



- (51) Classification internationale des brevets :
C22C 5/02 (2006.01) A44C 27/00 (2006.01)
C22F 1/14 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP20 11/060041
- (22) Date de dépôt international :
16 juin 2011 (16.06.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
10167859.7 30 juin 2010 (30.06.2010) EP
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : The Swatch Group Research and Development Ltd [CH/CH]; Rue des Sors 3, CH-2074 Marin (CH).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DIONNE, Jean-François [CH/CH]; Schulhausstrasse 5A, CH-3210 Kerzers (CH). BOURBAN, Stewes [CH/CH]; Grand'Rue 1, CH-1588 Cudrefin (CH).
- (74) Mandataire : ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA; Fbg de l'Hôpital 3, CH-2001 Neuchâtel (CH).
- (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : GOLD ALLOY WITH IMPROVED HARDNESS

(54) Titre : ALLIAGE D'OR À DURETÉ AMÉLIORÉE

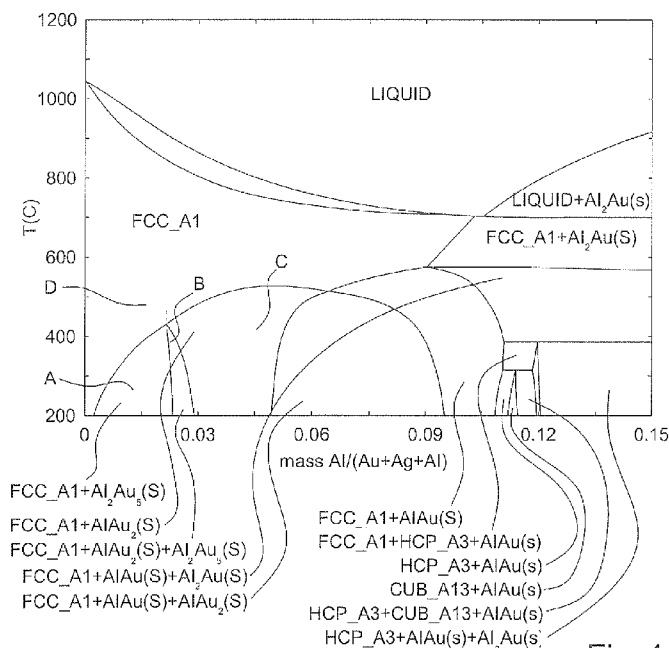


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a gold alloy. It comprises at least 75% gold, from 0.5% to 2.1% aluminium capable of forming précipitates with the gold, an additional metal capable of favouring a stable face-centred cubic structure, and capable of increasing the solubility of the aluminium in the gold, and one such precipitate selected in order to obtain a hardness of greater than 250 HV. The selected precipitate of aluminium with the gold is the precipitate of aluminium and of gold Al_2Au ; it comprises from 0.5% to 2.1% aluminium, and a supplement of additional metal comprising a majority of silver. The process for obtaining this alloy regulates a controlled growth of this precipitate during a structural tempering consecutive to a dilution and to a quenching. The invention relates to the use of the precipitate of aluminium and of gold Al_2Au for the hardening of a gold alloy. The invention relates to a time piece or jewellery part comprising a component made in this alloy.

(57) Abrégé : L'invention concerne un alliage d'or. Il comporte au moins 75% d'or, de 0,5% à 2,1% d'aluminium 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 de l'aluminium dans l'or,

[Suite sur la page suivante]

et un tel précipité sélectionné pour obtenir une dureté supérieure à 250 HV. Le précipité sélectionné d'aluminium avec l'or est le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 ; Il comporte de 0,5% à 2,1 % d'aluminium, et un complément de métal d'addition comportant une majorité d'argent. Le procédé d'obtention de cet alliage régule une croissance contrôlée de ce précipité lors d'un revenu structurant consécutif à une dilution et à une trempe. L'invention concerne l'utilisation du précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 pour le durcissement d'un alliage d'or. L'invention concerne une pièce d'horlogerie, bijouterie ou joaillerie, comportant un composant réalisé dans cet alliage.

Alliage d'or à dureté améliorée

Domaine de l'invention

L'invention concerne un alliage à base d'or présentant une dureté
5 améliorée.

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

L'invention concerne encore l'utilisation d'un précipité pour le durcissement d'un alliage d'or.

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

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.

