

(19)



(11)

EP 4 039 843 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
10.08.2022 Bulletin 2022/32

(21) Numéro de dépôt: **21155159.3**

(22) Date de dépôt: **04.02.2021**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

C22C 38/02 ^(2006.01) **G04B 1/00** ^(2006.01)
C22C 38/24 ^(2006.01) **C22C 38/38** ^(2006.01)
B22D 27/00 ^(2006.01) **B22D 27/13** ^(2006.01)
C22C 38/06 ^(2006.01) **F16F 1/00** ^(2006.01)
C21C 7/00 ^(2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

C22C 38/24; C22C 38/02; C22C 38/38;
G04B 17/066; G04B 43/007; C21D 2211/001;
C22C 38/06; F16F 1/00

(84) Etats contractants désignés:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Etats d'extension désignés:

BA ME

Etats de validation désignés:

KH MA MD TN

(71) Demandeur: **Richemont International S.A.**
1752 Villars-sur-Glâne (CH)

(72) Inventeurs:

- **GUERIN DELETANG, Sandrine**
90100 DELLE (FR)

- **BRAGUIER, Charlésia**
25470 GOUMOIS (FR)
- **GEIßLER, Christian David**
01259 DRESDEN (DE)
- **DIOLOGENT, Frédéric**
2000 Neuchâtel (CH)

(74) Mandataire: **Cabinet Laurent & Charras**

Le Contemporain
50 Chemin de la Bruyère
69574 Dardilly Cedex (FR)

(54) **ALLIAGE ANTIFERROMAGNÉTIQUE, SON PROCÉDÉ DE RÉALISATION ET COMPOSANT DE MOUVEMENT HORLOGER FAIT DE L'ALLIAGE**

(57) La présente invention concerne un alliage anti-ferromagnétique constitué de :

- 15,0 % à 35,0 % en poids de manganèse,
- 4,0 % à 15,0 % en poids de chrome,
- 1,0 % à 5,0 % en poids de vanadium,
- 0,1 % à 2,0 % en poids de carbone,

- 0,1 % à 1,0 % en poids de silicium,
- 0 % à 2,0 % en poids d'aluminium,
- le reste étant du fer et des impuretés résiduelles.

Cet alliage peut être utilisé dans le domaine de l'horlogerie, notamment pour la fabrication d'un composant de mouvement horloger.

EP 4 039 843 A1

Description

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un alliage antiferromagnétique à base de fer, de manganèse, de chrome et de vanadium 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.

[0002] Le domaine d'utilisation de la présente invention concerne l'horlogerie, en particulier les résonateurs pour pièce d'horlogerie.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

[0003] 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 (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.

[0004] 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, 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).

[0005] 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).

[0006] 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 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.

[0007] 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 géométries du résonateur ainsi que les opérations de correction par déformation plastique par exemple, comme la réalisation d'une courbe terminale Phillips ou Breguet.

[0008] Le document GB 1284066 décrit un alliage comprenant 0,5-1,5 % de vanadium et au moins 1 % de molybdène. Le document JP 0941087 décrit un alliage comprenant 0,03-0,10 % de carbone, 0,05-0,50 % de silicium et 0,5-7 % de molybdène. Le document US 3,735,971 décrit un alliage comprenant 0,03-1 % de carbone ou d'un mélange de carbone et d'azote. GB 2128633 décrit un alliage comprenant du silicium et du cobalt.

[0009] Une autre alternative a été développée pour un alliage antiferromagnétique à base de fer, de manganèse, de chrome et de nickel. Cet alliage est décrit dans WO 2018/083311. Cet alliage peut servir de 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. Pour cela, l'alliage doit pouvoir être tréfilé, laminé, enroulé et présenter des propriétés élastiques adéquates.

[0010] Il existe cependant un besoin pour des alternatives à ce dernier alliage, en particulier pour des alliages dépourvus de nickel.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0011] L'alliage antiferromagnétique selon l'invention est principalement constitué de fer, de manganèse, de chrome et de vanadium. 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.

