



(11) **EP 3 165 621 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
10.05.2017 Bulletin 2017/19

(51) Int Cl.:
C22C 30/02 (2006.01) **C22C 5/02** (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) **C22F 1/14** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **15193182.1**

(22) Date de dépôt: **05.11.2015**

(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:
MA MD

(71) Demandeur: **Nivarox-FAR S.A.**
2400 Le Locle (CH)

(72) Inventeurs:
• **VINCENT, Denis**
2000 Neuchâtel (CH)
• **CHARBON, Christian**
2054 Chézard-St-Martin (CH)

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

(54) **PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN FIL EN ALLIAGE D'OR**

(57) Procédé de fabrication d'un fil en alliage d'or:
- on compose un alliage comportant de 33,33% à 45,83% d'Au, de 3,64% à 12,44% de Zn, de 18,46% à 45,02% de Cu, de 9,88% et 33,78 % de Ni, et de 0,0 à 5,0% d'éléments parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re,
- on coule en continu une barre, de diamètre de 8,0 à 20,0 mm,
- on lamine ladite barre en limitant la déformation de la section à moins de 20% par passe, préférentiellement 13%,

- on mesure la déformation cumulée par rapport à la section initiale,
- on cesse le laminage quand la déformation cumulée atteint 60% à 75%, on effectue un recuit,
- on reprend le laminage et on réitère le processus de laminage, de mesure, et de recuit jusqu'à l'atteinte de la section souhaitée,
- on étire le laminé pour obtenir un fil profilé de section circulaire.

EP 3 165 621 A1

DescriptionDomaine de l'invention

5 **[0001]** La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un fil en alliage d'or de 8 à 11 carats coulé à un diamètre initial inférieur ou égal à 20 mm pour obtenir un fil d'un diamètre final qui est compris entre le diamètre initial coulé et 0.1 mm.

[0002] L'invention concerne le domaine de la métallurgie des alliages pour l'horlogerie et la bijouterie.

10 Arrière-plan de l'invention

[0003] Il existe sur le marché principalement deux sortes d'alliages d'or gris : les alliages dans lesquels le métal de blanchiment de l'or est le nickel, et ceux où ce métal est le palladium.

15 **[0004]** Bien que toujours moins utilisés, en bijouterie, pour cause de propriétés allergènes, les alliages au nickel peuvent être encore utilisés en horlogerie pour des pièces qui ne sont jamais au contact de la peau. De plus, le faible coût matière pour le nickel par rapport au palladium en fait des alliages intéressants pour ces applications horlogères.

[0005] Chacun de ces alliages d'or présente toutefois des inconvénients.

20 **[0006]** En effet, bien que ces alliages d'or au nickel, présentent une chromaticité très faible, ce qui les rend très attractifs pour leur relative blancheur, ils ne peuvent avoir qu'un seul mode de mise en forme, la coulée par cire perdue, car à l'état recuit ils ont une dureté élevée, typiquement supérieure à 260 Hv pour un alliage d'or 18K avec 21% en masse de nickel. Or cette dureté les rend peu déformables à froid et donc peu aptes aux conditions de travail des bijoutiers et des fabricants de pièces d'habillage horloger, telles que des boîtes de montres des aiguilles, appliques de cadran, etc., principaux utilisateurs de ces alliages. On a notamment remarqué lors d'essais avec ces alliages d'or au nickel qu'ils étaient sensibles à la fissuration lors d'opérations d'étirage à froid ainsi qu'au cours de traitement thermique/trempe, lors de recuit de recristallisation après déformation, notamment dès que la teneur en nickel dépassait 5% en masse.

25 **[0007]** On notera également que les alliages à relativement faible teneur en or, typiquement les alliages 9 carats, sont sensibles à la fissuration et à la corrosion sous contrainte comme cela est décrit par exemple par B. Neumeyer dans la publication intitulée « A facile chemical screening method for the detection of stress corrosion cracking in 9 carat gold alloys », Gold Bulletin, volume 42 N °3 2009.

30 **[0008]** Les alliages d'or au palladium sont chers compte tenu du prix du palladium, et du fait qu'il doit être ajouté dans l'alliage en quantité substantielle pour obtenir un effet blanchissant. Par ailleurs la dureté des alliages d'or au palladium typiquement de 120 HV permet certes une déformation à froid satisfaisante mais n'est toutefois pas suffisante pour satisfaire aux exigences requises pour la réalisation de pièces d'habillage horloger.

