

(19)



(11)

EP 3 862 445 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

11.08.2021 Bulletin 2021/32

(51) Int Cl.:

C22C 5/02 (2006.01)

C22F 1/14 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **20156043.0**

(22) Date de dépôt: **07.02.2020**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

BA ME

Etats de validation désignés:

KH MA MD TN

(71) Demandeur: **Richemont International S.A.**

1752 Villars-sur-Glâne (CH)

(72) Inventeurs:

- **DIOLOGENT, Frédéric**
2000 Neuchâtel (CH)
- **GIRAUD, Damien**
90100 Joncherey (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Laurent & Charras**

Le Contemporain
50 Chemin de la Bruyère
69574 Dardilly Cedex (FR)

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

(57) La présente invention concerne un alliage d'or, son procédé de fabrication et son utilisation dans l'horlogerie, la joaillerie, la maroquinerie ou les instruments d'écriture. Cet alliage comprend, en poids, au moins 750 ‰ d'or, 5 à 60 ‰ de fer et 115 à 245 ‰ d'argent, la quantité totale de fer et d'argent étant comprise entre 165 ‰ et 250 ‰.

EP 3 862 445 A1

Description

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un alliage d'or comprenant au moins 750 ‰ en poids d'or. Cet alliage présente des reflets verts en raison de la présence de quantités spécifiques de fer et d'argent.

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

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

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

[0004] L'introduction d'argent, de nickel, de platine, de chrome, de titane, de vanadium ou de palladium permet d'obtenir un effet blanchissant. Le cuivre permet d'obtenir un alliage d'or tendant vers le rouge.

[0005] A titre d'exemple, un alliage comprenant, en poids, 75 % d'or, 12,5 % de cuivre et 12,5 % d'argent correspond à l'or jaune. Un alliage comprenant, en poids, 75 % d'or, 20 % de cuivre et 5 % d'argent correspond à l'or rose. Enfin, un alliage comprenant, en poids, 75 % d'or, 3 % d'argent, 12,5 % de palladium et 9,5 % de cuivre correspond à l'or gris, $Au_{75}Pd_{12,5}Ag_{30}Cu_{9,5}$.

[0006] Quoi qu'il en soit, un alliage d'or requiert certaines propriétés dictées par son domaine d'utilisation, par exemple la dureté ou la résistance à la décoloration / désalliage (dissolution sélective de certains éléments) dans le temps. Ces propriétés peuvent être améliorées grâce à certains éléments d'alliage, par exemple le palladium ou le vanadium pour la résistance à la corrosion.

[0007] Des alliages d'or 18 carats de couleur verte incluent $Au_{75}Ag_{25}$, $Au_{75}Cu_{23}Cd_2$, $Au_{75}Ag_{20}Cu_5$, $Au_{75}Ag_{15}Cu_6Cd_4$ ou $Au_{75-75,5}Zr_{0,01-1,5}Mg_{0,01-1,5}Cu_{0-24,98}Zn_{0-24,98}Ag_{0-24,98}$. La couleur verte de ces alliages peut correspondre à des reflets verts plus ou moins intenses.

[0008] Quand bien même ces alliages peuvent s'avérer satisfaisants, il existe toujours un besoin d'alternatives faciles à mettre en œuvre et présentant des propriétés élevées en termes de dureté et de résistance à la décoloration.

EXPOSE DE L'INVENTION

[0009] La présente invention concerne un alliage à base d'or. Cet alliage présente des reflets verts, donnant à l'alliage une apparence générale de couleur verte. Il présente des propriétés de résistance à la corrosion, à la décoloration et aux rayures suffisantes pour être utilisé dans l'industrie du luxe, notamment dans la joaillerie,

l'horlogerie, la maroquinerie, les instruments d'écriture...

[0010] Plus précisément, la présente invention concerne un alliage d'or comprenant, en poids par rapport au poids de l'alliage d'or :

- au moins 750 ‰ d'or ($Au \geq 750 \text{ ‰}$),
- 5 à 60 ‰ de fer ($5 \text{ ‰} \leq Fe \leq 60 \text{ ‰}$), avantageusement 5 à 20 ‰,
- 115 à 245 ‰ d'argent ($115 \text{ ‰} \leq Ag \leq 245 \text{ ‰}$), avantageusement 160 à 245 ‰, plus avantageusement 230 à 245 ‰,

la quantité totale de fer et d'argent étant comprise entre 165 ‰ et 250 ‰ ($165 \text{ ‰} \leq Ag+Fe \leq 250 \text{ ‰}$), plus avantageusement entre 220 ‰ et 250 ‰ ($220 \text{ ‰} \leq Ag+Fe \leq 250 \text{ ‰}$).

[0011] De manière générale, les plages de valeurs incluent les bornes.

[0012] Sauf indication contraire, les quantités des éléments de l'alliage sont exprimées en poids par rapport au poids de l'alliage. Par exemple, 1000 grammes d'un alliage comprenant 750 ‰ d'or contient 750 grammes d'or.

[0013] Outre d'éventuelles impuretés (par exemple du carbone, de l'oxygène ou de l'azote), l'or, le fer et l'argent représentent avantageusement 1000 ‰ en poids de l'alliage d'or. Cet alliage d'or est donc avantageusement constitué d'or, de fer et d'argent.

[0014] Les éventuelles impuretés représentent avantageusement moins de 10 ppm ($< 0,01 \text{ ‰}$) par rapport au poids de l'alliage d'or, plus avantageusement moins de 1 ppm ($< 0,001 \text{ ‰}$).

[0015] De manière avantageuse, l'alliage d'or comprend entre 750 ‰ ($\geq 750 \text{ ‰}$) et 835 ‰ ($\leq 835 \text{ ‰}$) d'or, plus avantageusement 750 ‰ à 780 ‰ d'or.

[0016] Le fer est un élément ayant un effet blanchissant sur l'alliage d'or, il améliore la blancheur de l'alliage d'or. Sa quantité est limitée à 5 ‰ à 60 ‰, avantageusement 5 à 20 ‰, plus avantageusement 10 à 15 ‰.

