

(19)



(11)

EP 2 402 467 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
04.01.2012 Bulletin 2012/01

(51) Int Cl.:
C22C 5/02 (2006.01) C22F 1/14 (2006.01)
A44C 27/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **10167859.7**

(22) Date de dépôt: **30.06.2010**

(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 SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME RS

(72) Inventeurs:
• **Dionne, Jean-François**
3210, Kerzers (CH)
• **Bourban, Stewes**
1588, Cudrefin (CH)

(71) Demandeur: **The Swatch Group Research and Development Ltd.**
2074 Marin (CH)

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

(54) **Alliage d'or à dureté améliorée**

(57) L'invention concerne un alliage à base d'or. Il se caractérise en ce qu'il comporte au moins 75% d'or, de 0,1% à 2,1% d'un second métal apte à constituer des précipités avec l'or, un métal d'addition apte à favoriser une structure cubique faces centrées stable, et apte à augmenter la solubilité du second métal dans l'or, et un tel précipité sélectionné pour obtenir une dureté supérieure à 250 HV.
De préférence il comporte de 0,1% à 2,1% d'alumi-

nium, et un complément de métal d'addition comportant une majorité d'argent.
L'invention concerne encore le procédé d'obtention de cet alliage par croissance contrôlée de ce précipité lors d'un revenu structurant consécutif à une dilution et à une trempe.
L'invention concerne une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé dans cet alliage.

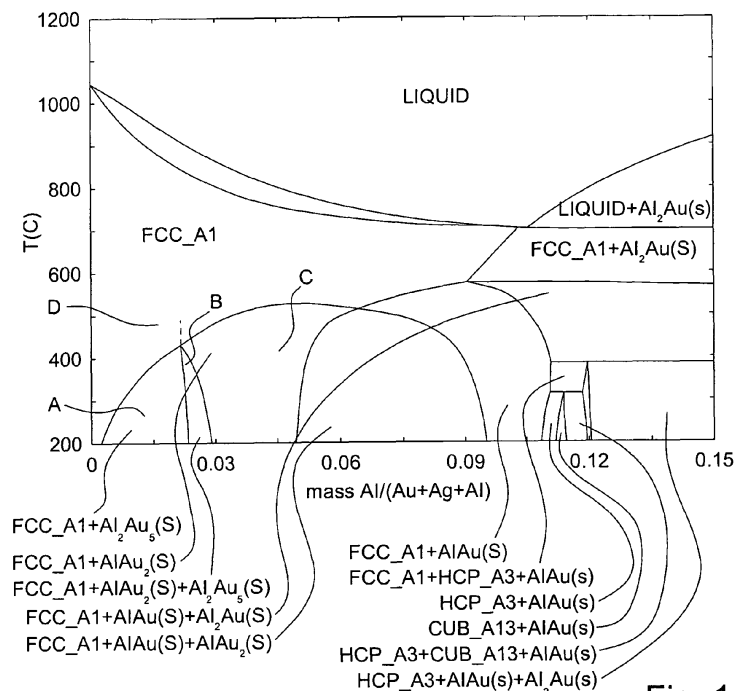


Fig. 1

EP 2 402 467 A1

Description

[0001] L'invention concerne un alliage à base d'or présentant une dureté améliorée.

[0002] L'invention concerne encore un procédé d'obtention d'un alliage à base d'or, à dureté améliorée.

[0003] L'invention concerne encore une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé en un tel alliage.

[0004] L'invention a pour but la réalisation d'un alliage à base d'or, qui possède des qualités de dureté améliorées par rapport, non seulement à l'or pur, mais aussi par rapport aux alliages à base d'or connus.

[0005] Les applications principales sont l'horlogerie, la bijouterie, la joaillerie, et la dentisterie.

[0006] Le durcissement de l'or est un problème ancien, qui, depuis l'antiquité, à conduit à l'utilisation d'alliages afin d'obtenir des caractéristiques mécaniques suffisantes pour assurer au moins la tenue des objets fabriqués. En effet, le procédé d'écrouissage par déformation plastique du matériau, qui s'applique bien à certains métaux, s'applique mal à l'or puisque celui-ci ne présente que très peu de consolidation lors de la déformation, et, de plus, recristallise à des températures relativement basses. Le procédé d'affinement de la taille des grains, permettant théoriquement d'élever la limite élastique du matériau, n'est pas approprié non plus pour l'or, qui a une structure cubique faces centrées, dite ci-après FCC, puisqu'il y a suffisamment de systèmes de glissement actifs pour le libre passage des dislocations d'un grain à un autre.

[0007] La mise en solution d'éléments d'alliage est le procédé le plus couramment employé, souvent de façon empirique, et ne procure que des duretés médiocres, de l'ordre de 150 à 155 HV sur l'échelle Vickers dans le meilleur des cas.