35 **[0009]** L'élaboration par laminage de fils en alliage d'or au nickel est difficile : la multiplication des passes de laminage produit des défauts métallurgiques indésirables, ainsi la malléabilité de l'alliage diminue au fur et à mesure de l'avancée du laminage. Malheureusement les recuits de recristallisation, effectués pour la restauration des propriétés homogénéisent l'alliage, avec un durcissement, par mise en solution du nickel, défavorable aux déformations ultérieures.

40 Résumé de l'invention

[0010] D'autres éléments tels que le cobalt, le fer et l'argent peuvent être ajoutés pour tenter de pallier les inconvénients du nickel et du palladium, tout en participant à l'effet blanchissant des alliages d'or. Toutefois on s'est aperçu que leur quantité dans l'alliage pour atteindre les propriétés de couleur et de ductilité exigées dans le domaine de l'horlogerie et la bijouterie, amenait d'autres inconvénients.

45 **[0011]** Typiquement, le cobalt, qui a des propriétés voisines de celles du nickel, peut être substitué au moins partiellement au nickel, mais cette substitution augmente très fortement la plupart des caractéristiques mécaniques au détriment de la ductilité de l'alliage.

50 **[0012]** L'ajout de fer après quelques pourcents provoque un effet ferromagnétique. Cet effet se manifeste pour les alliages d'or au palladium comme ceux au nickel. Cet effet peut se révéler néfaste pour certaines applications, notamment pour une utilisation dans le domaine horloger dans lequel l'influence d'un champ magnétique externe peut perturber les performances chronométriques d'un mouvement horloger.

55 **[0013]** L'argent à faible teneur ne participe pas à un effet blanchissant, mais comme il est relativement neutre dans les propriétés métallurgiques des alliages d'or, il peut servir à faire la balance pour boucler la composition au titre, avec pour inconvénient d'amener au-delà de quelques pourcents le ternissement de l'alliage, et aussi de favoriser une démixtion avec les éléments ferreux : nickel, cobalt et fer, provoquant ainsi l'effet ferromagnétique.

[0014] Le marché a déjà tenté de remédier aux problèmes susmentionnés en proposant un alliage d'or blanc ou gris au nickel comprenant, exprimé en masse, entre 37,5 et 37,7% d'or, de l'ordre 9% de nickel, de l'ordre de 2% de palladium,

de l'ordre de 9% d'argent, de l'ordre de 32 % de Cu et de l'ordre de 10% de zinc, le reste étant formé de différents éléments destinés à améliorer les propriétés de l'alliage. Cet alliage d'or gris présente une bonne résistance à la fissuration sous diverses conditions de sollicitations mécaniques, notamment en fatigue et en déformation à froid, mais sa relative faible teneur en nickel fait qu'il présente en revanche une couleur avec des reflets jaunes qui ne lui permet pas de

répondre aux critères de blancheur requis pour une utilisation dans la bijouterie ou l'horlogerie.

[0015] Un autre alliage d'or blanc ou gris au nickel mais exempt de palladium et d'argent a également été testé par la demanderesse. Cet alliage d'or blanc ou gris au nickel comprend, exprimé en masse, entre 37,5 et 37,7% d'or, de l'ordre 19% de nickel, de l'ordre de 31 % de Cu, de l'ordre de 12% de zinc et de l'ordre de 0,5% de manganèse, le reste étant formé de différents éléments destinés à améliorer les propriétés de l'alliage. Cet alliage d'or gris présente un éclat et une couleur répondant aux critères requis pour une utilisation dans la bijouterie ou l'horlogerie, mais il présente toutefois une mauvaise résistance à la fissuration sous diverses conditions de sollicitations, notamment lors de traitements thermiques de recristallisation.

[0016] La présente invention a donc pour but de déterminer les conditions d'obtention de fil en alliage d'or permettant d'améliorer substantiellement les alliages d'or blanc ou gris en fournissant un alliage d'or gris sans cobalt, sans fer, sans argent et sans palladium et à haute teneur en nickel permettant d'éliminer le palladium sans réduire ses propriétés de déformabilité ni ses propriétés métallurgiques, et en mettant au point un procédé de transformation permettant l'obtention de fil de petit diamètre de bonne qualité métallurgique, homogène et sans micro-fissures.

