

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 juillet 2009 (30.07.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/092920 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 5/02 (2006.01) C22F 1/14 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)

(74) Mandataire : HECKE, Gérard; WTC Europole, 5 Place
Robert Schuman - BP 1537, F-38025 Grenoble Cédex 1
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/001570

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

(22) Date de dépôt international :
6 novembre 2008 (06.11.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07 07920 12 novembre 2007 (12.11.2007) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : X-OR
[FR/FR]; 153 rue Napoleon 1er, F-73490 La Ravoire (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BIEN-
VENU, Gérard [FR/FR]; 49 Impasse de Sevraz, F-74250
Viuz-en-Sallaz (FR). LACOSTE, François [FR/FR]; 42
Boulevard François, F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(54) Title: PIECE OF JEWELLERY OR TIMEPIECE MADE OF SOLID GOLD ALLOY HAVING A WHITE COLOUR, THE
ENTIRETY OF WHICH IS SHINING

(54) Titre : PIÈCE DE BIJOUTERIE OU D'HORLOGERIE EN ALLIAGE D'OR MASSIF, DE COULEUR BLANCHE, ÉCLA-
TANTE DANS TOUTE LA MASSE

(57) Abstract: The invention relates to a piece of jewellery or timepiece that comprises a solid gold alloy having a white colour
and is at least 14 karats. This piece includes gold combined with at least one refractory metal selected from the refractory metals
of columns IVB, VB and VIB of the periodic table, preferably selected from chromium, niobium, vanadium, tantalum, titanium,
zirconium and hafnium.

(57) Abrégé : Une pièce de bijouterie ou d'horlogerie comporte un alliage d'or massif, de couleur blanche titrant au moins 14 carats.
Cette pièce comprend de l'or combiné à au moins un métal réfractaire sélectionné parmi les métaux réfractaires des colonnes IVB,
VB et VIB de la classification périodique, de préférence, choisis parmi le chrome, le niobium, le vanadium, le tantale, le titane, le
zirconium et l'hafnium.

WO 2009/092920 A2

Pièce de bijouterie ou d'horlogerie en alliage d'or massif, de couleur blanche, éclatante dans toute la masse.

5

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne une pièce de bijouterie, d'horlogerie ou de joaillerie
10 comportant un alliage d'or massif, de couleur blanche, titrant au moins 14 carats et son procédé d'élaboration.

État de la technique

15

Les alliages à base d'or ont fait l'objet de très nombreuses recherches pour leur conférer des propriétés particulières et en particulier pour leur conférer une couleur particulière, une dureté, une usinabilité et une biocompatibilité améliorées.

20

Concernant la couleur, en dehors des aspects « doré jaune » et « doré rouge » bien connus, les métallurgistes ont cherché à obtenir du rouge, du bleu et du noir, en jouant parfois sur la coloration superficielle (demande de brevet JP3166327). Dans la demande internationale WO-A-0046413, des
25 alliages d'or et d'aluminium de couleur violette ont été élaborés. Cependant, les alliages d'or et d'aluminium sont difficiles à synthétiser, du fait de la disparité de ces deux métaux et de l'oxydabilité de l'aluminium. On a d'ailleurs recours au frittage comme indiqué dans la demande de brevet JP-A-11264036.

30

Les métallurgistes ont également cherché à augmenter la dureté de l'or, sans en altérer sa couleur, par des ajouts de métaux choisis parmi Al, Mg, Cu, Ag, Zn, Ru, Co, Si, Mn, Fe, Ni, Pd, In, Sn, Sb, Pb, Bi, etc...

5 Certaines demandes de brevet, en particulier celles de la société SEIKO (JP-A-4183836, JP-A-4147931, JP-A-3166328), citent un très grand nombre de métaux de la classification périodique utilisés comme additifs à l'or. Cependant, de tels additifs sont mélangés à de la poudre d'or, le mélange est, ensuite, compressé et fritté, avant d'être traité en surface pour recevoir
10 une couche formée à partir de borax ou de carbure de bore, une couche oxydée ou une couche nitrurée. Les additifs se combinent alors avec le bore, l'oxygène ou le nitrure pour changer, en surface, la couleur de l'alliage et durcir en surface.