15 Les applications principales sont l'horlogerie, la bijouterie, la joaillerie et la dentisterie.

Arrière-plan de l'invention

Le durcissement de l'or est un problème ancien, qui, depuis l'antiquité, a conduit à l'utilisation d'alliages afin d'obtenir des
20 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
25 basses. Le procédé d'affinement de la taille des grain, 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 CFC, puisqu'il y a suffisamment de systèmes de glissement actifs pour le libre passage des dislocations d'un grain à un autre.

- 5 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.

- Différentes tentatives ont été faites, par exemple pour affiner la taille
10 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
15 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.

- 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
20 met en œuvre 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
25 15% à 25% de cuivre, de 0% à 15% d'argent, et de 0,1 % à 5% de gallium, qui, de façon inexplicée, 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.

 On connaît encore les documents suivants :

Le document dit D1 : JP 8 013060 A au nom de PILOT PEN, décrit l'obtention d'un alliage d'or de dureté améliorée avec plusieurs compositions possibles :

- 5 - 15 à 19% de cuivre et 4 à 10% d'argent, et 0,3 à 1% d'aluminium et/ou de magnésium,
- ou bien 15 à 19% de cuivre, 4 à 10% d'argent, 0,3 à 1% d'aluminium et/ou de magnésium, et 0,3 à 2% de zinc.

On incorpore à ce mélange de 0,1 à 1% de ruthénium et/ou de cobalt.

Toutefois, cette composition correspond à un or rose, ce qui n'est pas
10 revendiqué ici.

Le document dit D2 : EP 0 978 572 A1 au nom de HAFNER, décrit un alliage avec 70 à 80% d'or et 15 à 25% de cuivre, auxquels s'ajoute 0,1 à 5% de gallium. Selon certaines variantes il peut encore contenir : 0,1 à 3% de zinc, ou/et 0,5 à 5% d'argent, ou/et de 0,1 à 0,5% de silicium, ou/et de
15 0,1 à 2% de fer ou/et de 0,1 à 0,3% d'indium, ou/et de 0,1 à 0,5% d'aluminium ou/et de 0,1 à 3% d'étain.

Le document dit D3 : US 5 38 378 A au nom de OHTA MICHIO, décrit un alliage d'or dentaire avec un vieillissement lent de 20 à 30 jours et au cours duquel sa dureté augmente encore. Il comporte de 82 à 67% d'or,
20 de 18 à 33% de cuivre, de 0 à 2% d'un accélérateur de durcissement choisi parmi le gallium et le zinc. L'alliage est soumis à une chauffe à 650-700°C et trempé à l'eau. Dans une autre composition, il comporte de 2 à 8% d'un tel accélérateur, qui comporte au moins un métal choisi parmi le groupe consistant en 1 à 4% de gallium, de 0,4 à 2% d'aluminium, et de 1 à 5% de
25 zinc. Dans une autre composition, il comporte de 1 à 4% de gallium. Dans une autre composition, il comporte de 1 à 5% de zinc.

Le document dit D4 : Article « 18 carat yellow gold alloys with increased hardness », de SUSS, RAINER, publié en 2004, décrit des alliages d'or à dureté améliorée, et l'influence des métaux d'addition, tant
30 pour l'obtention de caractéristiques physiques que de coloris particuliers.

Le document dit D5 : Article « Metallurgy of gold » de FISCHER-BÜHNER, publié le 20.05.2010, détaille la métallurgie de l'or et de ses alliages.

Il s'avère que, parmi les multiples études réalisées, on sait
5 sélectionner des alliages d'or de dureté convenable, sans toujours comprendre le mécanisme physico-chimique conduisant de façon infaillible à la dureté recherchée.

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

Résumé de l'invention

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

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

20 A cet effet l'invention concerne un alliage à base d'or, dit or jaune 18 carats type 3N, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un mélange comportant en masse :

- au moins 75% d'or,
- de 0,5% à 2,1 % d'un second métal choisi pour son aptitude à constituer
25 des précipités avec l'or, ce second métal étant l'aluminium ;
- de 20% à 25%, ou de préférence de 22,4% à 24,5%, d'au moins un métal d'addition choisi pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées CFC stable à haute température, et pour son aptitude à

augmenter la solubilité dudit second métal dans l'or, et pour ajuster la couleur de l'alliage,

- de 0% à 0,5% d'un ou plusieurs composants sélectionnés pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage,

- 5 ledit mélange comportant encore au moins un dit précipité de réaction dudit second métal avec l'or, sélectionné parmi lesdits précipités dudit second métal avec l'or pour constituer un intermétallique conférant audit alliage une dureté supérieure à 250 HV, de façon à améliorer le durcissement structural dudit alliage, ledit précipité sélectionné étant le précipité
- 10 d'aluminium et d'or Al_2Au_5 .