[0017] A cet effet, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un fil en alliage d'or de 8 à 11 carats coulé à un diamètre initial inférieur ou égal à 20 mm pour obtenir un fil d'un diamètre final, compris entre le diamètre initial coulé et 0.1 mm, selon la revendication 1.

[0018] La mise au point de l'invention permet la sélection d'un alliage d'or gris sans cobalt, sans fer, sans argent et sans palladium et à haute teneur en nickel, dont la déformabilité permet sa transformation par la technique d'étréage à froid sans risque de fissuration, et qui est économique à réaliser et aisé à mettre en oeuvre.

[0019] Un avantage de la présente invention est l'obtention d'un fil en alliage d'or présentant un compromis intéressant entre une couleur et un éclat d'une blancheur suffisante pour répondre aux exigences esthétiques du domaine de l'habillement horloger et la résistance à la fissuration lors de sa mise en forme par déformation à froid.

[0020] Un autre avantage est la facilité de polissage, et l'obtention d'une grande blancheur après polissage.

Description détaillée des modes de réalisation préférés

[0021] A cet effet, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un fil en alliage d'or de 8 à 11 carats coulé à un diamètre initial inférieur ou égal à 20 mm pour obtenir un fil d'un diamètre final, compris entre le diamètre initial coulé et 0.1 mm. Ce procédé comporte les étapes suivantes:

- on effectue une composition d'alliage comportant, en pourcentage en masse du total:

Au entre 33,33% à 45,84%,

Zn entre 3,64% et 12,44%,

Cu entre 18,46% et 45,02%,

Ni entre 9,88% et 33,78 %,

et de 0,0 à 5,0% d'au moins un des éléments choisis parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re,

et le total des teneurs des éléments dudit alliage étant limité à 100% par adaptation de la teneur en Cu,

- on effectue la coulée d'une barre en coulée continue, dont la section est inscrite dans un diamètre de 8,0 à 20,0 mm,
- on lamine à la coche la barre obtenue brute de coulée, de préférence sous une section sensiblement rectangulaire, de préférence en tournant le laminé obtenu d'un quart de tour avant chaque passe de laminage, et on limite la déformation de la section à une valeur inférieure ou égale à 20% par passe,
- on mesure la déformation cumulée sur le laminé par rapport à la section initiale de la barre brute de coulée,
- on cesse le laminage quand la déformation cumulée de la section est comprise entre 60% et 75%, pour effectuer un recuit sur un laminé de section intermédiaire entre 600 et 650 °C durant 30 minutes sous protection de gaz réducteur, de préférence N₂+H₂,
- on reprend le laminage avec les mêmes paramètres, on mesure la déformation cumulée sur le laminé par rapport à cette section intermédiaire, et on cesse le laminage quand la déformation cumulée de la section, entre la section du laminé et la section intermédiaire, est comprise entre 60% et 75%, pour effectuer un recuit, et on réitère le processus de laminage, de mesure, et de recuit jusqu'à l'atteinte de la section de laminé souhaitée,
- on étire le laminé pour ramener la section à un profil sensiblement circulaire et obtenir un fil profilé.

[0022] Plus particulièrement, lors du laminage à la coche, on limite la déformation de la section à une valeur inférieure

EP 3 165 621 A1

ou égale à 13% par passe.

[0023] De préférence, on limite à trois le nombre de recuits.

[0024] Dans une mise en oeuvre particulière, on limite à trois le nombre de passes d'étirage.

[0025] Dans une mise en oeuvre particulière, on redresse le fil obtenu par ces passes d'étirage.

5 **[0026]** Dans une mise en oeuvre particulière, on coupe le fil profilé à longueur après son élaboration complète.

[0027] Dans une mise en oeuvre particulière, on limite, au sein de la composition d'alliage, en pourcentage en masse du total, les teneurs :

10 Au entre 33,33% à 45,84%,
 Zn entre 4,48% et 12,44%,
 Cu entre 22,72% et 45,02%,
 Ni entre 12,16% et 33,78 %.

15 **[0028]** Dans une autre mise en oeuvre particulière, on limite, au sein de la composition d'alliage, en pourcentage en masse du total, les teneurs :

20 - Au entre 37,50% et 37,70%,
 - Zn entre 4,20% et 11,67%
 - Cu entre 21,23% et 2,21%,
 - Ni entre 11,36% et 31,67%.

