



(11) **EP 4 381 110 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**21.05.2025 Bulletin 2025/21**

(21) Numéro de dépôt: **22757274.0**

(22) Date de dépôt: **26.07.2022**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):  
**C22C 1/04** (2023.01) **C22C 28/00** (2006.01)  
**B22F 3/105** (2006.01) **G04B 37/22** (2006.01)  
**C22C 1/047** (2023.01) **C22C 30/00** (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):  
(C-Sets disponibles)  
**B22F 3/105; C22C 1/04; C22C 1/047; C22C 28/00;**  
**C22C 30/00; G04B 37/22; B22F 2998/10;**  
**B22F 2999/00** (Cont.)

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/EP2022/070897**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2023/011980 (09.02.2023 Gazette 2023/06)**

(54) **ALLIAGE À COMPOSITION COMPLEXE**  
**LEGIERUNG MIT KOMPLEXER ZUSAMMENSETZUNG**  
**ALLOY WITH COMPLEX COMPOSITION**

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

(30) Priorité: **02.08.2021 CH 0701242021**

(43) Date de publication de la demande:  
**12.06.2024 Bulletin 2024/24**

(73) Titulaire: **Hublot S.A., Genève**  
**1204 Genève (CH)**

(72) Inventeurs:  
• **BUTTET, Mathias**  
**1125 Monnaz (CH)**  
• **RECALCATI, Sébastien**  
**1007 Lausanne (CH)**

(74) Mandataire: **Moinas & Savoye SARL**  
**27, rue de la Croix-d'Or**  
**1204 Genève (CH)**

(56) Documents cités:  
**EP-A1- 1 449 930 EP-A1- 2 565 289**  
**WO-A2-2005/045532**

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

**EP 4 381 110 B1**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):  
(Cont.)

C-Sets

B22F 2998/10, B22F 2009/041, B22F 3/02;  
B22F 2999/00, B22F 3/105, B22F 2202/13

## Description

**[0001]** L'invention concerne un alliage, par exemple pour composant horloger, et un composant horloger en tant que tel, notamment prévu pour l'habillage d'une montre comme une boîte de montre, comprenant un tel alliage. Elle porte aussi sur tout autre composant d'un engin de transport ou de tout appareil comprenant un tel alliage. Elle porte aussi sur une pièce d'horlogerie, comme une montre, ou de joaillerie, comprenant un tel alliage. Enfin, elle porte aussi sur un procédé de fabrication d'un tel alliage.

**[0002]** Une boîte de montre doit être très dure, pour offrir une bonne résistance aux chocs et résister aux rayures qui dégradent son aspect esthétique. Dans l'état de la technique, une boîte de montre est ainsi en général dans un matériau métallique ou un alliage métallique. Toutefois, il est aussi très avantageux pour un porté confortable qu'une boîte de montre soit légère. Ces deux propriétés de dureté et de légèreté sont en général incompatibles, les métaux durs étant naturellement lourds et les métaux légers naturellement tendres. Outre les boîtes de montre, un matériau dur et léger serait avantageux pour beaucoup d'autres composants horlogers. Les solutions existantes sont ainsi insatisfaisantes en ce qu'elles ne permettent pas d'atteindre un bon compromis dureté/densité.

**[0003]** WO 2005/045532 A2 divulgue un composant horloger, qui comprend un alliage du scandium et du titane (Ti.)

**[0004]** EP 2 565 289 A1 divulgue également un alliage du scandium, du titane et du zirconium.

**[0005]** Ainsi, un objet de la présente invention est de trouver une solution pour former un composant horloger dur et léger.

**[0006]** Naturellement, une telle solution devra avantageusement atteindre d'autres propriétés avantageuses recherchées pour un composant horloger, voire indispensables, comme un aspect esthétique attractif, une grande résistance à l'usure, notamment une résistance à l'oxydation et à la corrosion, une propriété amagnétique, etc.

**[0007]** A cet effet, l'invention porte sur un alliage, caractérisé en ce qu'il consiste en du scandium (Sc) selon une fraction supérieure ou égale à 30% at, le scandium étant l'élément de l'alliage qui présente le plus grand pourcentage atomique, en du titane (Ti), en du zirconium (Zr) et/ou en du vanadium (V) et/ou leurs oxydes, hydrures, borures, carbures et/ou nitrures, au moins deux des éléments parmi le titane, le zirconium et le vanadium et/ou leurs oxydes, hydrures, borures et/ou carbures présentant une fraction supérieure ou égale à 15% at, et optionnellement en du magnésium (Mg) et/ou du manganèse (Mn) et/ou de l'yttrium (Y), et/ou des terres rares.

