



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **710 575 B1**

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

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

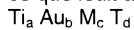
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01850/15	(73) Titulaire(s): Montres Breguet S.A. 1344 L'Abbaye (CH)
(22) Date de dépôt: 17.12.2015	
(43) Demande publiée: 30.06.2016	(72) Inventeur(s): Gaëtan Villard, 1344 L'Abbaye (CH) Denis Vincent, 2000 Neuchâtel (CH) Stéphane Lauper, 2016 Cortaillod (CH)
(30) Priorité: 29.12.2014 CH 2035/14	
(24) Brevet délivré: 30.08.2019	
(45) Fascicule du brevet publié: 30.08.2019	(74) Mandataire: ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA, Faubourg de l'Hôpital 3 2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Alliage précieux léger de titane et d'or et composant d'horlogerie ou de bijouterie réalisé dans un alliage précieux léger de titane et d'or.**

(57) L'invention concerne un alliage léger à base de titane et d'or, comportant au moins 750‰ en masse d'or, caractérisé en ce que ledit alliage a une composition de formule:



où a, b, c, d sont des proportions atomiques et telles que:

$$a + b + c + d = 1,$$

$$0.45 \leq a \leq 0.55; 0.41 \leq b \leq 0.495;$$

$$0.025 \leq c \leq 0.13; 0.001 \leq d \leq 0.025,$$

où M représente un ou plusieurs éléments pris parmi un premier groupe comportant (Nb, V, Pd, Pt, Fe),

où T représente un maximum de deux éléments pris parmi un deuxième groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe, Mo, Ta, W, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, B, Si, Ge, Sn, Sb, In, à l'exception desdits métaux M que comporte ledit alliage.

L'invention concerne encore un composant d'horlogerie ou de bijouterie ou de joaillerie réalisé dans un tel alliage à base de titane et d'or.

Description

Domaine de l'invention

[0001] L'invention concerne un alliage précieux léger à base de titane et d'or, comportant au moins 750‰ en masse d'or.

[0002] L'invention concerne encore un composant d'horlogerie ou de bijouterie réalisé dans un tel alliage à base de titane et d'or.

[0003] L'invention concerne le domaine des composants de structure ou d'habillage d'horlogerie ou de bijouterie ou de joaillerie en alliage d'or 18 carats.

Arrière-plan de l'invention

[0004] Une caractéristique commune à la plupart des alliages précieux utilisés en horlogerie est leur masse volumique élevée, supérieure à 10 g/cm³. En effet, les deux principaux métaux précieux utilisés en horlogerie, l'or et le platine, ont des masses volumiques respectives d'environ 19.3 et 21.5 g/cm³. Ceci a pour conséquence de rendre leurs alliages relativement lourds.

[0005] Les alliages d'or titrables sont habituellement très denses à cause de leur teneur élevée en or, et en raison du fait qu'ils n'incorporent que rarement des éléments légers en quantité importante. Il est d'ailleurs habituel d'aboutir à des composés fragiles si l'on allie de l'or à des éléments légers en grande quantité.

[0006] Le système Ti-Au a néanmoins été étudié, dans la zone de l'intermétallique équi-atomique TiAu.

[0007] Ces alliages, dans leur forme binaire ou ternaire, sont connus pour présenter un effet mémoire de forme, notamment les alliages ayant les compositions atomiques Ti₅₀Au₅₀ et Ti₅₀Ni₁₀Au₄₀.

[0008] Concernant cet effet mémoire de forme, on a également constaté la baisse de la température M_s suite à l'ajout d'éléments ternaires à l'alliage Ti₅₀Au₅₀.

[0009] Les alliages TiAuFe avec 5, 10, 14, 15 et 20% atomiques de fer, et les alliages TiAuCo et TiAuCoNb, ont fait l'objet d'études particulières, sans résultat exploitable pour le problème posé.

[0010] Si la biocompatibilité de ces alliages est souvent mise en avant pour des applications médicales, aucune composition visant à la fois le titre de 18 carats sans surcharge et des propriétés mécaniques acceptables pour la fabrication de pièces d'habillage horloger n'est proposée.

[0011] Le document EP 2 548 982 A1 divulgue des alliages contenant de 50% à 99% de titane, et plus précisément des alliages contenant un seul élément précieux en plus du titane, idéalement situés entre 5 et 15% de métal précieux. On note qu'un alliage de titane et d'or contenant 5 à 15% d'or n'est pas titrable à 18 carats, car la proportion massique requise de 75% du total en or n'est pas atteinte.

[0012] Le document US 4 568 398 décrit des alliages de type Ti-Au contenant entre 95% et 40% de titane en masse, mais dont le reste de la composition, et notamment la faible proportion d'or, empêche aussi leur titrage à 18 carats.