[0029] Dans une autre encore mise en oeuvre particulière, on limite, au sein de la composition d'alliage, en pourcentage en masse du total, les teneurs :

25 - Au entre 41,67% et 42,50%,
 - Zn entre 3,86% et 10,89%
 - Cu entre 19,59% et 39,39%,
 - Ni entre 10,49% et 29,55%.

30 **[0030]** Dans une autre encore mise en oeuvre particulière, on limite, au sein de la composition d'alliage, en pourcentage en masse du total, les teneurs :

35 Au entre 33,33% à 45,84%,
 Zn entre 3,64% et 10,11%,
 Cu entre 18,46% et 36,58%,
 Ni entre 9,88% et 27,44 %.

[0031] Plus particulièrement, on incorpore, au sein de la composition d'alliage, au moins un des éléments Ir, Ti, Si, entre 0,002% et 1,000 % en pourcentage en masse du total.

40 **[0032]** Plus particulièrement, on incorpore, au sein de la composition d'alliage, du Si, entre 0,30% et 1,00 % en pourcentage en masse du total.

[0033] Plus particulièrement, on incorpore, au sein de la composition d'alliage, du Ti, entre 20 et 500 ppm.

[0034] Plus particulièrement, on incorpore, au sein de la composition d'alliage, du Re, entre 0,000% et 0,002 % en pourcentage en masse du total.

45 **[0035]** Plus particulièrement, on incorpore, au sein de la composition d'alliage, du In entre 1,00% et 4,00 % en pourcentage en masse du total.

[0036] Plus particulièrement, on réalise ledit fil avec un diamètre supérieur ou égal à 0,1 mm.

[0037] Plus particulièrement, on réalise ledit fil avec un diamètre inférieur ou égal à 20,0 mm.

50 **[0038]** Dans une mise en oeuvre préférée, on transforme ce fil par emboutissage pour former un cadran, ou une applique de cadran, ou une aiguille.

[0039] Avec un alliage répondant à la définition susmentionnée on obtient un alliage d'or gris répondant à l'ensemble des critères requis pour des alliages destinés à être utilisés dans le domaine horloger et de la bijouterie notamment pour ce qui concerne sa couleur et son éclat ainsi que son aptitude à être déformé à froid sans risque de fissuration. A cela s'ajoute une résistance satisfaisante à la corrosion. On notera également que l'absence de palladium et d'argent permet d'obtenir un alliage économique.

55 **[0040]** Selon un mode particulier de réalisation, voisin de l'invention, l'alliage d'or est un alliage à 7 carats et comporte exprimé en masse, entre 29 et 30% d'or, entre 4,8 et 13% de Zn, entre 24,2 et 47 % de Cu et entre 13 et 35 % de nickel, et éventuellement au plus 5% d'au moins un des éléments choisis parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

EP 3 165 621 A1

[0041] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'alliage d'or est un alliage à 9 carats et comporte entre 37,5 et 38,5% d'or, entre 4,2 et 11,5% de Zn, entre 21,5 et 41,5% de Cu et entre 11,5 et 31,2 % de nickel, et éventuellement au plus 5% d'au moins un des éléments choisi parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

[0042] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'alliage d'or est un alliage à 10 carats et comporte, exprimé en masse, entre 41,5 et 42,5% d'or, entre 3,9 et 10,7% de Zn, entre 19,9 et 38,8% de Cu et entre 10,7 et 29,1 % de nickel, et éventuellement au plus 5% d'au moins un des éléments choisi parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

[0043] Selon un autre encore mode de réalisation voisin de l'invention, l'alliage d'or est un alliage à 13 carats et comporte exprimé en masse, entre Au 54 et 55%, entre 3,1 et 8,4% de Zn, entre 15,7 et 30,4% de Cu et entre 8,4 et 22,8 % de nickel, et éventuellement au plus 5% d'au moins un des éléments choisi parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

[0044] Selon une variante des modes de réalisation ci-dessus, l'alliage d'or comporte au moins un des éléments Ir, Ti, Si, dans une proportion pour chaque élément comprise entre 0,002 et 1 % en masse, et, quand il comprend du Si, la proportion de Si est de préférence comprise 0,3 et 1 % en masse, et, quand il comprend du Ti, la proportion de Ti est de préférence comprise 20 et 500 ppm, et, quand il comprend du Re, la proportion de Re est de préférence de 0,002% en masse, et, quand il comprend de l'indium, la proportion d'indium est de préférence comprise entre 1 et 4% en masse.