15 Ainsi, on peut dire que la plupart des alliages à base d'or actuels, durcis et colorés dans leur masse et non en surface, comprennent les métaux suivants : Cu, Ag, Pd, Ir et Al. Le zinc est également mentionné pour donner une couleur jaune (voir EP-A-0539702), mais il faut souligner que cet élément est très corrodable et n'est pas biocompatible.

20 Des alliages dits alliages « blancs », à base d'indium, de gallium, d'étain sont souvent utilisés pour faire des brasures ou des matériaux spéciaux pour l'optoélectronique, mais ils sont cassants.

25 Aujourd'hui, la bijouterie a éliminé le nickel, des ors dits « gris » pour le remplacer par le palladium. Ces alliages à base de palladium ayant tendance à jaunir, on corrige ce défaut par un traitement superficiel en déposant une mince couche de rhodium ($< 0.5 \mu\text{m}$) qui est beaucoup plus dur que l'or. L'effet est excellent, blanc et brillant, mais cette couche s'use et l'aspect jauni
30 réapparaît, ce qui nécessite un service après-vente conséquent.

Objet de l'invention

5 L'invention a pour but une pièce de bijouterie, d'horlogerie ou de joaillerie en alliage d'or massif d'or, de couleur blanche, éclatante dans toute sa masse et non ternissable. De plus, la pièce à base d'or est plus particulièrement usinable, non cassante, d'une dureté supérieure à 200HV et biocompatible.

10 Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que la pièce comprend de l'or combiné à au moins un métal réfractaire sélectionné parmi les métaux réfractaires des colonnes IVB, VB et VIB de la classification périodique.

15 Selon un développement de l'invention, le métal réfractaire est choisi parmi le chrome, le niobium, le vanadium, le tantale, le zirconium et l'hafnium.

Selon un mode de réalisation préférentiel, l'alliage comporte au moins un métal additionnel choisi parmi l'étain, l'indium, le galium et le germanium.

20 L'invention a également pour but un procédé d'élaboration, simple et facile à mettre en œuvre, d'une telle pièce.

25 Selon l'invention, ce but est atteint par le fait qu'une charge comportant au moins l'or et le métal réfractaire, est disposée sous une forme divisée grossièrement, dans un creuset réfractaire, avant d'être placée dans un four, sous atmosphère neutre, pour y être fondue, l'alliage fondu résultant étant ensuite coulé rapidement dans un moule en cuivre refroidi, ayant la forme de la pièce.

30 Selon un développement particulier, le four peut être un four à induction basculant, la charge ayant été préalablement compactée pour favoriser l'induction.

Description de modes particuliers de réalisation

- 5 Dans la pièce de bijouterie, d'horlogerie et de joaillerie comprenant un alliage à base d'or, massif et titrant au moins à 50% en poids d'or (en particulier à 14 carats) et de préférence à 75% d'or (soit 18 carats), l'or est combiné avec un ou plusieurs métaux réfractaires sélectionnés parmi :
- 10 - les métaux réfractaires des colonnes IVB, VB et VIB de la classification périodique
- plus particulièrement parmi le chrome, le vanadium, le niobium, le tantale, le titane, le zirconium, et l'hafnium
- et, encore plus avantageusement, parmi le chrome et le niobium, car ces deux éléments permettent d'obtenir une meilleure fusibilité, compte tenu
- 15 de l'existence de solutions solides étendues entre l'or et ces deux métaux. L'alliage peut ainsi, avantageusement, être un alliage binaire or/niobium comportant au moins 62% d'or (soit au moins 14 carats) ou un alliage binaire or/chrome comportant au moins 18% de chrome.
- 20 L'alliage peut également comporter un métal additionnel choisi parmi l'étain, l'indium, le gallium et le germanium. Ainsi, avantageusement, l'alliage peut comporter un métal réfractaire choisi parmi le niobium, le chrome et le vanadium et un métal additionnel choisi parmi l'étain et l'indium.
- 25 De tels alliages comprenant des métaux très réfractaires présentent la particularité de conférer à la pièce de bijouterie ou d'horlogerie un aspect esthétique particulier c'est-à-dire une couleur blanche, éclatante sur toute leur masse, sans nécessiter de traitement de surface ultérieure, tout en ayant des propriétés mécaniques très intéressantes, notamment en ce qui
- 30 concerne les possibilités d'usinage. Ces pièces ayant de telles propriétés