[0013] Le document WO 2008/018 109A1 décrit des alliages de titane et d'or titrables entre 6 et 18 carats, à mémoire de forme, ce qui n'est pas souhaité, ou superélastiques, et présentant une certaine élongation à la rupture. La plupart de ces alliages sont des compositions contenant du nickel, ce qui n'est pas souhaitable pour la réalisation de composants externes d'horlogerie ou de bijouterie ou de joaillerie, susceptibles de venir en contact avec la peau humaine. Ce document divulgue seulement deux compositions à 18 carats: Ti_{11,25}Ni_{13,77}Au₇₅ et Ti_{12,5}Ni_{12,5}Au₇₅ en masse. Ces deux compositions sont fortement éloignées d'une teneur atomique de 50% de titane et contiennent du nickel, elles ne sont pas adaptées à une utilisation d'habillage horloger.

Résumé de l'invention

[0014] L'invention se propose de développer un alliage titrable à 18 carats d'or, qui soit facile à façonner pour permettre la réalisation de composants d'habillage d'horlogerie ou de bijouterie ou de joaillerie, tels que des boîtes de montre, des bracelets, bijoux ou similaires, et qui soit aussi plus léger qu'un alliage d'or traditionnel tout en ayant de très bonnes propriétés mécaniques, comme peuvent en avoir les alliages de titane.

[0015] A cet effet, l'invention concerne un alliage à base de titane et d'or, comportant au moins 750‰ en masse d'or, selon la revendication 1.

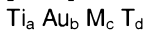
[0016] L'invention concerne encore un composant pièce d'horlogerie ou de bijouterie réalisé dans un tel alliage à base de titane et d'or.

[0017] En résumé, la présente invention consiste en un alliage ductile basé sur l'intermétallique équi-atomique TiAu dans lequel le surplus d'or par rapport au titre massique de 18 carats est remplacé par un autre élément non précieux de telle sorte que le titane représente toujours 45 à 55% atomique de l'alliage final et l'or 750‰ en masse (soit 18 carats). Un tel alliage présente une ductilité suffisante pour offrir une formabilité similaire à celle d'alliages de titane conventionnels.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0018] Toutes les concentrations exprimées dans la présente description sont des proportions atomiques, sauf si précisé autrement, en particulier en ce qui concerne l'or.

[0019] L'invention concerne un alliage à dominante titane-or, de formulation:



où a, b, c, d sont des proportions atomiques et telles que:

$$a + b + c + d = 1,$$

$$0.45 \leq a \leq 0.55;$$

$$0.41 \leq b \leq 0.495;$$

$$0.025 \leq c \leq 0.13;$$

$$0.001 \leq d \leq 0.025,$$

où M représente un ou plusieurs éléments pris parmi un premier groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe,

où le titre massique en or est supérieur ou égal à 750‰,

et où T représente un maximum de deux éléments pris parmi un deuxième groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe, Mo, Ta, W, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, B, Si, Ge, Sn, Sb, In, à l'exception des métaux M que comporte cet alliage.

Le paramètre «a» définit la fraction de titane.

Le paramètre «b» définit la fraction d'or.

Le paramètre «c» définit la fraction totale des éléments M.

Le paramètre «d» définit la fraction totale des éléments T.

[0020] L'alliage comporte 750‰ en masse d'or. 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 d'une condition supplémentaire liée au titre, et qui n'est nullement incompatible avec les compositions d'alliage décrites dans la présente invention.

[0021] Plus particulièrement, pour les applications relatives aux composants susceptibles d'être en contact avec la peau d'un utilisateur, le nickel est exclu de l'alliage, et la formulation est restreinte en ce qui concerne T, qui représente un maximum de deux éléments pris parmi un troisième groupe correspondant au deuxième groupe dont est ôté le nickel, et comportant: Nb, V, Mo, Ta, W, Fe, Co, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, B, Si, Ge, Sn, Sb, In, à l'exception des métaux M que comporte cet alliage.

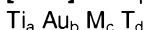
[0022] La même alternative concerne l'ensemble de la présente description pour chaque alliage susceptible d'une application similaire.

[0023] Plus particulièrement, la formulation est restreinte en fraction de titane «a», d'or «b» et d'élément M «c» sous la



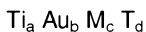
avec $0.48 \leq a \leq 0.52$; $0.42 \leq b \leq 0.48$; $0.025 \leq c \leq 0.10$; $0.001 \leq d \leq 0.025$.

[0024] Plus particulièrement, la formulation est restreinte en fraction de titane «a» et d'élément M «c» sous la forme:



avec $0.49 \leq a \leq 0.51$; $0.42 \leq b \leq 0.48$; $0.025 \leq c \leq 0.09$; $0.001 \leq d \leq 0.025$.