[0012] Cet alliage présente une dureté avantageusement comprise entre 250 HV et 600 HV, par exemple entre 300 HV et 550 HV, encore plus préférentiellement entre 400 HV et 550 HV, ce qui est adapté pour une utilisation dans le domaine de l'horlogerie. Les valeurs de dureté sont mesurées avec une précision de ± 30 HV.

[0013] Cet alliage présente un module d'Young avantageusement compris entre 140 GPa et 240 GPa, préférentiellement entre 150 GPa et 200 GPa, ce qui est adapté pour une utilisation dans le domaine de l'horlogerie. Le module d'Young de cet alliage ne varie que très faiblement (± 1 GPa) en fonction de la température, notamment entre 5 °C et 40 °C.

[0014] 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

[0015] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'alliage antiferromagnétique ayant une composition constituée de :

- 15,0 % à 35,0 % en poids de manganèse,
- 4,0 % à 15,0 % en poids de chrome,
- 1,0 % à 5,0 % en poids de vanadium,
- 0,1 % à 2,0 % en poids de carbone,
- 0,1 % à 1,0 % en poids de silicium,
- 0 % à 2,0 % en poids d'aluminium,
- le reste étant du fer et des impuretés résiduelles.

[0016] Ainsi, l'alliage antiferromagnétique selon l'invention est exempt de cobalt, de béryllium et de nickel.

[0017] Les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids de l'alliage antiferromagnétique. Les plages de valeurs incluent les bornes supérieures et inférieures. Par exemple, les plages de valeurs « 15,0 à 35,0 % » et « entre 15,0 et 35,0 % » incluent les valeurs 15,0 et 35,0 %.

[0018] Cet alliage est constitué des éléments ci-dessus. En d'autres termes, il ne comprend pas d'autres éléments. Ainsi, cet alliage est dépourvu de cobalt, de béryllium, de molybdène et/ou de nickel.

[0019] L'alliage est avantageusement dépourvu d'impuretés résiduelles. Ainsi, il comprend avantageusement un total de moins de 6000 ppm d'impuretés résiduelles (métalliques et non métalliques), par rapport à son poids, plus avantageusement moins de 3000 ppm, encore plus avantageusement moins de 1500 ppm, et encore plus avantageusement moins de 600 ppm.

[0020] Les éventuelles impuretés résiduelles métalliques peuvent inclure notamment les éléments Co, Be, Mo, Zn ou Ni.

[0021] Les ppm sont exprimées en poids par rapport au poids de l'alliage antiferromagnétique (Fe+Mn+Cr+V+C+Si+Al).

[0022] Les bénéfices liés à la présence des éléments de l'alliage sont supérieurs à tout effet négatif qui pourrait résulter de la présence d'impuretés résiduelles, même lorsque la quantité d'impuretés dépasse celle de ces éléments (carbone, silicium ou aluminium).

[0023] Les impuretés résiduelles non métalliques peuvent correspondre à au moins un des éléments suivants : sélénium, soufre, oxygène et azote. De préférence, dans cet alliage, la concentration en oxygène ou en soufre est inférieure à 500 ppm, avantageusement inférieure à 300 ppm, encore plus avantageusement inférieure à 100 ppm. Finalement, la concentration en azote est avantageusement inférieure à 100 ppm, avantageusement inférieure à 20 ppm.

[0024] La teneur en manganèse est comprise entre 15,0 % et 35,0 % en poids, avantageusement entre 20,0 % et 35,0 % en poids, plus avantageusement entre 22,0 et 32,0 % en poids. De telles teneurs en manganèse sont importantes, car les alliages de fer présentant ces teneurs en manganèse deviennent austénitiques et antiferromagnétiques. 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.

[0025] La teneur en chrome est comprise entre 4,0 % et 15,0 % en poids, avantageusement entre 5,0 % et 12,0 % en poids, plus avantageusement entre 6,0 et 10,0 % en poids. Le chrome forme une couche d'oxyde protectrice au contact de l'air (aussi appelée couche de passivation) qui améliore la résistance à la corrosion du matériau.