**[0008]** L'alliage ne comprend pas d'aluminium (Al) et/ou ne comprend pas de lithium (Li).

**[0009]** L'alliage peut être choisi parmi :

- $\text{Sc}_{30}\text{Ti}_{25}\text{V}_{20}\text{Zr}_{25}$
- $\text{Sc}_{60}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$
- $\text{Sc}_{33}\text{Ti}_{33}\text{V}_{33}$
- $\text{Sc}_{40}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_{20}$
- $\text{Sc}_{33}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}$
- $\text{Sc}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$

**[0010]** En outre, l'alliage peut comprendre du magnésium (Mg) et/ou du manganèse (Mn) et/ou de l'yttrium (Y), et/ou des terres rares.

**[0011]** Selon des modes de réalisation de l'alliage :

- tout élément de l'alliage hors le scandium (Sc), le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le vanadium (V) présente une proportion atomique inférieure ou égale à 5% at, voire inférieure ou égale à 3.5% at, voire inférieure ou égale à 2% at ; et/ou
- la proportion totale des éléments scandium (Sc), titane (Ti), zirconium (Zr) et vanadium (V) est supérieure ou égale à 70% at, voire supérieure ou égale à 80% at, supérieure ou égale à 90% at ; et/ou
- la proportion totale des éléments scandium (Sc), titane (Ti), zirconium (Zr), vanadium (V), magnésium (Mg), manganèse (Mn), yttrium (Y), et/ou terres rares est supérieure ou égale à 90% at, voire supérieure ou égale à 95% at.

**[0012]** L'alliage peut consister en un alliage de 4 à 13 éléments inclus.

**[0013]** L'alliage peut comprendre :

- du scandium entre 30 et 70 % at inclus, voire entre 40 et 70 % at inclus, voire entre 50 et 65 % at inclus, voire entre 30 et 60 % at inclus, voire entre 30 et 47 % at inclus, voire entre 30 et 45 % at inclus ; et
- du titane entre 5 et 35 % at inclus, voire entre 5 et 30 % at inclus, voire entre 15 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 20 % at inclus ; et
- du zirconium entre 0 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 20 % at inclus, voire entre 10 et 20 % at inclus ; et
- du vanadium entre 0 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 20 % at inclus, voire entre 10 et 20 % at inclus.

**[0014]** Le scandium est l'élément de l'alliage qui présente le plus grand pourcentage atomique.

**[0015]** L'alliage peut présenter une densité inférieure ou égale à 4.5 g cm<sup>-3</sup>, voire inférieure ou égale à 4.2 g cm<sup>-3</sup>, voire inférieure ou égale à 4 g cm<sup>-3</sup>, mesurée après sa mise en forme et avant tout autre traitement.

**[0016]** L'alliage peut présenter une dureté supérieure ou égale à 400 Hv, voire supérieure ou égale à 500 Hv, voire supérieure ou égale à 600 Hv, mesurée après sa mise en forme et avant tout autre traitement.

**[0017]** L'alliage consiste en du scandium (Sc), du ti-

tane (Ti), du zirconium (Zr) et/ou du vanadium (V), et/ou leurs oxydes, hydrides, borures, carbures et/ou nitrures, et optionnellement du magnésium (Mg), du manganèse (Mn), de l'yttrium (Y), et/ou des terres rares

**[0018]** L'invention porte aussi sur un composant horloger, caractérisé en ce qu'il comprend un alliage tel que décrit précédemment, ou en ce qu'il est intégralement formé d'un alliage tel que décrit précédemment.

**[0019]** Le composant horloger peut être une boîte de montre, une lunette, un cadran, une maille de bracelet, un bracelet, ou un fermoir pour bracelet.

**[0020]** L'invention porte aussi sur une pièce d'horlogerie, notamment une montre, de bijouterie ou de joaillerie, caractérisée en ce qu'elle comprend un composant horloger tel que décrit précédemment ou en ce qu'elle comprend un alliage tel que décrit précédemment.

**[0021]** L'invention porte aussi sur un composant dédié à l'aéronautique, à l'automobile, à un engin de transport, à un appareil de mesure, à un robot d'exploration, à une arme ou à un dispositif de production ou de stockage d'énergie, caractérisé en ce qu'il comprend un alliage tel que décrit précédemment.

**[0022]** Le composant peut être intégralement formé d'alliage tel que décrit précédemment ou peut être une pièce massive comprenant un alliage tel que décrit précédemment s'étendant sensiblement sur toute son épaisseur.

**[0023]** L'invention porte aussi sur un procédé de fabrication d'un alliage tel que décrit précédemment ou d'un composant tel que décrit précédemment, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- broyage de poudres d'éléments purs pour former une poudre d'alliage ;
- mise en forme à froid de la poudre d'alliage.

**[0024]** L'étape de mise en forme peut comprendre une étape de frittage flash par plasma (Spark Plasma Sintering).

**[0025]** Ces objets, caractéristiques et avantages de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faits à titre non-limitatif.