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

- 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
- 15 concentration inférieure à celle de l'argent.

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

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

- 20 - on choisit un second métal pour son aptitude à constituer des précipités avec l'or, ce second métal étant l'aluminium ;

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

- on crée les conditions d'insertion, dans une structure cubique faces centrées CFC 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 ;

- 30 - on prépare un mélange comportant en masse :

- au moins 75% d'or,
 - de 0,5% à 2,1 % dudit second métal,
 - de 20% à 25%, ou de préférence de 22,4% à 24,5%, d'au moins un dit métal d'addition,
- 5 - de 0% à 0,5% d'un ou plusieurs composants sélectionnés pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage, ledit second métal et ledit métal d'addition étant choisis pour obtenir, parmi lesdits précipités dudit second métal avec l'or, au moins un dit précipité particulier dudit second métal avec l'or pour constituer un intermétallique
- 10 conférant audit alliage une dureté supérieure à 250 HV ;
- on met en solution ledit mélange par une mise en température entre 650°C et 700 °C;
 - on effectue un refroidissement brusque après ladite mise en solution sous la forme d'une trempe à température ambiante;
- 15 - on effectue après ledit refroidissement brusque un traitement de revenu structurant à une température comprise entre 200 °C et 250 °C pour donner naissance audit au moins un précipité sélectionné dudit second métal avec l'or qui est le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 ;
- on fait croître de façon contrôlée ledit au moins un précipité
- 20 sélectionné en maintenant ledit revenu structurant pendant une durée suffisante, d'au moins 60 minutes, pour obtenir la dureté requise ;
- on effectue un refroidissement à l'ambiante.
- Selon une caractéristique de l'invention, on restreint la sélection dudit au moins un précipité sélectionné à un seul précipité.
- 25 Selon une autre caractéristique de l'invention, on effectue ledit revenu structurant au moins 24 heures après ledit refroidissement brusque.
- Selon une autre caractéristique de l'invention, on choisit pour ledit métal d'addition l'argent.

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.

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

L'invention concerne encore l'utilisation d'un précipité pour le durcissement d'un alliage d'or, caractérisée en ce que ledit précipité est un précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 pour le durcissement d'un alliage d'or comportant au moins 75% d'or, de 0,5% à 2,1 % d'aluminium, et de 20% à
10 25% d'au moins un métal d'addition choisi parmi l'argent et le cuivre et choisi pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées CFC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité de l'aluminium dans l'or d'autre part, et de 0% à 0,5% d'un ou plusieurs composants sélectionnés pour la fluidité et raffinement de la taille de grain
15 dudit alliage d'or, ladite utilisation résultant de l'insertion dudit précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 , dans une structure cubique faces centrées CFC résultant de la mise en solution dudit mélange constitué d'or, d'aluminium, dudit au moins un métal d'addition, desdits composants sélectionnés si ledit alliage en comporte, et de précipités d'aluminium avec l'or, ladite insertion
20 étant réalisable par un tel procédé.

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

Dans le mode de réalisation préférentiel de la description,
25 concernant un alliage 18 carats, l'alliage conserve l'aspect spécifique à l'or pur. Cet alliage obtenu, par sa dureté améliorée, est davantage 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,
30 fermoirs, boucles, et autres articles.

L'invention procure un procédé de mise en œuvre 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 nécessiter de vieillissement
5 supplémentaire.

Description sommaire des dessins

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

10 - 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
15 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.

20 Description détaillée des modes de réalisation préférés

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.

L'invention met en œuvre un procédé de durcissement structural, par
25 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 œuvre d'un traitement approprié, la germination et la croissance, pour

optimiser les caractéristiques mécaniques, et en particulier ici pour améliorer la dureté.

En particulier, la caractéristique mécanique que la présente invention permet d'améliorer, par la création d'un procédé particulier, est la dureté, 5 qui concerne aussi bien la dureté à cœur 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.

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 10 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.

La démarche inventive de l'invention a consisté à rechercher la 15 possibilité d'insertion, dans une structure cubique faces centrées ou CFC, de précipités, et de les y faire croître de manière contrôlée, de façon à obtenir une dureté supérieure à la dureté usuelle.

