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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
22 juin 2023 (22.06.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/110997 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 1/04 (2006.01) *A44C 27/00* (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01) *G04B 37/22* (2006.01)
C22C 32/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2022/085817

(22) Date de dépôt international :
14 décembre 2022 (14.12.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
21214892.8 15 décembre 2021 (15.12.2021) EP

(71) Déposant : **ROLEX SA** [CH/CH] ; 3-5-7, rue François Dussaud, 1211 GENEVE 26 (CH).

(72) Inventeur : **MEIDANI, Hossein** ; c/o ROLEX SA, 3-5-7, rue François-Dussaud, 1211 Genève 26 (CH).

(74) Mandataire : **AIVAZIAN, Denis** et al. ; c/o Moinas & Savoye, 27, rue de la Croix-d'Or, 1204 Genève (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2023/110997 A1

(54) **Title:** METAL MATRIX COMPOSITE MATERIAL FOR HOROLOGICAL PART

(54) **Titre :** MATÉRIAU COMPOSITE À MATRICE MÉTALLIQUE POUR PIÈCE D'HORLOGERIE

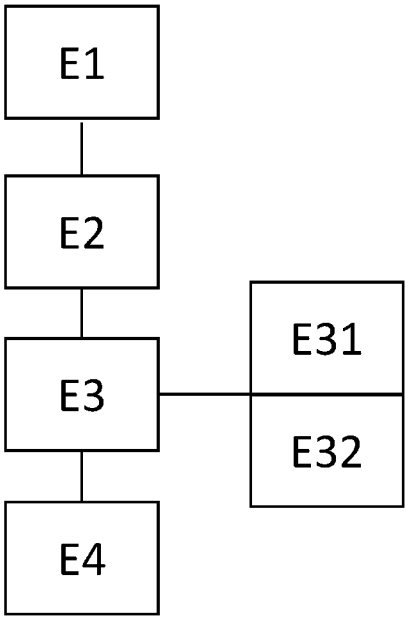

Figure 6

(57) **Abstract:** A metal matrix composite material for a horological component, characterized in that it consists of: - a metal alloy • based on gold, the composite material comprising at least 75% by weight of gold, or • based on platinum, the composite material comprising at least 95% by weight of platinum, or • based on palladium, the composite material comprising at least 95% by weight of palladium, the composite material further comprising between 0.1% and 2% by weight of at least one hardening element, or even between 0.5% and 2% by weight, or even between 0.5% and 1.5% by weight, or even between 0. 5% and 1.25% by weight, or even between 0.5% and 1% by weight of at least one hardening element; and - a reinforcing material, in a proportion by mass of between 1% and 10%, or even between 1% and 5%, comprising ceramic particles.

(57) **Abrégé :** Matériau composite à matrice métallique pour composant horloger, caractérisé en ce qu'il est constitué : - D'un alliage métallique • à base d'or, le matériau composite comprenant au moins 75% en poids d'or, ou • à base de platine, le matériau composite comprenant au moins 95% en poids de platine, ou • à base de palladium, le matériau composite comprenant au moins 95% en poids de palladium, le matériau composite comprenant en outre entre 0.1% et 2% en poids d'au moins un élément durcissant, voire entre 0.5% et 2% en poids, voire entre 0.5% et 1.5% en poids, voire entre 0. 5% et 1.25% en poids, voire entre 0.5% et 1% en poids d'au moins un élément durcissant; et - d'un matériau de renfort, de proportion massique comprise entre 1% et 10%, voire comprise entre 1% et 5%, comprenant des particules de céramique.

Matériau composite à matrice métallique pour pièce d'horlogerie

Introduction

L'invention concerne un matériau comprenant un alliage métallique, particulièrement adapté pour former tout ou partie d'un composant horloger, notamment pour un composant de pièce d'horlogerie comme un composant d'habillage. Elle concerne aussi un composant horloger, une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie en tant que telle comprenant un tel matériau, comme une montre. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un tel matériau.

Etat de l'Art

Il est connu d'utiliser des alliages métalliques pour former des composants horlogers, notamment des composants d'habillage, dans le but de répondre aux nombreuses exigences pour de tels composants, particulièrement pour atteindre d'une part une couleur recherchée et d'autre part une résistance mécanique importante.

Certains alliages, comme par exemple l'alliage Au75Ag25, présentent l'avantage d'une couleur attractive, qui répondrait ainsi aux exigences relatives à la couleur d'un composant horloger. Toutefois, un tel alliage présente une faible dureté, inférieure à 40 HV, ce qui empêche son utilisation pour fabriquer un composant horloger, malgré l'intérêt de sa couleur. Autrement dit, l'exigence relative à la dureté d'un composant horloger prive l'expert esthétique participant à la fabrication d'un composant horloger de la possibilité d'atteindre certaines couleurs intéressantes que certains alliages pourraient proposer.

Au-delà des deux exigences relatives à la couleur et à la dureté, le matériau utilisé pour la fabrication d'un composant horloger doit de plus répondre à d'autres exigences, parmi lesquelles une stabilité satisfaisante à une modification de sa couleur dans le temps, malgré les agressions extérieures, par exemple sous l'effet des milieux aqueux faiblement agressifs, comme l'eau du robinet, l'eau de mer, l'eau des piscines, l'eau salée ou encore l'eau savonneuse, et une robustesse lui permettant de maintenir ses propriétés mécaniques dans le temps.

Un objet de l'invention est donc de proposer un matériau pour composant horloger, de bijouterie ou de joaillerie, qui présente une couleur recherchée ainsi qu'une dureté satisfaisante.

Un autre objet de l'invention est de proposer un matériau résistant à une modification de couleur et/ou de ses propriétés mécaniques dans le temps.

Un autre objet de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un tel matériau, qui soit suffisamment simple et fiable pour atteindre une bonne répétabilité, permettant d'obtenir une couleur prédéfinie identique à chaque cycle de fabrication.

Brève description de l'invention

A cet effet, l'invention repose sur un matériau composite à matrice métallique pour composant horloger, caractérisé en ce qu'il est constitué :

- D'un alliage métallique
  - o à base d'or, le matériau composite comprenant au moins 75% en poids d'or, ou
  - o à base de platine, le matériau composite comprenant au moins 95% en poids de platine, ou

o à base de palladium, le matériau composite comprenant au moins 95% en poids de palladium,

le matériau composite comprenant en outre entre 0.1% et 2% en poids d'au moins un élément durcissant, voire entre 0.5% et 2% en poids, voire entre 0.5% et 1.5% en poids, voire entre 0. 5% et 1.25% en poids, voire entre 0.5% et 1% en poids d'au moins un élément durcissant ;

et

- D'un matériau de renfort, de proportion massique comprise entre 1% et 10%, voire comprise entre 1% et 5%, comprenant des particules de céramique.

L'invention porte aussi sur un procédé de fabrication d'un matériau composite à matrice métallique pour composant horloger, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- Préparation d'un alliage métallique

o à base d'or, de sorte à comprendre au moins 75% en poids d'or dans le matériau composite, ou

o à base de platine, de sorte à comprendre au moins 95% en poids de platine dans le matériau composite, ou

o à base de palladium, de sorte à comprendre au moins 95% en poids de palladium dans le matériau composite,

l'alliage métallique comprenant en outre un élément durcissant de sorte que le matériau composite comprend entre 0.1% et 2% en poids d'au moins un élément durcissant, voire entre 0.5% et 2% en poids, voire entre 0.5% et 1.5% en poids, voire entre 0. 5% et 1.25% en poids, voire entre 0.5% et 1% en poids de l'au moins un élément durcissant ;

- Réalisation d'une poudre métallique à partir dudit alliage métallique;

- Mélange de ladite poudre métallique avec une poudre de renfort comprenant des particules de céramique, cette poudre de renfort représentant une proportion massique comprise entre 1% et 10%, voire comprise entre 1% et 5%, pour obtenir une poudre de matériau composite;

- Densification de la poudre de matériau composite.

L'invention est précisément définie par les revendications.

Brève description des figures

Ces objets, caractéristiques et avantages de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante d'un mode de réalisation particulier fait à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

La figure 1 représente la dureté obtenue par l'ajout respectif d'un élément durcissant Ti, Zr, Al et Y en proportion de 1% en poids dans un alliage métallique en comparaison avec la dureté d'un alliage métallique similaire sans élément durcissant.

La figure 2 illustre l'effet de l'ajout de l'élément durcissant Ti pour un alliage métallique choisi AuAg22Ti1 par une coupe métallographique.

La Figure 3 montre des mesures de colorimétrie pour différents alliages métalliques selon les exemples d'illustration de l'invention.

Les figures 4a et 4b illustrent respectivement l'évolution de la couleur et de la luminosité de différents alliages métalliques selon les exemples d'illustration de l'invention selon des essais de vieillissement par exposition au brouillard salin sur une période de 1 à 200 jours.