[0045] Les alliages d'or selon l'invention trouvent une application particulière pour la réalisation de pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie et en particulier pour la réalisation de cadrans, d'appliques de cadran et d'aiguilles indicatrices pour pièce d'horlogerie. Dans cette application cet alliage permet notamment d'éviter le dépôt galvanique de rhodium qui est couramment utilisé dans le domaine horloger pour conférer aux pièces traitées un éclat et une couleur d'une blancheur satisfaisante.

[0046] Pour préparer la composition d'alliage d'or gris selon l'invention on procède de la façon suivante :

Les principaux éléments entrant dans la composition de l'alliage ont une pureté de 999.9 pour mille et sont désoxydés.

[0047] On place les éléments de la composition de l'alliage dans un creuset que l'on chauffe jusqu'à fusion des éléments.

[0048] Le chauffage est réalisé dans un four à induction étanche sous pression partielle d'azote.

[0049] L'alliage fondu est coulé dans une lingotière.

[0050] Après solidification, on fait subir au lingot une trempe à l'eau.

[0051] Le lingot trempé est ensuite laminé à froid puis recuit. Le taux d'écrouissage entre chaque recuit est de 66 à 80 %, et de préférence entre 60 et 75%.

[0052] Chaque recuit dure 20 à 30 minutes et se fait entre 600 et 650 °C sous une atmosphère réductrice composée de N₂ et H₂.

[0053] Le refroidissement après les recuits peut se faire par une trempe à l'eau.

[0054] Les exemples qui vont suivre ont été réalisés conformément aux conditions exposées dans le tableau 1 ci-dessous et se rapportent tous à des alliages d'or gris de 7 à 13 carats. Les proportions indiquées sont exprimées en pourcentage en masse.

Tableau 1

N°	Au.	Pd.	Ag.	Cu.	Ni.	Zn.	Ti.	Mn.
0	37.57	2.00	9.00	31.83	9.30	10.30	0.00	0.00
1	37.70	0.00	0.00	30.80	19.00	12.00	0.00	0.50
2	37.70	0.00	0.00	31.27	19.00	12.00	0.03	0.00
3	37.70	0.00	0.00	40.30	15.00	7.00	0.00	0.00
4	37.60	0.00	0.00	38.40	17.00	7.00	0.00	0.00
5	37.60	0.00	0.00	36.40	19.00	7.00	0.00	0.00
6	29.15	0.00	0.00	41.33	21.57	7.95	0.00	0.00
7	54.20	0.00	0.00	26.70	14.00	5.10	0.00	0.00
8	41.70	0.00	0.00	34.00	17.75	6.55	0.00	0.00

[0055] L'alliage No 0 est un alliage de l'art antérieur qui n'est pas assez blanc par manque de nickel et les alliages No 1 et 2 réalisés et testés par la demanderesse fissurent lors de des traitements thermiques de recristallisation.

[0056] Différentes compositions de l'invention, à savoir les alliages Nos 3 à 8, ont été élaborées et testées en déformation pour répondre à la triple contrainte d'éclat, de blancheur et de capacité de déformation requise pour des alliages

EP 3 165 621 A1

destinés à être utilisés dans le domaine horloger et de la bijouterie et y ont répondu de manière satisfaisante.

[0057] On trouvera dans le tableau 2 ci-dessous différentes propriétés des alliages selon les exemples No 0 à No 8 du tableau 1. Le tableau 2 donne en particulier les indications relatives à la dureté de l'alliage à l'état coulé, recuit et écroui ainsi qu'à la couleur mesurée dans un système de coordonnées à trois axes. Ce système de mesure à trois dimensions dénommé CIELab, CIE étant le sigle de la Commission Internationale de l'Eclairage et Lab les trois axes de coordonnées, l'axe L mesurant la composante blanc-noir (noir=0 ; blanc =100), l'axe *a* mesurant la composante rouge-vert (rouge = valeurs positives +a ; vert =valeurs négatives -a) et l'axe *b* mesurant la composante jaune-bleu (jaune = valeurs positives +b ; bleu =valeurs négatives -b). (cf. norme ISO7724 établie par la Commission Internationale de l'Eclairage).

