



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **708 928 A2**

(51) Int. Cl.: **C22C** 16/00 (2006.01)
G04B 37/22 (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

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

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 02020/13

(71) Requéérant:
The Swatch Group Research and Development Ltd,
Rue des Sors 3
2074 Marin (CH)

(22) Date de dépôt: 06.12.2013

(72) Inventeur(s):
Alban Dubach, 2502 Biel (CH)
Yves Winkler, 3185 Schmitten (CH)
Tommy Carozzani, 2000 Neuchâtel (CH)

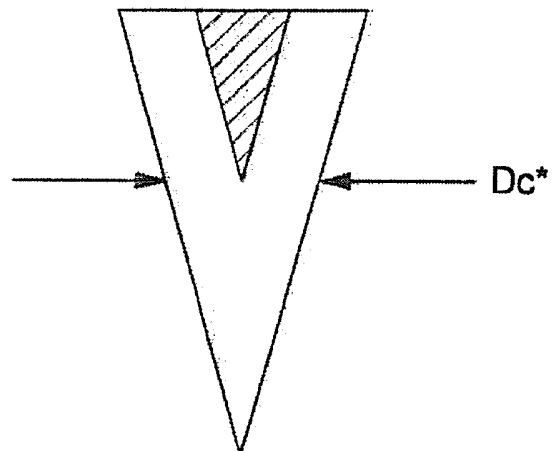
(43) Demande publiée: 15.06.2015

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

(54) **Alliage amorphe massif à base de zirconium sans béryllium.**

(57) L'invention concerne un alliage amorphe massif à base de zirconium ou/et de hafnium, exempt de béryllium, avec rajout d'argent, d'or et/ou de platine pour augmenter son diamètre critique.

L'invention concerne également un composant d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en ledit alliage amorphe.



Description

Domaine de l'invention

[0001] L'invention concerne un alliage amorphe massif.

[0002] L'invention concerne encore un composant d'horlogerie réalisé en un tel alliage.

[0003] L'invention concerne les domaines de l'horlogerie, de la bijouterie, et de la joaillerie, en particulier pour les structures: boîtes de montres, carrures, platines, lunettes, poussoirs, couronnes, boucles, bracelets, bagues, boucles d'oreilles et autres.

Arrière-plan de l'invention

[0004] Les alliages amorphes sont de plus en plus utilisés dans les domaines de l'horlogerie, de la bijouterie, et de la joaillerie, en particulier pour les structures: boîtes de montres, carrures, platines, lunettes, poussoirs, couronnes, boucles, bracelets, et autres.

[0005] Les composants à usage externe, destinés à être en contact avec la peau de l'utilisateur, doivent obéir à certaines contraintes, en particulier en raison de la toxicité ou des effets allergènes de certains métaux, notamment le béryllium et le nickel. Malgré les qualités intrinsèques particulières de tels métaux, on s'attache à mettre sur le marché, au moins pour les composants susceptibles d'entrer en contact avec l'épiderme de l'utilisateur, des alliages comportant peu voire pas de béryllium ou de nickel.

[0006] Les alliages amorphes massifs à base de zirconium sont connus depuis les années 90. Les publications suivantes concernent de tels alliages:

[0007] [1] Zhang, et al., Amorphous Zr-Al-TM (TM = Co, Ni, Cu) Alloys with Significant Supercooled Liquid Région of Over 100 K, *Materials Transactions, JIM*, Vol. 32, No. 11 (1991) pp. 1005–1010.

[0008] [2] Lin, et al., Effect of Oxygen Impurity on Crystallization of an Undercooled Bulk Glass Forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al Alloy, *Materials Transactions, JIM*, Vol. 38, No. 5 (1997) pp. 473–477.

[0009] [3] Brevet US 6592 689.

[0010] [4] Inoue, et al., Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Bulk Glassy Alloys with a Diameter of 20 mm in Zr-(Ti,Nb)-Al-Ni-Cu System, *Materials Transactions, JIM*, Vol. 50, No. 2 (2009) pp. 388–394.

[0011] [5] Zhang, et al., Glass-Forming Ability and Mechanical Properties of the Ternary Cu-Zr-Al and Quaternary Cu-Zr-Al-Ag Bulk Metallic Glasses, *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 7 (2007) pp. 1626–1630.