**[0026]** L'invention est basée sur la fabrication et l'utilisation d'un alliage métallique ayant à la fois une faible densité et une grande dureté.

**[0027]** Pour cela, l'invention repose sur la définition d'un alliage multiphasé à composition complexe. Le concept d'alliages concentrés complexes dérive notamment des alliages à haute entropie (HEA). Ces derniers peuvent être constitués d'au moins cinq éléments en proportions proches d'équimolaires et formant une unique solution solide.

**[0028]** Plus généralement, la réunion d'au moins quatre éléments, voire au moins cinq éléments, forme un ensemble qui permet d'atteindre des propriétés remarquables, éloignées des propriétés naturelles habituelles des alliages métalliques simples. La définition des allia-

ges concentrés complexes étend celle des alliages à haute entropie en incluant les alliages composés de trois ou quatre éléments, les alliages multiphasés, et la concentration de l'un des éléments dépassant avantageusement 35 %-at.

**[0029]** L'alliage selon l'invention comprend les quatre éléments principaux suivants : le scandium (Sc), le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le vanadium (V) et/ou leurs oxydes, hydrides, borures et/ou carbures. Nous entendons par éléments principaux le fait que ces éléments sont les quatre éléments de plus grande proportion présents dans l'alliage. De préférence, ces quatre éléments principaux représentent au moins 70 % at inclus, voire au moins 80 % at inclus, voire au moins 90% at inclus de l'alliage (les pourcentages mentionnés sont donc des pourcentages atomiques).

**[0030]** L'alliage selon l'invention comprend du scandium selon une fraction supérieure ou égale à 30% at. De plus, au moins deux des éléments parmi le titane, le zirconium et le vanadium présentent une fraction supérieure ou égale à 15% at.

**[0031]** Chaque élément principal participe à apporter une propriété intéressante à l'alliage. Par exemple, le scandium apporte sa légèreté, sa couleur, ses propriétés mécaniques. Le titane apporte sa dureté. Le zirconium apporte de la résistance à l'oxydation. Le vanadium apporte de la dureté.

**[0032]** De plus, la combinaison de ces quatre éléments principaux permet de former un alliage multiphasé à composition complexe. Elle permet de former un alliage dont les propriétés, remarquables, vont bien au-delà de la simple addition des propriétés de chaque élément, comme cela sera précisé ultérieurement. Pour aboutir à cet alliage, il a aussi fallu réaliser une sélection d'éléments dont la compatibilité chimique entre eux a été découverte particulièrement bonne.

**[0033]** Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'alliage consiste en ces quatre éléments principaux. Parmi les alliages de ce premier mode de réalisation, nous pouvons identifier les alliages suivants (les indices représentant les pourcentages atomiques de chaque élément) :

- $\text{Sc}_{30}\text{Ti}_{25}\text{V}_{20}\text{Zr}_{25}$
- $\text{Sc}_{40}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_{20}$

**[0034]** En variante simplifiée, le mode de réalisation pourrait ne pas comprendre de zirconium ou ne pas comprendre de vanadium. A titre d'exemple, les alliages suivants peuvent être utilisés dans le cadre de l'invention :

- $\text{Sc}_{60}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$
- $\text{Sc}_{33}\text{Ti}_{33}\text{V}_{33}$
- $\text{Sc}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Ti}_{33}$
- $\text{Sc}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ .

**[0035]** Avantageusement, l'alliage ne contient ni alu-

minium (Al), ni lithium (Li). Autrement dit, la trace d'aluminium et/ou de Lithium n'est pas détectable dans l'alliage. L'aluminium étant très réactif avec le scandium, il formerait des intermétalliques qui fragiliseraient l'alliage. Le lithium est très volatile, ce qui rendrait la mise en œuvre complexe, et fragiliserait aussi l'alliage par formation d'intermétalliques.

**[0036]** Comme mentionné précédemment, l'alliage peut comprendre un des oxydes et/ou nitrures et/ou hydrures et/ou borures et/ou carbures des éléments suivants : le scandium, le titane, le zirconium et le vanadium.

**[0037]** Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, l'alliage comprend au moins un autre élément dit secondaire, l'au moins un élément secondaire pouvant être du magnésium (Mg) et/ou du manganèse (Mn) et/ou de l'yttrium (Y), et/ou des terres rares.

**[0038]** Avantageusement, tout élément secondaire sera présent selon une proportion atomique inférieure ou égale à 5% at, voire inférieure ou égale à 3.5% at, voire inférieure ou égale à 2% at.

**[0039]** Avantageusement encore, la proportion totale des éléments scandium (Sc), titane (Ti), zirconium (Zr), vanadium (V), magnésium (Mg), manganèse (Mn), yttrium (Y), et/ou terres rares est supérieure ou égale à 90% at, voire supérieure ou égale à 95% at.