Les figures 5a et 5b montrent la microstructure d'échantillons densifiés, respectivement à partir d'un alliage métallique sans élément durcissant combiné à un renfort céramique, et à partir du même mélange dans lequel l'alliage métallique comprend un élément durcissant.

La figure 6 représente schématiquement un ordinogramme du procédé de fabrication d'un matériau composite selon un mode de réalisation de l'invention.

Pour simplifier la description, la convention suivante est utilisée par la suite pour la désignation des alliages : indication de la teneur des éléments en pourcentage en poids après le symbole de l'élément. Exemple : Au75Ag25 correspond à un alliage comprenant 75% d'or (18 carats) et 25% d'argent. En variante, le « 75 » pourra être omis après l'élément Au, le pourcentage en poids d'Au étant alors le complément à 100% des pourcentages des autres éléments et/ou composants du matériau composite.

Le concept de l'invention repose sur l'utilisation d'un alliage métallique, déterminé afin d'atteindre une couleur prédéfinie, qui est renforcé par un matériau de renfort comprenant des particules de céramique, pour former un matériau composite à matrice métallique. Par cette approche, le renfort utilisé permet à des alliages métalliques de dureté insuffisante de devenir compatibles avec une utilisation horlogère, ce qui augmente fortement le nombre d'alliages métalliques utilisables, et donc notamment le nombre de couleurs possibles.

Un procédé de fabrication d'un matériau composite selon un mode de réalisation de l'invention va maintenant être détaillé. Dans ce mode de réalisation, un alliage métallique à base d'or et d'argent est utilisé. Notamment, l'invention convient bien à un alliage métallique tel que le matériau composite résultant comprend au moins 75% en poids d'or, et comprend entre 15% et 24%, voire entre 20% et 24% en poids d'argent. Comme cela va être explicité par la suite, l'invention rend donc utilisable dans une application horlogère un tel alliage métallique, qui ne pouvait pas

l'être jusqu'à maintenant du fait de sa dureté insuffisante, comme expliqué précédemment.

Plus généralement, le procédé qui va être décrit convient particulièrement au choix d'un alliage métallique :

- o à base d'or, comprenant au moins 75% en poids d'or, ou
- o à base de platine, comprenant au moins 95% en poids de platine, ou
- o à base de palladium, comprenant au moins 95% en poids de palladium.

En remarque, les proportions massiques indiquées correspondent aux pourcentages massiques dans le matériau résultant, et notamment dans le matériau composite résultant. Dans le cas d'un alliage à base d'or, la proportion d'or est de préférence inférieure à 95% en poids, voire inférieure à 90% en poids, voire inférieure à 80% en poids. Au-delà, l'alliage à base d'or est très mou, et il devient beaucoup plus délicat de le traiter par l'invention, même si ce n'est pas exclu. Avantageusement, l'alliage à base d'or est un alliage 18 carats, comprenant 75% en poids d'or.

De plus, le procédé qui va être décrit convient aussi particulièrement au choix d'un alliage métallique présentant une dureté inférieure ou égale à 70 HV, voire inférieure ou égale à 50 HV, voire inférieure ou égale à 40 HV.

La première étape du procédé consiste à choisir E1 un alliage métallique qui formera la base de la matrice du matériau composite. Dans le mode de réalisation illustré, cet alliage est à base d'or et d'argent. En remarque, grâce à l'invention, il est possible de choisir cet alliage métallique parmi une multitude de choix possibles d'alliages métalliques, y compris parmi les alliages réputés insuffisamment durs. Ainsi, par exemple, un expert esthétique pourra choisir un alliage métallique en fonction de sa couleur, en faisant abstraction de sa dureté.

Pour fabriquer le matériau composite à partir de cet alliage métallique choisi, le procédé selon le mode de réalisation de l'invention utilise avantageusement la métallurgie des poudres.

La deuxième étape du procédé consiste à ajouter E2 au moins un élément durcissant à l'alliage métallique choisi pour fabriquer un alliage métallique durci.

Un alliage métallique durci est ainsi préparé, en intégrant cet élément durcissant à l'alliage métallique choisi. Avantageusement, le matériau composite comprend entre 0.05% et 2% en poids de l'au moins un élément durcissant, voire entre 0.075% et 1.75% de l'au moins un élément durcissant, voire entre 0.1% et 1.5% en poids de l'au moins un élément durcissant, voire entre 0.5% et 1.5% en poids, voire entre 0.5% et 1.25% en poids, voire entre 0.5% et 1% en poids. En remarque, ces proportions massiques correspondent aux pourcentages massiques dans le matériau composite résultant.

Selon le mode de réalisation, l'au moins un élément durcissant de l'alliage métallique est choisi parmi des éléments formant des précipités à faible concentration, autrement dit montrant une solubilité faible dans l'alliage, notamment parmi le titane (Ti), le zirconium (Zr), l'aluminium (Al), l'yttrium (Y), le calcium (Ca) ou un lanthanide. Ainsi, un ou plusieurs de ces éléments durcissants est intégré en très faible proportion à l'alliage métallique choisi pour former un micro-alliage, que nous appellerons alliage métallique durci. Alternativement ou en complément, l'au moins un élément durcissant de l'alliage métallique est choisi parmi des éléments pouvant réagir avec le matériau choisi pour le renfort et/ou pouvant former un matériau de renfort in-situ pendant la densification, notamment un élément parmi le bore (B), le carbone (C), l'azote (N) ou l'oxygène (O). En remarque, l'élément durcissant est donc un élément, au sens d'un élément chimique, c'est-à-dire un

élément simple, et non un composé. D'autre part, cet élément durcissant est intégré, incorporé, au sein même de la structure de l'alliage, pour former un alliage métallique durci. Il ne s'agit donc pas d'un élément qui reste à l'extérieur de l'alliage, au contraire d'un matériau de renfort, comme cela sera précisé par la suite.

Selon des exemples de réalisation de l'invention, l'alliage métallique durci présente une composition AuAg22X1, avec X = Ti, Zr, Al ou Y. Ces quatre alliages métalliques durcis sont fabriqués par fusion sous vide. La figure 1 représente la dureté HV0.5 obtenue par l'ajout de chacun des quatre éléments durcissants Ti, Zr, Al et Y en comparaison avec la dureté de l'alliage métallique AuAg25, sans élément durcissant. Il apparaît bien que chacun des éléments durcissants permet d'augmenter très significativement la dureté de l'alliage métallique, jusqu'à quasiment un facteur 4 pour le Ti. La dureté de l'alliage augmente ainsi jusqu'à 135 HV avec un ajout de 1% en poids de l'élément Zr et jusqu'à 150 HV avec un ajout de 1% en poids de l'élément Ti.

En remarque, avantageusement, l'élément durcissant est ajouté à l'alliage métallique choisi dans une concentration très faible, proche de la limite de solubilité en phase liquide. Ceci permet, lors du refroidissement et passage à la phase solide au cours de la fabrication de l'alliage métallique durci, de former des précipités en phase solide qui vont augmenter la dureté de l'alliage métallique durci. Des mesures de diffraction aux rayons X montrent que l'addition de l'élément durcissant Ti provoque la formation de précipités d'intermétalliques, qui induisent un durcissement de l'alliage. La figure 2 illustre l'effet de l'ajout de l'élément durcissant Ti sur la microstructure d'un échantillon massif de l'alliage métallique durci, issue de coulée, pour permettre de bien mettre en évidence les précipités intermétalliques, qui ne sont pas aisément visibles sur la poudre atomisée qui sera décrite par la suite, à cause de la petite taille des précipités.

En remarque complémentaire, les éléments durcissants choisis, dans la proportion de 1% en poids selon les exemples de réalisation, peuvent apporter aussi un effet intéressant sur la couleur et forment des alliages métalliques durcis dotés d'une stabilité satisfaisante de leur couleur dans le temps, même soumis à des agressions.

La couleur est définie de façon conventionnelle par un point de l'espace CIELAB formé d'un axe vert-rouge en abscisses, d'un axe bleu-jaune en ordonnées et d'un axe représentatif du contraste (cf. rapport CIE15:2004 établi par la Commission Internationale de l'Eclairage). Les mesures ont toutes été réalisées en utilisant la convention suivante : illuminant D65 et observateur standard 10° (CIE1964).

La Figure 3 montre des mesures de colorimétrie pour les différents alliages métalliques durcis selon les exemples d'illustration de l'invention, en comparaison avec les alliages AuAg22 et AuAg25 sans élément durcissant. En synthèse, l'ajout d'un élément durcissant renforce d'une part la composante rouge de la couleur d'un alliage à base Au-Ag, avec un écart ΔE^*ab de +1 à +3, et diminue d'autre part la composante jaune à des degrés variables. A un pourcentage égal en poids, l'yttrium a la plus faible influence sur la variation de couleur, suivi des éléments dans l'ordre Zr, Al et Ti, avec un écart ΔE^*ab entre 1 et 10. Dans tous les cas, la couleur d'un alliage métallique durci de type AuAg22X1 reste comparable à celle de l'alliage de base AuAg22 ou AuAg25.