[0012] [6] Inoue, et al., Formation of Icosahedral Quasicristalline Phase in Zr-Al-Ni-Cu-M (M=Ag,Pd,Au or Pt) Systems, *Materials Transactions, JIM*, Vol. 40, No. 10 (1999) pp. 1181–1184.

[0013] [7] Inoue, et al., Effect of Additional Elements on Glass transition Behavior and Glass Formation tendency of Zr-Al-Cu-Ni Alloys, *Materials Transactions, JIM*, Vol. 36, No. 12 (1995) pp. 1420–1426.

[0014] Les alliages amorphes avec les meilleures aptitudes à la vitrification, aptitude couramment désignée sous le vocable GFA utilisé ci-après (glass-forming ability), se trouvent dans les systèmes:

- Zr-Ti-Cu-Ni-Be (par exemple LM1 b, Zr₄₄Ti₁₁Cu_{9.8}Ni_{10.2}Be₂₅),
- et Zr-Cu-Ni-Al.

[0015] Vue la toxicité du béryllium, des alliages avec béryllium ne sont pas utilisables pour des applications en contact avec la peau, comme des pièces d'habillage ou similaire. Toutefois les alliages amorphes à base zirconium sans béryllium montrent en général des diamètres critiques qui sont inférieurs à ceux des alliages avec béryllium, ce qui est défavorable pour la réalisation de pièces massives. La meilleure composition en termes de diamètre critique (D_c) et de différence ΔT_x entre la température de cristallisation T_x et la température de transition vitreuse T_g (supercooled liquid région) dans le système Zr-Cu-Ni-Al est l'alliage Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} [1].

[0016] On connaît encore des modifications où le GFA a été amélioré en rajoutant du titane et/ou du niobium:

- Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ (Vit105) [2]
- Zr₅₇Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀Nb₅ (Vit106) et Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} (Vit106a) [3]
- Zr₆₁Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5}Ti₂Nb₂ [4]

[0017] En général, ce rajout de titane et/ou niobium augmente le diamètre critique des alliages, par contre la modification diminue fortement le gradient ΔT_x et ainsi la fenêtre de procédé pour une éventuelle déformation à chaud de ces alliages. En plus, vue sa température de fusion très élevée (2468°C), le niobium n'est pas facile à fondre, ce qui complique la fabrication d'un alliage homogène.

[0018] Il est aussi connu que rajouter de l'argent dans des alliages ternaires Zr-Cu-Al augmente le diamètre critique. Notamment pour des modifications de la composition Zr₄₆Cu₄₆Al₈, par exemple Zr₄₂Cu₄₂Al₈Ag₈ [5].

[0019] Par contre, à cause du taux élevé de cuivre et l'absence de nickel, ces alliages ne résistent pas très bien à la corrosion et ont même une tendance à se décolorer (ou/et noircir) avec le temps à température ambiante.

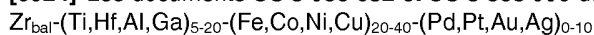
[0020] En outre, il est connu que le rajout de plus de 5% d'argent, or, palladium ou platine, dans des alliages amorphes Zr-Cu-Ni-Al stimule la formation des quasi-cristaux lors d'une dévitrification de l'alliage par un traitement thermique entre T_g et T_x [6].

[0021] Dans la publication [7] l'effet d'un élément supplémentaire M (M=Ti, Hf, V, Nb, Cr, Mo, Fe, Co, Pd ou Ag) sur le GFA d'un alliage Zr-Cu-Ni-Al-M a été testé.

[0022] Les résultats montrent que seuls le titane, le niobium et le palladium augmentent le diamètre critique de l'alliage, mais diminuent en même temps fortement le ΔT_x . Aucun effet particulier n'est cité en ce qui concerne un rajout d'argent à l'alliage.

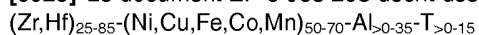
[0023] Les documents ci-après incluent des alliages amorphes à base de zirconium avec argent ou or.

[0024] Les documents US 5 980 652 et US 5 803 996 décrivent des alliages de type:



et plus particulièrement des alliages avec palladium et/ou platine, un seul exemple citant un apport de 1% d'or ou 1% d'argent, sans appréciation sur l'effet de cet apport sur l'augmentation du diamètre critique.