Tableau 2

N°	L.	a*.	b*.	Hv coulé	Hv recuit	Hv écroui	Ecr. %
0	87.66	0.72	9.16	165	180	300	75
1	85.14	-0.04	5.27	150	180	290	70
2	85.34	0.04	5.84	140	180	290	70
3	86.05	1.05	7.01	130	170	280	70
4	85.66	0.58	6.05	135	170	295	70
5	86.08	0.54	5.64	180	195	295	70

[0058] Il ressort du tableau 2 que l'alliage No 0 de l'art antérieur présente une forte composante *b** qui lui confère un aspect jaunâtre non acceptable pour une application horlogère tandis que les alliages de l'invention No 3 à No 5 présentent une composante *b** notablement inférieure rendant la composante jaunâtre de la couleur de l'alliage imperceptible à l'oeil nu. Les alliages No 1 et 2 répondent au critère esthétique en termes de couleur mais ne se laissent pas déformer mécaniquement à froid sans fissuration.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un fil en alliage d'or de 8 à 11 carats coulé à un diamètre initial inférieur ou égal à 20 mm pour obtenir un fil d'un diamètre final, compris entre le diamètre initial coulé et 0.1 mm, **caractérisé en ce que:**

- on effectue une composition d'alliage comportant, en pourcentage en masse du total:

Au entre 33,33% à 45,84%,

Zn entre 3,64% et 12,44%,

Cu entre 18,46% et 45,02%,

Ni entre 9,88% et 33,78 %,

et de 0,0 à 5,0% d'au moins un des éléments choisi parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re,

et le total des teneurs des éléments dudit alliage étant limité à 100% par adaptation de la teneur en Cu,

- on effectue la coulée d'une barre en coulée continue, dont la section est inscrite dans un diamètre de 8,0 à 20,0 mm ;

- on lamine à la coche ladite barre brute de coulée sous une section sensiblement rectangulaire, en tournant le laminé obtenu d'un quart de tour avant chaque passe de laminage, et on limite la déformation de la section à une valeur inférieure ou égale à 20% par passe,

- on mesure la déformation cumulée sur le laminé par rapport à la section initiale de ladite barre brute de coulée, - on cesse le laminage quand la déformation cumulée de la section est comprise entre 60% et 75%, pour effectuer un recuit sur un laminé de section intermédiaire, à une température comprise entre 600 °C et 650°C, pendant une durée de 20 à 30 minutes, sous atmosphère réductrice composée de N₂ et H₂, ledit recuit étant suivi d'un refroidissement sous gaz ou à l'eau ;

- on reprend le laminage avec les mêmes paramètres, on mesure la déformation cumulée sur le laminé par rapport à ladite section intermédiaire, et on cesse le laminage quand la déformation cumulée de la section, entre la section du laminé et ladite section intermédiaire, est comprise entre 60% et 75%, pour effectuer un recuit, et on réitère le processus de laminage, de mesure, et de recuit jusqu'à l'atteinte de la section de laminé

souhaitée,

- on étire le laminé pour ramener la section à un profil sensiblement circulaire et obtenir un fil profilé.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, lors du laminage à la coche, on limite la déformation de la section à une valeur inférieure ou égale à 13% par passe.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'on** limite à trois le nombre de dits recuits.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** limite à trois le nombre de passes d'étirage.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** redresse ledit fil obtenu par lesdites passes d'étirage.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'on** coupe ledit fil profilé à longueur après son élaboration complète.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on** limite, au sein de ladite composition d'alliage, en pourcentage en masse du total, les teneurs :

Au entre 33,33% à 45,84%,
Zn entre 4,48% et 12,44%,
Cu entre 22,72% et 45,02%,
Ni entre 12,16% et 33,78 %,

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on** limite, au sein de ladite composition d'alliage, en pourcentage en masse du total, les teneurs :

- Au entre 37,50% et 37,70%,
- Zn entre 4,20% et 11,67%
- Cu entre 21,23% et 2,21%,
- Ni entre 11,36% et 31,67%.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on** limite, au sein de ladite composition d'alliage, en pourcentage en masse du total, les teneurs :

- Au entre 41,67% et 42,50%,
- Zn entre 3,86% et 10,89%
- Cu entre 19,59% et 39,39%,
- Ni entre 10,49% et 29,55%.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on** limite, au sein de ladite composition d'alliage, en pourcentage en masse du total, les teneurs :