Les figures 4a et 4b illustrent respectivement l'évolution de la couleur (figure 4a, en représentation a*(D65) contre b*(D65)) et de la luminosité (figure 4b, L*(D65) en fonction du temps) selon des essais de vieillissement par exposition au brouillard salin sur une période de 1 à 200 jours pour différents alliages à base d'or et d'argent, intégrant ou non les éléments durcissants

susmentionnés. Sur ces figures 4a et 4b, les courbes 13 illustrent le comportement de l'alliage métallique durci avec l'élément durcissant Ti. Elles montrent que ce comportement est similaire à celui d'un alliage métallique de base sans l'élément durcissant Ti, notamment l'alliage métallique AuAg22 illustré par les courbes 11 et l'alliage métallique AuAg25 illustré par les courbes 12. Les courbes 14 à 16 illustrent le comportement de l'alliage métallique durci avec respectivement les éléments durcissants Al, Zr et Y.

Le procédé met ensuite en œuvre une troisième étape de préparation E3 d'une poudre de matériau composite.

Pour cela, le procédé selon le mode de réalisation comprend une première sous-étape de réalisation E31 d'une poudre de l'alliage métallique durci. Tout procédé par broyage ou atomisation peut être implémenté pour cette étape de réalisation d'une poudre de l'alliage métallique durci E31. Préférentiellement, cette sous-étape E31 se fait par atomisation, et plus particulièrement par atomisation à gaz ou par atomisation à ultra-sons. Avantageusement, cette étape de réalisation de la poudre métallique E31 est telle que la poudre métallique résultante présente des particules de dimension moyenne inférieure ou égale à 200 µm, voire inférieure ou égale à 100 µm, voire inférieure ou égale à 50 µm.

Le procédé met ensuite en œuvre une deuxième sous-étape, par le mélange E32 de la poudre métallique obtenue précédemment avec une poudre de renfort comprenant des particules de céramique. La fonction de la poudre de renfort est de renforcer l'alliage métallique choisi, dont la dureté et plus généralement les propriétés mécaniques peuvent être insuffisantes pour l'application horlogère souhaitée.

Les particules de céramique peuvent être en oxyde d'aluminium (Al_2O_3), en oxyde de zirconium (ZrO_2), en oxyde de titane (TiO_2), en nitrure de titane (TiN), en oxyde de silicium (notamment SiO ou SiO_2), en carbure de silicium (SiC), en diamant, en nitrure de bore (BN), en carbure de bore (B_4C), en nitrure de silicium (Si_3N_4), ou en titanate d'aluminium (Al_2TiO_5). Une seule ou plusieurs céramiques parmi la liste précédente peuvent être utilisées. En variante, toute autre céramique pourrait être utilisée.

La poudre de renfort peut donc comprendre des particules de céramique dans un seul matériau, ou un mélange de particules de céramique de deux, trois ou plus, matériaux différents. De plus, la poudre de renfort peut être intégralement constituée de particules de céramique. En variante, elle peut être à base de céramique, c'est-à-dire comprendre au moins 50% en poids de céramique, et comprendre d'autres natures de particules de renfort.

Par céramique, nous entendons une céramique technique, qui se distingue d'une céramique traditionnelle par sa composition, puisqu'elle est issue d'une poudre synthétique purifiée et non pas d'une poudre minérale naturelle comme par exemple du feldspath ou du kaolin. Généralement, les matériaux céramiques techniques présentent un certain nombre de propriétés qui les font convenir à une gamme de différentes applications. Plus particulièrement, ces propriétés sont la dureté, la stabilité physique, une extrême résistance à la chaleur et l'inertie chimique, entre autres. Les matériaux céramiques techniques adéquats sont des matériaux tels que l'alumine, le nitrure d'aluminium, le silicate d'aluminium; le silicate de zirconium, le carbure de bore, le nitrure de bore; les nitrures, carbures et carbonitrures de zirconium, titane, hafnium, niobium et/ou silicium; le titanate de baryum, l'oxyde de magnésium, titane et zirconium (zircone). Dans le contexte de la présente invention, on préfère l'alumine et/ou la zircone.

Avantageusement, la proportion de la poudre de renfort correspond à une proportion massique comprise entre 0.5% et 10%, voire comprise entre 1% et 5% de la composition massique totale du matériau composite. Cette proportion est choisie suffisamment élevée pour obtenir une dureté adéquate du matériau composite, mais suffisamment faible pour éviter une modification de la couleur de base de l'alliage métallique choisi.

D'autre part, avantageusement, les particules de céramique de la poudre de renfort présentent une dimension moyenne inférieure ou égale à 1 µm, voire inférieure ou égale à 0.5 µm, voire inférieure ou égale à 0.2 µm, voire inférieure ou égale à 0.1 µm. La petite taille des particules permet d'une part qu'elles ne soient pas visibles, et d'autre part de maximiser le nombre de particules de renfort pour une proportion en poids donnée.

Un autre facteur important est la répartition des particules de renforts dans le matériau composite. Il est en effet avantageux que les particules de renfort soient dispersées de manière homogène ou sensiblement homogène dans la matrice métallique du matériau composite final, et ne forment pas entre elles un réseau continu. Cette dispersion homogène est favorisée le broyage de l'alliage métallique durci, comme décrit ci-après.

Selon le mode de réalisation avantageux de l'invention, le simple mélange des deux poudres est complété par un broyage. La poudre composite peut par exemple être obtenue par broyage sur une broyeuse standard de type ball-mill planétaire. La vitesse de broyage est avantageusement comprise entre 200 et 800 rpm, voire dans une plage de 100 à 1200 rpm. De plus, le temps de broyage est choisi entre 3h et 12h. En fonction de l'alliage métallique et de la vitesse de broyage, le temps de broyage peut varier entre 1h et 48h. Le but de compléter le mélange des deux poudres par un broyage est d'incorporer les particules de renfort (de taille sous-micrométrique) dans les particules de la poudre d'alliage métallique. Dans ce cas, les particules

de renfort sont situées à l'intérieur des grains métalliques après frittage, et agissent comme obstacles au mouvement des dislocations, induisant un durcissement optimisé. De plus, pour favoriser ce résultat, il est avantageux d'obtenir une distribution homogène des particules de renfort dans la matrice métallique du matériau composite. Pour cela, il est optimal de réaliser un broyage adéquat, dans lequel les particules de la poudre métallique se déforment, s'écrouissent et se brisent sous l'action des billes de la broyeuse pour se réagglomérer en intégrant les particules de renfort. Un alliage métallique trop mou ne s'écrouit pas suffisamment pour se briser, ce qui rendrait le procédé moins efficace et mènerait à un mélange hétérogène. Ainsi, l'au moins un élément durcissant a ici pour fonction d'augmenter la dureté de l'alliage métallique, ce qui a pour intérêt complémentaire de le rendre adapté à un broyage optimal, permettant d'obtenir une distribution homogène des particules de renfort. En remarque, l'au moins un élément durcissant de l'alliage métallique intervient donc essentiellement dans cette phase intermédiaire de broyage du procédé, pour favoriser le mélange optimal des particules de renfort avec l'alliage métallique, et ainsi optimiser le positionnement respectif de l'alliage métallique et des particules de renfort dans le matériau composite final. Pour la majorité des applications envisagées, l'au moins un élément durcissant ne permet pas de former un alliage métallique durci qui présente des propriétés suffisantes qui permettraient de s'affranchir de l'utilisation des particules de renfort susmentionnées. En particulier, sans les étapes de réalisation de la poudre métallique et de l'ajout du renfort, l'au moins un élément durcissant va former des précipités aux joints de grains lors de la solidification, résultant en une microstructure grossière et hétérogène qui ne sera pas adaptée à la réalisation d'un état de surface soigné, notamment par un polissage.

Selon une variante de réalisation, l'étape de préparation de la poudre métallique ou de mélange de ladite poudre métallique avec une poudre de

renfort comprend une addition d'oxygène, de bore, de carbone et/ou d'azote, sous une forme pure ou sous forme d'oxyde, de borure, de nitrure ou de carbure, dans une proportion massique inférieure ou égale à 2% et de préférence supérieure ou égale à 0.05%. Cette variante de réalisation a pour effet de favoriser la formation de précipités in-situ lors de la dernière étape de densification et/ou lors d'un traitement thermique et/ou potentiellement lors du broyage, qui agissent comme particules de renfort dans le matériau composite final. Plus précisément, la poudre de renfort ajoutée en E32 peut agir comme précurseur aux particules de renfort finales présentes dans le matériau composite, qui vont être formées lors de la dernière étape de densification et/ou lors d'un traitement thermique. Par exemple, du bore et/ou du carbone et/ou de l'azote et/ou de l'oxygène ajouté comme composant de la poudre de renfort peuvent réagir avec du Ti, ou Zr, ou Al ou Y, ou Nb, ou Hf, ou V, ou Ta, ou Cr, ou M, ou W présent dans l'alliage sous forme de solution solide, pour former les particules de renfort lors de la dernière étape de densification et/ou lors d'un traitement thermique ultérieur.