[0008] Différentes tentatives ont été faites, par exemple pour affiner la taille de grain comme dans le document de brevet EP 0 284 699 au nom de Steinemann avec un alliage binaire contenant de l'or et un autre métal choisi parmi l'aluminium, le gallium ou le silicium, ou encore avec un alliage pseudo-binaire similaire comportant encore du cuivre, pour au plus 15% de la concentration en or. Un tel composé donne une structure cubique centrée et une taille de grain inférieure à 50 microns, ce qui permet d'obtenir une certaine ductilité, ce qui n'est pas la qualité recherchée ici.

[0009] On connaît encore la préparation d'alliages dentaires présentant une dureté croissante dans le temps et à la température du corps, par le document de brevet US 5 338 378 au nom de Université de Kyushu, qui met en oeuvre un alliage avec 67% à 82% d'or, 18% à 33% de cuivre, et 2% à 8% d'au moins un autre métal pris parmi le gallium, l'aluminium et le zinc, cet alliage subit une opération de trempe après une chauffe entre 650 et 700°C, avant son utilisation. De façon similaire un brevet EP 0 978 572 au nom de Hafner GmbH décrit un alliage composé de 70% à 80% d'or, de 15% à 25% de

cuivre, de 0% à 15% d'argent, et de 0,1% à 5% de gallium, qui, de façon inexplicite, s'oxyde peu lors d'un second traitement à 400°C qui suit un premier traitement à 800°C, et acquiert une dureté qui croît avec le temps à température ambiante.

[0010] En somme, les procédés connus sont empiriques, peu maîtrisés, et donnent souvent naissance à des alliages qui, d'une part n'ont qu'une dureté moyenne, et d'autre part ont une coloration très particulière et très différente de celle de l'or pur.

[0011] Il s'agit, dans le cadre de l'invention, de mettre au point un alliage qui possède des propriétés de bonne dureté superficielle, supérieure à 250 HV sur l'échelle Vickers, ainsi que des propriétés de dureté équivalentes à coeur, en comparaison avec les duretés de l'ordre de 155 HV couramment obtenus par mise en solution d'éléments d'alliage métalliques.

[0012] Il est, encore, important de pouvoir conserver l'aspect de l'or, ainsi que son éclat.

[0013] A cet effet l'invention concerne un alliage à base d'or, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un mélange comportant en masse au moins 75% d'or, de 0,1% à 2,1% d'un second métal choisi pour son aptitude à constituer des intermétalliques avec l'or, et un complément constitué d'au moins un métal d'addition choisi pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées FCC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité dudit second métal dans l'or d'autre part, ledit mélange comportant encore au moins un dit précipité dudit second métal avec l'or sélectionné pour obtenir une dureté supérieure à 250 HV.

[0014] Selon une caractéristique de l'invention, ledit second métal est l'aluminium et ledit précipité sélectionné est le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 .

[0015] Selon une autre caractéristique de l'invention, ledit métal d'addition est l'argent.

[0016] Selon une autre caractéristique encore de l'invention, ledit métal d'addition est l'argent et est complété par un autre métal d'addition de concentration inférieure à celle de l'argent.

[0017] Selon une caractéristique particulière de l'invention, ledit autre métal d'addition est le cuivre.

[0018] L'invention concerne encore un procédé d'obtention d'un alliage à base d'or, à dureté améliorée, caractérisé en ce que :

- on choisit un second métal pour son aptitude à constituer des précipités avec l'or ;
- on choisit au moins un métal d'addition pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées FCC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité à haute température dudit second métal dans l'or d'autre part ;
- on crée les conditions d'insertion, dans une structure cubique faces centrées FCC résultant de la mise en solution d'un mélange d'or, dudit second métal, et dudit au moins un métal d'addition, de précipités du-

- dit second métal avec l'or ;
- on prépare un mélange comportant en masse au moins 75% d'or, de 0,1% à 2,1% dudit second métal, et un complément constitué dudit au moins un métal d'addition, ledit second métal et ledit métal d'addition étant choisis pour obtenir au moins un précipité sélectionné dudit second métal avec l'or d'une dureté supérieure à 250 HV ;
 - on met en solution ledit mélange par une mise en température entre 400°C et 700°C ;
 - on effectue un refroidissement brusque après ladite mise en solution ;
 - on effectue après ledit refroidissement brusque un traitement de revenu structurant à une température comprise entre 200°C et 400°C pour donner naissance audit au moins un précipité sélectionné dudit second métal avec l'or ;
 - on fait croître de façon contrôlée ledit au moins un précipité sélectionné en maintenant ledit revenu structurant pendant une durée suffisante pour obtenir la dureté requise ;
 - on effectue un refroidissement à l'ambiante.

[0019] Selon une caractéristique de l'invention, on restreint la sélection dudit au moins un précipité sélectionné à un seul précipité.

[0020] Selon une autre caractéristique de l'invention, on effectue ledit revenu structurant au moins 24 heures après ledit refroidissement brusque.