[0025] Plus particulièrement, la formulation est restreinte en fraction de titane «a», d'or «b» et d'élément M «c» sous la forme:



avec $0.50 \leq a \leq 0.51$; $0.42 \leq b \leq 0.47$; $0.025 \leq c \leq 0.08$; $0.001 \leq d \leq 0.025$.

[0026] L'intervalle 0.50–0.51 pour la fraction atomique de titane correspond à l'intervalle de stabilité de la phase intermétallique équiatomique TiAu à température ambiante dans le système binaire Ti-Au.

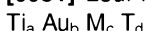
[0027] Plus particulièrement encore, T représente un maximum de deux éléments pris parmi un quatrième groupe plus restreint que le troisième groupe et comportant: Nb, V, Fe, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Cr, Cu, Ag, B, à l'exception des métaux M que comporte cet alliage.

[0028] Plus particulièrement encore, M représente un ou plusieurs éléments appartenant à un cinquième groupe correspondant au premier groupe duquel est retiré le vanadium et comportant: Nb, Pd, Pt, Fe.

[0029] Plus particulièrement encore, dans le but d'utiliser le bore comme affineur de grains, T représente, d'une part du bore à une teneur comprise entre 0,03% et 0,3%, ainsi que, d'autre part, au moins dans le cas où la valeur minimale «d» de 0,1% n'est pas atteinte, un seul élément issu d'un sixième groupe comportant: Nb, V, Fe, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Cr, Cu, Ag, en quantité suffisante pour que la valeur «d», qui est la somme de la fraction atomique de bore et de celle dudit élément issu dudit sixième groupe, se situe entre 0.001 et 0.025.

[0030] Les compositions qui suivent formulent des alliages particulièrement prometteurs, combinant facilité de mise en œuvre, densité réduite, bel aspect et surtitrage en or réduit, ce qui est essentiel pour des applications horlogères et bijoutières.

[0031] Leur formulation est de type



avec $0.50 \leq a \leq 0.51$; $0.42 \leq b \leq 0.47$; $0.025 \leq c \leq 0.08$; $0.001 \leq d \leq 0.025$,

CH 710 575 B1

où M ne représente plus qu'un seul élément issu du cinquième groupe comportant Nb, Pd, Pt, Fe, et où T représente du bore à une teneur comprise entre 0,03% et 0,3% ainsi que, au moins dans le cas où la valeur atomique minimale «d» de 0,1% n'est pas atteinte, un seul élément issu du sixième groupe comportant: Nb, V, Fe, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Cr, Cu, Ag, en quantité suffisante pour que la valeur «d», qui est la somme de la fraction atomique de bore et de celle dudit élément issu du sixième groupe, se situe entre 0.001 et 0.025.

Plus particulièrement, M est du fer.

Plus particulièrement, M est du niobium.

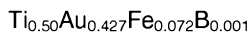
Plus particulièrement, M est du platine.

Plus particulièrement, M est du palladium.

Plus particulièrement, la teneur massique en or de l'alliage est inférieure à 780‰.

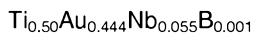
[0032] Plus particulièrement encore, la teneur massique en or de l'alliage est inférieure à 760‰.

[0033] Des exemples de compositions atomiques pour lesquelles $a = 0.50$ et $d = 0.001$ sont donnés ci-après:



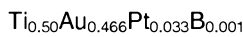
Titre Au massique: 750,5‰

$$a = 0.50; b = 0.427; c = 0.072; d = 0.001$$



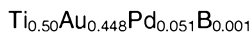
Titre Au massique: 750,6‰

$$a = 0.50; b = 0.444; c = 0.055; d = 0.001$$



Titre Au massique: 751,3‰

$$a = 0.50; b = 0.466; c = 0.033; d = 0.001$$



Titre Au massique: 750,3‰

$$a = 0.50; b = 0.448; c = 0.051; d = 0.001.$$

[0034] Suivent ici d'autres exemples de compositions atomiques pour lesquelles $a = 0.505$, et d représente deux éléments:



Titre Au massique: 753‰

$$a = 0.505; b = 0.4295; c = 0.05; d = 0.0155$$



Titre Au massique: 750,2‰

$$a = 0.505; b = 0.4385; c = 0.041; d = 0.0155$$



Titre Au massique: 752,1‰

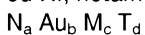
$$a = 0.505; b = 0.448; c = 0.0365; d = 0.0105$$