En remarque, le matériau de renfort se présente ainsi sous forme de particules, qui sont réparties dans le matériau composite au sein de la matrice métallique formée par l'alliage métallique durci. Au contraire de l'élément durcissant qui est positionné au sein même de la structure de l'alliage métallique, le matériau de renfort agit sous forme de particules positionnées en dehors de l'alliage métallique en tant que tel, de manière juxtaposée à l'alliage métallique durci, pour former un matériau composite monobloc dans lequel les particules de matériau de renfort sont imbriquées avec l'ensemble formé par l'alliage métallique durci qui forme une matrice métallique du matériau composite. Les particules de matériau de renfort renforcent ainsi l'alliage métallique durci, en comparaison de l'alliage métallique durci qui serait utilisé seul sans matériau de renfort.

Le procédé met ensuite en œuvre une quatrième étape de densification E4 de la poudre de matériau composite obtenue à l'étape précédente. Selon le mode de réalisation, cette densification est réalisée par un frittage, réalisé par une technique de type Spark Plasma Sintering (SPS), aussi appelée frittage flash. Les poudres mélangées et compactées sont placées dans un creuset, par exemple un creuset cylindrique, et sont chauffées par effet Joule en plaçant le creuset entre deux électrodes et en faisant passer un courant continu, pulsé ou non, d'une intensité de typiquement plusieurs kA. Le procédé est réalisé sous atmosphère inerte, réactive, ou sous vide, ainsi que sous pression, typiquement de l'ordre de plusieurs MPa.

L'avantage du chauffage par effet Joule est que les vitesses de chauffage et de refroidissement sont très élevées, permettant ainsi de réduire la durée totale du traitement thermique et de limiter la croissance des grains d'alliage métallique et d'éventuels précipités. La microstructure obtenue va refléter en grande partie celle des poudres de base, d'où l'utilité d'utiliser des poudres dont les grains ont de petites dimensions. Les propriétés mécaniques, notamment une dureté, adaptées aux applications horlogères sont favorisées par une microstructure fine dans le matériau composite.

Selon les exemples de réalisation, la vitesse de chauffage et de refroidissement est d'au moins 1K/min, préférablement supérieure à 50K/min, de typiquement 100K/min, avec une fenêtre favorable entre 50 et 200K/min. La température de frittage se situe avantageusement entre 800°C et 900°C, voire plus largement entre 600°C et 1000°C. Ces valeurs doivent potentiellement être adaptées au type et à la taille de la poudre. Les traitements sont réalisés sous vide, ou sous un gaz inerte comme Ar ou Formiergaz (mélange de N_2 et H_2). En remarque, la température de fusion du matériau de renfort est avantageusement supérieure à la température de frittage utilisée.

En variante, d'autres méthodes de densification sont aussi envisageables, comme le pressage à chaud, le pressage isostatique à chaud (HIP - Hot Isostatic Pressing), le frittage conventionnel ou à courant électrique pulsé ou micro-onde ou le forgeage par frittage électrique (ESF – Electro Sinter Forging). Optionnellement, l'étape de densification peut comprendre un traitement thermique additionnel, sous vide ou sous atmosphère neutre ou sous atmosphère réactive.

Les figures 5a et 5b montrent la microstructure d'échantillons frittés selon le procédé décrit précédemment, respectivement à partir d'un alliage métallique Au-Ag combiné à un renfort céramique en Al_2O_3, sans élément durcissant, résultant en un matériau composite AuAg22- Al_2O_3 2% et d'autre part avec le même alliage métallique Au-Ag mais comprenant l'élément durcissant Ti, selon l'exemple de réalisation de l'invention mentionné précédemment, combiné à un renfort céramique en Al_2O_3. Il apparaît sur la figure 5b que le matériau composite de l'invention comprend une matrice métallique formant un réseau continu, incluant une distribution sensiblement homogène et/ou non continue du matériau de renfort à base de céramique dans la matrice. En remarque, la taille des particules de céramique étant très petite, elles ne sont pas directement visibles à l'œil nu et donc difficilement détectables sur la coupe métallographique de la figure 5b. La dureté mesurée du matériau composite AuAg22Ti1 - Al_2O_3 2% de la figure 5b est de 202 HV0.5. Au contraire, le matériau composite de la figure 5a comprend des zones claires 20 qui correspondent à des morceaux d'alliage métallique mal broyés, qui restent présents en raison de la faible dureté de l'alliage métallique AuAg. Des points noirs 21 correspondent à des agglomérats d'alumine. La structure de ce matériau composite est donc très différente de celle du matériau composite de l'invention, et beaucoup moins optimisée. La dureté mesurée du matériau composite AuAg22 - Al_2O_3 2% de la figure 5a s'en trouve nettement inférieure, seulement de 91 HV0.5. Ces figures illustrent donc bien l'effet de l'ajout de l'élément durcissant dans

l'alliage métallique. Comme expliqué ci-dessus, cet élément durcissant permet donc un meilleur broyage de l'alliage métallique, et permet d'obtenir un matériau composite sans zone non broyée et sans agglomérat. Les particules de renfort sont ainsi réparties de manière homogène dans la poudre, puis dans le matériau composite final.

Le mode de réalisation de l'invention a été décrit à partir d'un procédé de fabrication basé sur une technique de métallurgie des poudres, avec particulièrement une densification par frittage. Selon une variante de réalisation, la poudre d'alliage métallique durci ou la poudre de matériau composite pourrait être modifiée pour son adaptation à une densification par une technique de fabrication additive par laser ou par exemple pourrait être modifiée par l'ajout d'un liant pour un dépôt par une imprimante de type « binder jetting ».

Il faut noter que le procédé selon l'invention permet de former un matériau composite très avantageux, qui comprend une structure dotée de propriétés mécaniques parfaitement adaptées aux applications horlogères souhaitées, et répondant bien aux objets recherchés. En remarque, le procédé selon l'invention permet ainsi de définir un matériau composite dont la structure est nettement améliorée relativement à un matériau métallique qui serait simplement renforcé par une infiltration d'éléments de renfort, ou relativement à un matériau céramique avec une phase céramique continue qui serait infiltré par un matériau métallique. Notamment, le procédé selon l'invention permet de définir un matériau composite avec un réseau métallique continu, permettant d'obtenir une résistance mécanique et une ténacité nettement améliorées.

L'invention porte aussi sur un matériau composite à matrice métallique pour composant horloger en tant que tel. Selon le mode de réalisation, un tel matériau composite est constitué :

- D'un alliage métallique
  - o à base d'or, le matériau composite comprenant au moins 75% en poids d'or, ou
  - o à base de platine, le matériau composite comprenant au moins 95% en poids de platine ou
  - o à base de palladium, le matériau composite comprenant au moins 95% en poids de palladium,

  le matériau composite comprenant en outre entre 0.1% et 2% en poids d'au moins un élément durcissant de l'alliage métallique, voire entre 0.5% et 2% en poids, voire entre 0.5% et 1.5% en poids, voire entre 0.5% et 1.25% en poids, voire entre 0.5% et 1% en poids d'au moins un élément durcissant de l'alliage métallique;

  et
- D'un matériau de renfort, de proportion massique comprise entre 0.5% et 10%, voire comprise entre 1% et 5%, comprenant des particules de céramique.

Il apparaît que la liaison entre le matériau de renfort et l'alliage métallique est améliorée par la présence de l'élément durcissant dans l'alliage métallique.

Avantageusement, l'alliage métallique choisi dans la mise en œuvre de l'invention ne comprend pas de cuivre et/ ou pas de fer ou comprend moins de 0.5% de cuivre et/ou de fer.

En variante, le matériau composite comprend au moins 75% en poids d'or, et moins de 99,9% en poids d'or, voire moins de 99% en poids d'or, voire moins de 95% en poids d'or, voire préférentiellement moins de 90% en poids d'or, voire moins de 80% en poids d'or.

Le matériau composite à matrice métallique comprend avantageusement une structure dans laquelle un alliage métallique durci forme un réseau continu, formant ainsi une matrice métallique du matériau composite. De plus, les particules de céramique du matériau de renfort sont avantageusement réparties de manière sensiblement homogène et/ou non continue dans le matériau composite.

