



CONFÉDÉRATION SUISSE  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **709 923 B1**

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(51) Int. Cl.: **C22C** **5/02** (2006.01)  
**C22C** **30/02** (2006.01)  
**G04B** **19/12** (2006.01)  
**G04B** **19/04** (2006.01)

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01144/14

(22) Date de dépôt: 25.07.2014

(43) Demande publiée: 29.01.2016

(24) Brevet délivré: 31.10.2018

(45) Fascicule du brevet publié: 31.10.2018

(73) Titulaire(s):  
Nivarox-FAR S.A., Avenue du Collège 10  
2400 Le Locle (CH)

(72) Inventeur(s):  
Denis Vincent, 2000 Neuchâtel (CH)  
Christian Charbon, 2054 Chézard-St-Martin (CH)  
Grégory Kissling, 2532 Macolin (CH)

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

(54) **Alliage d'or.**

(57) L'invention concerne un alliage d'or blanc ou gris au nickel comprenant, exprimé en poids, Au 29,15 à 54,2%, entre 1% et 15% de Zn, entre 25 et 42% de Cu et entre 14 et 32 % de nickel, et éventuellement au plus 5% d'au moins un des éléments choisis parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

L'invention concerne un alliage d'or blanc ou gris au nickel qui comporte, exprimé en poids, entre 54,2 et 55% de Au, 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 choisis parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

## Description

**[0001]** La présente invention se rapporte à un alliage d'or gris au nickel, sans cobalt, sans fer, sans argent et sans palladium, présentant une excellente ductilité, une couleur et un éclat d'une blancheur pure.

**[0002]** 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.

**[0003]** 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 du nickel par rapport au palladium en fait des alliages intéressants pour ces applications horlogères.

**[0004]** Chacun de ces alliages d'or présente toutefois des inconvénients.

**[0005]** 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 poids 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'étréage 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 poids.

**[0006]** 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 détection of stress corrosion cracking in 9 carat gold alloys», Gold Bulletin, volume 42 N°3 2009.

**[0007]** 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.

**[0008]** D'autres éléments tels que le cobalt, le fer et l'argent peuvent être ajoutés pour tenter de pallier aux 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.

**[0009]** 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.

**[0010]** 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.

**[0011]** 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.

**[0012]** Le marché a déjà tenté de remédier aux problèmes susmentionnés en proposant un alliage d'or blanc ou gris au nickel comprenant, exprimé en poids, 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.

**[0013]** 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 poids, 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.

**[0014]** La présente invention a donc pour but 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, ainsi que ses propriétés métallurgiques.

**[0015]** La présente invention a également pour but de fournir un alliage d'or gris sans cobalt, sans fer, sans argent et sans palladium et à haute teneur en nickel dont la déformabilité permette sa transformation par la technique d'étirage à froid sans risque de fissuration et qui soit économique à réaliser et aisé à mettre en œuvre.

**[0016]** Un autre but de la présente invention est de fournir un alliage d'or gris sans cobalt, sans fer, sans argent et sans palladium et à haute teneur en nickel 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.

**[0017]** Encore un autre but de la présente invention est de fournir un alliage d'or gris sans cobalt, sans fer, sans argent et sans palladium et à haute teneur en nickel pouvant être facilement poli et d'une grande blancheur après polissage.

**[0018]** A cet effet, la présente invention se rapporte à un alliage d'or blanc ou gris au nickel comprenant, exprimé en poids, de 29,15 à 54,2% d'or entre 3% et 13% de Zn, entre 16 et 47% de Cu et entre 8 et 35 % de nickel, et éventuellement au plus 5% d'au moins un des éléments choisis parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

**[0019]** 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.

**[0020]** Selon un premier mode de réalisation, l'alliage d'or est un alliage à 7 carats et comporte exprimé en poids, 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.

**[0021]** Selon un deuxième mode de réalisation, 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 choisis parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

**[0022]** Selon un troisième mode de réalisation, l'alliage d'or est un alliage à 10 carats et comporte, exprimé en poids, 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 choisis parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

**[0023]** L'invention porte aussi sur un alliage d'or à 13 carats qui comporte exprimé en poids, entre 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 choisis parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.

**[0024]** 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 poids et quand il comprend du Si, la proportion de Si est de préférence comprise 0,3 et 1 % en poids, 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 poids et quand il comprend de l'indium, la proportion d'indium est de préférence comprise entre 1 et 4% en poids.

**[0025]** 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.

**[0026]** Pour préparer l'alliage d'or gris selon l'invention on procède de la façon suivante:

**[0027]** Les principaux éléments entrant dans la composition de l'alliage ont une pureté de 999.9 pour mille et sont désoxydés.

**[0028]** On place les éléments de la composition de l'alliage dans un creuset que l'on chauffe jusqu'à fusion des éléments.

**[0029]** Le chauffage est réalisé dans un four à induction étanche sous pression partielle d'azote.

**[0030]** L'alliage fondu est coulé dans une lingotière.

**[0031]** Après solidification, on fait subir au lingot une trempe à l'eau.

**[0032]** Le lingot trempé est ensuite laminé à froid puis recuit. Le taux d'écrouissage entre chaque recuit est de 66 à 80 %.

**[0033]** Chaque recuit dure 20 à 30 minutes et se fait à 650 °C sous une atmosphère réductrice composée de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

**[0034]** Le refroidissement entre les recuits se fait par une trempe à l'eau.

**[0035]** 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 poids.

**Tableau 1**

**[0036]**

| 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 |

**[0037]** 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.

**[0038]** 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 destinés à être utilisés dans le domaine horloger et de la bijouterie et y ont répondu de manière satisfaisante.

**[0039]** 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 de 1984).

**Tableau 2**

**[0040]**

| N° | L.    | a*.   | b*.  | Hv<br>coulé | Hv<br>recuit | Hv<br>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     |

**[0041]** 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'œil 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. Alliage d'or blanc ou gris au nickel comprenant, exprimé en poids, Au 29,15 à 54,2%, entre 3% et 13% de Zn, entre 16 et 47% de Cu et entre 8 et 35 % de nickel, et éventuellement au plus 5% d'au moins un des éléments choisi parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.
2. Alliage d'or blanc ou gris au nickel selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comporte, exprimé en poids, entre 29,15 et 30% de Au, 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 choisi parmi Ir, In, Ti, Si, Ga, Re.
3. Alliage d'or blanc ou gris au nickel selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comporte, exprimé en poids, entre 37,5 et 37,7% de Au, 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.
4. Alliage d'or blanc ou gris au nickel selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comporte, exprimé en poids, entre 41,5 et 42,5% de Au, 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.
5. Alliage d'or blanc ou gris au nickel caractérisé en ce qu'il comporte, exprimé en poids, entre 54,2 et 55% de Au, 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.
6. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un des éléments Ir, Ti, Si, dans une proportion pour chaque élément comprise entre 0,002 et 1 % en poids.
7. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte entre 0,3 et 1 % en poids de Si.
8. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte entre 20 et 500 ppm de Ti.
9. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte 0,002% en poids de Re.
10. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte entre 1 et 4% en poids de In.
11. Pièce d'habillage d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie fabriquée dans un alliage selon l'une des revendications 1 à 10.
12. Pièce d'habillage d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie selon la revendication 11 destinée à former un cadran, une applique de cadran ou une aiguille.