**[0040]** Finalement, l'alliage selon l'invention peut ainsi comprendre 3, 4 ou 5 éléments. En variante, il peut comprendre plus de 5 éléments, notamment entre 6 et 13 éléments.

**[0041]** Ainsi, l'alliage peut consister en du scandium (Sc), du titane (Ti), du zirconium (Zr) et/ou du vanadium (V), et optionnellement du magnésium (Mg), du manganèse (Mn), de l'yttrium (Y), et/ou des terres rares

**[0042]** Avantageusement, dans tous ces modes de réalisation, chacun des quatre éléments principaux sera présent dans les proportions atomiques suivantes :

- du scandium entre 30 et 70 % at inclus, voire entre 40 et 70 % at inclus, voire entre 50 et 65 % at inclus, voire entre 30 et 60 % at inclus, voire entre 30 et 47 % at inclus, voire entre 30 et 45 % at inclus ; et
- du titane entre 5 et 35 % at inclus, voire entre 5 et 30 % at inclus, voire entre 15 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 20 % at inclus ; et
- du zirconium entre 0 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 20 % at inclus, voire entre 10 et 20 % at inclus ; et
- du vanadium entre 0 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 20 % at inclus, voire entre 10 et 20 % at inclus.

**[0043]** Avantageusement, dans tous les modes de réalisation de l'invention, le scandium sera présent avec le plus grand pourcentage atomique.

**[0044]** Il apparaît qu'un tel alliage selon l'invention

permet d'atteindre une faible densité et une grande dureté. Avantageusement, les éléments de l'alliage seront choisis de sorte que l'alliage résultant présente une densité inférieure ou égale à 4.5 g cm<sup>-3</sup>, voire inférieure ou égale à 4.2 g cm<sup>-3</sup>, voire inférieure ou égale à 4 g cm<sup>-3</sup> et une dureté supérieure ou égale à 400 Hv, voire supérieure ou égale à 500 Hv, voire supérieure ou égale à 600 Hv, mesurées après l'étape de mise en forme décrite ci-après et avant tout autre traitement éventuel. Il est aussi notable que l'alliage selon l'invention présente une grande stabilité de microstructure, pouvant même résister jusqu'à une température supérieure à 900°C, voire supérieure à 1000°C.

**[0045]** Avantageusement, l'alliage est un alliage totalement métallique. Il apparaît que l'invention permet d'obtenir un alliage plus léger que l'aluminium et plus dur que l'acier trempé, tout en étant totalement inoxydable et amagnétique.

**[0046]** Un tel alliage pourra avoir une structure cristalline, notamment nanocristalline, simple, monophasée ou biphasée. En variante, l'alliage peut présenter une structure amorphe.

**[0047]** L'invention porte aussi sur un composant horloger, caractérisé en ce qu'il comprend un alliage tel que décrit précédemment. Selon un mode de réalisation, le composant horloger peut être intégralement formé d'un alliage selon l'invention. En variante, seule une partie dudit composant peut être formée d'un tel alliage.

**[0048]** Selon un mode de réalisation, le composant horloger peut être une boîte de montre, une lunette, un cadran, une maille de bracelet, un bracelet, un fermoir pour bracelet, etc.

**[0049]** L'invention porte aussi sur une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie, qui comprend un alliage tel que décrit précédemment ou un composant horloger tel que décrit ci-dessus. La pièce d'horlogerie selon un mode de réalisation de l'invention peut être une montre, comme une montre-bracelet.

**[0050]** L'invention a été conçue pour le domaine de l'horlogerie, voire de la joaillerie. Toutefois, il apparaît que l'alliage selon l'invention pourrait avantageusement être utilisé dans d'autres domaines du fait de ses nombreuses propriétés remarquables. Ainsi, cet alliage pourrait par exemple être utilisé dans l'aérospatiale, l'aéronautique, l'automobile, plus généralement pour toute industrie de transport, ainsi que pour les domaines de l'énergie et de l'armement. Ainsi, l'invention porte aussi sur un composant dédié à l'aérospatiale, à l'aéronautique, à l'automobile, à un engin de transport, à un appareil de mesure comme un robot destiné à prendre des mesures et/ou un robot d'exploration spatiale, à un dispositif de production ou de stockage d'énergie, etc., qui est formé en tout ou partie de l'alliage de l'invention. Un composant comprenant cet alliage pourra avantageusement être intégralement composé de l'alliage, c'est-à-dire que l'alliage formera un composant massif. L'alliage s'étendra donc sur toute l'épaisseur du composant. En variante, un tel composant peut être majoritairement formé dudit alliage,

qui s'étend notamment en son cœur. Ledit alliage peut éventuellement être recouvert d'un revêtement de surface pour lui donner une couleur particulière ou un aspect particulier ou une protection de surface particulière.