L'invention permet de fabriquer un matériau composite à matrice métallique qui présente une dureté supérieure ou égale à 135 HV, voire supérieure ou égale à 150 HV, voire supérieure ou égale à 200 HV.

Le faible taux du matériau de renfort a peu d'influence sur la couleur du matériau composite, c'est-à-dire que la couleur du matériau composite est proche de celle de l'alliage métallique choisi initialement, qui peut ainsi être notamment choisi pour sa couleur, en fonction d'une esthétique recherchée.

L'invention porte aussi sur un composant horloger, caractérisé en qu'il comprend un matériau composite tel que décrit précédemment. En effet, ce matériau composite est particulièrement performant pour réaliser tout ou partie d'un composant horloger, notamment un composant d'habillage, comme une boîte de montre ou une lunette, ou un élément de bracelet ou un élément de fermoir de bracelet. Il peut aussi être utilisé pour fabriquer un composant d'une pièce de bijouterie ou de joaillerie.

Naturellement, la réalisation d'un composant horloger, de bijouterie ou de joaillerie, signifie la fabrication de tout ou une partie significative de l'épaisseur d'un tel composant horloger, et non un simple revêtement de surface. Ainsi, les composants considérés comprennent une quantité importante du matériau composite, se présentent avantageusement sous la forme d'un composant massif, comprenant notamment au moins une partie d'épaisseur supérieure ou égale à 0,1 mm. Naturellement, rien n'empêche

d'ajouter un revêtement sur tout ou partie du matériau composite considéré, même si ce n'est pas le mode de réalisation préféré.

L'invention porte aussi sur une pièce d'horlogerie, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composant horloger tel que décrit précédemment.

Revendications

1. Matériau composite à matrice métallique pour composant horloger, caractérisé en ce qu'il est constitué :

- D'un alliage métallique
  - à base d'or, le matériau composite comprenant au moins 75% en poids d'or, et optionnellement moins de 95% en poids d'or, voire moins de 90% en poids d'or, ou
  - à base de platine, le matériau composite comprenant au moins 95% en poids de platine, ou
  - à base de palladium, le matériau composite comprenant au moins 95% en poids de palladium,

le matériau composite comprenant en outre entre 0.1% et 2% en poids d'au moins un élément durcissant, voire entre 0.5% et 2% en poids, voire entre 0.5% et 1.5% en poids, voire entre 0. 5% et 1.25% en poids, voire entre 0.5% et 1% en poids d'au moins un élément durcissant ;

et

- d'un matériau de renfort, de proportion massique comprise entre 1% et 10%, voire comprise entre 1% et 5%, comprenant des particules de céramique.

2. Matériau composite à matrice métallique selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la matrice métallique est composée dudit alliage métallique durci par ledit au moins un élément durcissant.

3. Matériau composite à matrice métallique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les particules de céramique présentent une dimension moyenne inférieure ou égale à 1 µm, voire inférieure ou égale à 0.5 µm, voire inférieure ou égale à 0.2 µm, voire inférieure ou égale à 0.1 µm.

4. Matériau composite à matrice métallique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules de céramique sont des oxydes et/ou des carbures et/ou des nitrures et/ou des borures, notamment en oxyde d'aluminium (Al_2O_3), en oxyde de zirconium (ZrO_2), en oxyde de titane (TiO_2), en oxyde de silicium (notamment SiO ou SiO_2), en carbure de silicium (SiC), en carbure de titane (TiC), en diamant, en nitrure de bore (BN), en carbure de bore (B_4C), en nitrure de silicium (Si_3N_4), et/ou en titanate d'aluminium (Al_2TiO_5), et/ou en nitrure de titane (TiN), et/ou en ce que les particules de céramique sont en céramique technique.

5. Matériau composite à matrice métallique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'au moins un élément durcissant de l'alliage métallique est choisi parmi le titane (Ti), le zirconium (Zr), l'aluminium (Al), l'yttrium (Y), le calcium (Ca) et/ou un lanthanide.

6. Matériau composite à matrice métallique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alliage métallique est un alliage à base d'or comprenant de l'argent, le matériau composite comprenant entre 15% et 24%, voire entre 20% et 24% en poids d'argent.

7. Matériau composite à matrice métallique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alliage métallique sans l'au moins un élément durcissant présentant une dureté inférieure ou égale à 70 HV, voire inférieure ou égale à 50 HV, voire inférieure ou égale à 40 HV.

8. Matériau composite à matrice métallique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alliage métallique forme un réseau continu de la matrice métallique du matériau composite et/ou en ce que les particules de céramique du matériau de renfort sont

réparties de manière sensiblement homogène et/ou non continue dans le matériau composite.

9. Matériau composite à matrice métallique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une dureté supérieure ou égale à 135 HV, voire supérieure ou égale à 150 HV, voire supérieure ou égale à 200 HV.

10. Composant horloger, caractérisé en qu'il comprend un matériau composite selon l'une des revendications précédentes ou en ce qu'il est constitué en totalité d'un matériau composite selon l'une des revendications précédentes ou en ce qu'il comprend au moins une partie massive composée dudit matériau composite et comprenant une épaisseur supérieure ou égale à 0,1 mm.

11. Composant horloger selon la revendication précédente, caractérisé en qu'il est un composant d'habillage, comme une boîte de montre ou une lunette ou un élément de bracelet ou un élément de fermoir de bracelet.

12. Pièce d'horlogerie, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composant horloger selon la revendication 10 ou 11.

13. Procédé de fabrication d'un matériau composite à matrice métallique pour composant horloger, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- Préparation (E2) d'un alliage métallique
    - à base d'or, de sorte à comprendre au moins 75% en poids d'or dans le matériau composite, ou
    - à base de platine, de sorte à comprendre au moins 95% en poids de platine dans le matériau composite, ou

- à base de palladium, de sorte à comprendre au moins 95% en poids de palladium dans le matériau composite,

l'alliage métallique comprenant en outre un élément durcissant de sorte que le matériau composite comprend entre 0.1% et 2% en poids d'au moins un élément durcissant, voire entre 0.5% et 2% en poids, voire entre 0.5% et 1.5% en poids, voire entre 0. 5% et 1.25% en poids, voire entre 0.5% et 1% en poids de l'au moins un élément durcissant ;

- Réalisation (E31) d'une poudre métallique à partir dudit alliage métallique;
- Mélange (E32) de ladite poudre métallique avec une poudre de renfort comprenant des particules de céramique, cette poudre de renfort représentant une proportion massique comprise entre 1% et 10%, voire comprise entre 1% et 5%, pour obtenir une poudre de matériau composite ;
- Densification (E4) de la poudre de matériau composite.

14. Procédé de fabrication d'un matériau composite à matrice métallique selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les particules de céramique de la poudre de renfort présentent une dimension moyenne inférieure ou égale à 1 µm, voire inférieure ou égale à 0.5 µm, voire inférieure ou égale à 0.2 µm, voire inférieure ou égale à 0.1 µm.

15. Procédé de fabrication d'un matériau composite à matrice métallique selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que la poudre métallique présente des particules de dimension moyenne inférieure ou égale à 200 µm, voire inférieure ou égale à 100 µm, voire inférieure ou égale à 50 µm.

16. Procédé de fabrication d'un matériau composite à matrice métallique selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'étape de densification (E4) est une étape de frittage rapide, par Spark Plasma Sintering (SPS), de pressage à chaud, de pressage isostatique à chaud

(HIP), de frittage conventionnel ou à courant électrique pulsé ou micro-onde, ou de forgeage par frittage électrique, ou une étape d'addition de matière.

17. Procédé de fabrication d'un matériau composite à matrice métallique selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que l'étape de réalisation de la poudre métallique ou de mélange de ladite poudre métallique avec une poudre de renfort comprend une addition d'oxygène, de carbone et/ou d'azote et/ou de bore, sous une forme pure ou sous forme d'oxyde, de nitrure, de borure ou de carbure, dans une proportion massique inférieure ou égale à 2% et de préférence supérieure ou égale à 0.05%.