Au entre 33,33% à 45,84%,
Zn entre 3,64% et 10,11%,
Cu entre 18,46% et 36,58%,
Ni entre 9,88% et 27,44 %,

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** incorpore, au sein de ladite composition d'alliage, au moins un des éléments Ir, Ti, Si, entre 0,002% et 1,000 % en pourcentage en masse du total.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** incorpore, au sein de ladite composition d'alliage, du Si, entre 0,30% et 1,00 % en pourcentage en masse du total.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** incorpore, au sein de ladite composition d'alliage, du Ti, entre 20 et 500 ppm.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** incorpore, au sein de ladite composition

EP 3 165 621 A1

d'alliage, du Re, entre 0,000% et 0,002 % en pourcentage en masse du total.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'**on incorpore, au sein de ladite composition d'alliage, du In entre 1,00% et 4,00 % en pourcentage en masse du total.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce qu'**on réalise ledit fil avec un diamètre supérieur ou égal à 0,1 mm.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce qu'**on transforme ledit fil par emboutissage pour former un cadran, ou une applique de cadran, ou une aiguille.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 15 19 3182

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)
A	GREG NORMANDEAU ET AL: "White golds: A question of compromises", GOLD BULLETIN, vol. 27, no. 3, 1 septembre 1994 (1994-09-01), pages 70-86, XP055270088, London, UK ISSN: 0017-1557, DOI: 10.1007/BF03214730 * le document en entier * * tableau 1 * * page 73, column 2 *	1-17	INV. C22C30/02 C22C5/02 C22C9/00 C22F1/14
A	GB 1 228 716 A (HANDY AND HARMAN LD) 15 avril 1971 (1971-04-15) * le document en entier * * table 1, examples A and C *	1-17	
A	EP 2 045 343 A1 (LEGOR GROUP S R L [IT]) 8 avril 2009 (2009-04-08) * le document en entier * * exemple 3.1.0 *	1-17	
A	NIELSEN JOHN P ET AL: "Castability characterization of gold jewelry alloys", PRECIOUS MET. / PRECIOUS MET., PROC. INT. PRECIOUS MET. INST. CONF., 8TH, 1985), MEETING DATE 1984, 117-29. EDITOR(S): MOHIDE, THOMAS PATRIC. PUBLISHER: INT. PRECIOUS MET. INST., ALLENTOWN, PA. CODEN: 55CIAW, 1 janvier 1984 (1984-01-01), pages 117-129, XP009189895, * le document en entier * * page 121, table 1, 10 kt, white *	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C22C C22F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 4 mai 2016	Examineur von Zitzewitz, A
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)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 15 19 3182

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)
A,D	B. NEUMEYER ET AL: "A facile chemical screening method for the detection of stress corrosion cracking in 9 carat gold alloys", GOLD BULLETIN, vol. 42, no. 3, 1 septembre 2009 (2009-09-01), pages 209-214, XP055270079, London, UK ISSN: 0017-1557, DOI: 10.1007/BF03214936 * le document en entier * * tableau 1 *	1-17	
A	----- US 1 577 995 A (MERRIMAN WISE EDMUND) 23 mars 1926 (1926-03-23) * le document en entier *	1-17	
A	----- AT 214 156 B (BRELLIER EDMOND; HAROUTOUNIAN ARAM) 27 mars 1961 (1961-03-27) * le document en entier *	1-17	
A	----- OLGA V. SHULGA ET AL: "Preparation and Characterization of Porous Gold and Its Application as a Platform for Immobilization of Acetylcholine Esterase", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 19, no. 16, 17 juillet 2007 (2007-07-17), pages 3902-3911, XP055270086, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm070238n * le document en entier * * page 3903, column 2, line 12 ff * -----	1-17	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		4 mai 2016	von Zitzewitz, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 15 19 3182

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.

04-05-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1228716 A	15-04-1971	DE 1912989 A1 GB 1228716 A US 3512961 A	06-11-1969 15-04-1971 19-05-1970
EP 2045343 A1	08-04-2009	AUCUN	
US 1577995 A	23-03-1926	AUCUN	
AT 214156 B	27-03-1961	AUCUN	

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **B. NEUMEYER.** A facile chemical screening method for the detection of stress corrosion cracking in 9 carat gold alloys. *Gold Bulletin*, 2009, vol. 42 (3 **[0007]**)