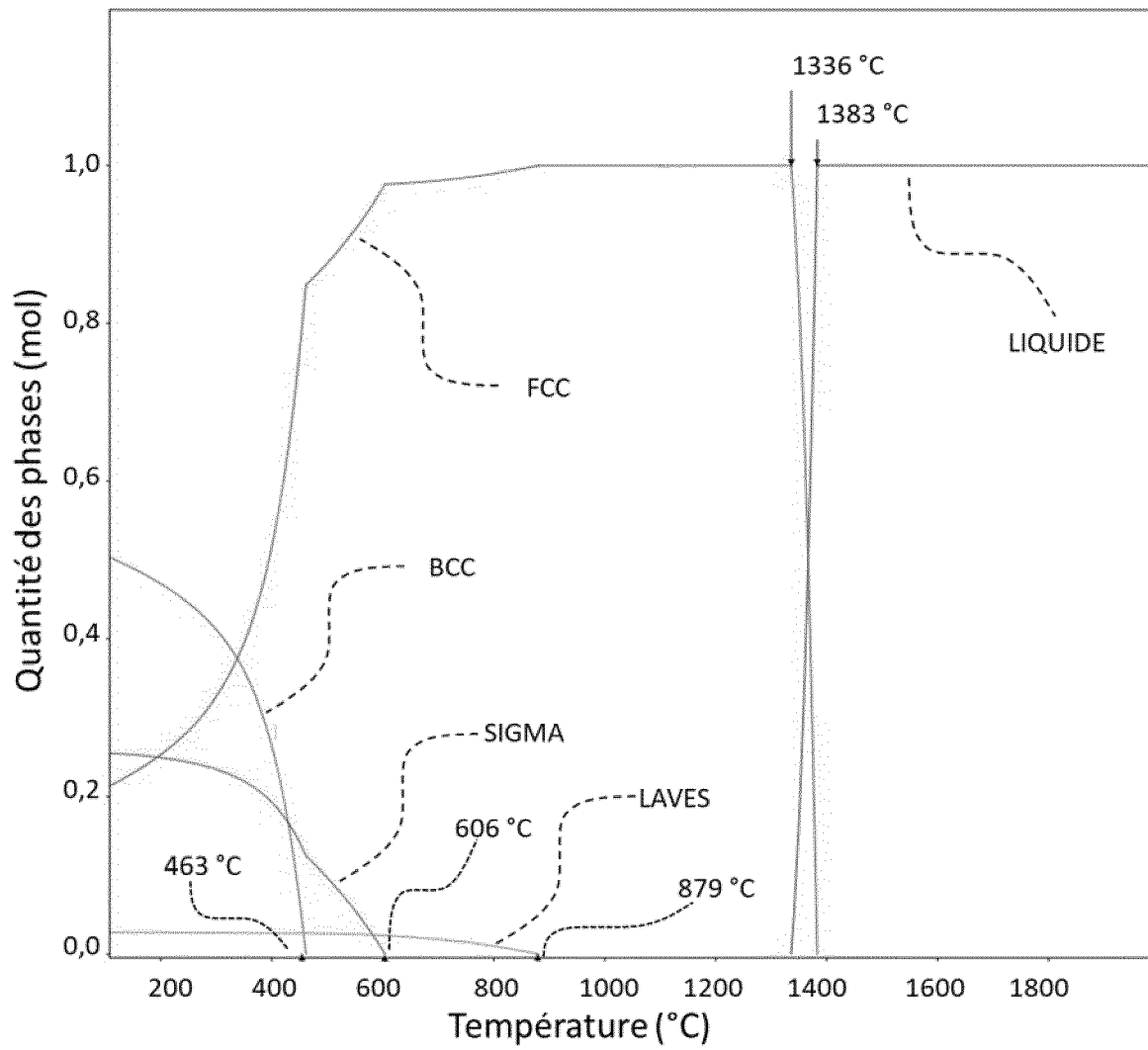


Fig. 15



**Fig. 16**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/078365

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C21C7/04 C21C7/076 C21C7/10 C22B9/04 C22B9/18 C22C38/04 C22C38/08 C22C38/14 C22C38/18 C22C38/38 C22C38/40 C22C38/50 G01D9/00 G04B1/00 G04B17/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C21C C22B C22C G01D G04B C21D				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	GB 1 284 066 A (JAPAN STEEL WORKS LTD [JP]) 2 August 1972 (1972-08-02) claims 2,4; example 4 -----	1-16		
A	JP H09 41087 A (KOBE STEEL LTD) 10 February 1997 (1997-02-10) abstract; claims 1,2 -----	1-16		
A	US 3 735 971 A (STEINEMANN S) 29 May 1973 (1973-05-29) column 1, line 15 - column 2, line 9; claims 1-23 -----	6-10		
A	GB 2 128 633 A (CABOT CORP) 2 May 1984 (1984-05-02) page 5, lines 3-12; claim 1 ----- -/-	11-16		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search 20 November 2017		Date of mailing of the international search report 28/11/2017		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Chalaftris, Georgios		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/078365

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 455 508 A1 (KOREA MACH & MATERIALS INST [KR]) 23 May 2012 (2012-05-23) paragraphs [0008], [0009]; claims 1,10 -----	11-16
A	WO 00/73528 A1 (BASF AG [DE]; SPEIDEL MARKUS [CH]) 7 December 2000 (2000-12-07) page 8, lines 5-8; claim 1 -----	11-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/078365