[0017] Le fer améliore les propriétés mécaniques de l'alliage. Dans de faibles quantités, 5 ‰ à 60 ‰ selon l'invention, il n'impacte pas la résistance à la corrosion.

[0018] L'argent est un élément apportant notamment une coloration verte à l'alliage. Sa quantité est comprise entre 115 ‰ et 245 ‰, avantageusement 160 ‰ à 245 ‰, plus avantageusement 235 ‰ à 245 ‰.

[0019] Selon un mode de réalisation particulier et outre d'éventuelles impuretés (moins de 10 ppm), l'alliage d'or correspond à l'une des formules suivantes :

- $Au_{751}Ag_{237}Fe_{12}$,
- $Au_{751}Ag_{234}Fe_{15}$,
- $Au_{751}Ag_{231}Fe_{18}$,
- $Au_{751}Ag_{229}Fe_{20}$,

les quantités respectives des éléments étant exprimées en poids.

[0020] Selon un autre mode de réalisation particulier

et outre d'éventuelles impuretés (moins de 10 ppm), l'alliage d'or correspond à l'une des formules suivantes :

- $\text{Au}_{753}\text{Ag}_{235}\text{Fe}_{12}$,
- $\text{Au}_{753}\text{Ag}_{232}\text{Fe}_{15}$,
- $\text{Au}_{753}\text{Ag}_{229}\text{Fe}_{18}$,
- $\text{Au}_{753}\text{Ag}_{227}\text{Fe}_{20}$.

les quantités respectives des éléments étant exprimées en poids.

[0021] Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage selon l'invention peut comprendre 2 ‰ ou moins (en poids par rapport au poids de l'alliage) d'au moins un élément affineur de grains. En d'autres termes, il peut comprendre entre 0,01 ‰ (≥ 10 ppm) et 2 ‰ (≤ 2000 ppm) d'au moins un élément affineur de grains, plus avantageusement entre 0,02 ‰ et 0,5 ‰.

[0022] De manière générale, lorsqu'il est présent, l'affineur de grains peut avantageusement représenter au moins 0,01 ‰ en poids par rapport au poids de l'alliage (soit ≥ 10 ppm). Il s'agit avantageusement d'un élément choisi dans le groupe comprenant le ruthénium, le rhénium, l'iridium, le cobalt, le vanadium, le molybdène, l'yttrium et leurs mélanges. L'homme du métier saura adapter les quantités respectives des différents éléments (or, fer, argent et éventuellement affineur de grains) pour atteindre 1000 ‰. Selon un mode de réalisation particulier, l'élément affineur de grains n'est pas le cobalt.

[0023] Le fer, présent dans l'alliage, peut également agir en tant qu'affineur de grains. Quoi qu'il en soit, l'alliage d'or comprend à 5 à 60 ‰ de fer.

[0024] Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage peut comprendre 55 ‰ ou moins d'un élément blanchissant. Il peut représenter au moins 0,01 ‰ en poids par rapport au poids de l'alliage (≥ 10 ppm). Cet élément blanchissant est distinct de l'argent et du fer présents dans l'alliage. Il est avantageusement choisi parmi le nickel, le platine, le chrome, le palladium, le titane, le vanadium et leurs mélanges.

[0025] La quantité totale de fer (5-60 ‰) et de cet élément blanchissant (≤ 55 ‰) n'excède pas 60 ‰, par rapport au poids de l'alliage. La quantité de cet élément blanchissant est avantageusement comprise entre 0,01 ‰ en poids et 55 ‰ en poids, plus avantageusement entre 0,1 ‰ et 20 ‰.

[0026] L'argent peut également présenter un effet blanchissant. Toutefois, sa quantité dans l'alliage est comprise entre 115 et 245 ‰ et n'est pas prise en compte parmi l'élément blanchissant représentant 55 ‰ ou moins du poids de l'alliage.

[0027] L'alliage selon l'invention peut également comprendre un élément de coulabilité (améliore la coulée de l'alliage, *casting*). Cet élément est distinct de l'argent, du fer et de l'éventuel élément blanchissant. Il peut notamment s'agir du zinc. La quantité d'élément de coulabilité est avantageusement inférieure à 100 ‰, plus avantageusement entre 5 ‰ et 50 ‰.

[0028] Selon un mode de réalisation particulier, l'allia-

ge d'or selon l'invention est avantageusement dépourvu de cadmium, cuivre, magnésium, zirconium, cobalt seuls ou mélangés.

[0029] Un alliage d'or dépourvu d'un élément signifie qu'il contient moins de 0,01 ‰ (< 10 ppm) de cet élément, avantageusement moins de 0,001 ‰ (< 1 ppm), plus avantageusement 0 ‰.

[0030] Grâce à la présence de quantités spécifiques d'éléments d'alliage, l'alliage d'or selon l'invention présente une dureté avantageusement d'au moins 80 Hv, plus avantageusement comprise entre 80 et 300 Hv, et encore plus avantageusement entre 120 et 180 Hv. Il s'agit de la dureté de l'alliage à l'état durci, c'est-à-dire après l'étape 5) décrite ci-après.

[0031] De manière générale, un alliage présentant une dureté d'au moins 80 Hv présente des propriétés de résistance aux rayures suffisantes pour être utilisé dans l'horlogerie ou la joaillerie.

[0032] Comme déjà indiqué, l'alliage d'or selon l'invention est de couleur verte ou jaune-verte. Cette couleur est due à la présence des éléments d'alliage fer et argent et de leurs quantités spécifiques. Elle peut correspondre à des reflets verts plus ou moins intenses.

[0033] De manière générale, la couleur d'un matériau peut être définie par ses coordonnées CIE $L^*a^*b^*$, la CIE étant la Commission internationale de l'éclairage :

- la composante L^* correspond à la brillance, elle est comprise entre 0 (noir) et 100 (blanc),
- la composante a^* représente une gamme de 256 niveaux (8 bits), notés par une valeur entière, entre le rouge (+127), le gris (0) et le vert (-128),
- la composante b^* représente une gamme de 256 niveaux (8 bits), notés par une valeur entière, entre le jaune (+127), le gris (0) et le bleu (-128).

