



(11)

EP 3 808 865 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
21.04.2021 Bulletin 2021/16

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

(21) Numéro de dépôt: **19203757.0**

(22) Date de dépôt: **17.10.2019**

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

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

(72) Inventeurs:
• **LALIRE, Fanny**
90000 BELFORT (FR)
• **DEPIERRE, Gauthier**
90000 BELFORT (FR)
• **CARBAJAL BELLO, Mélanie**
94100 SAINT MAUR DES FOSSES (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Laurent & Charras**
Le Contemporain
50 Chemin de la Bruyère
69574 Dardilly Cedex (FR)

(54) **ALLIAGE D'OR BLANC ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

(57) La présente invention concerne un alliage d'or comprenant, en poids :
- au moins 750 %o d'or,
- au moins un premier élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de 30 à 220 %o de niobium, de 80 à 120 %o d'argent, et de 10 à 180 %o de vanadium,
- au moins un deuxième élément d'alliage choisi dans le

groupe constitué de 30 à 70 %o de fer, de 20 à 120 %o de palladium, de 30 à 120 %o de chrome et de 5 à 40 %o de titane,
- 0 à 2 %o d'au moins un élément affineur de grains.

La présente invention concerne également un procédé de préparation et l'utilisation de cet alliage d'or.

EP 3 808 865 A1

Description

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un alliage d'or blanc comprenant au moins 750 % en poids d'or. Cet alliage présente l'avantage d'être résistant aux rayures tout en offrant une couleur neutre et stable ainsi qu'une brillance exceptionnelle.

[0002] Les domaines d'utilisation de la présente invention concernent notamment la joaillerie, l'horlogerie, la maroquinerie, les instruments d'écriture...

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

[0003] De tous temps, l'or a été mélangé à d'autres éléments dans le but de modifier ses propriétés. Ainsi, en fonction de la nature et des quantités respectives des éléments d'alliage introduits, il est possible de modifier les propriétés de l'or, par exemple sa dureté et/ou sa couleur.

[0004] L'introduction de nickel ou de palladium permet d'obtenir un effet blanchissant et donc un alliage d'or blanc.

[0005] Cependant, le nickel est un métal allergène et la préparation d'alliages d'or comprenant du nickel peut être compliquée.

[0006] Les principaux inconvénients relatifs à l'utilisation de palladium incluent son prix et sa faible contribution à l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages d'or. De plus, l'affinage d'alliages contenant du palladium n'est pas aisé. L'ajout de palladium fait également chuter la brillance de l'alliage.

[0007] Des exemples d'alliages d'or blanc de l'art antérieur incluent $\text{Au}_{750}\text{Pd}_{125}\text{Ag}_{30}\text{Cu}_{95}$, $\text{Au}_{750}\text{Pd}_{130}\text{Cu}_{100}\text{In}_{15}\text{Ga}_5$, $\text{Au}_{750}\text{Pd}_{150}\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ et $\text{Au}_{750}\text{Pd}_{210}\text{In}_{35}\text{Ga}_5$. WO 2010/127458 décrit un alliage d'or gris comprenant notamment, en poids, au moins 750 % d'or, plus de 180 % et moins de 240 % de palladium. EP 3 070 182 décrit un alliage d'or gris sans fer, sans nickel, sans cobalt, sans fer, sans argent, sans cuivre, sans zirconium, sans niobium, sans chrome, et sans manganèse, comprenant, en poids, 750 à 765 % d'or, 150 à 230 % de palladium et 5 à 50 % de rhodium. EP 2 546 371 décrit un alliage d'or gris comprenant au moins 750 % d'or, 130 à 230 % de chrome et 20 à 120 % d'au moins un élément choisi parmi le palladium, le fer, le ruthénium, le platine, le cobalt, le gallium, le germanium, le manganèse et le nickel.

[0008] Afin d'améliorer la blancheur, la brillance, la résistance aux rayures ou à la corrosion, il est également possible de traiter les alliages d'or par rhodiage, c'est-à-dire de les soumettre à un traitement de plaquage au rhodium. Cependant, le rhodiage implique un procédé spécifique contraignant, généralement de type galvanique.

[0009] D'autre part, comme la couche de plaquage est généralement fine, elle est rapidement dégradée. Ainsi, il est nécessaire de reproduire le plaquage régulièrement, ce qui peut s'avérer fastidieux dans la mesure où cette opération nécessite l'immobilisation de la pièce, par exemple un bijou, et, éventuellement la dépose de pierres précieuses. Finalement, un bijou en alliage rhodié supporte en général 3 à 4 opérations de rhodiage, ce qui restreint les bénéfices du rhodiage dans le temps.