mécaniques et esthétiques sont, en particulier, utilisées dans le domaine de la bijouterie, la joaillerie et l'horlogerie.

5 Parmi les métaux réfractaires susceptibles d'être alliés à l'or, le niobium, le chrome, le vanadium et le titane sont avantageusement choisis car les systèmes binaires Au-Nb, Au-V et Au-Ti peuvent former des alliages ayant des transformations allotropiques à l'état solide.

10 En effet, le système binaire Au-Nb à 25% de Nb en poids forme, entre 920°C et 1420°C, une solution solide homogène. À 920°C, on se trouve à la composition d'un eutectoïde, qui se transforme en deux fins précipités de composés définis Au_2Nb et Au_2Nb_3 . Cet alliage peut donc par un simple traitement thermique, (recuit à 1000°C et trempe), être retransformé en solution solide continue.

15 L'exemple 1 ci-dessous illustre la mise en évidence de la diffusion du niobium dans l'or. Il a, en effet, été constaté, de façon surprenante, qu'en mettant accidentellement en contact de l'or fondu avec du niobium (une goutte d'or déposée sur un disque de niobium à 1500°C), les deux métaux
20 réagissaient pour former localement un alliage blanc ayant un très bel aspect et présentant une résistance mécanique élevée.

Exemple 1 :

25 De l'or pur a été déposé dans un trou non débouchant, pratiqué dans une rondelle épaisse en niobium. La rondelle comportant l'or a été portée à 1500°C, sous atmosphère neutre, dans un four à résistance de carbure de silicium. Il a résulté, de cette opération, la formation d'un alliage blanc au cœur de la rondelle et il a été constaté que le niobium solide, réputé pour
30 diffuser très lentement, s'était combiné parfaitement à l'or liquide.

Ainsi, l'exemple 2 ci-dessous illustre l'élaboration d'un alliage binaire or-niobium à 18 carats.

Exemple 2 :

5

Une charge comportant 400 g d'or en grenaille et 127 g de poudre de niobium, divisée grossièrement, a été placée dans un creuset en alumine, dans le même four et les mêmes conditions que l'exemple 1. L'alliage fondu a été ensuite coulé rapidement dans un moule en cuivre refroidi, ayant la

10

Il en résulte un alliage caractérisé par une couleur blanche classifiée selon l'échelle Lab : $L=68.5$, $a=1.21$, $b=5.02$.

15

Dans le modèle colorimétrique, une couleur est, en effet, repérée par trois valeurs :

- **L**, la luminance, exprimée en pourcentage (0 pour le noir à 100 pour le blanc)
- **a** et **b** deux gammes de couleur allant respectivement du vert au rouge et du bleu au jaune avec des valeurs allant de -120 à +120.

20

Le mode *Lab* couvre ainsi l'intégralité du spectre visible par l'oeil humain et le représente de manière uniforme. Il permet donc de décrire l'ensemble des couleurs visibles.

25

La dureté de l'alliage est de 337 Hv0.3 et il a été constaté que cet alliage pouvait être usiné par des outils conventionnels : tour, fraise équipés d'outils en carbure.