L'invention concerne plus particulièrement le domaine des alliages d'or à haute teneur en or, et tout particulièrement les alliages 18 carats, 20 comportant au moins 75% de leur poids d'or.

La sélection de l'aluminium est propre à l'invention, 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.

25 Ces alliages $Au/Ag/Al/Al_2Au_5$ ou $Au/Cu/Al/Al_2Au_5$ ou $Au/Ag/Cu/Al/Al_2Au_5$ n'existent pas à l'état naturel, il faut les fabriquer afin de pouvoir les utiliser. L'invention en propose ci-après un mode de fabrication préféré.

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 30 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 confère de meilleures propriétés à l'alliage que les deux autres précipités AlAu_2 et AlAu .

La création de ce précipité Al_2Au_5 doit être obtenue au sein d'une
5 structure CFC. Un alliage binaire composé uniquement d'or et d'aluminium est malcommode 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 CFC par l'incorporation d'au moins un autre élément d'alliage permettant d'assurer la solubilité intermétallique à haute
10 température, et aussi d'assurer une phase CFC la plus longue possible, c'est-à-dire pour une plage de teneur d'aluminium la plus large possible. La stabilité à haute température signifie que seule la phase CFC (ou FCC selon l'appellation anglaise sur la figure 1) est présente dans la plage de températures considérée, ce que l'on peut voir sur le long domaine allongé
15 du diagramme d'équilibre de la figure 1.

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

Le second métal peut être choisi parmi l'aluminium, 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.

20 Un métal d'addition peut être choisi de préférence parmi l'argent, l'aluminium, le chrome, le cuivre, le fer, le hafnium, le manganèse, le niobium, le palladium, le platine, le vanadium.

L'expérimentation démontre que le choix de l'argent en tant que métal d'addition est le plus particulièrement favorable à la solubilité
25 intermétallique à haute température, et à l'obtention d'une phase CFC longue, car la miscibilité argent-or est complète, et car l'argent peut dissoudre également de l'aluminium.

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
30 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.

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.

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 CFC 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 .

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

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

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 CFC, grâce à l'élément ou aux éléments d'addition choisis, notamment l'argent, et la structure CFC est stable. On observe une grande solubilité de l'aluminium dans la phase CFC_A1, à haute température, en particulier aux
5 températures comprises entre 400 °C et 700 °C. Ce ou ces éléments d'addition facilitent aussi la solubilité de l'aluminium dans l'or.

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
10 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.
15 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.

20 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,
25 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.

30 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.

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

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.

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.

Si on reprend certains enseignements de l'art antérieur cité plus haut, il est flagrant que le rôle de l'aluminium n'y est pas mis en évidence.

Le document D1 décrit un alliage d'or rose. L'analyse de la variance de ses résultats ne permet pas d'affirmer que l'aluminium soit significatif comme élément durcissant de l'alliage. Le cuivre, comme l'argent, y est durcissant, $\alpha=0,05$. L'effet du cuivre est de créer une réaction ordre/désordre avec l'or, avec la formation d'un composé du type AuCu , de dureté augmentée. L'effet du mélange argent/cuivre est analogue à l'effet du cuivre seul.

Il en est de même du document D2, qui divulgue aussi un or rose, l'ajout de l'aluminium ne semble pas y jouer de rôle particulier, ce qui s'explique si on ne conduit pas le procédé d'élaboration de façon à obtenir la formation d'un seul précipité d'or et d'aluminium avantageux pour l'augmentation de la dureté de l'alliage.

Le document D3, est encore dévolu à la fabrication d'or rose. Ce document prétend que l'alliage reste monophasique, ce qui est impossible physiquement : ses enseignements ne peuvent être retenus.

Le document D4 décrit un or jaune tirant vers le rose. Il est impossible d'y mettre en valeur le rôle spécifique de l'aluminium puisque tous les autres éléments présents dans l'alliage contribuent déjà au durcissement. Ce document fait remarquer qu'au-delà de 0,4% d'aluminium l'alliage se noircit considérablement. Cet inconvénient n'est pas visible dans le cas de l'alliage élaboré selon l'invention, même à une teneur de 2% d'aluminium. Il est à noter que l'expérimentateur qui suit les instructions de ce document D4 n'obtiendra pas de précipité Al_2Au_5 , en raison, d'une part des éléments ajoutés tels le zinc qui modifient la solubilité de l'aluminium, et d'autre part de la faible concentration $>0,4\%$ d'aluminium.