[0034] L'espace de couleur CIE $L^*a^*b^*$ comprend des zones correspondant à des couleurs spécifiques. Ainsi, les alliages d'or rose ou rouge conventionnels (or, argent et cuivre) correspondent généralement aux zones 4N, 5N et 6N de la figure 7.

[0035] Un matériau dont les composantes a^* et b^* sont proches de 0 et dont la composante L^* est proche de 100 est un matériau blanc et brillant.

[0036] Les coordonnées CIE $L^*a^*b^*$ peuvent notamment être obtenues au moyen d'un spectrophotomètre conventionnel, par mesure des propriétés de réflectance en fonction de la longueur d'onde d'illumination. Les coordonnées a^* et b^* permettent d'obtenir la valeur de chromaticité de l'alliage C^* ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$).

[0037] De manière générale, l'alliage d'or selon l'invention se situe préférentiellement dans la zone 0N de l'espace de couleur CIE $L^*a^*b^*$, ou dans une zone intermédiaire entre les zones 0N et 1N (figure 7). De manière avantageuse, l'alliage selon l'invention correspond à la zone 0N.

[0038] Les zones 0N et 1N sont avantageusement définies selon la norme ISO 8654 et ce, conformément à la

pratique de l'homme du métier.

[0039] De manière générale, l'alliage d'or selon l'invention présente une valeur a^* avantageusement comprise entre -1 et -8, plus avantageusement entre -2 et -6.

[0040] De manière générale, l'alliage d'or selon l'invention présente une valeur b^* avantageusement comprise entre 15 et 30, plus avantageusement entre 18 et 25.

[0041] De manière générale, l'alliage d'or selon l'invention présente une valeur L^* avantageusement comprise entre 80 et 97, plus avantageusement entre 90 et 95.

[0042] En raison de ses propriétés comme la couleur verte ou jaune-verte, cet alliage peut être utilisé dans de nombreux domaines et, plus particulièrement, dans l'industrie du luxe.

[0043] Aussi, la présente invention concerne également un article comprenant cet alliage d'or ou étant constitué de celui-ci. Il peut notamment s'agir d'un article d'horlogerie, d'un article de joaillerie, d'un article de maroquinerie ou d'un article d'écriture.

[0044] Cet article est avantageusement dépourvu de plaquage métallique.

[0045] Par article d'horlogerie, on désigne notamment les boîtiers de montre, les cadrans, les bracelets métalliques de montres, les fermoirs, les pièces mécaniques d'un mouvement horloger...

[0046] Par article de joaillerie, on désigne également les articles de bijouterie et les ornements, par exemple les accessoires de mode (boutons de manchette, pince à billet, pince à cheveux...).

[0047] Par article de maroquinerie, on désigne notamment les éléments métalliques tels que les boucles de ceinture, les fermoirs de sac à main...

[0048] Par article d'écriture, on désigne notamment les stylos, les coupe papiers...

[0049] La présente invention concerne également un procédé de fabrication de l'alliage d'or, comprenant au moins les étapes successives suivantes :

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

- au moins 750 %₀ d'or,
- 5 à 60 %₀ de fer,
- 115 à 245 %₀ d'argent,

la quantité totale de fer et d'argent étant comprise entre 175 %₀ et 250 %₀,

2) écrouissage de l'alliage obtenu à l'étape 1),

3) optionnellement, recuit par traitement thermique de l'alliage issu de l'étape 2),

4) optionnellement réitération des étapes 2) et 3),

5) optionnellement, durcissement par traitement thermique de l'alliage issu de l'étape 2), 3) ou 4), avantageusement de l'étape 3) ou 4).

[0050] A titre d'exemple, l'alliage peut être préparé se-

lon la séquence (écroui-durci) "1) + 2) + 5)", avantageusement selon la séquence (écroui-recuit-durci) "1) + 2) + 3) + 5)" ou selon la séquence "1) + 2) + 3) + 4) + 5)".

[0051] Lors de l'étape 1), les proportions respectives des métaux correspondent aux proportions de l'alliage final. Cette étape est réalisée conventionnellement, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0052] L'étape 1) consiste à mélanger et à fondre les différents métaux de manière à former un mélange homogène. Cette étape est avantageusement réalisée en chauffant le mélange jusqu'à atteindre la température souhaitée ($> T_{\text{liquidus}}$).

[0053] La cinétique de montée en température ($^{\circ}\text{C}/\text{minute}$) n'ayant généralement pas d'importance, la mise en alliage est avantageusement réalisée par four à induction par exemple.

[0054] De manière avantageuse, l'étape 1) est réalisée à une température comprise entre 800 $^{\circ}\text{C}$ et 2000 $^{\circ}\text{C}$, avantageusement entre 1100 $^{\circ}\text{C}$ et 1500 $^{\circ}\text{C}$.

[0055] L'étape 2) consiste à écrouir l'alliage obtenu après la mise en alliage. Il s'agit d'une étape de durcissement de l'alliage par déformation plastique.

[0056] L'écrouissage de l'étape 2), le traitement thermique de recuit (avantageusement accompagné d'une trempe, par exemple à l'eau) selon l'étape 3) et un traitement thermique de durcissement selon l'étape 5) permettent d'augmenter la dureté de l'alliage. Ces étapes sont réalisées conventionnellement, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0057] Au cours du procédé, selon l'étape 4), l'étape 2) peut être reproduite plusieurs fois, avantageusement entre 2 et 10 fois. Chaque écrouissage est avantageusement suivi de l'étape 3) de recuit par traitement thermique.

[0058] Il peut s'agir d'écrouissages croissant. En d'autres termes, lors de l'étape 4), les écrouissages successifs peuvent être de plus en plus importants.