30

D'autres alliages à base d'or d'une belle couleur blanche et ayant des propriétés mécaniques très intéressantes, notamment, en ce qui concerne

les possibilités d'usinage peuvent être formés avec des métaux très réfractaires tels que V, Ta, Ti, Zr et Hf et de préférence Cr.

Ainsi, l'alliage binaire Au-Cr donne en se refroidissant deux phases, α' et Cr, dont la quantité de α' représente 55% atomique du total. En revanche, si on trempe l'alliage liquide à 1432°C, on obtient deux phases :

- Solution solide riche en or à 18% de chrome (en atomes),
- Solution solide riche en chrome à 9% d'or (en atomes).

cette dernière solution solide étant minoritaire (18% du total). L'alliage peut également être un alliage binaire composé d'au moins 58,35% d'or (14 carats) et de chrome.

L'alliage binaire Au-V à 75% d'or fond à 1430°C, il se solidifie en formant deux phases, une solution solide homogène ayant la structure de l'or et un composé défini V_3Au représentant 21% en fraction molaire.

L'alliage peut également comporter deux métaux réfractaires, ce qui fait varier les propriétés physiques, mais permet de conserver la blancheur qui est variable dans le modèle colorimétrique La^*b^* (aussi connu sous le nom de CIELab), entre de préférence ($a \leq 3$; $b \leq 8$) et de préférence ($a \leq 1$; $b \leq 3$).

L'alliage peut également être constitué par un alliage ternaire, comportant par exemple de l'or, du niobium et du chrome. Il peut comporter au moins

58,35 % d'or (soit 14 carats) et la valeur du rapport $\frac{Cr}{Nb}$ entre le pourcentage atomique de chrome et le pourcentage atomique de niobium peut être égale à 1 (eutectique Nb/Cr), et à 2 (composé défini Cr_2Nb), mais toutes les proportions sont intéressantes et notamment la valeur 7,33 qui correspond à l'eutectique Cr/Nb riche en chrome.

De plus, la brillance des alliages peut être contrôlée et/ou modifiée, par l'adjonction d'un ou plusieurs métaux additionnels, très fusibles et très « blancs », tels que le gallium, l'indium, l'étain et le germanium et avantageusement l'étain et l'indium et encore plus particulièrement l'étain, qui a plus d'affinités que In pour le chrome, le niobium et le vanadium.

L'exemple 3 illustre ci-dessous la production d'un alliage ternaire or-niobium-indium à 18 carats.

10 **Exemple 3 :**

Alliage selon l'exemple 2 traité thermiquement par des recuits opérés à 1200°C et 800°C suivis de trempes pour faire varier la proportion de solution solide homogène.

15 L'influence de ces traitements est appréciée par les diffractogrammes effectués et par des mesures de dureté. La solution solide a une dureté Hv comprise entre 250 et 337, alors que le domaine à 2 phases Au_2Nb et Au_2Nb_3 a une dureté supérieure à 600Hv.

20 Après recuit à 1200°C et trempe à l'eau ou à l'huile, on constate que l'alliage est constitué principalement d'une solution solide d'or, les pics sur le diffractogramme sont légèrement décalés par rapport à ceux de l'or pur.

Au cours du recuit à 800°C pendant 30min, de nouvelles phases se forment, notamment Au_2Nb et Au_2Nb_3 , la solution solide d'or est toujours présente.

25 Dans le but de précipiter totalement la solution d'or, le temps de recuit a été augmenté. Un traitement thermique à 1200°C pendant 2 H suivi d'un recuit à 800°C pendant 12 H ont été réalisés.

On constate alors que lorsqu'on augmente le temps de recuit, la solution solide d'or disparaît au profit de la phase Au_2Nb , mais reste néanmoins présente.