Le document D5 explique le durcissement de l'alliage or (75%)-argent-cuivre par la transformation ordre/désordre bien connue avec le cuivre. La composition 75% d'or- 12,5% d'argent-12,5% de cuivre de la figure 7.1 2 du document D5 laisse espérer une dureté de 220 HV, bien inférieure à celle obtenue par l'invention.

En somme, la fabrication du précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 permet d'augmenter la dureté HV de 50 HV environ.

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 CFC 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.

La composition optimale en masse est de 0,1 % à 2,1 % d'aluminium, et de préférence de 0,5 à 2,1 %, et au moins 75% d'or afin de respecter l'aloi légal en bijouterie et joaillerie, et le complément constitué par au moins un métal d'addition, qui peut être complété par une faible proportion d'au moins un autre composant sélectionné pour la fluidité et raffinement de la taille de grain.

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 CFC stable d'une part, et l'aptitude à augmenter la solubilité de l'aluminium dans l'or d'autre part.

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 CFC à haute température.

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.

Lors de l'emploi d'autres métaux d'addition que l'argent ou le cuivre, 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

De plus, chaque nouvelle composition avec différents métaux d'addition nécessite de mener une expérimentation complète afin de définir les diagrammes de phase correspondants, inexistantes 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.

5 En résumé, l'invention permet l'obtention d'un alliage à base d'or, dit or jaune 18 carats type 3N, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un mélange comportant en masse :

- au moins 75% d'or,
- de 0,5% à 2,1 % d'un second métal choisi pour son aptitude à constituer
10 des précipités avec l'or, ce second métal étant l'aluminium ;
- de 20% à 25%, ou de préférence de 22,4% à 24,5%, d'au moins un métal d'addition choisi pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées CFC stable à haute température, et pour son aptitude à augmenter la solubilité dudit second métal dans l'or, et pour ajuster la
15 couleur de l'alliage,
- de 0% à 0,5% d'un ou plusieurs composants sélectionnés pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage,

ledit mélange comportant encore au moins un dit précipité dudit second métal avec l'or, sélectionné parmi lesdits précipités dudit second métal avec
20 l'or pour constituer un intermétallique conférant audit alliage une dureté supérieure à 250 HV, de façon à améliorer le durcissement structural dudit alliage, ledit précipité sélectionné étant le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 .

De façon avantageuse, le second métal est l'aluminium et le
25 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.

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

Dans une réalisation particulière, le métal d'addition est l'argent, de préférence dans une teneur en masse de 10% à 12,5% du total, et il est
5 complété par un autre métal d'addition, de préférence dans une teneur en masse de 10% à 12,5% du total, pour ajuster la teinte de l'alliage.

De façon avantageuse, au moins un dit composant sélectionné pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage est choisi parmi le zinc, le cobalt ou l'iridium.

10 Le procédé d'obtention d'un alliage à base d'or, à dureté améliorée, consiste de préférence en ce que :

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

- on choisit au moins un métal d'addition pour son aptitude à
15 favoriser une structure cubique faces centrées CFC 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 CFC résultant de la mise en solution d'un mélange d'or, dudit
20 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 0,5% à 2,1 % dudit second métal,

- de 20% à 25%, ou de préférence de 22,4% à 24,5%, d'au
25 moins un dit métal d'addition,

- de 0% à 0,5% d'un ou plusieurs composants sélectionnés pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage,

ledit second métal et ledit métal d'addition étant choisis pour obtenir, parmi
30 lesdits précipités dudit second métal avec l'or, au moins un dit précipité

particulier dudit second métal avec l'or pour constituer un intermétallique conférant audit alliage une dureté supérieure à 250 HV, ledit précipité sélectionné étant le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 ;

- on met en solution ledit mélange par une mise en température
5 entre 400 et 700 °C, de préférence entre 650 °C et 700 °C;

- on effectue un refroidissement brusque après ladite mise en solution, de préférence sous la forme d'une trempe à température ambiante;

- on effectue après ledit refroidissement brusque un traitement de
10 revenu structurant à une température comprise entre 200 et 400 °C, de préférence entre 200 °C et 250 °C pour donner naissance audit au moins un précipité sélectionné dudit second métal avec l'or qui est le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 ;

- on fait croître de façon contrôlée ledit au moins un précipité
15 sélectionné en maintenant ledit revenu structurant pendant une durée suffisante, de préférence d'au moins 60 minutes, pour obtenir la dureté requise ;

- on effectue un refroidissement à l'ambiante.