[0059] Ainsi, le recuit ou les différents recuits de l'étape 3), suivant l'écrouissage de l'étape 2), permet(tent) de réinitialiser la microstructure de l'alliage et ainsi d'optimiser l'écrouissage en évitant la formation de fissures.

[0060] Ainsi, l'étape de recuit 3) permet de recristalliser l'alliage, diminuer ses propriétés mécaniques et de diminuer ou de supprimer les éventuelles contraintes internes suite à une étape d'écrouissage par exemple.

[0061] Cette étape 3) peut être optionnelle, notamment dans le cas où l'étape 2) est réalisée avec un faible taux d'écrouissage.

[0062] L'étape 3) de recuit est avantageusement suivie d'une étape de refroidissement permettant de figer la structure de l'alliage. Ce refroidissement peut être réalisé préalablement à un nouvel écrouissage selon l'étape 2). Le refroidissement consiste avantageusement à réaliser une trempe thermique à l'eau.

[0063] Selon un mode de réalisation préféré, les différents traitements thermiques (recuits) de l'étape 3) sont suivis d'une trempe, avantageusement à l'eau, afin d'éviter un durcissement lors du refroidissement lent qui em-

pêcherait un nouvel écrouissage.

[0064] Le procédé selon l'invention peut également comprendre une telle étape de trempe avant et/ou après l'écrouissage de l'étape 2), par exemple après l'étape 1) et/ou après l'étape 2) et/ou après l'étape 3).

[0065] L'écrouissage de l'étape 2) correspond à un durcissement par déformation plastique, par exemple par laminage ou par étirage. Il est avantageusement réalisé entre 25 et 95 % de réduction de l'épaisseur, plus avantageusement entre 50 et 75 %. En d'autres termes, l'alliage subit une déformation avantageusement comprise entre 25 et 95 %, plus avantageusement entre 50 et 75 %.

[0066] L'écrouissage est avantageusement réalisé à la température ambiante, plus avantageusement entre 15°C et 25°C.

[0067] De manière avantageuse, le procédé comprend une étape 3) de recuit réalisée après l'écrouissage. Ce recuit permet notamment diminuer les propriétés mécaniques afin de permettre d'autres étapes d'écrouissage.

[0068] L'étape 3) est avantageusement réalisée à une température comprise entre 700 et 1200°C, plus avantageusement entre 700 et 1000°C.

[0069] La durée de l'étape 3) est avantageusement comprise entre 10 et 120 minutes, plus avantageusement entre 20 et 90 minutes.

[0070] L'étape optionnelle 5) correspond à un durcissement structural par précipitation de l'alliage obtenu à la suite de l'étape 3) ou 4). Le durcissement structural se manifeste par la formation de précipités d'origines diverses au sein de l'alliage, soit aux joints de grains, soit au sein des grains.

[0071] L'étape 5) est avantageusement réalisée à une température comprise entre 250°C et 700°C, plus avantageusement entre 300 et 500°C.

[0072] La durée de l'étape 5) est avantageusement comprise entre 30 minutes et 10 heures, plus avantageusement entre 1 heure et 6 heures.

[0073] L'étape 5) peut être réalisée sous vide ou sous atmosphère inerte, par exemple sous argon ou sous azote.

[0074] Lors des différentes étapes du procédé, la cinétique de montée en température (°C/minute) n'a généralement pas d'importance. L'homme du métier saura donc mettre en œuvre ces étapes sans aucune difficulté, éventuellement à l'appui de ses connaissances générales.

[0075] L'alliage obtenu à l'issue de l'étape 5) peut se présenter sous la forme d'un produit semi-fini, par exemple une barre, un tube ou une plaque. Il peut ensuite être mis en forme selon les techniques conventionnelles pour former un article d'horlogerie, de joaillerie, de maroquinerie ou d'écriture selon l'invention.

[0076] De manière avantageuse, la mise en forme est réalisée par déformation à froid ou à chaud, puis par étampage, découpage, usinage, par exemple au moyen d'un outil coupant ou par électro érosion ou au moyen d'un laser.

[0077] Selon un autre mode de réalisation, la mise en forme peut être réalisée par fabrication additive. Pour cela, l'alliage est préalablement transformé sous forme de poudre.

[0078] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un article d'horlogerie ou de joaillerie à partir de l'alliage d'or présentement décrit selon les procédés conventionnels.

[0079] L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et des exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

FIGURES

[0080]

La figure 1 illustre la dureté d'alliages selon l'invention, à l'issue de chacune des étapes de leur préparation précédant l'étape 5) de durcissement.

Les figures 2 à 4 illustrent la dureté d'alliages selon l'invention en fonction des conditions (température et durée) de durcissement de l'étape 5).

Les figures 5 et 6 illustrent les coordonnées a^* et b^* selon l'espace de couleur CIE $L^*a^*b^*$ pour des alliages selon l'invention, en fonction de leur teneur en fer.

La figure 7 illustre les zones 0N à 6N de l'espace de couleur CIE $L^*a^*b^*$.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0081] Quatre alliages d'or selon l'invention ont été préparés :

- $Au_{751}Ag_{237}Fe_{12}$,
- $Au_{751}Ag_{234}Fe_{15}$,
- $Au_{751}Ag_{231}Fe_{18}$,
- $Au_{751}Ag_{229}Fe_{20}$.

Préparation des alliages :

[0082] Ces alliages ont été préparés selon les étapes suivantes :

1) mise en alliage, dans un four à arc, d'un mélange comprenant, en poids par rapport au poids total des métaux :

- 751 ‰ d'or,
- 229 à 237 ‰ d'argent,
- 12 à 20 ‰ de fer,

2) laminage à 33% de l'alliage issu de l'étape 1),

3) recuit de l'alliage issu de l'étape 2) à 750°C pendant 30 minutes, trempe à l'eau,

4) laminage à 50% de l'alliage issu de l'étape 3) et recuit à 750°C pendant 30 minutes, trempe à l'eau,

5) vieillissement (durcissement) par traitement thermique de l'alliage de l'étape 5) à 350 °C, 400 °C ou 450 °C pendant 3 heures à 6 heures.