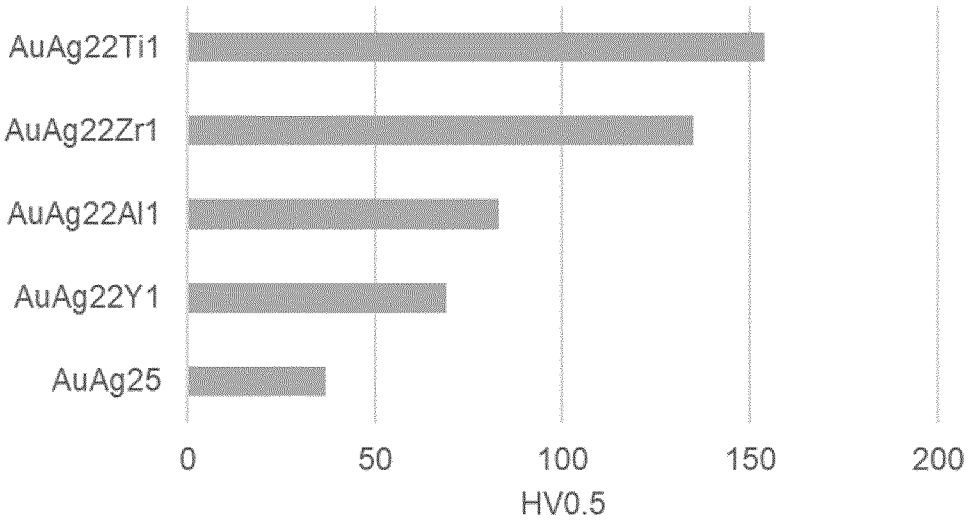

Figure 1

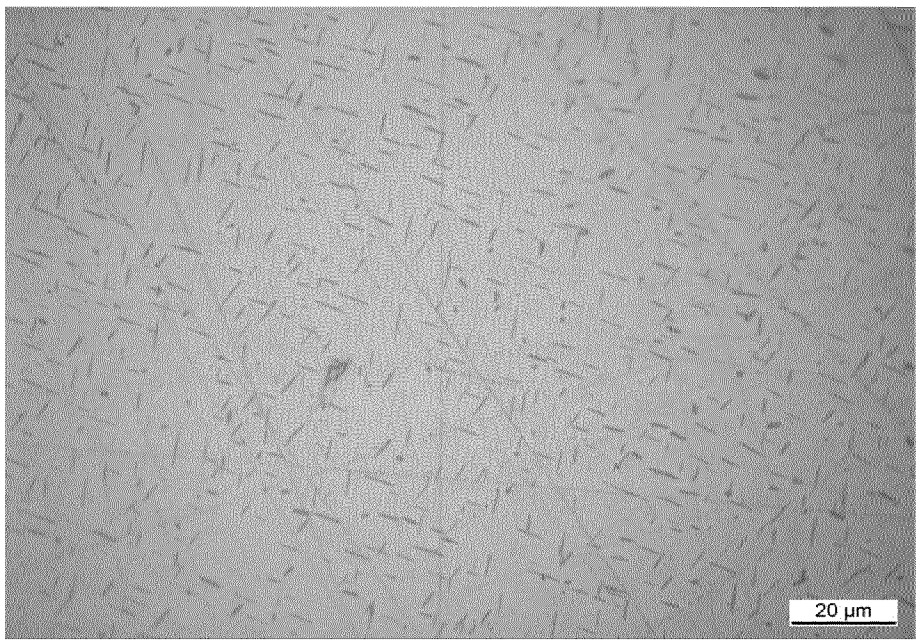

Figure 2

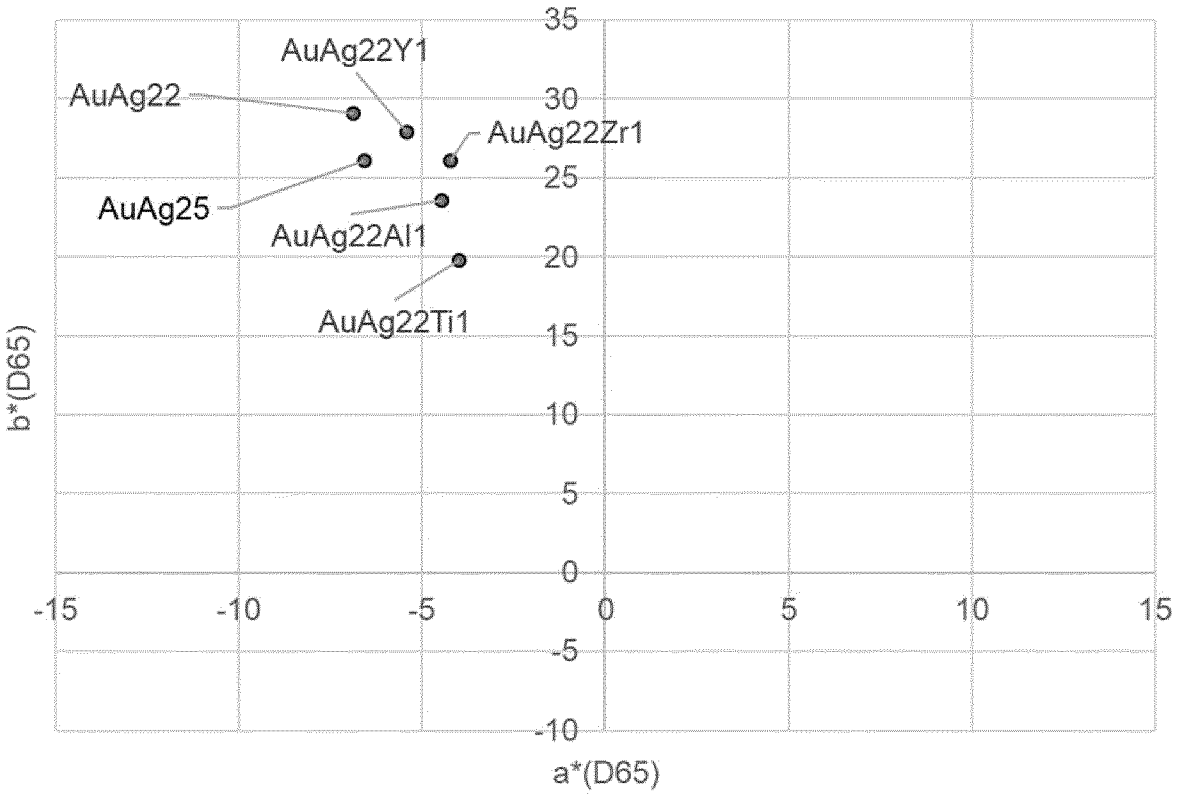
AuAg22Y1
AuAg22
AuAg22Zr1
AuAg25
AuAg22Al1
AuAg22Ti1
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-10
-5
0
5
10
15
b*(D65)
a*(D65)