De façon préférée, on restreint la sélection de précipités sélectionnés
20 à un seul précipité, en l'occurrence le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 .

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

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 .

25 De façon avantageuse, on choisit comme métal d'addition l'argent.

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.

D'autres procédés comme la mécano-synthèse ou le PVD peuvent aussi conduire à la fabrication du précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 . Il convient toutefois de créer, comme dans les modes opératoires listés ci-dessus, les conditions d'insertion de ce précipité très particulier dans la
5 structure cubique faces centrées de l'alliage, et les conditions de développement de ce précipité afin de procurer à l'alliage les caractéristiques de dureté recherchées.

L'invention concerne encore l'utilisation d'un précipité pour le durcissement d'un alliage d'or. Selon l'invention ce précipité est un
10 précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 pour le durcissement d'un alliage d'or comportant au moins 75% d'or, de 0,5% à 2,1 % d'aluminium, et de 20% à 25% , ou de préférence de 22,4% à 24,5%, d'au moins un métal d'addition choisi parmi l'argent et le cuivre et choisi pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées CFC stable d'une part, et pour son
15 aptitude à augmenter la solubilité de l'aluminium dans l'or d'autre part, et de 0% à 0,5% d'un ou plusieurs composants sélectionnés pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage d'or, ladite utilisation résultant de l'insertion dudit précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 , dans une structure cubique faces centrées CFC résultant de la mise en solution dudit mélange
20 constitué d'or, d'aluminium, dudit au moins un métal d'addition, desdits composants sélectionnés si ledit alliage en comporte, et de précipités d'aluminium avec l'or, ladite insertion étant réalisable de préférence par le procédé décrit précédemment.

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

REVEN DICATIONS

1. Alliage à base d'or, dit or jaune 18 carats type 3N, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un mélange comportant en masse :

- 5 - au moins 75% d'or,
- de 0,5% à 2,1 % d'un second métal choisi pour son aptitude à constituer des précipités avec l'or, ce second métal étant l'aluminium ;
- de 20% à 25% d'au moins un métal d'addition choisi pour son aptitude à
- 10 favoriser une structure cubique faces centrées CFC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité dudit second métal dans l'or d'autre part,
- de 0% à 0,5% d'un ou plusieurs composants sélectionnés pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage,

 ledit mélange comportant encore au moins un dit précipité dudit second

15 métal avec l'or, sélectionné parmi lesdits précipités dudit second métal avec l'or pour constituer un intermétallique conférant audit alliage une dureté supérieure à 250 HV, de façon à améliorer le durcissement structural dudit alliage, ledit précipité sélectionné étant le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 .

20 2. Alliage à base d'or selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit métal d'addition est l'argent.

 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 dans une teneur en masse de 10% à 12,5% du total, et est complété par un autre métal

25 d'addition de concentration inférieure à celle de l'argent dans une teneur en masse de 10% à 12,5% du total.

 4. Alliage à base d'or selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit autre métal d'addition est le cuivre.

5. Alliage à base d'or selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins un dit composant sélectionné pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage est choisi parmi le zinc, le cobalt ou l'iridium.

- 5 6. Alliage à base d'or selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux dudit au moins un métal d'addition est compris entre 22,4% et 24,5%.

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

- 10 - on choisit un second métal pour son aptitude à constituer des précipités avec l'or, ce second métal étant l'aluminium ;

 - on choisit au moins un métal d'addition pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées CFC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité à haute température dudit

- 15 second métal dans l'or d'autre part ;

 - on crée les conditions d'insertion, dans une structure cubique faces centrées CFC 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 ;

- 20 - on prépare un mélange comportant en masse :

 - au moins 75% d'or,

 - de 0,5% à 2,1 % dudit second métal,

 - de 20% à 25% d'au moins un dit métal d'addition,

- 25 - de 0% à 0,5% d'un ou plusieurs composants sélectionnés pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage,

 ledit second métal et ledit métal d'addition étant choisis pour obtenir, parmi lesdits précipités dudit second métal avec l'or, au moins un dit précipité particulier dudit second métal avec l'or pour constituer un intermétallique conférant audit alliage une dureté supérieure à 250 HV ;

- on met en solution ledit mélange par une mise en température entre 650°C et 700 °C;

- on effectue un refroidissement brusque après ladite mise en solution sous la forme d'une trempe à température ambiante;

5 - on effectue après ledit refroidissement brusque un traitement de revenu structurant à une température comprise entre 200 °C et 250 °C pour donner naissance audit au moins un précipité sélectionné dudit second métal avec l'or qui est le précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 ;

10 - on fait croître de façon contrôlée ledit au moins un précipité sélectionné en maintenant ledit revenu structurant pendant une durée suffisante, d'au moins 60 minutes, pour obtenir la dureté requise ;

- on effectue un refroidissement à l'ambiante.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on effectue ledit refroidissement brusque par une trempe à l'eau.