[0010] La présente invention permet de remédier aux problèmes de l'art antérieur grâce à un alliage d'or blanc pouvant être dépourvu de nickel et ne nécessitant pas de rhodiage.

EXPOSE DE L'INVENTION

[0011] La présente invention concerne un alliage à base d'or. Cet alliage est de couleur blanche. Il présente des propriétés de résistance à la corrosion et aux rayures suffisantes pour être utilisé dans l'industrie du luxe, notamment dans la joaillerie, l'horlogerie, la maroquinerie, les instruments d'écriture...

[0012] Plus précisément, la présente invention concerne un alliage d'or comprenant (avantageusement constitué de), en poids par rapport au poids de l'alliage d'or :

- au moins 750 % d'or ($\text{Au} \geq 750 \%$),
- au moins un premier élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de 30 à 220 % de niobium ($30 \% \leq \text{Nb} \leq 220 \%$), de 80 à 120 % d'argent ($80 \% \leq \text{Ag} \leq 120 \%$), et de 10 à 180 % de vanadium ($10 \% \leq \text{V} \leq 180 \%$),
- au moins un deuxième élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de 30 à 120 % de chrome ($30 \% \leq \text{Cr} \leq 120 \%$), de 30 à 70 % de fer ($30 \% \leq \text{Fe} \leq 70 \%$), de 20 à 120 % de palladium ($20 \% \leq \text{Pd} \leq 120 \%$ et de 5 à 40 % de titane ($5 \% \leq \text{Ti} \leq 50 \%$),
- 0 à 2 % d'au moins un élément affineur de grains,

la quantité totale des premier et deuxième éléments de l'alliage d'or étant comprise entre 150 % et 250 %, plus avantageusement entre 175 % et 250 %.

[0013] Sauf indication contraire, les quantités des éléments de l'alliage sont exprimées en poids par rapport au poids de l'alliage. Par exemple, 1000 grammes d'un alliage comprenant 750 ‰ d'or contient 750 grammes d'or.

[0014] Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage d'or comprend obligatoirement, en tant que deuxième élément d'alliage, du chrome ou un mélange de fer et de palladium.

[0015] Selon un mode de réalisation préféré, l'alliage d'or comprend en tant que premier élément d'alliage :

- un seul élément choisi dans le groupe constitué de 150 à 220 ‰ de niobium ($150 \text{ ‰} \leq \text{Nb} \leq 220 \text{ ‰}$), de 80 à 120 ‰ d'argent ($80 \text{ ‰} \leq \text{Ag} \leq 120 \text{ ‰}$), et de 10 à 180 ‰ de vanadium ($10 \text{ ‰} \leq \text{V} \leq 180 \text{ ‰}$), ou
- un mélange de 30 à 70 ‰ de niobium ($30 \text{ ‰} \leq \text{Nb} \leq 70 \text{ ‰}$ et de 130 à 180 ‰ de vanadium ($130 \text{ ‰} \leq \text{V} \leq 180 \text{ ‰}$).

[0016] Outre d'éventuelles impuretés (par exemple C, O, N...), l'or et les premier et deuxième éléments d'alliage représentent avantageusement 1000 ‰ en poids de l'alliage d'or. L'homme du métier saura adapter les quantités respectives pour atteindre 1000 ‰. Lorsqu'il est présent dans l'alliage d'or et lorsque l'alliage d'or comprend deux premiers éléments d'alliage ou deux deuxième éléments d'alliage, le vanadium représente avantageusement 120 ‰ à 180 ‰.

[0017] D'autre part, lorsqu'il est présent dans l'alliage d'or et lorsque l'alliage d'or comprend trois deuxième éléments d'alliage, le vanadium représente avantageusement 10 ‰ à 50 ‰.

[0018] L'argent, le vanadium, le niobium, le palladium et le chrome sont des éléments ayant des plages de solubilités bien définies dans l'or. Ainsi, dans ces proportions, ce sont des éléments non fragilisants de l'alliage d'or. Seuls, ou en mélange, ils peuvent mener à un alliage d'or homogène.

[0019] Le vanadium, le fer, le titane, le niobium et le chrome sont des éléments ayant un effet blanchissant. Seuls, ou en mélange, ils améliorent donc la blancheur de l'alliage d'or.