Dureté des alliages :

[0083] La dureté de ces alliages a été déterminée après chacune des étapes 1) à 4) du procédé (figure 1). Elle varie de 60 à 160 Hv selon l'alliage et l'étape concernée.

[0084] Elle a également été déterminée après l'étape 5) de durcissement, en fonction de la durée et de la température de durcissement (figures 2 à 4).

[0085] Lorsque l'étape 5) est réalisée à 350 °C (figure 2), la dureté varie de 80 Hv ($\text{Au}_{751}\text{Ag}_{237}\text{Fe}_{12}$, 1 heure de durcissement) à 190 Hv ($\text{Au}_{751}\text{Ag}_{229}\text{Fe}_{20}$, 4 heures ou plus de durcissement).

[0086] Lorsque l'étape 5) est réalisée à 400 °C (figure 3), la dureté varie de 150 Hv ($\text{Au}_{751}\text{Ag}_{237}\text{Fe}_{12}$, 1 heure de durcissement) à 190 Hv ($\text{Au}_{751}\text{Ag}_{234}\text{Fe}_{15}$, 1 heure ou plus de durcissement).

[0087] Lorsque l'étape 5) est réalisée à 450 °C (figure 4), la dureté varie de 100 Hv ($\text{Au}_{751}\text{Ag}_{237}\text{Fe}_{12}$, 1 heure de durcissement) à 170 Hv ($\text{Au}_{751}\text{Ag}_{234}\text{Fe}_{15}$, 1 heure de durcissement).

Couleur des alliages :

[0088] La couleur de ces alliages a été déterminée selon l'espace de couleur CIE $L^*a^*b^*$ et la norme ISO 8654.

[0089] Les figures 5 et 6 illustrent respectivement la coordonnée a^* et la coordonnée b^* selon l'espace de couleur CIE $L^*a^*b^*$ de ces alliages selon l'invention, en fonction de leur teneur en fer.

Revendications

1. Alliage d'or comprenant, en poids :

- au moins 750 % d'or,
- 5 à 60 % de fer,
- 115 à 245 % d'argent,

la quantité totale de fer et d'argent étant comprise entre 165 % et 250 %.

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

- au moins 750 % d'or,
- 5 % à 20 % de fer,
- 160 % à 245 % d'argent.

3. Alliage d'or selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or comprend entre 750 % et 780 % d'or.

4. Alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or comprend entre 5 et 20 % de fer.

5. Alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or comprend 2 % ou moins d'un élément affineur de grains choisi dans le groupe comprenant le ruthénium, le rhénium, l'iridium, le cobalt, le vanadium, le molybdène, l'yttrium et leurs mélanges.

6. Alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or comprend moins de 0,01 % de chacun des éléments suivants : cadmium, cuivre, magnésium, zirconium et cobalt.

7. Alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or est constitué d'or, de fer et d'argent.

8. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or correspond à l'une des formules suivantes :

- $\text{Au}_{751}\text{Ag}_{237}\text{Fe}_{12}$,
- $\text{Au}_{751}\text{Ag}_{234}\text{Fe}_{15}$,
- $\text{Au}_{751}\text{Ag}_{231}\text{Fe}_{18}$,
- $\text{Au}_{751}\text{Ag}_{229}\text{Fe}_{20}$,

les quantités respectives des éléments étant exprimées en poids.

9. Alliage d'or selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or correspond à l'une des formules suivantes :

- $\text{Au}_{753}\text{Ag}_{235}\text{Fe}_{12}$,
- $\text{Au}_{753}\text{Ag}_{232}\text{Fe}_{15}$,
- $\text{Au}_{753}\text{Ag}_{229}\text{Fe}_{18}$,
- $\text{Au}_{753}\text{Ag}_{227}\text{Fe}_{20}$,

les quantités respectives des éléments étant exprimées en poids.

10. Alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'alliage d'or présente, selon l'espace de couleur CIE $L^*a^*b^*$:

- une valeur a^* comprise entre -1 et -8, avantageusement entre -2 et -6,
- une valeur b^* comprise entre 15 et 30, avantageusement entre 18 et 25, et
- une valeur L^* comprise entre 80 et 97, avantageusement entre 90 et 95

11. Article d'horlogerie, de joaillerie, de maroquinerie ou d'écriture comprenant l'alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 10.

12. Article d'horlogerie, de joaillerie, de maroquinerie ou d'écriture comprenant l'alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 10, l'article étant dépourvu de plaquage métallique. 5
13. Procédé de fabrication de l'alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 10, comprenant au moins les étapes successives suivantes :
- 1) mise en alliage d'un mélange comprenant, en poids par rapport au poids total des métaux : 10
- au moins 750 ‰ d'or,
 - 5 à 60 ‰ de fer,
 - 115 à 245 ‰ d'argent, 15
- la quantité totale de fer et d'argent étant comprise entre 165 ‰ et 250 ‰,
- 2) écrouissage de l'alliage obtenu à l'étape 1), 20
- 3) optionnellement, recuit par traitement thermique de l'alliage issu de l'étape 2),
- 4) optionnellement, répétition des étapes 2) et 3),
- 5) optionnellement, durcissement de l'alliage issu de l'étape 2), 3) ou 4). 25
14. Procédé selon la revendications 13, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes 1), 2) et 5), ou les étapes 1), 2), 3) et 5), ou les étapes 1), 2), 3), 4) et 5. 30
15. Procédé selon la revendications 13 ou 14, **caractérisé en ce que** l'étape 4) consiste à réaliser des écrouissages successifs et de plus en plus importants. 35