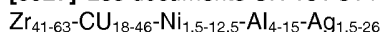
[0025] Le document EP 0 905 268 décrit des alliages du type:



où T est un élément avec une enthalpie de mélange négative avec un des autres éléments, et est choisi parmi le groupe qui suit: T = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Au, Ga, Ge, Re, Si, Sn ou Ti. Ce document ne présente qu'un exemple avec du palladium. Il ne met pas en évidence d'effet positif des éléments T sur D_c et ΔT_x .

[0026] Le document EP 0 905 269 décrit un procédé de fabrication d'un alliage multi-phases (14–23% de phase cristalline dans une matrice amorphe) par un traitement thermique de $Zr_{25-85}-Ni, Cu)_{5-70}-Al_{>0-35}-Ag_{>0-15}$.

[0027] Les documents CN 101 314 838 décrivent des alliages du type:



[0028] En somme, les effets des apports d'argent ou d'or à faible concentration dans de tels alliages amorphes sont mal connus, et n'ont pas fait l'objet d'investigations particulières dans la littérature.

Résumé de l'invention

[0029] L'invention se propose d'augmenter le diamètre critique des alliages amorphes à base zirconium sans béryllium, tout en gardant une valeur élevée de ΔT_x .

[0030] L'invention concerne un alliage amorphe massif à base de zirconium ou/et de hafnium, exempt de béryllium, avec rajout d'argent, d'or et/ou de platine pour augmenter son diamètre critique.

[0031] A cet effet l'invention concerne un alliage amorphe massif, caractérisé en ce qu'il est exempt de béryllium, et qu'il consiste, en valeurs en % atomique, en:

- une base composée de zirconium ou/et hafnium, avec un total zirconium et hafnium: valeur mini 50%, valeur maxi 63%;
- un premier métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un premier métal d'apport ou desdits premiers métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0%, valeur maxi 4,5%, ledit au moins un premier métal d'apport étant choisi parmi un premier ensemble comportant le titane, le niobium, et le tantale, la teneur en niobium étant inférieure à 2,5%;
- un deuxième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un deuxième métal d'apport ou desdits deuxièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0,5%, valeur maxi 4,5%, ledit au moins un deuxième métal d'apport étant choisi parmi un deuxième ensemble comportant l'argent, l'or, et le platine;
- un troisième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un troisième métal d'apport ou desdits troisièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 8,5%, valeur maxi 17,5%, ledit au moins un troisième métal d'apport étant choisi parmi un troisième ensemble comportant le nickel, le cobalt, le manganèse, et le fer;
- aluminium: valeur mini 9%, valeur maxi 13 %;
- cuivre et impuretés inévitables: le complément à 100 %, mais inférieur à 18%.

[0032] L'invention concerne encore un composant d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en un tel alliage.

Description sommaire des dessins

[0033] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés, où:

la fig. 1 représente, de façon schématisée, la mesure du diamètre critique dans un échantillon conique;

la fig. 2 représente, de façon schématisée, une pièce d'horlogerie réalisée en un alliage selon l'invention.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0034] L'invention concerne les domaines de l'horlogerie, de la bijouterie, et de la joaillerie, en particulier pour les structures: boîtes de montres, carrures, platines, lunettes, poussoirs, couronnes, boucles, bracelets, bagues, boucles d'oreilles et autres.

[0035] L'invention se propose de produire des aciers amorphes sans béryllium, conçus pour présenter des propriétés analogues à celles des alliages amorphes contenant du béryllium. On appellera ci-après «alliage sans béryllium» un alliage exempt de béryllium, et «alliage sans nickel» un alliage comportant moins de 0,5% en % atomique, de nickel.

[0036] Par «exempt de béryllium» on entend que sa teneur est, de préférence nulle, sinon très faible, au même titre que des impuretés, et de préférence inférieure à 0,1%.

[0037] Il s'agit donc de rechercher la fabrication d'alliages, qui comportent des éléments de substitution au béryllium, et qui présentent des valeurs élevées du diamètre critique D_c et du gradient \dot{T}_x .

[0038] Aussi l'invention concerne un alliage amorphe massif à base de zirconium, sans béryllium, avec rajout d'argent ou/et or ou/et platine pour augmenter le diamètre critique D_c .