Figure 3

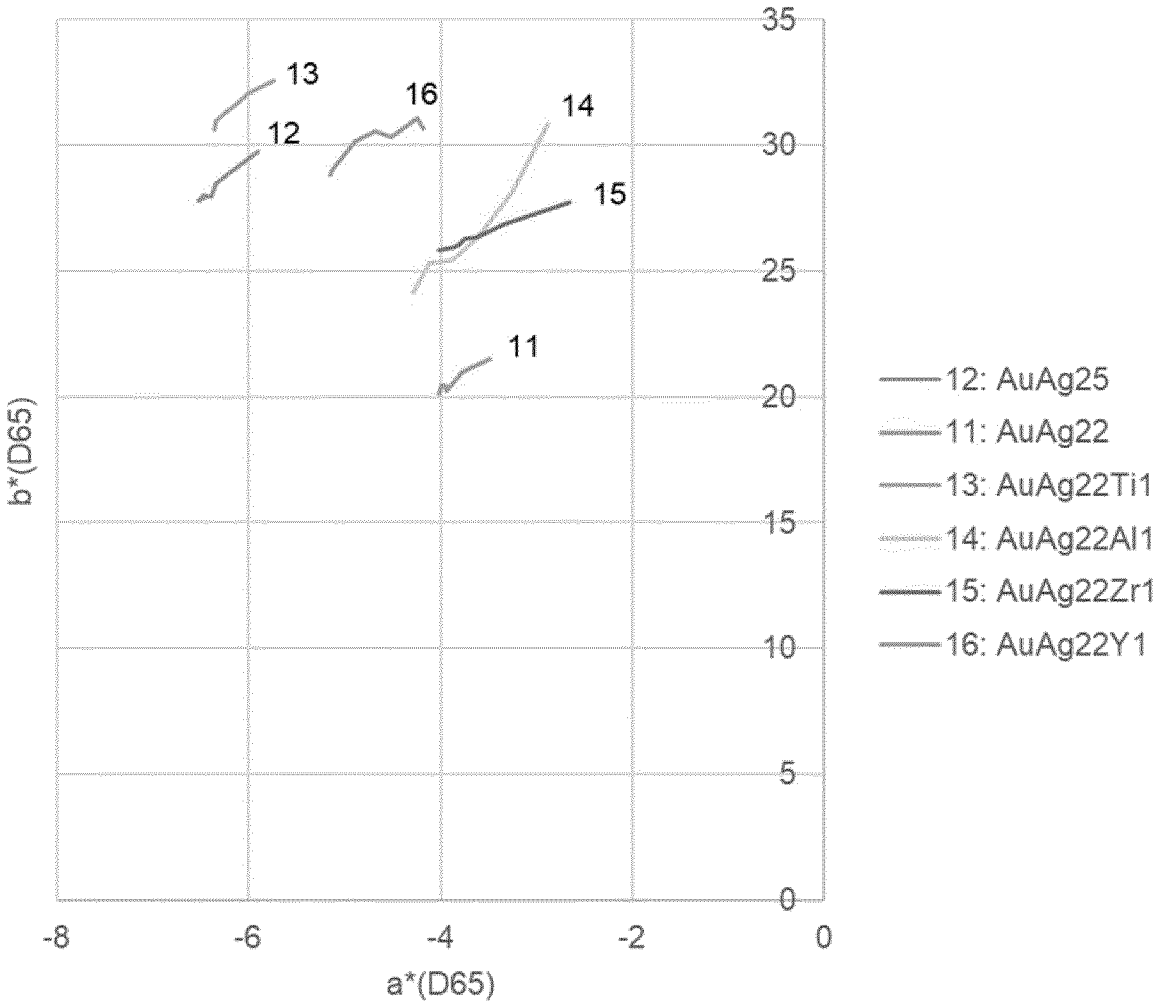

Figure 4a

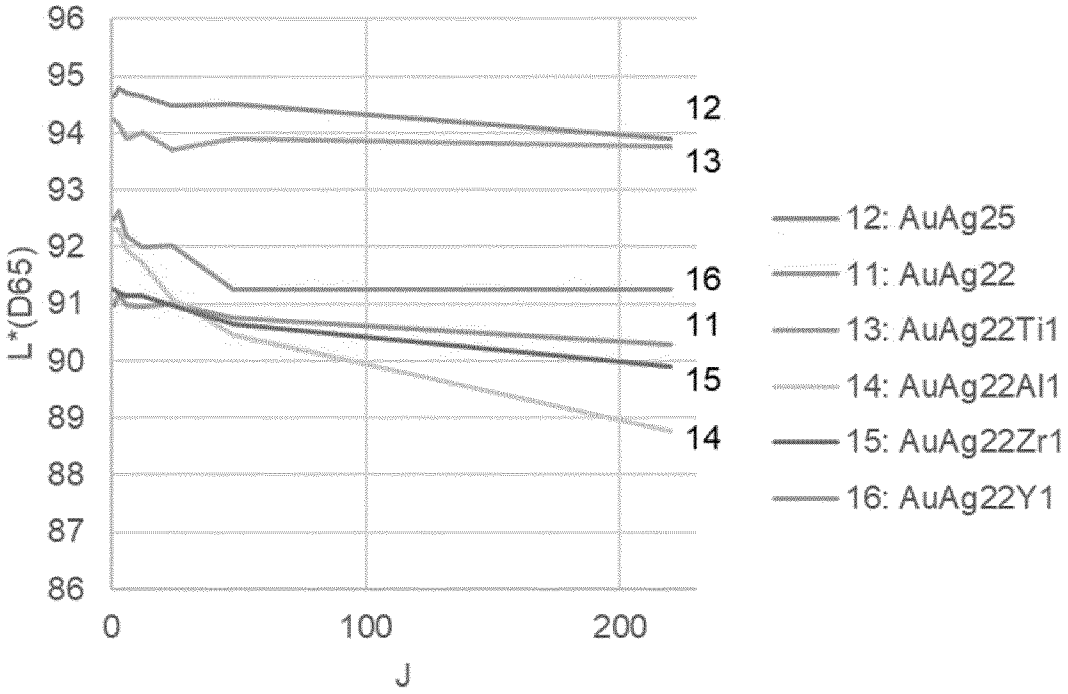

Figure 4b

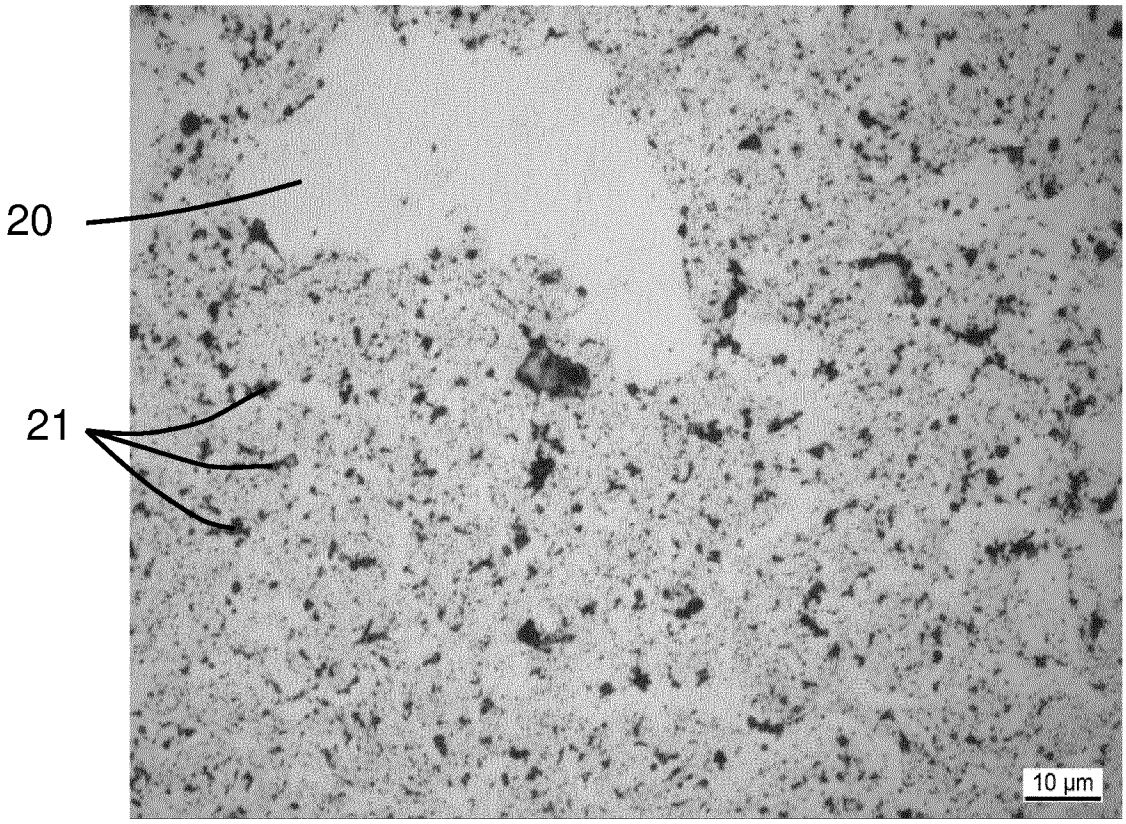

Figure 5a

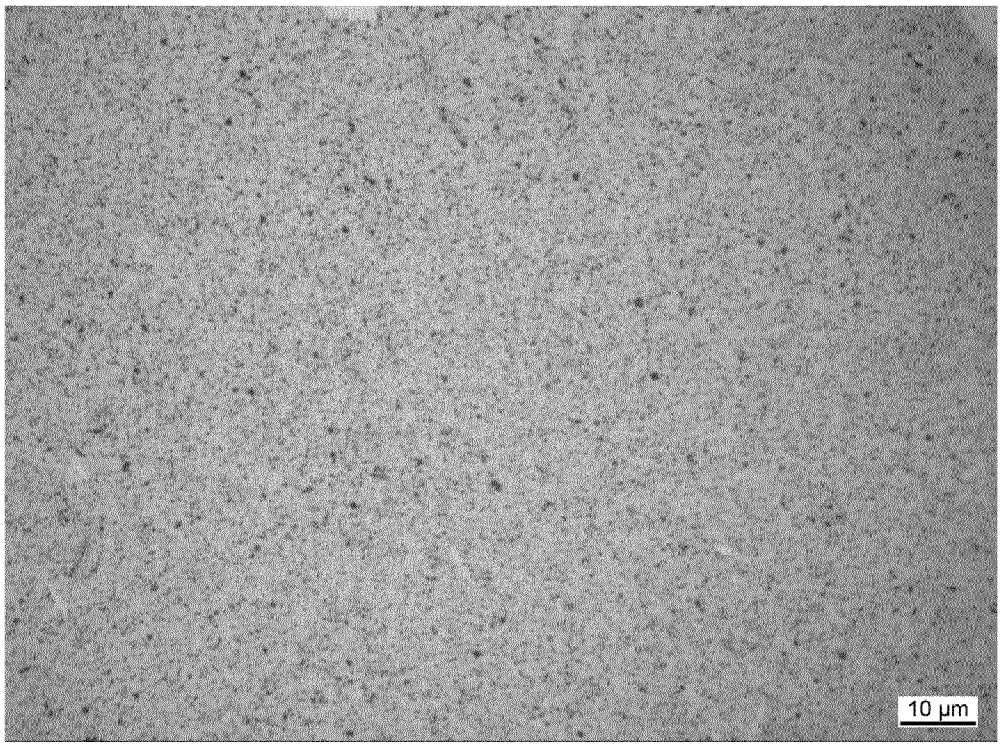

Figure 5b

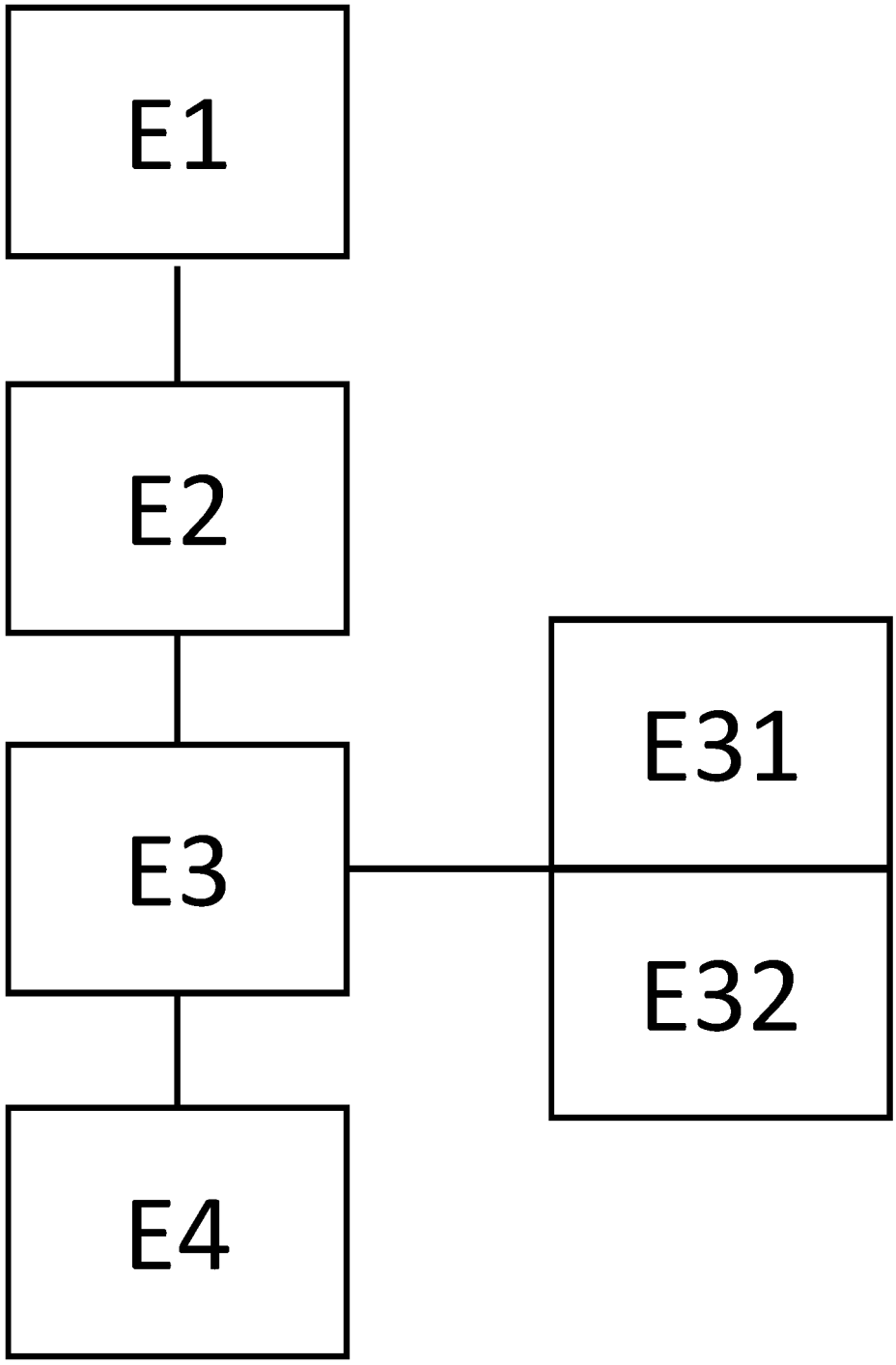

Figure 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/085817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 1/04(2006.01)i; ***C22C 1/05***(2006.01)i; ***C22C 32/00***(2006.01)i; ***A44C 27/00***(2006.01)i; ***G04B 37/22***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C; B22F; G04F; A44C; G04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006070571 A1 (NIPPON ATOMIZED METAL POWDERS [JP]; IIJIMA YUKIO [JP] ET AL.) 06 July 2006 (2006-07-06)	1-4,7-9,13-17
Y	paragraphs [0057] - [0059]; examples 4-5	5,6,10-12
	paragraph [0001]	
	paragraph [0049]	
Y	US 2013153097 A1 (DIONNE JEAN-FRANCOIS [CH] ET AL) 20 June 2013 (2013-06-20)	5,6,10-12
A	claims 17-18	1-4,7-9,13-17
	paragraphs [0001] - [0006]	
A	WO 2014200770 A1 (APPLE INC [US]) 18 December 2014 (2014-12-18)	1-17
	the whole document	
A	US 9096917 B2 (HASANOVIC SENAD [CH]; MORTENSEN ANDREAS [CH] ET AL.) 04 August 2015 (2015-08-04)	1-17
	the whole document	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 March 2023	**16 March 2023**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Helgadóttir, Inga**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/085817

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2006070571 A1	06 July 2006	JP 2006183076 A	13 July 2006
		WO 2006070571 A1	06 July 2006
US 2013153097 A1	20 June 2013	CH 705500 B1	31 December 2015
		CN 103038377 A	10 April 2013
		EP 2402467 A1	04 January 2012
		EP 2588635 A2	08 May 2013
		HK 1184198 A1	17 January 2014
		JP 2013531736 A	08 August 2013
		US 2013153097 A1	20 June 2013
		WO 2012000803 A2	05 January 2012
WO 2014200770 A1	18 December 2014	CN 104233039 A	24 December 2014
		TW M532467 U	21 November 2016
		TW 201446979 A	16 December 2014
		US 2014361670 A1	11 December 2014
		WO 2014200770 A1	18 December 2014
US 9096917 B2	04 August 2015	CN 103492598 A	01 January 2014
		EP 2683841 A1	15 January 2014
		JP 5824075 B2	25 November 2015