[0021] Selon une caractéristique particulière de l'invention, on choisit pour ledit second métal l'aluminium, et on choisit pour ledit précipité sélectionné le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 .

[0022] Selon une autre caractéristique de l'invention, on choisit pour ledit métal d'addition l'argent.

[0023] Selon une autre caractéristique de l'invention, on choisit pour ledit métal d'addition l'argent et on y ajoute un autre métal d'addition de concentration inférieure à celle de l'argent.

[0024] De façon particulière, on choisit pour ledit autre métal d'addition le cuivre.

[0025] L'invention concerne encore une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé en un tel alliage.

[0026] Dans le mode de réalisation préférentiel de la description, concernant un alliage 18 carats, l'alliage conserve l'aspect spécifique à l'or pur. Cet alliage obtenu, par sa dureté améliorée, est résistant aux rayures, et est tout à fait approprié pour des pièces d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie, et en particulier pour leurs composants visibles tels que lunettes et carrures de montres, et structures de bijoux, bracelets, fermoirs, boucles, et autres articles.

[0027] L'invention procure un procédé de mise en oeuvre simple, reproductible, permettant d'obtenir avec certitude un alliage d'or avec une dureté requise, supérieure à 250 HV, avec une durée de traitement faible. L'alliage obtenu est directement utilisable, sans néces-

siter de vieillissement supplémentaire.

[0028] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, en référence aux dessins annexés, où :

- la figure 1 est un diagramme de phases d'un alliage pseudo-binaire Au-Ag-Al selon l'invention, dans un exemple d'alliage à 18 carats, et qui représente les différentes phases, en fonction, d'une part en abscisse de la concentration d'aluminium, c'est-à-dire du rapport entre la masse d'aluminium et la masse totale de l'alliage, et d'autre part en ordonnée de la température, ici représentée en degrés Celsius ;
- la figure 2 est un diagramme de dureté Vickers en ordonnée, en fonction du temps en abscisse, d'un alliage selon l'invention réalisé dans un domaine préférentiel A du diagramme de la figure 1 en comparaison d'un or 18 carats obtenu de manière standard.

[0029] L'invention a pour but la réalisation d'un alliage à base d'or, qui possède des qualités de dureté améliorées par rapport, non seulement à l'or pur, mais aussi par rapport aux alliages à base d'or connus.

[0030] L'invention met en oeuvre un procédé de durcissement structural, par la sélection d'éléments particuliers, qui sont ici choisis pour former des précipités particuliers. Parmi les différents précipités que peut former l'or avec d'autres métaux, dans des conditions physico-chimiques bien particulières, il s'agit de choisir ceux dont on peut contrôler, par la mise en oeuvre d'un traitement approprié, la germination et la croissance, pour optimiser les caractéristiques mécaniques, et en particulier ici pour améliorer la dureté.

[0031] En particulier, la caractéristique mécanique que la présente invention permet d'améliorer, par la création d'un procédé particulier, est la dureté, qui concerne aussi bien la dureté à coeur de l'alliage, que la dureté superficielle qui est très importante en horlogerie, bijouterie, joaillerie pour résister aux rayures ou du moins pour en minimiser les effets.

[0032] On est donc dans un cas de figure très différent de la plupart des alliages d'or, utilisés en bijouterie, qui sont élaborés le plus souvent de façon à comporter le titre d'or minimal garantissant un aspect proche de celui de l'or, et avec la recherche d'une grande formabilité, de façon à permettre le laminage, ou encore l'étirement, en corps creux ou en feuilles, faciles à mettre en forme, et faciles à souder.

[0033] La démarche inventive de l'invention a consisté à rechercher la possibilité d'insertion, dans une structure cubique faces centrées ou FCC, de précipités, et de les y faire croître de manière contrôlée, de façon à obtenir une dureté supérieure à la dureté usuelle.

[0034] L'invention concerne plus particulièrement le domaine des alliages d'or à haute teneur en or, et tout particulièrement les alliages 18 carats, comportant au moins 75% de leur poids d'or.

[0035] La sélection de l'aluminium est propre à l'inven-

tion, en raison de l'aptitude de ce métal à former avec l'or différents précipités : Al_2Au_5 , $AlAu_2$, $AlAu$. Ces trois précipités permettent d'obtenir des alliages avec une dureté améliorée.

[0036] On préfère conduire le procédé de façon à obtenir le précipité Al_2Au_5 , qui procure, incorporé dans un alliage, une tenue normale au cours d'opérations d'usinage ou de transformation. Il s'agit donc d'obtenir la création de ce précipité Al_2Au_5 , et, de préférence, d'obtenir la création de ce précipité Al_2Au_5 seul, car il possède de meilleures propriétés que les deux autres précipités $AlAu_2$ et $AlAu$.