L'alliage peut également être un alliage quaternaire or/niobium/étain/indium composé, par exemple, en proportions massiques de 75% d'or, de 7% de niobium, de 9,1% d'indium et de 8,9% d'étain. Les proportions d'étain et d'indium dans cet alliage quaternaire correspondent à la composition eutectique du binaire Sn-In.

Par ailleurs, il est possible d'obtenir des alliages ayant un aspect blanc variant entre la couleur des alliages à base d'or et de palladium et celle des alliages de bijouterie à base d'or et d'indium à 75% d'or.

En effet, un alliage ternaire or/niobium/indium composé de 75% d'or, de 18% d'indium et de 7% de niobium a une couleur équivalente à celle de l'or palladium rhodié. De même, un alliage ternaire or/niobium/étain composé de 75% d'or, de 18% d'étain et de 7% de niobium a une couleur blanche plus claire que celle du platine utilisé en bijouterie. À titre de comparaison, la couleur de l'acier 316L inoxydable se situe, par exemple, entre celle du platine de bijouterie et celle de l'or-palladium rhodié.

Les pièces de bijouterie ou d'horlogerie comportant ces alliages à base d'or selon l'invention présentent l'avantage d'être massif, de couleur blanche sur toute leur masse, avec avantageusement une dureté, une biocompatibilité, une usinabilité et un éclat métallique améliorés. Le blanc est brillant et éclatant sur toute la masse de l'alliage et pas uniquement en surface. De plus, de tels alliages ne font intervenir aucun élément d'addition, susceptible de provoquer un ternissement de la pièce, c'est-à-dire des métaux oxydables, tels que le fer ou le manganèse ou des métaux pouvant se ternir comme l'argent.

Ainsi, grâce à la présente invention, des alliages à base d'or ayant des caractéristiques colorimétriques très intéressantes dans le blanc éclatant et dans toute leur masse, des duretés comprises entre 200 et 500Hv, fondant

de préférence entre 1100 et 1500 °C peuvent être proposés. De plus, tous ces alliages sont biocompatibles et peuvent être usinés mécaniquement permettant de réaliser des formes diverses et variées.

- 5 L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus. Ainsi, le four à résistance de carbure de silicium mentionné dans les exemples 1 à 4 pourrait avantageusement être remplacé par un four à résistance de carbure de molybdène ou par un four à induction basculant. Dans le cas d'un four à induction basculant, la charge destinée à être
- 10 disposée dans le creuset est, avantageusement, compactée avant le passage dans le four, afin de favoriser l'induction.

Revendications

- 5 1. Pièce de bijouterie, de joaillerie ou d'horlogerie comportant un alliage d'or massif, de couleur blanche titrant au moins 14 carats, caractérisé en ce que l'alliage comprend de l'or combiné à au moins un métal réfractaire sélectionné parmi les métaux réfractaires des colonnes IVB, VB et VIB de la classification périodique.
- 10 2. Pièce selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage titre à 18 carats.
- 15 3. Pièce selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le métal réfractaire est choisi parmi le niobium, le vanadium, le tantale, le titane, le zirconium et l'hafnium.
- 20 4. Pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'alliage est un alliage ternaire or/niobium/chrome comportant au moins 58,35% d'or.
- 25 5. Pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alliage comporte au moins un métal additionnel choisi parmi l'étain, l'indium, le gallium et le germanium.
- 30 6. Pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alliage est un alliage binaire or/niobium comportant au moins 62% d'or.

7. Procédé d'élaboration d'une pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'une charge comportant au moins l'or et le métal réfractaire est disposée sous une forme divisée grossièrement dans un creuset réfractaire, avant d'être placée dans un four sous
5 atmosphère neutre, pour y être fondue, l'alliage fondu résultant étant ensuite coulé rapidement dans un moule en cuivre refroidi, ayant la forme de la pièce.

8. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le four est un
10 four à résistance de carbure de silicium ou de molybdène.

9. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le four est un four à induction basculant, la charge ayant été préalablement compactée.