		JP 2014513204 A	29 May 2014
		RU 2013144905 A	20 April 2015
		US 2013344316 A1	26 December 2013
		US 2016060180 A1	03 March 2016
		WO 2012119647 A1	13 September 2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2022/085817

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C22C1/04 C22C1/05 C22C32/00 A44C27/00 G04B37/22
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C22C B22F G04F A44C G04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2006/070571 A1 (NIPPON ATOMIZED METAL POWDERS [JP]; IIJIMA YUKIO [JP] ET AL.) 6 juillet 2006 (2006-07-06)	1-4,7-9, 13-17
Y	alinéas [0057] - [0059]; exemples 4-5 alinéa [0001] alinéa [0049]	5,6, 10-12
Y	US 2013/153097 A1 (DIONNE JEAN-FRANCOIS [CH] ET AL) 20 juin 2013 (2013-06-20)	5,6, 10-12
A	revendications 17-18 alinéas [0001] - [0006]	1-4,7-9, 13-17
A	WO 2014/200770 A1 (APPLE INC [US]) 18 décembre 2014 (2014-12-18) le document en entier	1-17

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 mars 2023	16/03/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Helgadóttir, Inga

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2022/085817

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 9 096 917 B2 (HASANOVIC SENAD [CH]; MORTENSEN ANDREAS [CH] ET AL.) 4 août 2015 (2015-08-04) le document en entier -----	1-17

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/085817

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006070571 A1	06-07-2006	JP 2006183076 A	13-07-2006
		WO 2006070571 A1	06-07-2006
US 2013153097 A1	20-06-2013	CH 705500 B1	31-12-2015
		CN 103038377 A	10-04-2013
		EP 2402467 A1	04-01-2012
		EP 2588635 A2	08-05-2013
		HK 1184198 A1	17-01-2014
		JP 2013531736 A	08-08-2013
		US 2013153097 A1	20-06-2013
		WO 2012000803 A2	05-01-2012
WO 2014200770 A1	18-12-2014	CN 104233039 A	24-12-2014
		TW M532467 U	21-11-2016
		TW 201446979 A	16-12-2014
		US 2014361670 A1	11-12-2014
		WO 2014200770 A1	18-12-2014
US 9096917 B2	04-08-2015	CN 103492598 A	01-01-2014
		EP 2683841 A1	15-01-2014
		JP 5824075 B2	25-11-2015
		JP 2014513204 A	29-05-2014
		RU 2013144905 A	20-04-2015
		US 2013344316 A1	26-12-2013
		US 2016060180 A1	03-03-2016
		WO 2012119647 A1	13-09-2012