[0020] Le fer améliore également la solubilité et l'aptitude à être laminé de l'alliage. Dans de faibles quantités, 30 ‰ à 70 ‰ selon l'invention, il n'impacte pas la résistance à la corrosion.

[0021] De manière avantageuse, l'alliage d'or comprend entre 750 ‰ ($\geq 750 \text{ ‰}$ et 825 ‰ ($\leq 825 \text{ ‰}$ d'or, plus avantageusement 750 à 780 ‰ d'or.

[0022] L'alliage selon l'invention peut comprendre 2 ‰ (en poids par rapport au poids de l'alliage) ou moins d'au moins un élément affineur de grains. En d'autres termes, il peut comprendre entre 0 ‰ et 2 ‰ d'au moins un élément affineur de grains, plus avantageusement 1 ‰ ou moins.

[0023] De manière générale, lorsqu'il est présent, l'affineur de grains peut avantageusement représenter au moins 0,01 ‰ en poids par rapport au poids de l'alliage (soit $\geq 10 \text{ ppm}$). Il s'agit avantageusement d'un élément choisi dans le groupe comprenant le ruthénium, le rhénium, le fer, l'iridium, le cobalt, le vanadium, le molybdène et leurs mélanges. Les éléments comme le ruthénium, le rhénium ou le fer permettent de garantir la finesse du grain, sans modifier sensiblement la dureté, ni affecter la couleur. Lorsque l'alliage comprend 30 ‰ à 70 ‰ de fer en tant que deuxième élément d'alliage, l'élément affineur n'est pas le fer. En effet, l'élément affineur est distinct de l'or, du premier élément d'alliage et du deuxième élément d'alliage.

[0024] L'alliage d'or selon l'invention peut également contenir d'éventuelles infimes quantités assimilables à des impuretés ($< 10 \text{ ppm}$ ou $< 0,01 \text{ ‰}$). Ces impuretés peuvent notamment être du carbone, de l'oxygène ou de l'azote par exemple.

[0025] Néanmoins, l'alliage d'or selon l'invention est avantageusement dépourvu de rhodium et/ou de cuivre. Selon un autre mode de réalisation particulier, l'alliage peut être dépourvu de platine et/ou de gallium et/ou d'indium.

[0026] Un alliage d'or dépourvu d'un élément signifie qu'il contient moins de 0,01 ‰ ($< 10 \text{ ppm}$) de cet élément, avantageusement moins de 0,001 ‰ ($< 1 \text{ ppm}$), plus avantageusement 0 ‰.

[0027] Grâce à la présence de quantités spécifiques d'éléments d'alliage, l'alliage d'or selon l'invention présente une dureté avantageusement comprise entre 120 et 300 Hv, plus avantageusement entre 160 et 240 Hv. Il s'agit de la dureté de l'alliage à l'état recuit, c'est-à-dire après l'étape d) décrite ci-après.

[0028] De manière générale, un alliage présentant une dureté d'au moins 120 HV présente des propriétés de résistance aux rayures suffisantes pour être utilisé dans l'horlogerie ou la joaillerie.

[0029] Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage d'or comprend de l'or, de l'argent, du fer et du chrome. Il comprend avantageusement :

- au moins 750 ‰ d'or,
- 80 ‰ à 120 ‰ d'argent,
- 80 ‰ à 120 ‰ de chrome,
- 30 ‰ à 70 ‰ de fer.

[0030] Outre d'éventuelles impuretés (moins de 10 ppm), l'alliage d'or est avantageusement constitué d'au moins 750 ‰ d'or, de 80 ‰ à 120 ‰ d'argent, de 80 ‰ à 120 ‰ de chrome et de 30 ‰ à 70 ‰ de fer. Selon ce mode de réalisation,

EP 3 808 865 A1

l'alliage d'or est avantageusement de formule $\text{Au}_{750}\text{Ag}_{100}\text{Cr}_{100}\text{Fe}_{50}$, les quantités respectives des éléments étant exprimées en poids.

[0031] Selon un autre mode de réalisation particulier, l'alliage d'or comprend de l'or, du niobium et du chrome. Il comprend avantageusement :

- au moins 750 ‰ d'or,
- 150 ‰ à 220 ‰ de niobium,
- 30 ‰ à 70 ‰ de chrome.