[0037] La création de ce précipité Al_2Au_5 doit être obtenue au sein d'une structure FCC. Un alliage binaire composé uniquement d'or et d'aluminium est malcommodé à élaborer, et est très fragile, ce qui le rend inapte à la plupart des emplois en bijouterie ou joaillerie. Il est donc nécessaire de stabiliser la phase FCC par l'incorporation d'au moins un autre élément d'alliage permettant d'assurer la solubilité intermétallique à haute température, et aussi d'assurer une phase FCC la plus longue possible, c'est-à-dire pour une plage de teneur d'aluminium la plus large possible.

[0038] Différents essais d'alliages pseudo-binaires ont été testés.

[0039] Le second métal peut être choisi parmi l'argent, le chrome, le cuivre, le fer, le hafnium, le manganèse, le niobium, le palladium, le platine, le vanadium, cette liste n'étant pas exhaustive.

[0040] L'expérimentation démontre que le choix de l'argent est le plus particulièrement favorable à la solubilité intermétallique à haute température, et à l'obtention d'une phase FCC longue, car la miscibilité argent-or est complète, et car l'argent peut dissoudre également de l'aluminium.

[0041] De façon innovante, l'invention s'est attachée à créer le diagramme de phases de l'alliage pseudo-binaire Au-Ag-Al, tel que visible sur la figure 1. Ce diagramme représente de façon classique les différentes phases, en fonction, d'une part en abscisse de la concentration d'aluminium, c'est-à-dire du rapport entre la masse d'aluminium et la masse totale de l'alliage, et d'autre part en ordonnée de la température, ici représentée en degrés Celsius. Le diagramme de la figure 1 représente le cas préféré d'une concentration en masse d'or de 75%, soit le cas préféré d'un alliage 18 carats.

[0042] C'est un diagramme à miscibilité partielle, et l'on observe des limites de solubilité, sensiblement verticales sur le diagramme, qui séparent des phases chacune de composition définie et différente de la voisine. Dans chacune de ces phases, les atomes se réorganisent localement pour former des précipités, qui sont des composés définis de composition fixe.

[0043] Afin d'obtenir le précipité Al_2Au_5 souhaité, et lui seul, il convient de se restreindre à un premier domaine appelé A sur la figure 1, dans lequel ne coexistent, que les éléments de l'alliage sous forme FCC d'une part, et les précipités de Al_2Au_5 d'autre part. La concentration

en aluminium, pour rester dans ce domaine, doit rester inférieure à 2,1%. La plage de concentrations à respecter est 0,1% à 2,1% d'aluminium afin d'être certain de ne développer que du Al_2Au_5 .

[0044] Un second domaine appelé B sur la figure 1 correspond à une phase où coexistent, avec les éléments de l'alliage sous forme FCC, les précipités de Al_2Au_5 et de $AlAu_2$.

[0045] Le troisième domaine appelé C sur la figure 1 correspond à une phase où coexistent, avec les éléments de l'alliage sous forme FCC, seulement les précipités de $AlAu_2$.

[0046] Le diagramme de la figure 1 montre que, pour obtenir un alliage dans une composition optimale dans le domaine A, un mode d'obtention consiste à opérer une mise en température de tous les éléments de l'alliage, puis de se trouver dans le domaine D de la figure 1, correspondant à une mise en solution de l'aluminium. Un traitement thermique de dilution, à une température entre le solidus et le liquidus délimitant le domaine D, permet une mise en solution homogène : l'or est en structure FCC, grâce à l'élément ou aux éléments d'addition choisis, notamment l'argent, et la structure FCC est stable. On observe une grande solubilité de l'aluminium dans la phase FCC_A1, à haute température, en particulier aux températures comprises entre 400°C et 700°C. Ce ou ces éléments d'addition facilitent aussi la solubilité de l'aluminium dans l'or.

[0047] L'alliage est ensuite rendu métastable. La montée en température, effectuée par exemple entre environ 400°C et 700°C pour la partie extrême du domaine A, idéalement aux environs de 650°C, est suivie d'un refroidissement rapide, tel qu'une trempe à l'eau, ou similaire. Ainsi, les atomes d'aluminium n'ont pas le temps de se réorganiser. Après une durée variable, mais de préférence voisine de 24 heures, l'alliage est soumis à un traitement de revenu structurant, dans la gamme de températures définie par le solvus du domaine A pour la concentration en aluminium considérée. En tout état de cause, ce revenu structurant ne dépasse pas la température de 400°C. Pendant ce revenu, les précipités de Al_2Au_5 se développent et croissent. De préférence, la température de revenu structurant est supérieure à 200°C pour faciliter cette croissance des précipités, et aussi limiter la durée du traitement thermique.

[0048] La figure 2 est un diagramme de dureté Vickers en ordonnée en fonction du temps en abscisse. On voit, sur l'exemple de la figure 2 d'un revenu structurant à 200°C, qu'une dureté supérieure à 250 HV est obtenue très vite, après environ 2 heures. Cette dureté va encore croître si l'on prolonge le traitement de revenu structurant, mais de façon asymptotique, et il n'est guère utile, même si on recherche la dureté maximale, de prolonger le traitement au-delà d'une dizaine d'heures, où l'on atteint une dureté de l'ordre de 280 HV. La figure 2 montre, à titre de comparaison, le niveau de dureté de 150 HV obtenu avec un alliage d'or 18 K, ou 18 carats, conventionnel.