[0026] La teneur en vanadium est comprise entre 1,0 % et 5,0 % en poids, avantageusement entre 1,6 % et 3,5 %

en poids. Le vanadium permet la formation de carbures stables et durs, tout en garantissant, par effet de synergie avec le chrome, une augmentation significative de la dureté. L'ajout de vanadium améliore les caractéristiques mécaniques de l'alliage, grâce à un affinage du grain de l'alliage induit par les précipités de carbures de vanadium. En outre, la formation de carbures stables et durs au sein de l'alliage permet le fixage de la forme, notamment lorsque l'alliage est

utilisé pour façonner un mouvement horloger, par exemple un résonateur sous forme de ressort spiral.

[0027] La teneur en carbone est comprise entre 0,1 % et 2,0 % en poids, avantageusement entre 0,1 % et 1,0 %, plus

avantageusement entre 0,3 % et 1,0 % en poids.

[0028] La teneur en silicium est comprise entre 0,1 % et 1,0 % en poids, avantageusement entre 0,1 % et 0,5 % en poids.

[0029] Selon un autre mode de réalisation, l'alliage peut comprendre de l'aluminium. La teneur en aluminium est

comprise entre 0 % et 2,0 % en poids, avantageusement entre 0,5 % et 2,0 % en poids, et encore plus avantageusement

entre 0,5 % et 1,5 % en poids.

[0030] Lorsque de l'aluminium est utilisé comme élément d'addition à l'alliage fer-manganèse de base, les caractéristiques d'élasticité invariable (Élinvar) et de très faible dilatation thermique (Invar) sont obtenues simultanément dans une large gamme de températures inférieures à la température de Néel. La température de Néel (T_N) étant définie comme la température de transition de phase magnétique au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique. En d'autres termes, à la température T_N , l'énergie thermique est suffisante pour rompre l'ordre magnétique microscopique.

[0031] Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage antiferromagnétique est constitué de :

- 20,0 % à 35,0 % en poids de manganèse, avantageusement 22,0 % à 32,0 %,
- 5,0 % à 12,0 % en poids de chrome, avantageusement 6,0 % à 10,0 %,
- 1,6 % à 3,5 % en poids de vanadium,
- 0,1 % à 1,0 % en poids de carbone, avantageusement 0,3 % à 1,0 %,
- 0,1 % à 0,5 % en poids de silicium,
- 0 % à 2,0 % en poids d'aluminium, avantageusement 0,5 % à 2,0 %, plus avantageusement 0,5 % à 1,5 %,
- le reste étant du fer et des impuretés résiduelles.

[0032] La quantité de fer est ajustée en fonction des modes de réalisation et correspond à la quantité nécessaire pour atteindre 100 % en poids. Elle est comprise entre 40,0 et 79,8 %. Comme déjà indiqué, la quantité d'impuretés résiduelles est avantageusement inférieure à 6000 ppm.

Utilisation de l'alliage

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] 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.

[0037] L'invention concerne également un mouvement horloger comprenant au moins un composant constitué au moins en partie de cet alliage antiferromagnétique.

[0038] L'invention concerne également une montre comprenant un mouvement horloger dont au moins un des composants comprend cet alliage antiferromagnétique.

[0039] 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.

Procédé de fabrication et façonnage de l'alliage antiferromagnétique

[0040] 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 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.

[0041] 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.

[0042] De manière avantageuse, à l'issue de l'étape de purification, l'alliage présente une teneur totale en impuretés inférieure ou égale à 6000 ppm, avantageusement inférieure à 3000 ppm, plus avantageusement inférieure à 1500 ppm, et encore plus avantageusement inférieure à 600 ppm. Les impuretés sont celles mentionnées ci-dessus.

[0043] 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 5,0 %. En d'autres termes, il résulte de l'étape de purification une variation en manganèse avantageusement inférieure ou égale à 5,0 % en poids, par rapport à la quantité de manganèse résultant de l'étape de fonte.

[0044] Ainsi, le procédé de fabrication de l'alliage antiferromagnétique selon l'invention comporte au moins les étapes successives suivantes :

- 25 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),
- 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 cette technique, cette étape peut par exemple être réalisée par une
- 30 technique de refusion sous laitier électro-conducteur sous pression (PESR : pressure electro slag remelting) 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.