[0032] Outre d'éventuelles impuretés (moins de 10 ppm), l'alliage d'or est avantageusement constitué d'au moins 750 ‰ d'or, de 150 ‰ à 220 ‰ de niobium, et de 30 ‰ à 70 ‰ de chrome. Selon ce mode de réalisation, l'alliage d'or est avantageusement de formule $\text{Au}_{750}\text{Nb}_{200}\text{Cr}_{50}$, les quantités respectives des éléments étant exprimées en poids.

[0033] Selon un autre mode de réalisation particulier, l'alliage d'or comprend de l'or, du fer, du palladium et du vanadium. Il comprend avantageusement :

- au moins 750 ‰ d'or,
- 120 ‰ à 180 ‰ de vanadium,
- 30 ‰ à 70 ‰ de fer,
- 20 ‰ à 60 ‰ de palladium.

[0034] Outre d'éventuelles impuretés (moins de 10 ppm), l'alliage d'or est avantageusement constitué d'au moins 750 ‰ d'or, de 120 ‰ à 180 ‰ de vanadium, de 30 ‰ à 70 ‰ de fer et de 20 ‰ à 60 ‰ de palladium. Selon ce mode de réalisation, l'alliage d'or est avantageusement de formule $\text{Au}_{750}\text{V}_{160}\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{40}$ ou $\text{Au}_{750}\text{V}_{140}\text{Pd}_{60}\text{Fe}_{50}$, les quantités respectives des éléments étant exprimées en poids.

[0035] Aussi, de manière avantageuse, lorsque l'alliage d'or comprend du palladium et du vanadium, il présente un rapport en poids Pd/V avantageusement compris entre 0,20 et 0,50. Ce rapport, dans ce type d'alliage comprenant du palladium et du vanadium, permet d'optimiser les propriétés de résistance à la corrosion.

[0036] Selon un autre mode de réalisation particulier, l'alliage d'or comprend de l'or, du palladium, du chrome, du vanadium et du titane. Il comprend avantageusement :

- au moins 750 ‰ d'or,
- 80 ‰ à 120 ‰ de palladium,
- 80 ‰ à 120 ‰ de chrome,
- 10 ‰ à 50 ‰ de vanadium,
- 5 ‰ à 40 ‰ de titane.

[0037] Outre d'éventuelles impuretés (moins de 10 ppm), l'alliage d'or est avantageusement constitué d'au moins 750 ‰ d'or, de 80 ‰ à 120 ‰ de palladium, de 80 ‰ à 120 ‰ de chrome, de 10 ‰ à 50 ‰ de vanadium et de 5 ‰ à 40 ‰ de titane. Selon ce mode de réalisation, l'alliage d'or est avantageusement de formule $\text{Au}_{750}\text{Pd}_{100}\text{Cr}_{100}\text{V}_{30}\text{Ti}_{20}$, les quantités respectives des éléments étant exprimées en poids.

[0038] Selon un autre mode de réalisation particulier, l'alliage d'or comprend de l'or, du vanadium, du fer et du niobium. Il comprend avantageusement :

- au moins 750 ‰ d'or,
- 130 ‰ à 170 ‰ de vanadium,
- 30 ‰ à 70 ‰ de fer,
- 30 ‰ à 70 ‰ de niobium.

[0039] Outre d'éventuelles impuretés (moins de 10 ppm), l'alliage d'or est avantageusement constitué d'au moins 750 ‰ d'or, de 130 ‰ à 170 ‰ de vanadium, de 30 ‰ à 70 ‰ de fer et de 30 ‰ à 70 ‰ de fer. Selon ce mode de réalisation, l'alliage d'or est avantageusement de formule $\text{Au}_{750}\text{V}_{150}\text{Fe}_{50}\text{Nb}_{50}$, les quantités respectives des éléments étant exprimées en poids.

[0040] Comme déjà indiqué, l'alliage d'or selon l'invention est blanc. Cette couleur est due à la présence des premier et deuxième éléments d'alliage et de leurs quantités spécifiques.

[0041] De manière générale, la couleur d'un matériau peut être définie par ses coordonnées CIE $L^*a^*b^*$:

- la composante L^* correspond à la brillance, elle est comprise entre 0 (noir) et 100 (blanc),
- la composante a^* représente une gamme de 256 niveaux (8 bits), notés par une valeur entière, entre le rouge

(+127), le gris (0) et le vert (-128),

- la composante b* représente une gamme de 256 niveaux (8 bits), notés par une valeur entière, entre le jaune (+127), le gris (0) et le bleu (-128).