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1284066	A	02-08-1972	FR 2042093 A5 05-02-1971 GB 1284066 A 02-08-1972
JP H0941087	A	10-02-1997	JP 2978427 B2 15-11-1999 JP H0941087 A 10-02-1997
US 3735971	A	29-05-1973	CH 680267 A4 14-11-1969 DE 1758313 B 08-09-1971 FR 1567423 A 16-05-1969 GB 1231243 A 12-05-1971 JP S5021965 B1 26-07-1975 NL 6806675 A 14-11-1968 US 3735971 A 29-05-1973
GB 2128633	A	02-05-1984	AT 387791 B 10-03-1989 AU 555365 B2 18-09-1986 BE 898069 A 15-02-1984 CA 1206023 A 17-06-1986 CH 658672 A5 28-11-1986 DE 3338503 A1 26-04-1984 FI 833604 A 26-04-1984 FR 2534931 A1 27-04-1984 GB 2128633 A 02-05-1984 IN 161777 B 06-02-1988 IT 1169893 B 03-06-1987 JP S5993859 A 30-05-1984 JP S6238427 B2 18-08-1987 KR 840006376 A 29-11-1984 SE 457884 B 06-02-1989 US 4487630 A 11-12-1984 ZA 8307168 B 30-05-1984
EP 2455508	A1	23-05-2012	CN 102428200 A 25-04-2012 EP 2455508 A1 23-05-2012 JP 5272078 B2 28-08-2013 JP 2011526969 A 20-10-2011 US 2011226391 A1 22-09-2011 WO 2011007921 A1 20-01-2011
WO 0073528	A1	07-12-2000	AT 374845 T 15-10-2007 AU 5676300 A 18-12-2000 CA 2372563 A1 07-12-2000 CH 694401 A5 31-12-2004 CN 1351674 A 29-05-2002 EP 1198604 A1 24-04-2002 ES 2292445 T3 16-03-2008 JP 4610822 B2 12-01-2011 JP 2003500544 A 07-01-2003 US 6682581 B1 27-01-2004 WO 0073528 A1 07-12-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/078365

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C21C7/04 C21C7/076 C21C7/10 C22B9/04 C22B9/18 C22C38/04 C22C38/08 C22C38/14 C22C38/18 C22C38/38 C22C38/40 C22C38/50 G01D9/00 G04B1/00 G04B17/00				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C21C C22B C22C G01D G04B C21D				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	GB 1 284 066 A (JAPAN STEEL WORKS LTD [JP]) 2 août 1972 (1972-08-02) revendications 2,4; exemple 4 -----	1-16		
A	JP H09 41087 A (KOBE STEEL LTD) 10 février 1997 (1997-02-10) abrégé; revendications 1,2 -----	1-16		
A	US 3 735 971 A (STEINEMANN S) 29 mai 1973 (1973-05-29) colonne 1, ligne 15 - colonne 2, ligne 9; revendications 1-23 -----	6-10		
A	GB 2 128 633 A (CABOT CORP) 2 mai 1984 (1984-05-02) page 5, lignes 3-12; revendication 1 ----- -/-	11-16		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 20 novembre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/11/2017		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Chalaftris, Georgios		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 2 455 508 A1 (KOREA MACH & MATERIALS INST [KR]) 23 mai 2012 (2012-05-23) alinéas [0008], [0009]; revendications 1,10	11-16
A	----- WO 00/73528 A1 (BASF AG [DE]; SPEIDEL MARKUS [CH]) 7 décembre 2000 (2000-12-07) page 8, lignes 5-8; revendication 1 -----	11-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/078365

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1284066	A	02-08-1972	FR 2042093 A5 GB 1284066 A	05-02-1971 02-08-1972
JP H0941087	A	10-02-1997	JP 2978427 B2 JP H0941087 A	15-11-1999 10-02-1997
US 3735971	A	29-05-1973	CH 680267 A4 DE 1758313 B FR 1567423 A GB 1231243 A JP S5021965 B1 NL 6806675 A US 3735971 A	14-11-1969 08-09-1971 16-05-1969 12-05-1971 26-07-1975 14-11-1968 29-05-1973
GB 2128633	A	02-05-1984	AT 387791 B AU 555365 B2 BE 898069 A CA 1206023 A CH 658672 A5 DE 3338503 A1 FI 833604 A FR 2534931 A1 GB 2128633 A IN 161777 B IT 1169893 B JP S5993859 A JP S6238427 B2 KR 840006376 A SE 457884 B US 4487630 A ZA 8307168 B	10-03-1989 18-09-1986 15-02-1984 17-06-1986 28-11-1986 26-04-1984 26-04-1984 27-04-1984 02-05-1984 06-02-1988 03-06-1987 30-05-1984 18-08-1987 29-11-1984 06-02-1989 11-12-1984 30-05-1984
EP 2455508	A1	23-05-2012	CN 102428200 A EP 2455508 A1 JP 5272078 B2 JP 2011526969 A US 2011226391 A1 WO 2011007921 A1	25-04-2012 23-05-2012 28-08-2013 20-10-2011 22-09-2011 20-01-2011
WO 0073528	A1	07-12-2000	AT 374845 T AU 5676300 A CA 2372563 A1 CH 694401 A5 CN 1351674 A EP 1198604 A1 ES 2292445 T3 JP 4610822 B2 JP 2003500544 A US 6682581 B1 WO 0073528 A1	15-10-2007 18-12-2000 07-12-2000 31-12-2004 29-05-2002 24-04-2002 16-03-2008 12-01-2011 07-01-2003 27-01-2004 07-12-2000