[0045] La température T_{pur} est comprise entre 1250 et 1700 °C, avantageusement entre 1350 et 1500 °C.

[0046] En outre, la température de l'étape de fonte des constituants de l'alliage est comprise entre 1250 °C et 1700 °C, avantageusement entre 1350 °C et 1500 °C.

[0047] 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 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.

[0048] L'étape de purification opérée à une température T selon la plage énoncée précédemment est réalisée à une pression P supérieure à 10 bar, avantageusement supérieure à 20 bar, et encore plus avantageusement supérieure à 40 bar. La pression P est inférieure ou égale à 50 bar.

[0049] 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.

[0050] Afin d'utiliser cet alliage dans le domaine de l'horlogerie, il est façonné selon les techniques conventionnelles.

[0051] 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.

[0052] Les barres obtenues par forgeage à chaud sont ensuite laminées à chaud puis à froid jusqu'à un diamètre de 5 mm.

[0053] De manière avantageuse, le laminage est effectué après un traitement thermique à une température préférentiellement comprise entre 800 °C et 1200 °C, plus préférentiellement entre 900 °C et 1100 °C pour abaisser sa dureté.

[0054] 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 thermiques sont mis en œuvre à une température avantageusement comprise entre 800 °C et 1200 °C, plus avantageusement entre 900 °C et 1100 °C.

[0055] 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.

[0056] 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

[0057]

La figure 1 représente le module d'Young de l'alliage Nivarox (38 à 41 % de nickel, 7,8 à 8 % de chrome, 1,0 % 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 l'évolution du module d'Young d'un premier alliage INV-1 selon l'invention en fonction de la température, après différents traitements thermiques.

La figure 3 illustre l'évolution du module d'Young d'un deuxième alliage INV-2 selon l'invention en fonction de la température, après différents traitements thermiques.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0058] Deux exemples d'alliages antiferromagnétiques selon l'invention (INV-1 et INV-2 ; tableau 1) ont été préparés selon les étapes suivantes :

- 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.

Tableau 1 : compositions des alliages selon l'invention INV-1 et INV-2.

Eléments (% en poids)	INV-1	INV-2
Fer + impuretés résiduelles	Balance	Balance
Manganèse	24,20	30,20
Chrome	9,25	6,90
Vanadium	2,11	2,10
Silicium	0,22	0,22
Carbone	0,51	0,52
Aluminium	0,00	1,10

[0059] Les conditions expérimentales du traitement thermique (réalisé après l'étape de purification) sont précisées dans le tableau 2.

Tableau 2 : conditions de préparation des alliages selon l'invention INV-1 et INV-2.

Conditions	INV-1 (figure 2)	INV-2 (figure 3)
Temps	90 min	90 min
Température de fixage	610°C	600°C

[0060] A l'issue du procédé d'obtention, c'est-à-dire après la dernière étape de traitement thermique de l'alliage, les deux alliages INV-1 et INV-2 présentent une dureté Vickers de 520 HV et de 460 HV respectivement +/- 30 HV.

Revendications

1. Alliage antiferromagnétique ayant une composition constituée de :

- 15,0 % à 35,0 % en poids de manganèse,
- 4,0 % à 15,0 % en poids de chrome,
- 1,0 % à 5,0 % en poids de vanadium,
- 0,1 % à 2,0 % en poids de carbone,
- 0,1 % à 1,0 % en poids de silicium,
- 0 % à 2,0 % en poids d'aluminium,
- le reste étant du fer et des impuretés résiduelles.

2. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur en manganèse est comprise entre 20,0 % et 35,0 % en poids.

3. Alliage selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la teneur en chrome est comprise entre 5,0 % et 12,0 % en poids.

4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la teneur en vanadium est comprise entre 1,6 % et 3,5 % en poids.

5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la teneur en carbone est comprise entre 0,1 % et 1,0 % en poids.

6. Alliage selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la teneur en silicium est comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids.

7. Alliage selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la teneur en aluminium est comprise entre 0,5 % et 2,0 % en poids.

8. Composant de mouvement horloger au moins en partie constitué d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 7.