5 **[0042]** Un matériau dont les composantes a* et b* sont proches de 0 et dont la composante L* est proche de 100 est un matériau blanc et brillant.

[0043] Les coordonnées CIE L*a*b* peuvent notamment être obtenues au moyen d'un spectrophotomètre conventionnel, par mesure des propriétés de réflectance en fonction de la longueur d'onde d'illumination. Les coordonnées a* et b* permettent d'obtenir la valeur C* ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$).

10 **[0044]** De manière générale, l'alliage d'or selon l'invention présente une valeur L* avantageusement comprise entre 80 et 95.

[0045] De manière générale, l'alliage d'or selon l'invention présente une valeur C* avantageusement comprise entre 0 et 6, plus avantageusement entre 2 et 4.

15 **[0046]** En raison de ses propriétés comme la couleur, la brillance et la dureté, cet alliage peut être utilisé dans de nombreux domaines et, plus particulièrement, dans l'industrie du luxe.

[0047] Aussi, la présente invention concerne également un article comprenant cet alliage d'or ou étant constitué de celui-ci. Il peut notamment s'agir d'un article d'horlogerie, d'un article de joaillerie, d'un article de maroquinerie ou d'un article d'écriture.

20 **[0048]** Cet article est avantageusement dépourvu de plaquage métallique. Ainsi, de manière avantageuse, il ne comprend pas de plaquage au rhodium.

[0049] Par article d'horlogerie, on désigne notamment les boîtiers de montre, les cadrans, les bracelets métalliques de montres, les fermoirs, les pièces mécaniques d'un mouvement horloger...

[0050] Par article de joaillerie, on désigne également les articles de bijouterie et les ornements, par exemple les accessoires de mode (boutons de manchette, pince à billet, pince à cheveux...).

25 **[0051]** Par article de maroquinerie, on désigne notamment les éléments métalliques tels que les boucles de ceinture, les fermoirs de sac à main...

[0052] Par article d'écriture, on désigne notamment les stylos, les coupe papiers...

[0053] La présente invention concerne également un procédé de fabrication de l'alliage d'or, comprenant au moins les étapes successives suivantes :

30 a) mise en alliage d'un mélange comprenant, en poids par rapport au poids total des métaux :

- au moins 750 % d'or,
- au moins un premier élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de 30 à 220 % de niobium, de 80 à 120 % d'argent, et de 10 à 180 % de vanadium,
- au moins un deuxième élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de 30 à 70 % de fer, de 20 à 120 % de palladium, de 30 à 120 % de chrome et de 5 à 40 % de titane,

40 la quantité totale des premier et deuxième éléments étant comprise entre 150 % et 250 %, avantageusement entre 175 % et 250 %,

b) optionnellement, traitement thermique de l'alliage obtenu à l'étape a), pour homogénéisation de l'alliage

c) optionnellement, mise en forme par écrouissage de l'alliage issu de l'étape a) ou b),

d) traitement thermique de recuit,

45 e) optionnellement, vieillissement (durcissement) par traitement thermique de l'alliage de l'étape c).

[0054] Lors de l'étape a), les proportions respectives des métaux correspondent aux proportions de l'alliage final. Cette étape est réalisée conventionnellement, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0055] L'étape a) consiste à mélanger et à fondre les différents métaux de manière à former un mélange homogène. Cette étape est avantageusement réalisée en chauffant le mélange jusqu'à atteindre la température souhaitée ($> T_{\text{liquidus}}$).

50 **[0056]** La cinétique de montée en température ($^{\circ}\text{C}/\text{minute}$) n'ayant généralement pas d'importance, la mise en alliage est avantageusement réalisée par four à induction par exemple.

[0057] De manière avantageuse, l'étape a) est réalisée à une température comprise entre 800°C et 2000°C , avantageusement entre 1200°C et 1700°C .

55 **[0058]** L'étape optionnelle b) est avantageusement réalisée à une température comprise entre 800 et 1200°C , plus avantageusement entre 1000 et 1100°C .

[0059] La durée de l'étape b) est avantageusement comprise entre 10 et 120 minutes, plus avantageusement entre 30 et 90 minutes.

[0060] En fonction des éléments d'alliage et de leurs quantités, l'étape b) peut permettre d'uniformiser la composition

en éléments d'alliage et d'assurer une homogénéité des propriétés mécaniques de l'alliage grâce à la mise en solution et à la diffusion des éléments d'alliage dans l'or.