[0039] Plus particulièrement, l'invention concerne un alliage amorphe massif, caractérisé en ce qu'il est exempt de béryllium, et qu'il consiste, en valeurs en % atomique, en:

- une base composée de zirconium ou/et hafnium, avec un total zirconium et hafnium: valeur mini 50%, valeur maxi 63 %;
- un premier métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un premier métal d'apport ou desdits premiers métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0%, valeur maxi 4.5%, ledit au moins un premier métal d'apport étant choisi parmi un premier ensemble comportant le titane, le niobium, et le tantale, la valeur du niobium étant inférieure à 2,5%;
- un deuxième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un deuxième métal d'apport ou desdits deuxièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0.5%, valeur maxi 4.5%, ledit au moins un deuxième métal d'apport étant choisi parmi un deuxième ensemble comportant l'argent, l'or, et le platine;
- un troisième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un troisième métal d'apport ou desdits troisièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 8.5%, valeur maxi 17.5%, ledit au moins un troisième métal d'apport étant choisi parmi un troisième ensemble comportant le nickel, le cobalt, le manganèse, et le fer;
- aluminium: valeur mini 9%, valeur maxi 13 %;
- cuivre et impuretés inévitables: le complément à 100 %, mais inférieur à 18%.

[0040] Si on connaît de nombreuses compositions amorphes à base de zirconium, la mise au point d'un alliage amorphe selon la composition de l'invention produit un effet qui est nouveau et très étonnant, puisque en particulier 2% d'un additif suffit pour augmenter d'une manière significative le diamètre critique.

[0041] L'effet de la plage de 0,5% à 4,5% du deuxième métal d'apport choisi parmi un deuxième ensemble comportant l'argent, l'or, et le platine est clair: le rajout à l'alliage de l'un ou l'autre, ou de plusieurs, de ces éléments augmente le diamètre critique par rapport à une composition d'alliage dépourvue de ces additifs, sans diminuer le ΔT_x .

[0042] Une zone de transition montrant un gradient négatif du diamètre critique commence vers 4,5%, et, au-delà de 5% le diamètre critique est significativement réduit par rapport à la quantité optimale laquelle est comprise entre le seuil inférieur de 0.5%, où l'influence de l'apport du deuxième métal d'apport commence à être visible, et ce seuil supérieur de 4,5%.

[0043] Le domaine de 1,0% à 4,0% est favorable, et de très bons résultats ont été obtenus dans la plage de 1,5% à 3,8%. Plus particulièrement, le taux d'or est compris entre 1,5% et 2,5%.

Plus particulièrement, le taux de platine est compris entre 1,5% et 2,5%.

Plus particulièrement, le taux d'argent est compris entre 1,0% et 3,8%.

[0044] Dans une réalisation particulière, le total du zirconium et du hafnium dans la base est limité à 60%.

[0045] Dans une variante particulière, l'alliage selon l'invention ne comporte pas de titane.

[0046] Dans une variante particulière, l'alliage selon l'invention ne comporte pas de niobium.

[0047] Dans une variante particulière, l'alliage selon l'invention ne comporte ni titane, ni niobium.

[0048] Le palladium n'a pas montré d'effet positif particulier lors de la mise au point de l'invention, contrairement aux métaux du deuxième ensemble: argent, or, et platine. Il est possible de l'intégrer à ce deuxième ensemble, mais sa teneur doit de préférence rester très faible, en particulier inférieure à 1,0%.

[0049] Un exemple non limitatif de réalisation est décrit ci-après: des charges d'environ 70g d'alliage sont préparées dans un four à arc en utilisant des éléments purs (pureté supérieure à 99.95%). Le pré-alliage ainsi obtenu est ensuite fondu dans une machine de coulée centrifuge et coulé dans un moule en cuivre sous forme d'un cône (épaisseur maximale 11 mm, largeur 20 mm, angle d'ouverture 6.3°).

[0050] Une mesure de la température de transition vitreuse et de cristallisation par DSC est effectuée sur des échantillons prélevés à l'extrémité de chaque cône. Une coupe métallographique est réalisée au milieu de chaque cône dans le sens de sa longueur pour mesurer le diamètre critique D_c^* , où D_c^* correspond à l'épaisseur du cône à l'endroit où commence la zone cristalline, tel que visible sur la figure 1.

CH 708 928 A2

[0051] Le tableau suivant résume les essais réalisés (les compositions en italique représentent des compositions connues de la littérature). On peut voir qu'avec la bonne quantité de rajout d'argent, or, ou platine, le diamètre critique D_c^* peut être augmenté d'une manière significative par rapport aux alliages de base sans ces additifs. En plus, ces additifs ne diminuent pas le ΔT_x .