[0049] Si l'on effectue le revenu structurant à une température plus basse, par exemple 100°C, une dureté supérieure à 200 HV ne sera obtenue qu'après 10 à 15 heures, et le traitement doit encore être prolongé pour atteindre un niveau de l'ordre de 250 HV.

[0050] Le précipité Al_2Au_5 obtenu est plus dur que l'or.

[0051] Il est essentiel, selon l'invention, de favoriser la présence du précipité Al_2Au_5 , et, de préférence, de restreindre la formation de précipités constitués uniquement d'or et d'aluminium à ce seul précipité Al_2Au_5 qui possède les meilleures caractéristiques, pour permettre de résoudre le problème technique du durcissement de l'alliage.

[0052] De préférence, afin de permettre le développement optimal des précipités Al_2Au_5 , l'alliage ne comporte pas d'autre métal que de l'or, de l'aluminium, et un métal d'addition, de préférence l'argent, choisi pour augmenter la solubilité intermétallique et pour allonger au maximum la phase D, en termes d'amplitude de plage de concentrations d'aluminium.

[0053] En somme, l'invention se distingue de l'art antérieur en ce qu'elle crée les conditions de développement de précipités Al_2Au_5 , au sein d'un alliage de composition adéquate comportant de l'or, de l'aluminium, et au moins un métal d'addition choisi pour son aptitude à favoriser une structure FCC stable d'une part, et à augmenter la solubilité de l'aluminium dans l'or d'autre part, ce métal d'addition étant de préférence l'argent.

[0054] La composition optimale en masse est de 0,1% à 2,1% d'aluminium, au moins 75% d'or afin de respecter l'aloi légal en bijouterie et joaillerie, et le complément constitué par le métal d'addition.

[0055] Le métal d'addition peut aussi être du cuivre. Il est, encore, possible de cumuler plusieurs métaux ayant chacun les propriétés que doit avoir ce métal d'addition, à savoir l'aptitude à favoriser une structure FCC stable d'une part, et l'aptitude à augmenter la solubilité de l'aluminium dans l'or d'autre part.

[0056] L'argent est le meilleur élément, et les autres éléments métalliques de la liste énoncée plus haut peuvent être ajoutés pour ajuster la teinte de l'alliage. Cette liste des éléments a été dressée de sorte à ce que les éléments y figurant satisfont la condition d'augmenter la solubilité de l'aluminium dans la structure FCC à haute température.

[0057] Notamment le cuivre se montre moins favorable que l'argent pour remplir ces fonctions particulières en présence d'or et d'aluminium. L'emploi du cuivre reste possible pour des raisons de coût, mais est nettement moins favorable que l'argent, et devrait toujours, en cas d'emploi, être combiné à de l'argent, en prêtant attention que la concentration d'argent soit toujours supérieure à la concentration de cuivre dans l'alliage.

[0058] Lors de l'emploi d'autres métaux d'addition que l'argent, par exemple choisis parmi le chrome, le cuivre, le fer, le hafnium, le manganèse, le niobium, le palladium, le platine, le vanadium, cette liste n'étant pas exhaustive, il convient de prêter attention au fait que l'aluminium pourrait former des précipités avec certains de ces métaux

d'addition, mais qu'on souhaite former préférentiellement des précipités Al_2Au_5 . Donc, en plus de l'argent et l'aluminium, il faut utiliser préférentiellement ces seuls éléments : le chrome, le cuivre, le fer, le hafnium, le manganèse, le niobium, le palladium, le platine, le vanadium

[0059] De plus, chaque nouvelle composition avec différents métaux d'addition nécessite de mener une expérimentation complète afin de définir les diagrammes de phase correspondants, inexistant dans la littérature, d'analyser les précipités et autres intermétalliques créés au sein de chacune des phases, de vérifier que ces composés n'altèrent pas les propriétés mécaniques de l'alliage à base d'or. Ces études et expérimentations sont longues et coûteuses et ne peuvent être menées au hasard. Elles ont encore pour but de déterminer, au cas par cas, la plage de concentrations d'aluminium à respecter pour obtenir des précipités Al_2Au_5 , et de préférence seulement celui-ci.

[0060] En résumé, l'invention permet l'obtention d'un alliage à base d'or à dureté améliorée, qui est constitué d'un mélange comportant en masse au moins 75% d'or, de 0,1% à 2,1% d'un second métal choisi pour son aptitude à constituer des précipités avec l'or, et un complément constitué d'au moins un métal d'addition choisi pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées FCC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité dudit second métal dans l'or d'autre part, ce mélange comportant encore au moins un tel précipité du second métal avec l'or sélectionné pour obtenir une dureté supérieure à 250 HV.