Titre Au massique: 750,5‰

$$a = 0.505; b = 0.463; c = 0.031; d = 0.001.$$

[0035] Dans d'autres alliages, voisins de l'invention, on peut, encore, substituer à une partie du titane quelques % de Zr ou Hf, notamment entre 0 et 3%. La formulation de cet alliage est alors:



où a, b, c, d sont des proportions atomiques et telles que:

$$a + b + c + d = 1,$$

$$0.45 \leq a \leq 0.55;$$

$$0.41 \leq b \leq 0.495;$$

$$0.025 \leq c \leq 0.13;$$

$$0.001 \leq d \leq 0.025,$$

où N est une composition de titane, zirconium, hafnium, le taux atomique du zirconium étant compris entre 0% et 3% du total de l'alliage, le taux atomique du hafnium étant compris entre 0% et 3% du total de l'alliage,

où M représente un ou plusieurs éléments pris parmi un premier groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe,

où le titre massique en or est supérieur ou égal à 750‰,

et où T représente un maximum de deux éléments pris parmi un deuxième groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe, Mo, Ta, W, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, B, Si, Ge, Sn, Sb, In, à l'exception des métaux M que comporte cet alliage.

[0036] L'invention concerne encore un composant ou pièce d'horlogerie ou de bijouterie ou de joaillerie réalisé dans un tel alliage à base de titane et d'or.

[0037] L'invention présente de nombreux avantages découlant des caractéristiques mentionnées ci-dessus:

- ces alliages ont des duretés modérées inférieures ou égales à 300 HV, et permettent donc une mise en forme par les procédés habituels de déformation;
- ils sont titrables au titre de 18 carats;
- ils sont particulièrement légers en comparaison avec la majorité des alliages titrables à 18 carats;
- les alliages en variantes sans nickel ne sont pas dangereux pour le corps humain.

[0038] La réalisation de composants d'habillage horloger en l'un des alliages cités plus haut peut bénéficier 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.

Revendications

1. Alliage à base de titane et d'or, comportant au moins 750‰ en masse d'or, caractérisé en ce que ledit alliage a une composition de formule:
 $Ti_a Au_b M_c T_d$
où a, b, c, d sont des proportions atomiques et telles que: $a + b + c + d = 1$,
 $0.45 \leq a \leq 0.55$; $0.41 \leq b \leq 0.495$; $0.025 \leq c \leq 0.13$; $0.001 \leq d \leq 0.025$,
où M représente un ou plusieurs éléments pris parmi un premier groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe,
où T représente un maximum de deux éléments pris parmi un deuxième groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe, Mo, Ta, W, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, B, Si, Ge, Sn, Sb, In, à l'exception desdits métaux M que comporte ledit alliage.
2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que T représente un maximum de deux éléments pris parmi un troisième groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe, Mo, Ta, W, Ru, Rh, Ir, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Al, B, Si, Ge, Sn, In, à l'exception desdits métaux M que comporte ledit alliage.
3. Alliage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que $0.48 \leq a \leq 0.52$; $0.42 \leq b \leq 0.48$; $0.025 \leq c \leq 0.10$; $0.001 \leq d \leq 0.025$.
4. Alliage selon la revendication 3, caractérisé en ce que $0.49 \leq a \leq 0.51$; $0.42 \leq b \leq 0.48$; $0.025 \leq c \leq 0.09$; $0.001 \leq d \leq 0.025$.
5. Alliage selon la revendication 4, caractérisé en ce que $0.50 \leq a \leq 0.51$; $0.42 \leq b \leq 0.47$; $0.025 \leq c \leq 0.08$; $0.001 \leq d \leq 0.025$.
6. Alliage selon la revendication 5, caractérisé en ce que T représente un maximum de deux éléments pris parmi un quatrième groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe, Ru, Rh, Ir, Cr, B, à l'exception desdits métaux M que comporte ledit alliage.
7. Alliage selon la revendication 6, caractérisé en ce que M représente un ou plusieurs éléments pris parmi un cinquième groupe comportant Nb, Pd, Pt, Fe.
8. Alliage selon la revendication 7, caractérisé en ce que T comporte du bore à une teneur atomique comprise entre 0,03% et 0,3%.
9. Alliage selon la revendication 8, caractérisé en ce que, quand la proportion atomique de bore est inférieure à 0,10%, T comporte, en plus du bore, un seul autre élément pris parmi un sixième groupe comportant Nb, V, Pd, Pt, Fe, Ru, Rh, Ir, Cr, à l'exception desdits métaux M que comporte ledit alliage.
10. Alliage selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que M est du fer.
11. Alliage selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que M est du niobium.
12. Alliage selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que M est du platine.
13. Alliage selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que M est du palladium.
14. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur massique en or dudit alliage est inférieure à 780‰.
15. Alliage selon la revendication 14, caractérisé en ce que la teneur massique en or dudit alliage est inférieure à 760‰.
16. Composant d'horlogerie ou de bijouterie ou de joaillerie en alliage à base d'or et de titane selon l'une des revendications 1 à 15.