[0052]

Alliage	T_g	T_x	ΔT_x	D_c^*
<i>Zr65Cu15Ni10Al10</i>	374	478	104	4.9
Zr65Cu13Ag2Ni10Al10	371	471	100	5.5
Zr65Cu11.5Ag3. Ni10Al10	383	453	70	4.2

[0053]

Zr65Cu10Ag5Ni10Al10	375	439	64	5.2
Zr63Cu15Ag2Ni10Al10	380	496	116	5.8
Zr62Cu15Ag3Ni10Al10	388	504	116	8.6
<i>Zr61Ti2Nb2Cu17.5Ni10Al7.5</i>	378	447	69	8.5
Zr61Cu17.5Ag4Ni10Al7.5	382	490	108	6.8
<i>Zr58.5Cu15.6Ni12.8Al10.3Nb2.8</i>	409	497	88	5.7
Zr59.1Cu15.75Ni12.95Al10.40Ag1.8	398	502	104	4.9
Zr58.5Cu15.6Ni12.8Al10.3Ag2.8	400	498	98	8.6
Zr57.9Cu15.44Ni12.67Al10.19Ag3.8	394	503	109	8.1
Zr58.5Cu15.6Ni12.8Al10.3Pd2.8	409	507	98	5.1
<i>Zr52.5Ti5Cu17.9Ni14.6Al10</i>	404	459	55	6.8
Zr52.5Ti2.5Cu17.9Ni14.6Al12.5	420	510	90	6.3
Zr52.5Ti3.4Cu17.9Ni14.6Al11.6	418	501	83	6.6
Zr52.5Ti2.5Cu15.9Ag2Ni14.6Al12.5	422	514	92	>11
Zr52.5Ti2.5Cu15.9Au2Ni14.6Al12.5	426	512	86	>11
Zr52.5Ti2.5Cu15.9Pt2Ni14.6Al12.5	430	494	64	9.0
Zr52.5Ti2.5Cu15.9Ni14.6Pd2Al12.5	412	488	76	5.2
Zr52.5Ti2.5Cu17.9Ni12.6Pd2Al12.5	423	496	73	6.9
Zr52.5Ti2.5Cu16.9Ag1Ni14.6Al12.5	423	512	89	>11
Zr52.5Ti2.5Cu14.9Ag3Ni14.6Al12.5	418	508	90	>11
Zr52.5Nb2.5Cu15.9Ag2Ni14.6Al12.5	438	523	85	>11

[0054] Plus précisément, les alliages qui suivent ont donné des résultats particulièrement satisfaisants: Zr62Cu15Ag3Ni10Al10,

CH 708 928 A2

Zr58.5Cu15.6Ni12.8Al10.3Ag2.8,
Zr57.9Cu15.44Ni12.67AM 0.9Ag3.8
Zr52.5Ti2.5Cu15.9Ag2Ni14.6Al12.5
Zr52.5Ti2.5Cu15.9Au2Ni14.6Al12.5
Zr52.5Ti2.5Cu15.9Pt2Ni14.6Al12.5
Zr52.5Ti2.5Cu16.9Ag1Ni14.6Al12.5
Zr52.5Ti2.5Cu14.9Ag3Ni14.6Al12.5
Zr52.5Nb2.5Cu15.9Ag2Ni14.6Al12.5

[0055] Une première sous-famille favorable concerne un total des teneurs en zirconium et hafnium supérieur à 57,0%, avec un total des premiers métaux d'apport inférieur à 0,5%.

[0056] Une deuxième sous-famille favorable concerne un total des teneurs en zirconium et hafnium inférieur à 53,0%, avec un total des premiers métaux d'apport compris entre 2,0% et 3,0%.

[0057] Dans d'autres variantes de l'invention, on incorpore encore d'autres éléments comme le fer et le manganèse.

[0058] La recherche d'un compromis permet d'identifier la meilleure composition, en particulier avec une teneur idéale d'argent, qui est favorable en raison de son coût inférieur à celui de l'or et du platine, tout en apportant les effets recherchés.