40

45

50

55

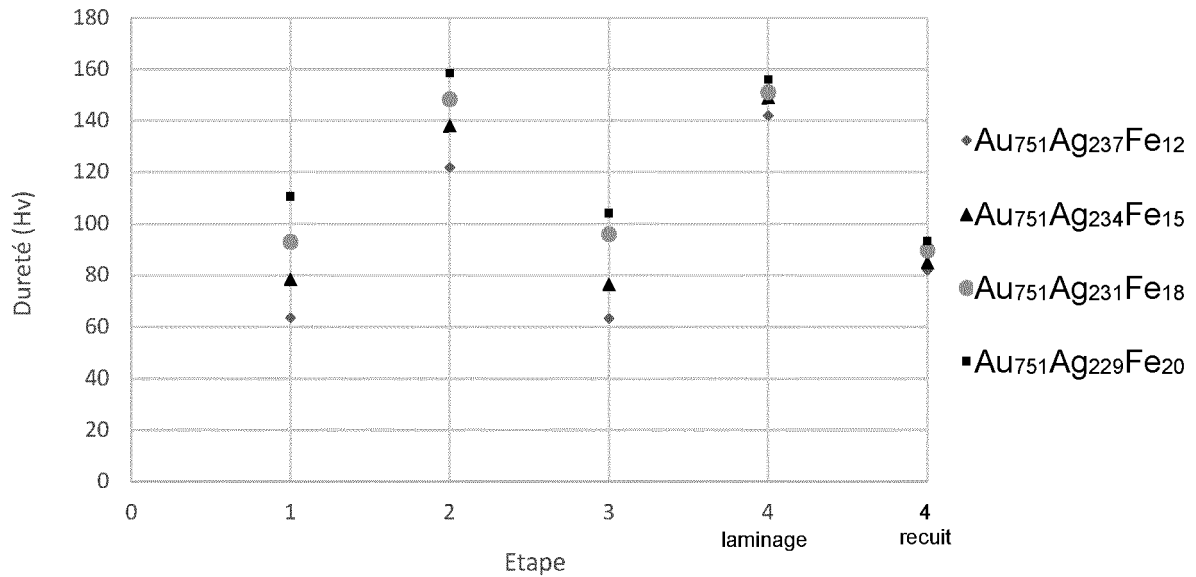


Figure 1

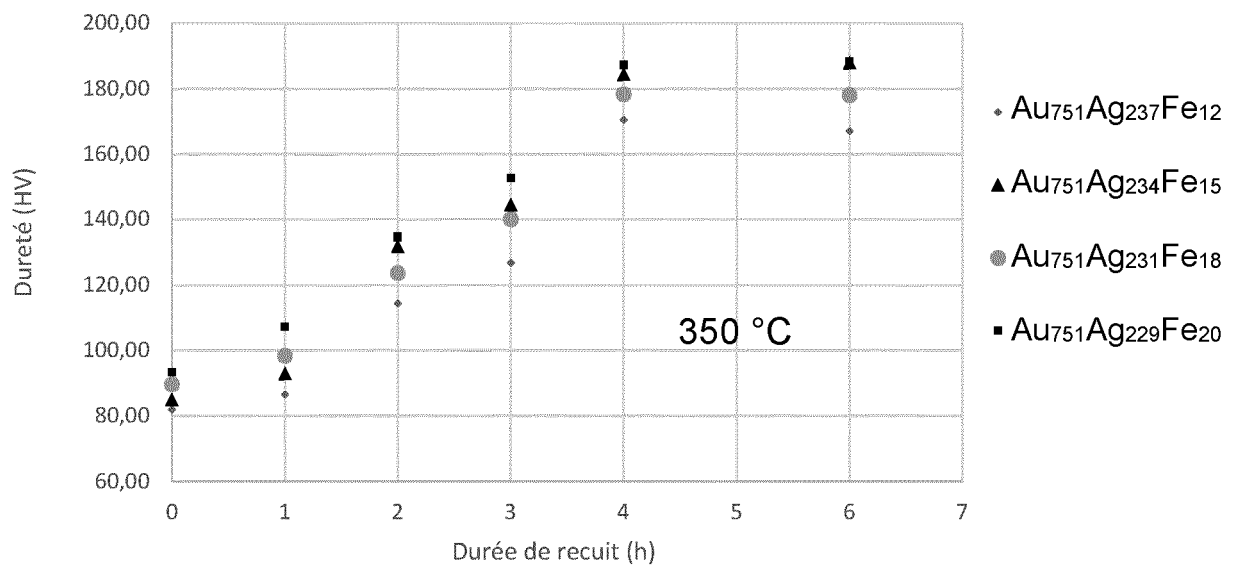


Figure 2

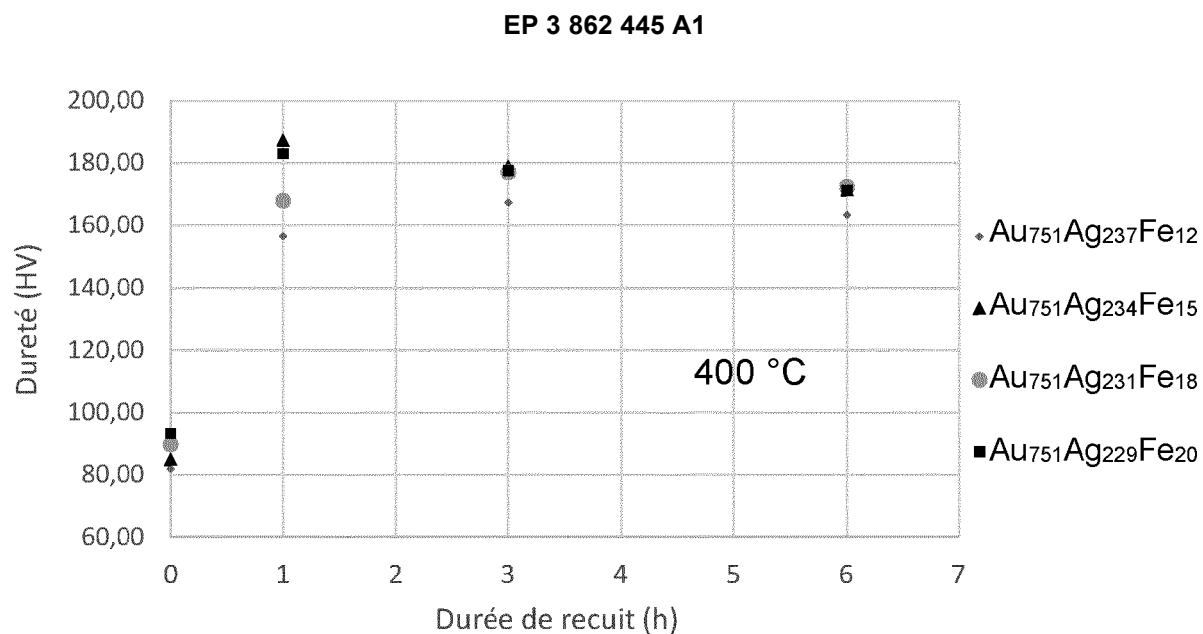


Figure 3

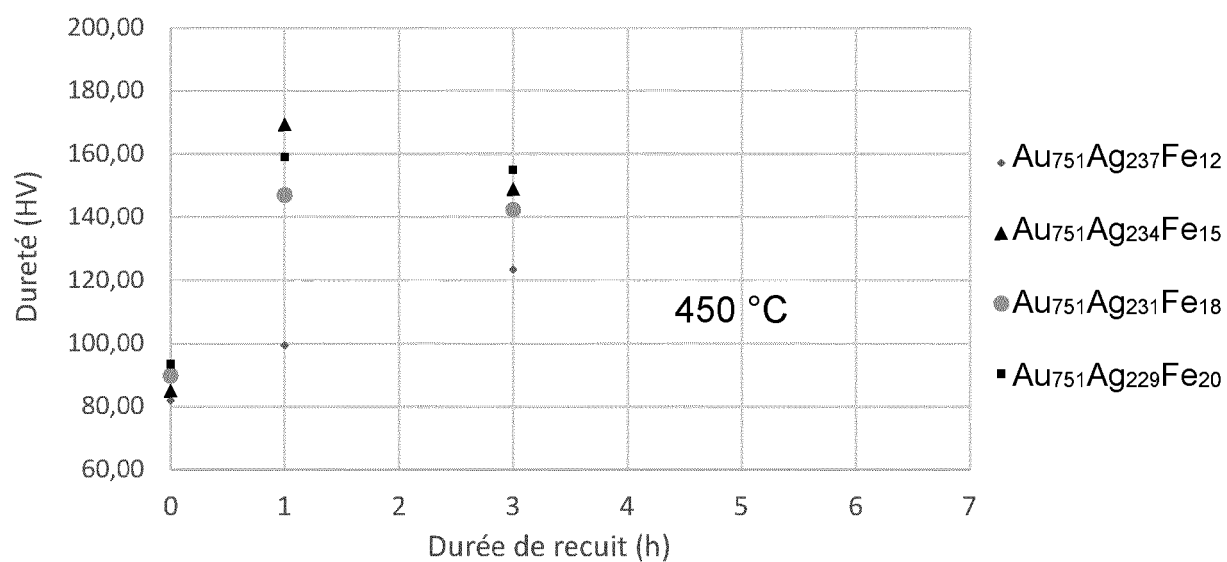


Figure 4

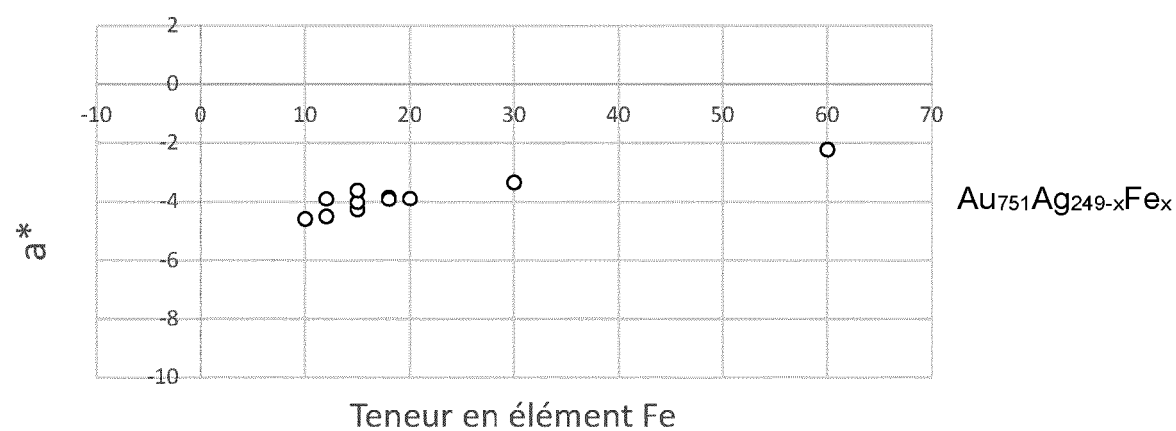


Figure 5

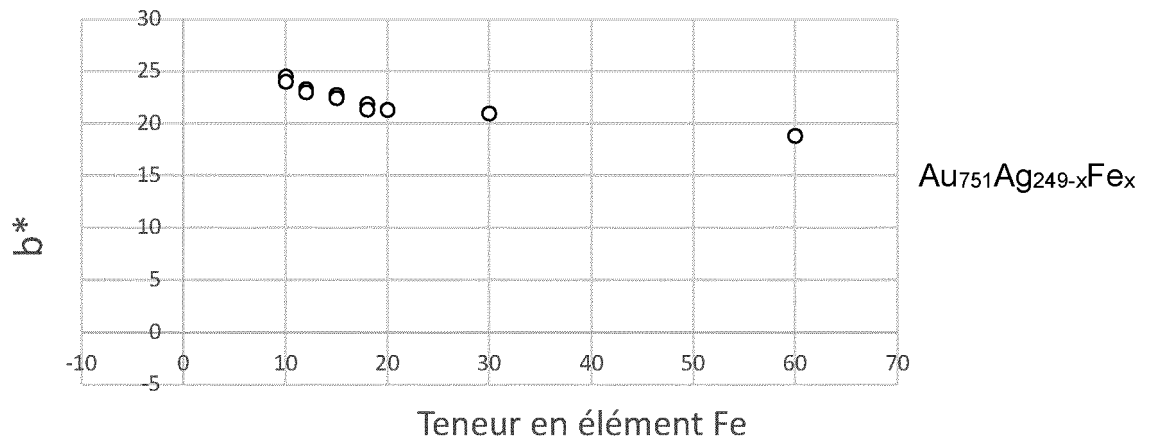


Figure 6

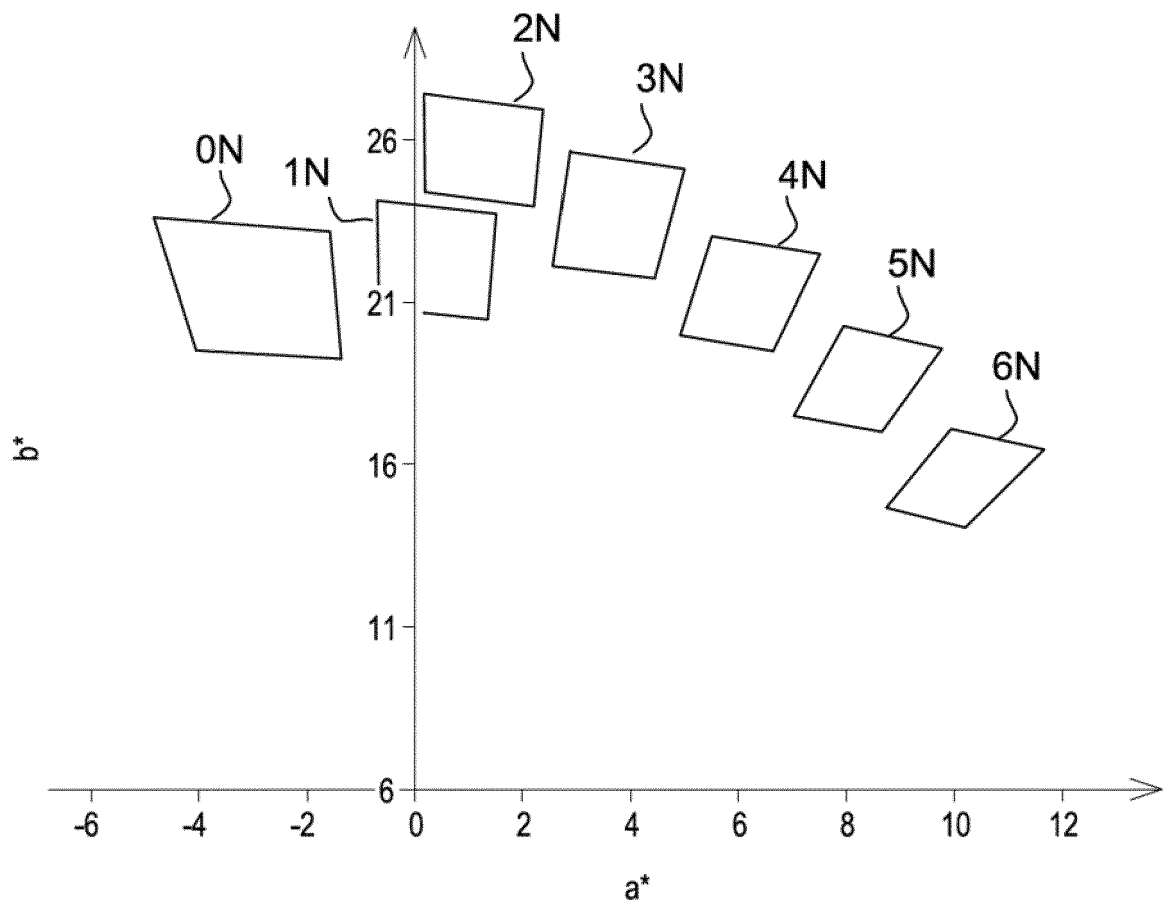


Figure 7



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 20 15 6043

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2015/345001 A1 (ARNABOLDI SERGIO [IT] ET AL) 3 décembre 2015 (2015-12-03) * exemples 1, 9, 10 *	1-15	INV. C22C5/02 C22F1/14