[0061] De façon avantageuse, le second métal est l'aluminium et le précipité sélectionné est le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 , qui permet d'obtenir un alliage avec de très bonnes caractéristiques de dureté, qui est supérieure à 250 HV, et notamment au voisinage de 280 HV. Ce précipité Al_2Au_5 procure également à l'alliage une bonne tenue lors de sa transformation ou de son usinage, car il ne rend pas l'alliage cassant.

[0062] Préférentiellement, le métal d'addition est l'argent, qui assure une bonne mise en solution de l'ensemble du mélange.

[0063] Dans une réalisation particulière, le métal d'addition est l'argent et il est complété par un autre métal d'addition pour ajuster la teinte de l'alliage.

[0064] Le procédé d'obtention d'un tel alliage à base d'or, à dureté améliorée, selon l'invention, comporte les étapes selon lesquelles:

- on choisit un second métal pour son aptitude à constituer des précipités avec l'or ;
- on choisit au moins un métal d'addition pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées FCC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité dudit second métal dans l'or d'autre part ;
- on crée les conditions d'insertion, dans une structure cubique faces centrées FCC résultant de la mise en solution d'un mélange d'or, de ce second métal, et

- de ce métal d'addition ou de ces métaux d'addition, de précipités du second métal avec l'or ;
- on prépare un mélange comportant en masse au moins 75% d'or, de 0,1% à 2,1% du second métal, et un complément constitué du au moins un métal d'addition, ce second métal et ce métal d'addition étant choisis pour obtenir au moins un précipité sélectionné du second métal avec l'or d'une dureté supérieure à 250 HV ;
 - on met en solution ce mélange par une mise en température entre 400°C et 700 °C;
 - on effectue un refroidissement brusque après la mise en solution;
 - on effectue après ce refroidissement brusque un traitement de revenu structurant à une température comprise entre 200°C et 400°C pour donner naissance à au moins un précipité sélectionné du second métal avec l'or ;
 - on fait croître de façon contrôlée ce précipité sélectionné ou ces précipités sélectionnés en maintenant le revenu structurant pendant une durée suffisante pour obtenir la dureté requise ;
 - on effectue un refroidissement à l'ambiante.

[0065] De façon préférée, on restreint la sélection de précipités sélectionnés à un seul précipité.

[0066] Avantageusement, on effectue le revenu structurant au moins 24 heures après le refroidissement brusque.

[0067] De préférence, on choisit pour le second métal l'aluminium, et on choisit pour précipité sélectionné le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 .

[0068] De façon avantageuse, on choisit comme métal d'addition l'argent.

[0069] Dans une variante de réalisation, on choisit comme métal d'addition l'argent et on y ajoute un autre métal d'addition ayant des caractéristiques similaires à l'argent, pour ajuster la teinte de l'alliage.

[0070] L'invention concerne encore une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé en un tel alliage.

Revendications

1. Alliage à base d'or, **caractérisé en ce qu'il** est constitué d'un mélange comportant en masse au moins 75% d'or, de 0,1% à 2,1% d'un second métal choisi pour son aptitude à constituer des précipités avec l'or, et un complément constitué d'au moins un métal d'addition choisi pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées FCC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité dudit second métal dans l'or d'autre part, ledit mélange comportant encore au moins au moins un dit précipité dudit second métal avec l'or sélectionné pour obtenir une dureté supérieure à 250 HV.

2. Alliage à base d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit second métal est l'aluminium et ledit précipité sélectionné est le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 .

3. Alliage à base d'or selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit métal d'addition est l'argent.

4. Alliage à base d'or selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit métal d'addition est l'argent et est complété par un autre métal d'addition de concentration inférieure à celle de l'argent.

5. Alliage à base d'or selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** ledit autre métal d'addition est le cuivre.

6. Procédé d'obtention d'un alliage à base d'or, à dureté améliorée, **caractérisé en ce que** :

- on choisit un second métal pour son aptitude à constituer des précipités avec l'or ;

- on choisit au moins un métal d'addition pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées FCC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité à haute température dudit second métal dans l'or d'autre part ;

- on crée les conditions d'insertion, dans une structure cubique faces centrées FCC résultant de la mise en solution d'un mélange d'or, dudit second métal, et dudit au moins un métal d'addition, de précipités dudit second métal avec l'or ;

- on prépare un mélange comportant en masse au moins 75% d'or, de 0,1 % à 2,1 % dudit second métal, et un complément constitué dudit au moins un métal d'addition, ledit second métal et ledit métal d'addition étant choisis pour obtenir au moins un précipité sélectionné dudit second métal avec l'or d'une dureté supérieure à 250 HV ;

- on met en solution ledit mélange par une mise en température entre 400°C et 700°C;

- on effectue un refroidissement brusque après ladite mise en solution ;