[0059] Pour une optimisation de l'alliage, plusieurs règles ont été déterminées lors de l'expérimentation. Des résultats particulièrement favorables ont été obtenus avec:

- rapport de la teneur en zirconium à celle en cuivre: Zr/Cu, compris entre 3.0 et 5.0;
- rapport de la teneur en zirconium à celle totale en cuivre et en nickel: Zr/(Cu+Ni) compris entre 1.5 et 3.0;
- rapport du total des teneurs en zirconium, hafnium, titane, niobium, tantale, au total des teneurs en cuivre et nickel: (Zr,Hf,Ti,Nb,Ta)/(Cu+Ni) compris entre 1.5 et 3.0;
- valeur du total du au moins un premier métal d'apport ou desdits premiers métaux d'apport comprise entre: valeur mini 2,5%, valeur maxi 4,5%;
- teneur en aluminium supérieure à 10,0%.

[0060] La question de l'incorporation de nickel dans l'alliage se pose en raison des effets allergènes du nickel pris seul ou en composition d'alliage avec certains autres métaux. Toutefois la présence de nickel dans un alliage amorphe est favorable pour l'obtention d'alliages amorphes à base de zirconium avec des diamètres critiques élevés et avec des bonnes propriétés anti-corrosion. Par analogie, les aciers inoxydables contiennent aussi un taux élevé de nickel, et sont largement utilisés en bijouterie et horlogerie.

[0061] La contrainte importante à respecter est que l'alliage obtenu satisfasse au test de relargage nickel selon la norme EN1811.

[0062] Dans une variante particulière de l'invention, l'alliage comporte moins de 0.5% de nickel.

[0063] On comprend qu'il ne suffit pas de remplacer le nickel par un autre métal pour obtenir des caractéristiques équivalentes. Les éléments de rayon atomique voisin sont le fer, le cobalt, le palladium, le manganèse et le chrome. Ceci amène donc à repenser la composition complète de l'alliage amorphe.

[0064] Aussi l'invention concerne un deuxième alliage amorphe massif, caractérisé en ce qu'il est exempt de béryllium, et qu'il consiste, en valeurs en % atomique, en:

- une base composée de zirconium ou/et hafnium, avec un total zirconium et hafnium: valeur mini 50%, valeur maxi 63 %;
- un premier métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un premier métal d'apport ou desdits premiers métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0%, valeur maxi 4.5%, ledit au moins un premier métal d'apport étant choisi parmi un premier ensemble comportant le titane, le niobium, et le tantale, la valeur du niobium étant inférieure à 2,5%;
- un deuxième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un deuxième métal d'apport ou desdits deuxièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0.5%, valeur maxi 4.5%, ledit au moins un deuxième métal d'apport étant choisi parmi un deuxième ensemble comportant l'argent, l'or, le palladium et le platine;
- un troisième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un troisième métal d'apport ou desdits troisièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 8.5%, valeur maxi 17.5%, ledit au moins un troisième métal d'apport étant choisi parmi un troisième ensemble comportant le chrome, le cobalt, le manganèse, et le fer;
- aluminium: valeur mini 9%, valeur maxi 13 %;
- cuivre et impuretés inévitables: le complément à 100 %, mais inférieur à 18%.

[0065] L'invention concerne encore un composant d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en un tel alliage selon l'invention, ou une pièce d'horlogerie ou de joaillerie, notamment une montre, ou un bracelet, ou similaire.

Revendications

1. Alliage amorphe massif, caractérisé en ce qu'il est exempt de béryllium, et qu'il consiste, en valeurs en % atomique, en:
 - une base composée de zirconium ou/et hafnium, avec un total zirconium et hafnium: valeur mini 50%, valeur maxi 63%;