X	US 2 229 463 A (LEACH ROBERT H) 21 janvier 1941 (1941-01-21) * revendications 1,2 *	1-10	
A	WO 2019/175826 A1 (ARGOR HERAEUS SA [CH]) 19 septembre 2019 (2019-09-19) * le document en entier *	11-15	
A	CN 105 803 245 B (ZHEJIANG GPILOT TECH CO LTD) 20 octobre 2017 (2017-10-20) * le document en entier *	1-15	
A	CN 108 866 374 A (GUANGZHOU YUZHONG TECH CO LTD) 23 novembre 2018 (2018-11-23) * le document en entier *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C C22F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		8 juillet 2020	Martinez Miró, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 20 15 6043

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.
08-07-2020

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015345001 A1	03-12-2015	CH 709207 B1	15-08-2018
		CN 105008561 A	28-10-2015
		EP 2925896 A1	07-10-2015
		EP 3428295 A1	16-01-2019
		HK 1210504 A1	22-04-2016
		JP 2016505710 A	25-02-2016
		JP 2019108614 A	04-07-2019
		US 2015345001 A1	03-12-2015
		US 2018312953 A1	01-11-2018
		WO 2014087216 A1	12-06-2014

US 2229463 A	21-01-1941	AUCUN	

WO 2019175826 A1	19-09-2019	CH 714785 A1	30-09-2019
		EP 3645760 A1	06-05-2020
		WO 2019175826 A1	19-09-2019

CN 105803245 B	20-10-2017	AUCUN	

CN 108866374 A	23-11-2018	AUCUN	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82