[0051] Enfin, l'invention porte aussi sur un procédé de fabrication d'un alliage tel que décrit précédemment. Il existe déjà des procédés de fabrication d'alliages à haute entropie, et des procédés de fabrication d'alliages comprenant de nombreux éléments.

[0052] Avec l'alliage selon l'invention, les éléments présentent une forte réactivité à l'état liquide. Par exemple, le scandium fondu est extrêmement difficile à manipuler à l'état liquide. Le titane liquide est très réactif avec l'oxygène de l'atmosphère, il forme des oxydes fragilisants.

[0053] Ainsi, selon le mode de réalisation de l'invention, le procédé de fabrication comprend une étape de mise en alliage par voie mécanique.

[0054] Plus précisément, dans une première étape du procédé, les éléments purs de l'alliage à fabriquer, sous forme de poudre, sont placés dans un broyeur planétaire à haute énergie. L'énergie générée par les chocs entre les billes du broyeur et les poudres d'éléments purs a deux effets :

- un premier effet mécanique d'écrasement permet aux différents éléments de rentrer en contact. Les particules ductiles se déforment pour englober les particules solides ;
- un deuxième effet est que la chaleur générée par les chocs permet d'activer la diffusion à l'état solide des éléments, et cause la mise en solution de l'alliage.

[0055] Après une certaine durée de broyage, le résultat est une nouvelle poudre d'alliage à composition constante. En remarque, le broyage est effectué sous vide ou en présence d'un gaz inerte.

[0056] Ensuite, la poudre d'alliage est mise en forme dans une deuxième étape.

[0057] La technique utilisée pour la mise en forme de l'alliage est le frittage flash par plasma (Spark Plasma Sintering). La technique de frittage flash par plasma consiste en l'application simultanée d'un courant pulsé au travers de la poudre et d'une pression. Elle permet d'utiliser des températures de frittage plus basses ainsi que des temps de maintien en pression plus courts et donc d'obtenir un frittage rapide. Cette technique permet d'obtenir une microstructure fine dont la taille des grains peut être dans une gamme de dimension nanométrique.

[0058] En remarque, cette deuxième étape utilise des températures de frittage basses, pour éviter tout risque d'évaporation, et une durée courte, pour éviter tout risque de démixtion de l'alliage.

[0059] Après densification, les formes frittées obtenues par la deuxième étape peuvent subir tout traitement conventionnel dans une troisième étape. Par exemple, elles peuvent être usinées par voie conventionnelle.

## Revendications

1. Alliage, **caractérisé en ce qu'il** consiste en du scandium (Sc) selon une fraction supérieure ou égale à 30% at, le scandium étant l'élément de l'alliage qui présente le plus grand pourcentage atomique, en du titane (Ti), en du zirconium (Zr) et/ou en du vanadium (V) et/ou leurs oxydes, hydrides, borures, carbures et/ou nitrures, au moins deux des éléments parmi le titane, le zirconium et le vanadium et/ou leurs oxydes, hydrides, borures et/ou carbures présentant une fraction supérieure ou égale à 15% at, et optionnellement en du magnésium (Mg) et/ou du manganèse (Mn) et/ou de l'yttrium (Y), et/ou des terres rares.

2. Alliage selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'il** est choisi parmi :

- $\text{Sc}_{30}\text{Ti}_{25}\text{V}_{20}\text{Zr}_{25}$
- $\text{Sc}_{60}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$
- $\text{Sc}_{33}\text{Ti}_{33}\text{V}_{33}$
- $\text{Sc}_{40}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_{20}$
- $\text{Sc}_{33}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}$
- $\text{Sc}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$

3. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend du magnésium (Mg) et/ou du manganèse (Mn) et/ou de l'yttrium (Y), et/ou des terres rares.

4. Alliage selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** :

- tout élément de l'alliage hors le scandium (Sc), le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le vanadium (V) présente une proportion atomique inférieure ou égale à 5% at, voire inférieure ou égale à 3.5% at, voire inférieure ou égale à 2% at ; et/ou
- la proportion totale des éléments scandium (Sc), titane (Ti), zirconium (Zr) et vanadium (V) est supérieure ou égale à 70% at, voire supérieure ou égale à 80% at, supérieure ou égale à 90% at ; et/ou
- la proportion totale des éléments scandium (Sc), titane (Ti), zirconium (Zr), vanadium (V), magnésium (Mg), manganèse (Mn), yttrium (Y), et/ou terres rares est supérieure ou égale à 90% at, voire supérieure ou égale à 95% at.

5. Alliage selon l'une des revendications 3 ou 4, **caractérisé en ce qu'il** consiste en un alliage de 4 à 13 éléments inclus.

6. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend :

- du scandium entre 30 et 70 % at inclus, voire

- entre 40 et 70 % at inclus, voire entre 50 et 65 % at inclus, voire entre 30 et 60 % at inclus, voire entre 30 et 47 % at inclus, voire entre 30 et 45 % at inclus ; et
- du titane entre 5 et 35 % at inclus, voire entre 5 et 30 % at inclus, voire entre 15 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 20 % at inclus ; et
  - du zirconium entre 0 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 20 % at inclus, voire entre 10 et 20 % at inclus ; et
  - du vanadium entre 0 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 30 % at inclus, voire entre 5 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 25 % at inclus, voire entre 15 et 20 % at inclus, voire entre 10 et 20 % at inclus.
7. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une densité inférieure ou égale à  $4.5 \text{ g cm}^{-3}$ , voire inférieure ou égale à  $4.2 \text{ g cm}^{-3}$ , voire inférieure ou égale à  $4 \text{ g cm}^{-3}$ , mesurée après sa mise en forme et avant tout autre traitement.
  8. Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une dureté supérieure ou égale à 400 Hv, voire supérieure ou égale à 500 Hv, voire supérieure ou égale à 600 Hv, mesurée après sa mise en forme et avant tout autre traitement.
  9. Composant horloger, **caractérisé en ce qu'il** comprend un alliage selon l'une des revendications précédentes ou **en ce qu'il** est intégralement formé d'un alliage selon l'une des revendications précédentes.
  10. Composant horloger selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'il** est une boîte de montre, une lunette, un cadran, une maille de bracelet, un bracelet, ou un fermoir pour bracelet.
  11. Pièce d'horlogerie, notamment une montre, de bijouterie ou de joaillerie, **caractérisée en ce qu'elle** comprend un composant horloger selon la revendication 9 ou 10 ou **en ce qu'elle** comprend un alliage selon l'une des revendications 1 à 8.
  12. Composant dédié à l'aéronautique, à l'automobile, à un engin de transport, à un appareil de mesure, à un robot d'exploration, à une arme ou à un dispositif de production ou de stockage d'énergie, **caractérisé en ce qu'il** comprend un alliage selon l'une des revendications 1 à 8.
  13. Composant selon la revendication 9, 10 ou 12, **caractérisé en ce qu'il** est intégralement formé d'al-

liage selon l'une des revendications 1 à 8 ou **en ce qu'il** est une pièce massive comprenant un alliage selon l'une des revendications 1 à 8 s'étendant sensiblement sur toute son épaisseur.

14. Procédé de fabrication d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 8 ou d'un composant selon l'une des revendications 9, 10, ou 12, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :

- broyage de poudres d'éléments purs pour former une poudre d'alliage ;
- mise en forme à froid de la poudre d'alliage.

15. Procédé de fabrication d'un alliage ou d'un composant selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'étape de mise en forme comprend une étape de frittage flash par plasma (Spark Plasma Sintering).

#### Patentansprüche

1. Legierung, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie aus Scandium (Sc) mit einem Anteil größer als oder gleich 30 Atom-%, wobei es sich bei Scandium um das Legierungselement handelt, das den höchsten Atomprozentwert aufweist, Titan (Ti), Zirkonium (Zr) und/oder Vanadium (V) und/oder deren Oxiden, Hydriden, Boriden, Carbiden und/oder Nitriden, wobei mindestens zwei der Elemente Titan, Zirkonium und Vanadium und/oder deren Oxide, Hydride, Boride und/oder Carbide einen Anteil von größer als oder gleich 15 Atom-% aufweisen, und gegebenenfalls Magnesium (Mg) und/oder Mangan (Mn) und/oder Yttrium (Y) und/oder seltenen Erden besteht.
2. Legierung nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ausgewählt ist aus:
  - $\text{Sc}_{30}\text{Ti}_{25}\text{V}_{20}\text{Zr}_{25}$
  - $\text{Sc}_{60}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$
  - $\text{Sc}_{33}\text{Ti}_{33}\text{V}_{33}$
  - $\text{Sc}_{40}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_{20}$
  - $\text{Sc}_{33}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}$
  - $\text{Sc}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ .
3. Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Magnesium (Mg) und/oder Mangan (Mn) und/oder Yttrium (Y) und/oder seltene Erden umfasst.
4. Legierung nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass**:
  - jedes Legierungselement außer Scandium (Sc), Titan (Ti), Zirkonium (Zr) und Vanadium