[0061] L'écrouissage de l'étape c) et le traitement thermique de recuit selon l'étape d) permettent d'augmenter la dureté de l'alliage. Ces étapes sont réalisées conventionnellement, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0062] Au cours du procédé, l'étape c) peut être reproduite plusieurs fois, avantageusement entre 2 et 10 fois. Chaque écrouissage est avantageusement suivi de l'étape d) de recuit.

[0063] Ainsi, le recuit ou les différents recuits de l'étape d), suivant l'écrouissage de l'étape c), permet(tent) de réinitialiser la microstructure de l'alliage et ainsi d'optimiser l'écrouissage en évitant la formation de fissures.

[0064] Ainsi, l'étape de recuit d) permet de recristalliser l'alliage et de diminuer ou de supprimer les éventuelles contraintes internes suite à une étape d'écrouissage par exemple.

[0065] L'étape d) de recuit peut être suivie d'une étape de refroidissement permettant de figer la structure de l'alliage. Ce refroidissement peut également être réalisé préalablement à un nouvel écrouissage selon l'étape c). Elle consiste avantageusement à réaliser une trempe thermique à l'air ou à l'eau. Quand bien même la trempe à l'air est beaucoup plus lente que la trempe à l'eau, les alliages obtenus selon ces deux voies présentent des propriétés de dureté similaires.

[0066] Selon un mode de réalisation préféré, les différents traitements thermiques (recuits) de l'étape d) sont suivis d'une trempe, avantageusement à l'eau, afin d'éviter un durcissement lors du refroidissement lent qui empêcherait un nouvel écrouissage.

[0067] Le procédé selon l'invention peut également comprendre une telle étape de trempe avant et/ou après l'écrouissage de l'étape c), par exemple après l'étape a) et/ou après l'étape b) et/ou après l'étape d).

[0068] L'écrouissage de l'étape c) correspond à un durcissement par déformation, par exemple par laminage ou par étirage. Il est avantageusement réalisé entre 50 et 99 % de réduction de l'épaisseur, plus avantageusement entre 60 et 95 %. En d'autres termes, l'alliage subit une déformation avantageusement comprise entre 50 et 99 %, plus avantageusement entre 65 et 95 %.

[0069] L'écrouissage est avantageusement réalisé à la température ambiante, plus avantageusement entre 15°C et 25°C.

[0070] Le procédé comprend une étape d) de recuit succédant à l'écrouissage. Ce recuit permet notamment de faire apparaître les grains de l'alliage en relaxant les éventuelles contraintes internes au sein de l'alliage.

[0071] L'étape d) est avantageusement réalisée à une température comprise entre 800 et 1200°C, plus avantageusement entre 900 et 1100°C.

[0072] La durée de l'étape d) est avantageusement comprise entre 30 et 120 minutes, plus avantageusement entre 45 et 90 minutes.

[0073] L'alliage obtenu à la suite de l'étape d) peut optionnellement être soumis à une étape de vieillissement ou de durcissement structural, notamment par chauffage.

[0074] L'étape optionnelle e) correspond à un durcissement structural par précipitation. Comme déjà indiqué, le durcissement structural se manifeste par la formation de précipités d'origines diverses au sein de l'alliage, soit aux joints de grains, soit au sein des grains.

[0075] L'étape e) est optionnelle. Elle peut être réalisée à une température comprise entre 500°C et 900°C, plus avantageusement entre 700 et 800°C. Sa durée est avantageusement comprise entre 15 minutes et 120 minutes.

[0076] La durée de l'étape e) est avantageusement comprise entre 15 minutes et 90 minutes, plus avantageusement entre 15 minutes et 30 minutes.

[0077] L'étape e) peut être réalisée sous vide ou sous atmosphère inerte, par exemple sous argon ou sous azote.

[0078] L'étape e) est principalement utilisée lorsque l'alliage est destiné au domaine de la joaillerie.

[0079] Lors des étapes a), b), d) et e), la cinétique de montée en température (°C/minute) n'a généralement pas d'importance. L'homme du métier saura donc mettre en œuvre ces étapes sans aucune difficulté, éventuellement à l'appui de ses connaissances générales.

[0080] Le procédé comprend avantageusement et successivement les étapes a), c), d) et e). Selon un mode de réalisation préféré, le procédé comprend successivement les étapes a), c), d) et e), le procédé comprenant la répétition de l'enchaînement des étapes c) et d), avantageusement 2 à 10 fois.