CH 708 928 A2

- un premier métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un premier métal d'apport ou desdits premiers métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0%, valeur maxi 4,5%, ledit au moins un premier métal d'apport étant choisi parmi un premier ensemble comportant le titane, le niobium, et le tantale la valeur du niobium étant inférieure à 2,5%;
 - un deuxième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un deuxième métal d'apport ou desdits deuxièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0,5%, valeur maxi 4,5%, ledit au moins un deuxième métal d'apport étant choisi parmi un deuxième ensemble comportant l'argent, l'or, et le platine;
 - un troisième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un troisième métal d'apport ou desdits troisièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 8,5%, valeur maxi 17,5%, ledit au moins un troisième métal d'apport étant choisi parmi un troisième ensemble comportant le nickel, le cobalt, le manganèse, et le fer;
 - aluminium: valeur mini 9%, valeur maxi 13 %;
 - cuivre et impuretés inévitables: le complément à 100 %, mais inférieur à 18%.
2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la valeur du total dudit au moins un deuxième métal d'apport ou desdits deuxièmes métaux d'apport en % atomique est comprise entre: valeur mini 1,0%, valeur maxi 4,0%.
 3. Alliage selon la revendication 2, caractérisé en ce que la valeur du total dudit au moins un deuxième métal d'apport ou desdits deuxièmes métaux d'apport en % atomique est comprise entre: valeur mini 1,5%, valeur maxi 3,8%.
 4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le taux d'or en % atomique est compris entre 1,5% et 2,5%.
 5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le taux de platine en % atomique est compris entre 1,5% et 2,5%.
 6. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le taux d'argent en % atomique est compris entre 1,0% et 3,8%.
 7. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la valeur en % atomique du total du zirconium et du hafnium dans la base est inférieure ou égale à 60%.
 8. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la valeur en % atomique du total dudit au moins un premier métal d'apport ou desdits premiers métaux d'apport est comprise entre: valeur mini 2,5%, valeur maxi 4,5%.
 9. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en aluminium est supérieure à 10,0%.
 10. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport de la teneur en zirconium à celle en cuivre: Zr/Cu , est compris entre 3.0 et 5.0.
 11. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport de la teneur en zirconium à celle totale en cuivre et en nickel: $Zr/(Cu+Ni)$ est compris entre 1.5 et 3.0.
 12. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport du total des teneurs en % atomique en zirconium, hafnium, titane, niobium, tantale, au total des teneurs en % atomique en cuivre et nickel: $(Zr,Hf,Ti,Nb,Ta)/(Cu+Ni)$ est compris entre 1.5 et 3.0.
 13. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit alliage ne comporte pas de titane.
 14. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit alliage ne comporte pas de niobium.
 15. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit alliage ne comporte ni titane, ni niobium.
 16. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le total des teneurs en zirconium et hafnium en % atomique est supérieur à 57,0%, et en ce que le total desdits premiers métaux d'apport en % atomique est inférieur à 0,5%.
 17. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le total des teneurs en zirconium et hafnium en % atomique est inférieur à 53,0%, et en ce que le total desdits premiers métaux d'apport en % atomique est compris entre 2,0% et 3,0%.
 18. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte moins de 0,5% de nickel en % atomique.
 19. Alliage amorphe massif, caractérisé en ce qu'il est exempt de béryllium, et qu'il consiste, en % atomique, en:
 - une base composée de zirconium ou/et hafnium, avec un total zirconium et hafnium: valeur mini 50%, valeur maxi 63%;
 - un premier métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un premier métal d'apport ou desdits premiers métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0%, valeur maxi 4,5%, ledit au moins un premier métal d'apport étant choisi parmi un premier ensemble comportant le titane, le niobium, et le tantale, la valeur du niobium étant inférieure à 2,5%;
 - un deuxième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un deuxième métal d'apport ou desdits deuxièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 0,5%, valeur maxi 4,5%, ledit au moins un deuxième métal d'apport étant choisi parmi un deuxième ensemble comportant l'argent, l'or, le palladium et le platine;

CH 708 928 A2

- un troisième métal d'apport, la valeur du total dudit au moins un troisième métal d'apport ou desdits troisièmes métaux d'apport étant comprise entre: valeur mini 8.5%, valeur maxi 17.5%, ledit au moins un troisième métal d'apport étant choisi parmi un troisième ensemble comportant le chrome, le cobalt, le manganèse, et le fer;
 - aluminium: valeur mini 9%, valeur maxi 13 %;
 - et impuretés inévitables: le complément à 100 %, mais inférieur à 18%.
20. Composant d'horlogerie ou de joaillerie réalisé en un alliage amorphe selon l'une des revendications précédentes.

Fig. 1

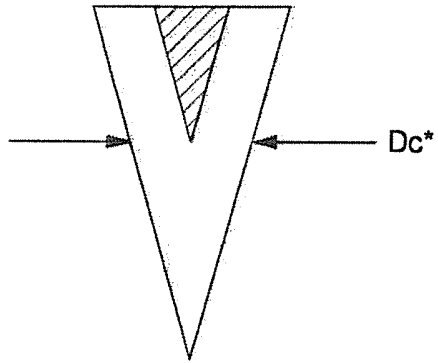


Fig. 2