- (V) einen Atomanteil von kleiner als oder gleich 5 Atom-% oder sogar kleiner als oder gleich 3,5 Atom-% oder sogar kleiner als oder gleich 2 Atom-% aufweist und/oder
- der Gesamtanteil der Elemente Scandium (Sc), Titan (Ti), Zirkonium (Zr) und Vanadium (V) größer als oder gleich 70 Atom-% oder sogar größer als oder gleich 80 Atom-%, größer als oder gleich 90 Atom-% ist und/oder
  - der Gesamtanteil der Elemente Scandium (Sc), Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Vanadium (V), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Yttrium (Y) und/oder von seltenen Erden größer als oder gleich 90 Atom-% oder sogar größer oder gleich 95 Atom-% ist.
5. Legierung nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie aus einer Legierung von 4 bis einschließlich 13 Elementen besteht.
6. Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Folgendes umfasst:
- Scandium zwischen 30 und einschließlich 70 Atom-% oder sogar zwischen 40 und einschließlich 70 Atom-% oder sogar zwischen 50 und einschließlich 65 Atom-% oder sogar zwischen 30 und einschließlich 60 Atom-% oder sogar zwischen 30 und einschließlich 47 Atom-% oder sogar zwischen 30 und einschließlich 45 Atom-% und
  - Titan zwischen 5 und einschließlich 35 Atom-% oder sogar zwischen 5 und einschließlich 30 Atom-% oder sogar zwischen 15 und einschließlich 25 Atom-% oder sogar zwischen 15 und einschließlich 20 Atom-% und
  - Zirkonium zwischen 0 und einschließlich 30 Atom-% oder sogar zwischen 5 und einschließlich 30 Atom-% oder sogar zwischen 5 und einschließlich 25 Atom-% oder sogar zwischen 15 und einschließlich 25 Atom-% oder sogar zwischen 15 und einschließlich 20 Atom-% oder sogar zwischen 10 und einschließlich 20 Atom-% und
  - Vanadium zwischen 0 und einschließlich 30 Atom-% oder sogar zwischen 5 und einschließlich 30 Atom-% oder sogar zwischen 5 und einschließlich 25 Atom-% oder sogar zwischen 15 und einschließlich 25 Atom-% oder sogar zwischen 15 und einschließlich 20 Atom-% oder sogar zwischen 10 und einschließlich 20 Atom-%.
7. Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Dichte kleiner als oder gleich  $4,5 \text{ g cm}^{-3}$  oder sogar kleiner als oder gleich  $4,2 \text{ g cm}^{-3}$  oder sogar kleiner als oder gleich  $4 \text{ g cm}^{-3}$  aufweist, gemessen nach ihrer Formung und vor jeder anderen Behandlung.
8. Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Härte größer als oder gleich 400 HV oder sogar größer als oder gleich 500 HV oder sogar größer als oder gleich 600 HV aufweist, gemessen nach ihrer Formung und vor jeder anderen Behandlung.
9. Uhrenkomponente, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfasst oder dass sie aus einer Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche einstückig ausgebildet ist.
10. Uhrenkomponente nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Uhrengehäuse, eine Lünette, ein Ziffernblatt, ein Armbandglied, ein Armband oder eine Armband-schließe handelt.
11. Uhr, insbesondere Armbanduhr, Schmuck- oder Juwelierstück, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie bzw. es eine Uhrenkomponente nach Anspruch 9 oder 10 umfasst oder dass sie bzw. es eine Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 umfasst.
12. Komponente für die Luftfahrt, die Automobilindustrie, ein Transportmittel, eine Messvorrichtung, einen Forschungsroboter, eine Waffe oder eine Energieerzeugungs- oder -speichervorrichtung, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 umfasst.
13. Komponente nach Anspruch 9, 10 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 einstückig ausgebildet ist oder dass es sich dabei um ein massives Stück handelt, das eine Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 umfasst, die sich im Wesentlichen über seine gesamte Dicke erstreckt.
14. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer Komponente nach einem der Ansprüche 9, 10 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die folgenden Schritte umfasst:
- ein Mahlen von Pulvern aus reinen Elementen, wodurch ein Legierungspulver gebildet wird;
  - ein Kaltumformen des Legierungspulvers.
15. Verfahren zur Herstellung einer Legierung oder einer Komponente nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt des Umformens einen Schritt eines Spark-Plasma-

Sinters (Spark Plasma Sintering) umfasst.