15 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on restreint la sélection dudit au moins un précipité sélectionné à un seul précipité.

20 10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on effectue ledit revenu structurant au moins 24 heures après ledit refroidissement brusque.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10 caractérisé en ce qu'on choisit pour ledit au moins un métal d'addition l'argent.

25 12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce qu'on choisit pour ledit au moins un métal d'addition l'argent et on y ajoute un autre au moins un métal d'addition de concentration inférieure à celle de l'argent.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on choisit pour ledit au moins un autre métal d'addition le cuivre.

14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisé en ce qu'on choisit le taux dudit au moins un métal d'addition compris entre 22,4% et 24,5%.

15. 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 6 ou/et obtenu par un procédé selon l'une des revendications 7 à 14.

16. Utilisation d'un précipité pour le durcissement d'un alliage d'or, caractérisée en ce que ledit précipité est un précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 pour le durcissement d'un alliage d'or comportant au moins 75% d'or, de 0,5% à 2,1 % d'aluminium, et de 20% à 25% d'au moins un métal d'addition choisi parmi l'argent et le cuivre et choisi pour son aptitude à favoriser une structure cubique faces centrées CFC stable d'une part, et pour son aptitude à augmenter la solubilité de l'aluminium dans l'or d'autre part, et de 0% à 0,5% d'un ou plusieurs composants sélectionnés pour la fluidité et raffinement de la taille de grain dudit alliage d'or, ladite utilisation résultant de l'insertion dudit précipité d'aluminium et d'or Al_2Au_5 , dans une structure cubique faces centrées CFC résultant de la mise en solution dudit mélange constitué d'or, d'aluminium, dudit au moins un métal d'addition, desdits composants sélectionnés si ledit alliage en comporte, et de précipités d'aluminium avec l'or, ladite insertion étant réalisable par le procédé selon l'une des revendications 7 à 14.