9. Composant selon la revendication 8, **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.

10. Mouvement horloger comprenant au moins un composant selon l'une des revendications 8 ou 9.

11. Montre comprenant un mouvement horloger selon la revendication 10.

12. Procédé pour réaliser un alliage selon l'une des revendications 1 à 7, 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, la température T_{fon} étant comprise entre 1250 °C et 1700 °C,
- 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 10 bar et inférieure ou égale à 50 bar, la température T_{pur} étant comprise entre 1250 °C et 1700 °C.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que**, à l'issue de l'étape de purification, l'alliage présente une teneur totale en impuretés inférieure ou égale à 3000 ppm.

14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13, **caractérisé en ce que** la température T_{pur} de l'étape de purification est comprise entre 1350 °C et 1500 °C, et **en ce que** la température T_{fon} de l'étape de fonte des constituants de l'alliage est comprise entre 1350 °C et 1500 °C.

15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** l'étape de purification est réalisée à une

EP 4 039 843 A1

pression P supérieure à 20 bar et avantageusement inférieure ou égale à 50 bar.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

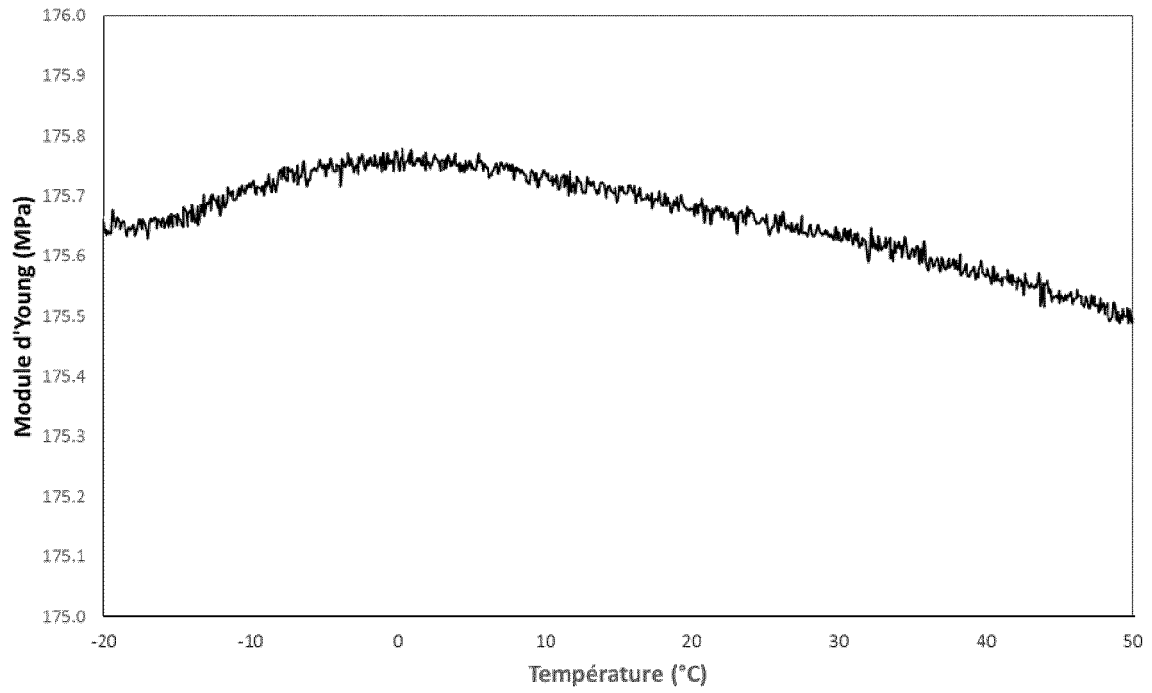


Fig. 1

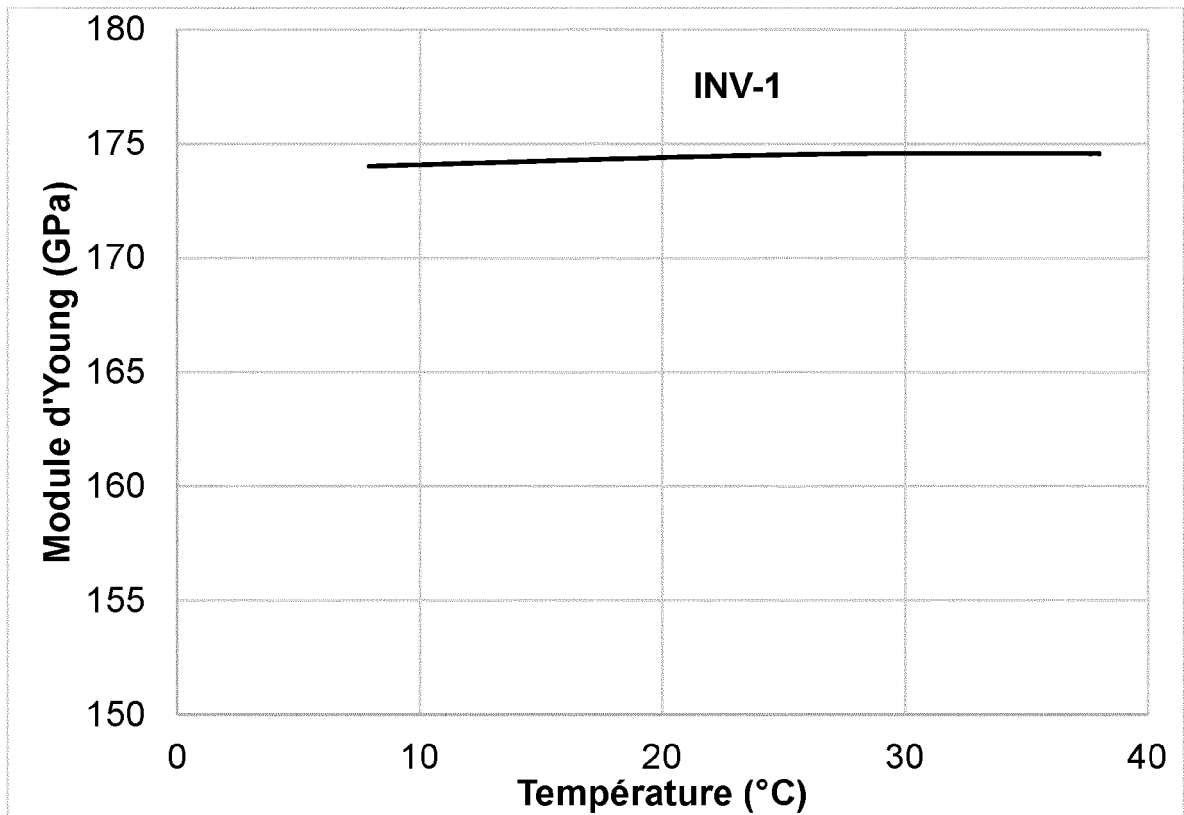


Fig. 2

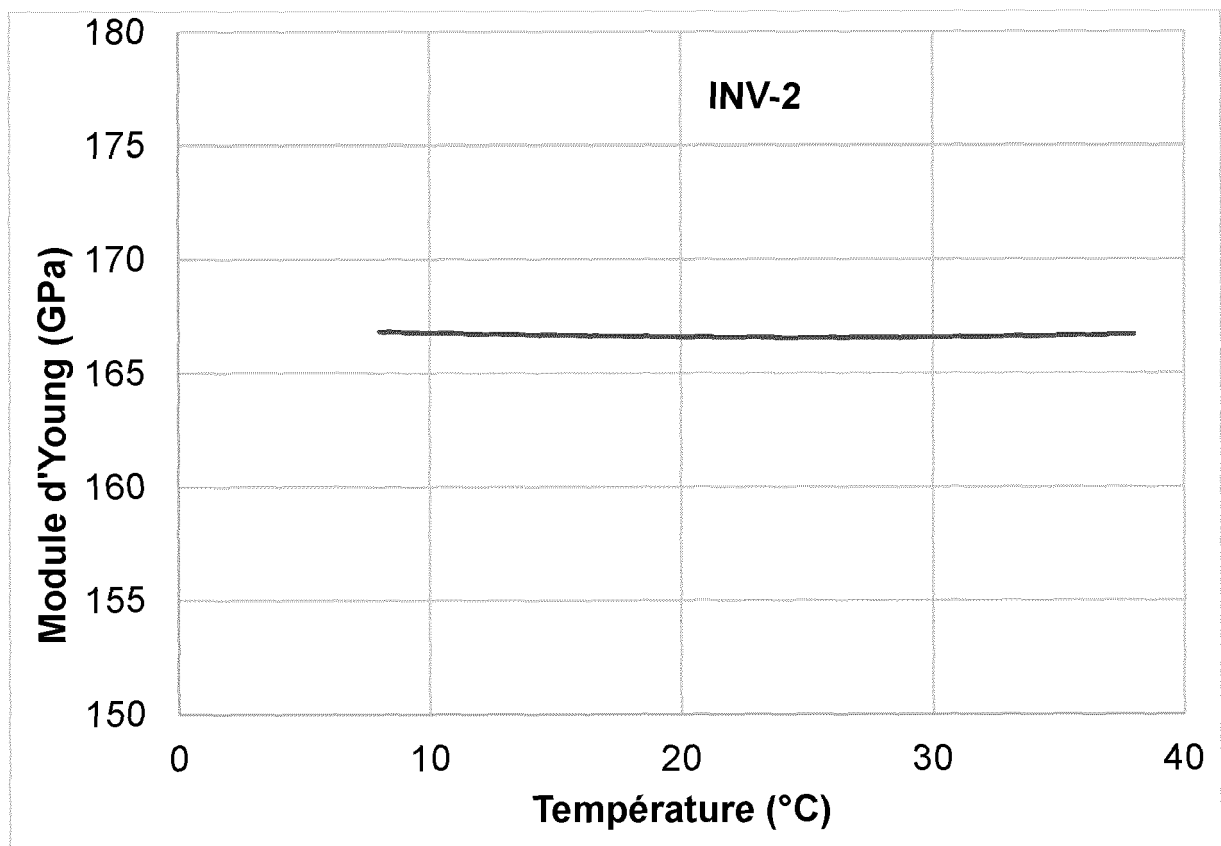


Fig. 3



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 21 15 5159

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	CN 109 023 101 A (JIANGXI ZHANGSHU XINGLONG SPECIAL STEEL CO LTD) 18 décembre 2018 (2018-12-18)	1,3-5, 7-11	INV. C22C38/02 G04B1/00
Y	* 0046; rev. 1; tab. 2, B3, B4 *	12-15	C22C38/24 C22C38/38
A	-----	2	B22D27/00 B22D27/13
X	JP 6 451545 B2 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP) 16 janvier 2019 (2019-01-16)	1-7	C22C38/06 F16F1/00 C21C7/00
Y	* 0055, 0089; tab. 1, A-C *	12-15	
X	CA 1 000 971 A (NIPPON STEEL CORP) 7 décembre 1976 (1976-12-07)	1-3,5-7	
Y	* p. 4-5; tab. 5, 9 *	12-15	
Y	EP 3 327 151 A1 (RICHEMONT INT SA [CH]) 30 mai 2018 (2018-05-30)	12-15	
	* 0035-0041 *		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C B22D G04F G04B C21C F16F C21D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		23 juin 2021	Kreutzer, Ingo
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 21 15 5159

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-06-2021

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 109023101 A	18-12-2018	AUCUN	
JP 6451545 B2	16-01-2019	JP 6451545 B2	16-01-2019
		JP 2017031483 A	09-02-2017
CA 1000971 A	07-12-1976	AUCUN	
EP 3327151 A1	30-05-2018	CN 109937261 A	25-06-2019
		EP 3327151 A1	30-05-2018
		EP 3535425 A1	11-09-2019
		JP 2020501006 A	16-01-2020
		US 2019265651 A1	29-08-2019
		WO 2018083311 A1	11-05-2018

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1422436 A [0003] [0007]
- EP 0886195 A [0003]
- GB 1284066 A [0008]
- JP 0941087 A [0008]
- US 3735971 A [0008]
- GB 2128633 A [0008]
- WO 2018083311 A [0009]