[0081] L'alliage obtenu à l'issue de l'étape d) ou de l'étape e), peut se présenter sous la forme d'un produit semi-fini, par exemple une barre, un tube ou une plaque. Il peut ensuite être mis en forme selon les techniques conventionnelles pour former un article d'horlogerie, de joaillerie, de maroquinerie ou d'écriture selon l'invention.

[0082] De manière avantageuse, la mise en forme est réalisée par déformation à froid ou à chaud, puis par étampage, découpage, usinage, par exemple au moyen d'un outil coupant ou par électro érosion ou au moyen d'un laser.

[0083] Selon un autre mode de réalisation, la mise en forme peut être réalisée par fabrication additive. Pour cela, l'alliage est préalablement transformé sous forme de poudre.

[0084] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un article d'horlogerie ou de joaillerie à partir de l'alliage d'or présentement décrit selon les procédés conventionnels.

[0085] L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples suivants donnés afin d'illustrer

l'invention et non de manière limitative.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

5 **[0086]** Cinq alliages d'or selon l'invention ont été préparés :

- Au₇₅₀Ag₁₀₀Fe₅₀Cr₁₀₀
- Au₇₅₀Nb₂₀₀Cr₅₀
- Au₇₅₀V₁₆₀Fe₅₀Pd₄₀
- 10 - Au₇₅₀V₁₄₀Pd₆₀Fe₅₀
- Au₇₅₀Pd₁₀₀Cr₁₀₀V₃₀Ti₂₀
- Au₇₅₀V₁₅₀Fe₅₀Nb₅₀

15 **[0087]** Ces alliages ont été préparés selon les étapes suivantes :

a) mise en alliage d'un mélange comprenant, en poids par rapport au poids total des métaux :

- 750 % d'or,
- au moins un premier élément d'alliage (niobium ou argent ou vanadium),
- 20 - au moins un deuxième élément d'alliage (fer et/ou palladium et/ou chrome et/ou de titane),

c) optionnellement, écrouissage de l'alliage issu de l'étape a),

d) recuit de l'alliage issu de l'étape c), trempe à l'eau,

25 e) optionnellement, vieillissement (durcissement) par traitement thermique de l'alliage de l'étape d).

[0088] Lorsque l'étape c) est mise en œuvre, les étapes c) et d) sont répétées 2 à 10 fois.

[0089] Les tableaux 1 et 2 répertorient les coordonnées CIE L*a*b* et la dureté de ces alliages d'or.

Tableau 1 : coordonnées CIE L*a*b* des alliages d'or selon l'invention

Alliage	L *	a *	b *	C *
Au ₇₅₀ Ag ₁₀₀ Cr ₁₀₀ Fe ₅₀	86,26	-0,39	5,85	5,86
Au ₇₅₀ Nb ₂₀₀ Cr ₅₀	82,59	0,40	3,12	3,14
35 Au ₇₅₀ V ₁₆₀ Fe ₅₀ Pd ₄₀	85,09	0,52	2,81	2,85
Au ₇₅₀ V ₁₄₀ Pd ₆₀ Fe ₅₀	84,51	0,55	2,65	2,70
Au ₇₅₀ Pd ₁₀₀ Cr ₁₀₀ V ₃₀ Ti ₂₀	83,64	0,47	2,08	2,13
40 Au ₇₅₀ V ₁₅₀ Fe ₅₀ Nb ₅₀	87,07	0,38	3,10	3,12

Tableau 2 : dureté (Hv) des alliages d'or selon l'invention

Alliage	Recuit ⁽¹⁾	Ecrouissage 50% ⁽²⁾	Ecrouissage 50% ⁽²⁾ + durcissement ⁽³⁾
45 Au ₇₅₀ Ag ₁₀₀ Cr ₁₀₀ Fe ₅₀	224	268	-
Au ₇₅₀ Nb ₂₀₀ Cr ₅₀	238	378	476
Au ₇₅₀ V ₁₆₀ Fe ₅₀ Pd ₄₀	185	338	-
50 Au ₇₅₀ V ₁₄₀ Pd ₆₀ Fe ₅₀	171	324	-
Au ₇₅₀ Pd ₁₀₀ Cr ₁₀₀ V ₃₀ Ti ₂₀	163	346	495
Au ₇₅₀ V ₁₅₀ Fe ₅₀ Nb ₅₀	219	355	378
(1) 1000°C pendant 90 minutes (étape d))			
(2) étape c)			
(3) 750°C pendant 30 minutes (étape e) de vieillissement)			

[0090] Le tableau 2 précise la dureté de ces alliages après un traitement thermique (étape d)), après écrouissage (étape c)) ou après écrouissage et durcissement (étapes e) et d)).