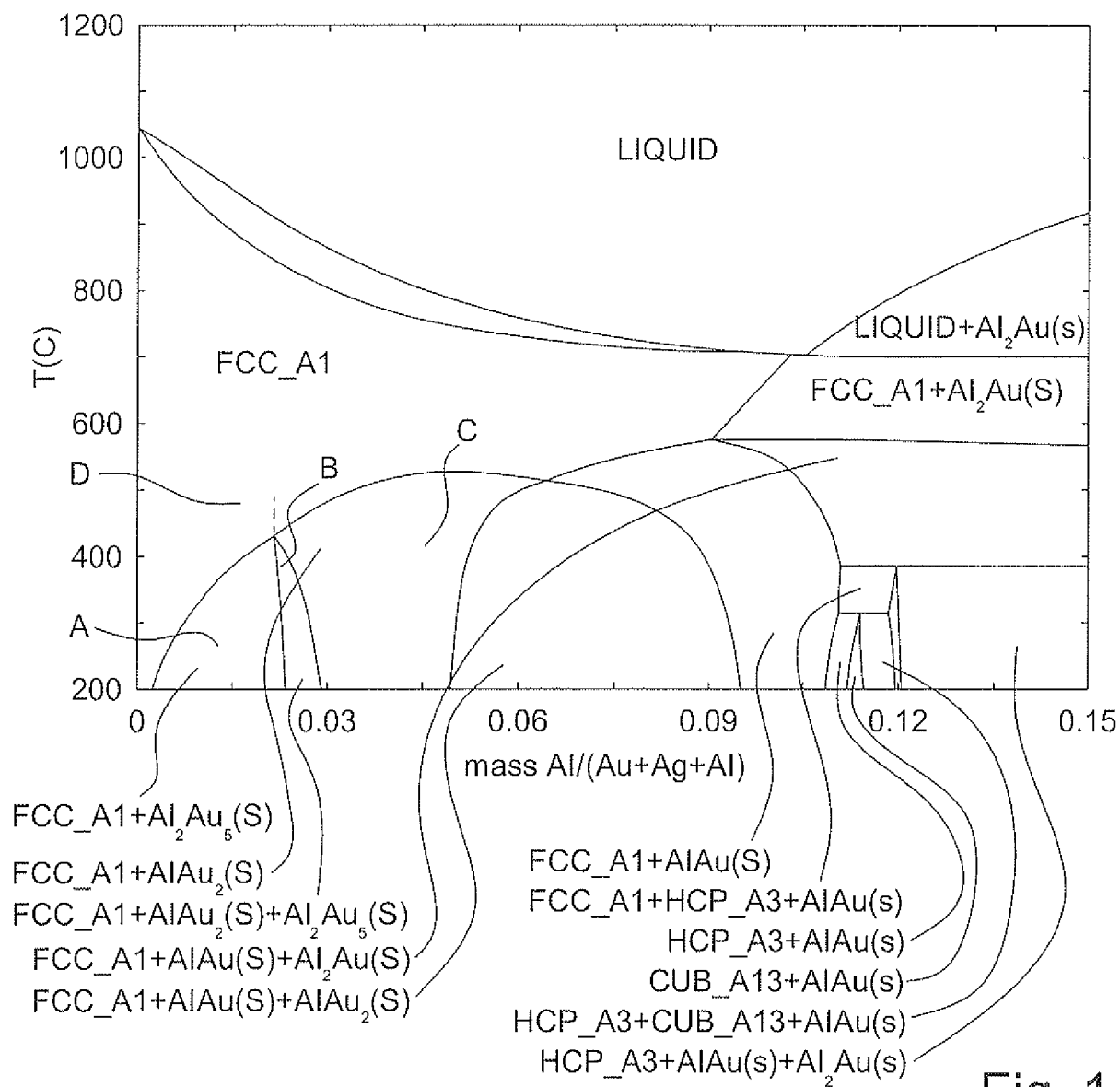


Fig. 1

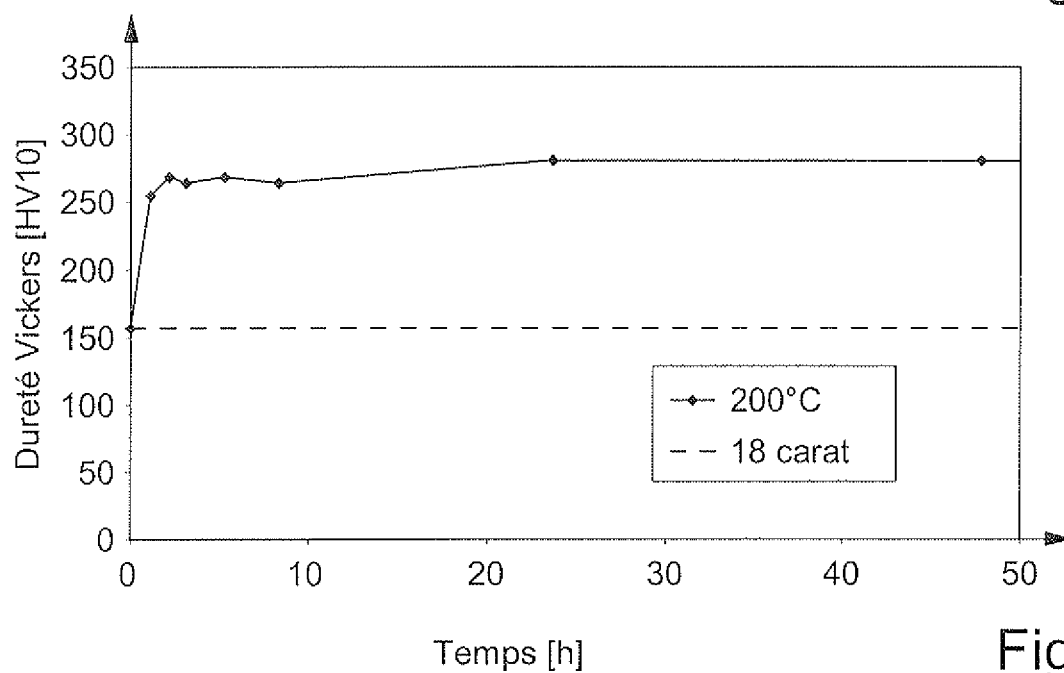


Fig. 2