## Claims

1. An alloy, **characterized in that** it consists in scandium (Sc) according to a fraction of greater than or equal to 30 at%, scandium being the element of the alloy which exhibits the greatest atomic percentage, titanium (Ti), zirconium (Zr) and/or vanadium (V) and/or their oxides, hydrides, borides, carbides and/or nitrides, at least two of the elements among titanium, zirconium and vanadium and/or their oxides, hydrides, borides, carbides and/or nitrides, exhibiting a fraction of greater than or equal to 15 at%, and optionally magnesium (Mg), and/or manganese (Mn), and/or yttrium (Y) and/or rare earth metals.
  2. The alloy as claimed in the preceding claim, **characterized in that** it is chosen from:
    - $\text{Sc}_{30}\text{Ti}_{25}\text{V}_{20}\text{Zr}_{25}$
    - $\text{Sc}_{60}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}$
    - $\text{Sc}_{33}\text{Ti}_{33}\text{V}_{33}$
    - $\text{Sc}_{40}\text{Ti}_{20}\text{V}_{20}\text{Zr}_{20}$
    - $\text{Sc}_{33}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}$
    - $\text{Sc}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$
  3. The alloy as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** it comprises magnesium (Mg) and/or manganese (Mn) and/or yttrium (Y) and/or rare earth metals.
  4. The alloy as claimed in the preceding claim, **characterized in that**:
    - any element of the alloy other than scandium (Sc), titanium (Ti), zirconium (Zr) and vanadium (V) exhibits an atomic proportion of less than or equal to 5 at%, indeed even of less than or equal to 3.5 at%, indeed even of less than or equal to 2 at%; and/or
    - the total proportion of the elements scandium (Sc), titanium (Ti), zirconium (Zr) and vanadium (V) is greater than or equal to 70 at%, indeed even greater than or equal to 80 at%, indeed greater than or equal to 90 at%; and/or
    - the total proportion of the elements scandium (Sc), titanium (Ti), zirconium (Zr), vanadium (V), magnesium (Mg), manganese (Mn), yttrium (Y) and/or rare earth metals is greater than or equal to 90 at%, indeed even greater than or equal to 95 at%.
  5. The alloy as claimed in either of claims 3 and 4, **characterized in that** it consists of an alloy of 4 to 13 elements inclusive.
6. The alloy as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** it comprises:
  - scandium between 30 and 70 at% inclusive, indeed even between 40 and 70 at% inclusive, indeed even between 50 and 65 at% inclusive, indeed even between 30 and 60 at% inclusive, indeed even between 30 and 47 at% inclusive, indeed even between 30 and 45 at% inclusive; and
  - titanium between 5 and 35 at% inclusive, indeed even between 5 and 30 at% inclusive, indeed even between 15 and 25 at% inclusive, indeed even between 15 and 20 at% inclusive; and
  - zirconium between 0 and 30 at% inclusive, indeed even between 5 and 30 at% inclusive, indeed even between 5 and 25 at% inclusive, indeed even between 15 and 25 at% inclusive, indeed even between 15 and 20 at% inclusive, indeed even between 10 and 20 at% inclusive; and
  - vanadium between 0 and 30 at% inclusive, indeed even between 5 and 30 at% inclusive, indeed even between 5 and 25 at% inclusive, indeed even between 15 and 25 at% inclusive, indeed even between 15 and 20 at% inclusive, indeed even between 10 and 20 at% inclusive.
7. The alloy as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** it exhibits a density of less than or equal to  $4.5 \text{ g.cm}^{-3}$ , indeed even of less than or equal to  $4.2 \text{ g.cm}^{-3}$ , indeed even of less than or equal to  $4 \text{ g.cm}^{-3}$ , measured after its shaping and before any other treatment.
8. The alloy as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** it exhibits a hardness of greater than or equal to 400 Hv, indeed even of greater than or equal to 500 Hv, indeed even of greater than or equal to 600 Hv, measured after its shaping and before any other treatment.
9. A watch component, **characterized in that** it comprises an alloy as claimed in one of the preceding claims or **in that** it is entirely formed of an alloy as claimed in one of the preceding claims.
10. The watch component as claimed in the preceding claim, **characterized in that** it is a watch case, a bezel, a dial, a strap link, a strap or a clasp for a strap.
11. A timepiece, in particular a watch, or a piece of jewelry, **characterized in that** it comprises a watch component as claimed in claim 9 or 10 or **in that** it comprises an alloy as claimed in one of claims 1 to 8.
12. A component dedicated to the aeronautical sector, to

the motor vehicle sector, to a means of transportation, to a measuring apparatus, to an exploration robot, to a weapon or to an energy production or storage device, **characterized in that** it comprises an alloy as claimed in one of claims 1 to 18.

5

13. The component as claimed in claim 9, 10 or 12, **characterized in that** it is entirely formed of alloy as claimed in one of claims 1 to 11 or **in that** it is a bulk part comprising an alloy as claimed in one of claims 1 to 8 extending substantially over its entire thickness.

10

14. A process for the manufacture of an alloy as claimed in one of claims 1 to 8 or of a component as claimed in one of claims 9, 10 and 12, **characterized in that** it comprises the following stages:

15

- grinding of powders of pure elements to form an alloy powder;
- cold shaping of the alloy powder.

20

15. The process for the manufacture of an alloy or of a component as claimed in the preceding claim, **characterized in that** the shaping stage comprises a spark plasma sintering stage.

25

30

35

40

45

50

55

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

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

**Documents brevets cités dans la description**

- WO 2005045532 A2 [0003]
- EP 2565289 A1 [0004]