5 Revendications

1. Alliage d'or comprenant, en poids :

- au moins 750 % d'or,
- au moins un premier élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de 30 à 220 % de niobium, de 80 à 120 % d'argent, et de 10 à 180 % de vanadium,
- au moins un deuxième élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de 30 à 70 % de fer, de 20 à 120 % de palladium, de 30 à 120 % de chrome et de 5 à 40 % de titane,
- 0 à 2 % d'au moins un élément affineur de grains,
- la quantité totale des premier et deuxième éléments de l'alliage d'or étant comprise entre 150 % et 250 %.

2. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or comprend :

- au moins 750 % d'or,
- 80 % à 120 % d'argent,
- 80 % à 120 % de chrome,
- 30 % à 70 % de fer.

3. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or comprend :

- au moins 750 % d'or,
- 150 % à 220 % de niobium,
- 30 % à 70 % de chrome.

4. Alliage d'or selon l'une des revendications 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or comprend :

- au moins 750 % d'or,
- 120 % à 180 % de vanadium,
- 30 % à 70 % de fer,
- 20 % à 60 % de palladium.

5. Alliage d'or selon l'une des revendications 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or comprend :

- au moins 750 % d'or,
- 80 % à 120 % de palladium,
- 80 % à 120 % de chrome,
- 10 % à 50 % de vanadium,
- 5 % à 40 % de titane.

6. Alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or comprend entre 750 % et 825 % d'or.

7. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or est de formule $Au_{750}Ag_{100}Cr_{100}Fe_{50}$.

8. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or est de formule $Au_{750}Nb_{200}Cr_{50}$.

9. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or est de formule $Au_{750}V_{160}Fe_{50}Pd_{40}$ ou $Au_{750}V_{140}Pd_{60}Fe_{50}$.

10. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or est de formule $Au_{750}Pd_{100}Cr_{100}V_{30}Ti_{20}$.

11. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or est de formule $Au_{750}V_{150}Fe_{50}Nb_{50}$.

EP 3 808 865 A1

12. Alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or présente une dureté comprise entre 120 Hv et 300 Hv, avantageusement entre 160 Hv et 240 Hv.

13. Article d'horlogerie, de joaillerie, de maroquinerie ou d'écriture comprenant l'alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 12.

14. Article d'horlogerie, de joaillerie, de maroquinerie ou d'écriture comprenant l'alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 12, l'article étant dépourvu de plaquage métallique.

15. Procédé de fabrication de l'alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant au moins les étapes successives suivantes :

a) mise en alliage d'un mélange comprenant, en poids par rapport au poids total des métaux :

- au moins 750 ‰ d'or,
 - au moins un premier élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de 30 à 220 ‰ de niobium, de 80 à 120 ‰ d'argent, et de 10 à 180 ‰ de vanadium,
 - au moins un deuxième élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de 30 à 70 ‰ de fer, de 20 à 120 ‰ de palladium, de 30 à 120 ‰ de chrome et de 5 à 40 ‰ de titane,
 - 0 à 2 ‰ d'au moins un élément affineur de grains,
- la quantité totale des premier et deuxième éléments étant comprise entre 150 ‰ et 250 ‰,

b) optionnellement, traitement thermique de l'alliage obtenu à l'étape a),

c) optionnellement, écrouissage de l'alliage issu de l'étape a) ou b),

d) recuit de l'alliage issu de l'étape c),

e) optionnellement, vieillissement par traitement thermique de l'alliage de l'étape c).



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 20 3757

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X A	US 9 738 951 B1 (RAYKHTSAUM GRIGORY [US]) 22 août 2017 (2017-08-22) * tableau 3 * -----	1,6, 12-15 2-5,7-11	INV. C22C5/02 C22F1/14
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C C22F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 28 janvier 2020	Examineur Brown, Andrew
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 19 20 3757

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.
28-01-2020

10	Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
15	US 9738951	B1	22-08-2017	AUCUN
20	-----			
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

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

- WO 2010127458 A [0007]
- EP 3070182 A [0007]
- EP 2546371 A [0007]