- on effectue après ledit refroidissement brusque un traitement de revenu structurant à une température comprise entre 200°C et 400°C pour donner naissance audit au moins un précipité sélectionné dudit second métal avec l'or ;

- on fait croître de façon contrôlée ledit au moins un précipité sélectionné en maintenant ledit revenu structurant pendant une durée suffisante pour obtenir la dureté requise ;

- on effectue un refroidissement à l'ambiante.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'on** effectue ledit refroidissement brusque par une trempe à l'eau.
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce qu'on** restreint la sélection dudit au moins un précipité sélectionné à un seul précipité. 5
9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce qu'on** effectue ledit revenu structurant au moins 24 heures après ledit refroidissement brusque. 10
10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, **caractérisé en ce qu'on** choisit pour ledit second métal l'aluminium, et on choisit pour ledit précipité sélectionné le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 . 15
11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, **caractérisé en ce qu'on** choisit pour ledit métal d'addition l'argent. 20
12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, **caractérisé en ce qu'on** choisit pour ledit métal d'addition l'argent et on y ajoute un autre métal d'addition de concentration inférieure à celle de l'argent. 25
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce qu'on** choisit pour ledit autre métal d'addition le cuivre. 30
14. Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé en un alliage d'or à dureté améliorée selon l'une des revendications 1 à 5 ou/et obtenu par un procédé selon une des revendications 7 à 13. 35

40

45

50

55

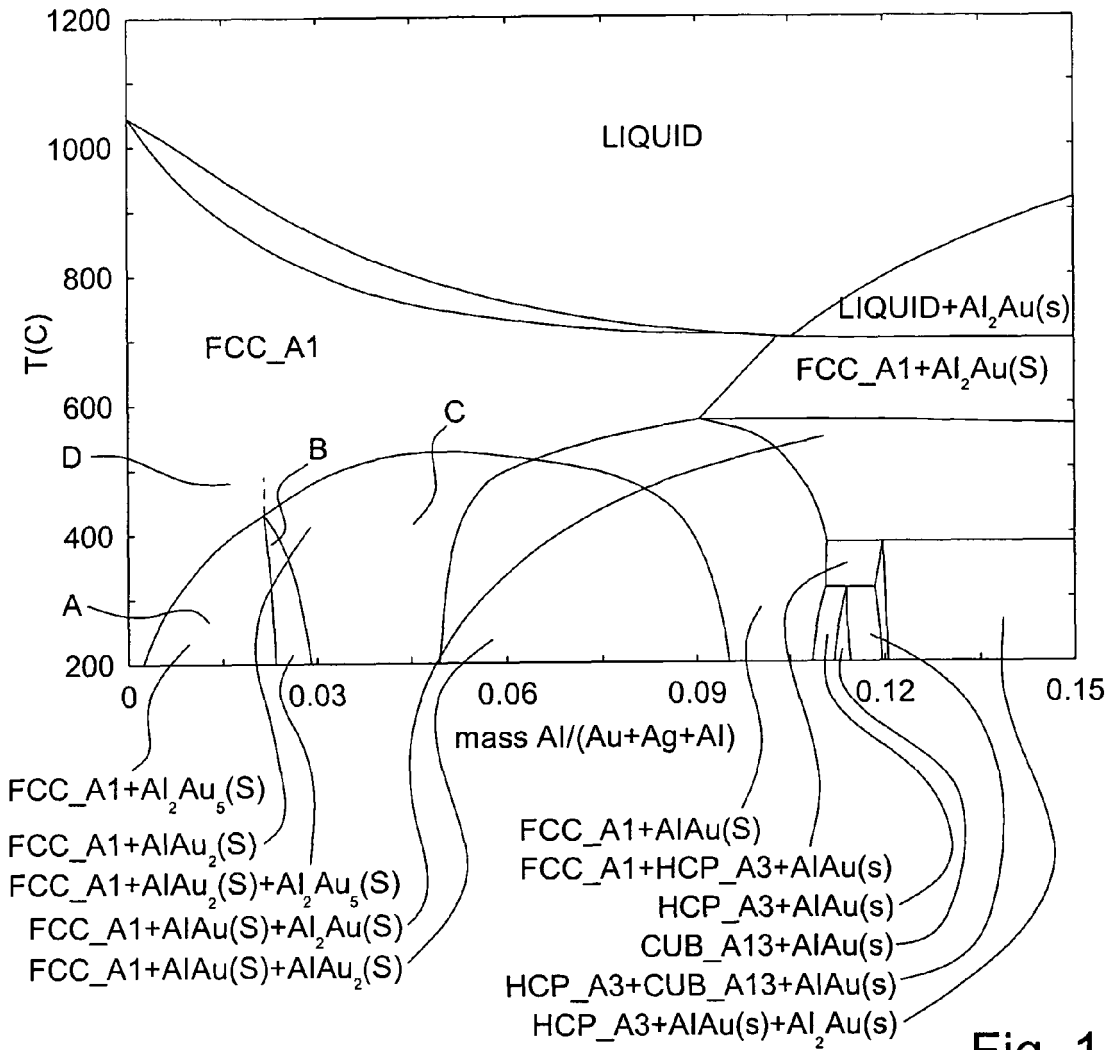


Fig. 1

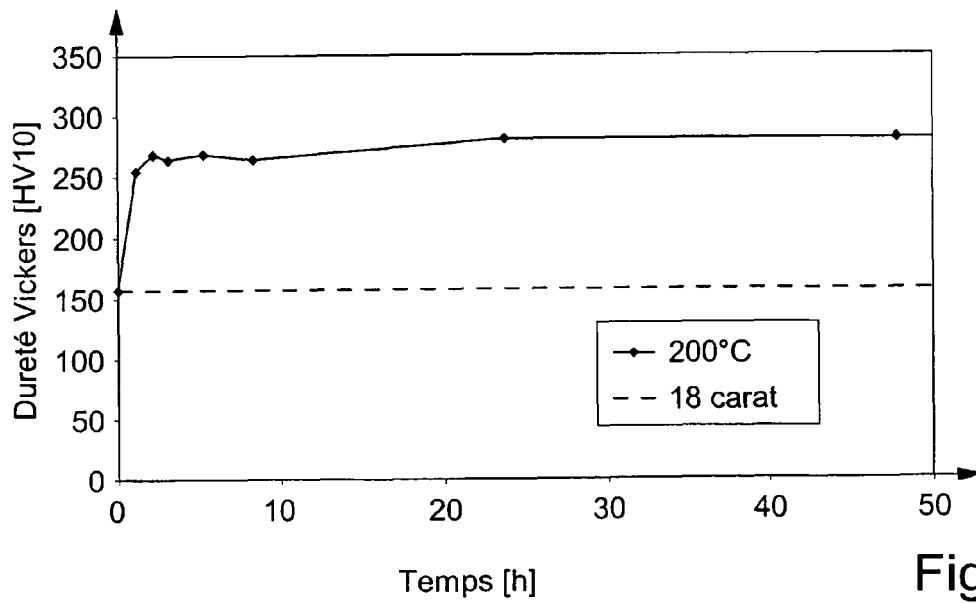


Fig. 2



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 10 16 7859

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	JP 8 013060 A (PILOT PEN CO LTD) 16 janvier 1996 (1996-01-16) * abrégé * * page 3; exemples 1-8,10-11; tableau 1 * -----	1-14	INV. C22C5/02 C22F1/14 A44C27/00
X,D	EP 0 978 572 A1 (HAFNER C GMBH & CO [DE]) 9 février 2000 (2000-02-09) * le document en entier * -----	1-14	
X,D	US 5 338 378 A (OHTA MICHIO [JP] ET AL) 16 août 1994 (1994-08-16) * le document en entier * -----	1-14	
X	SUSS, RAINER ET AL: "18 carat yellow gold alloys with increased hardness", GOLD BULLETIN (LONDON, UNITED KINGDOM) , 37(3-4), 196-207 CODEN: GOBUF; ISSN: 1027-8591, 2004, XP009141051, * le document en entier * -----	1-14	
X	Jörg Fischer-Bühner: "7. Metallurgy of Gold" In: C. Corti; R. Holliday: "GOLD - Science and Applications", 20 mai 2010 (2010-05-20), CRC Press, Florida, USA, XP002609226, ISBN: 978-1-4200-6523-7 pages 123-159, * PRECIPITATION HARDENING; page 133 - page 136 * * Special Colors of Gold: Black, Blue and Purple; page 147 - page 150 * ----- -/--	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C22C C22F A44C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 12 novembre 2010	Examineur Patton, Guy
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	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 10 16 7859

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	DE 20 24 071 A1 (EUGEN DUERRWACHTER DODUCO FA D) 25 novembre 1971 (1971-11-25) * Alliages 15-17 et 19 dans tableau, avant-dernière page *	1-14	
A	EP 0 284 699 A1 (STEINEMANN SAMUEL PROF) 5 octobre 1988 (1988-10-05) * le document en entier *	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 12 novembre 2010	Examineur Patton, Guy
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) 2

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

EP 10 16 7859

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.

12-11-2010

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 8013060	A	16-01-1996	JP 2897974 B2	31-05-1999
EP 0978572	A1	09-02-2000	DE 19834858 A1	10-02-2000
US 5338378	A	16-08-1994	JP 2034931 C	28-03-1996
			JP 6107515 A	19-04-1994
			JP 7064700 B	12-07-1995
DE 2024071	A1	25-11-1971	AUCUN	
EP 0284699	A1	05-10-1988	DE 3764087 D1	06-09-1990
			JP 63235438 A	30-09-1988
			US 4911762 A	27-03-1990

EPO FORM P0460

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 0284699 A [0008]
- US 5338378 A [0009]
- EP 0978572 A [0009]