



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 447 456 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
18.08.2004 Bulletin 2004/34

(51) Int Cl.7: **C22C 5/02**

(21) Numéro de dépôt: **03405074.0**

(22) Date de dépôt: **11.02.2003**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO

(72) Inventeurs:
• **Vincent, Denis**
2000 Neuchatel (CH)
• **Guilbaud, Nathalie**
1003 Lausanne (CH)

(71) Demandeur: **Metalor Technologies International
SA**
2000 Neuchâtel (CH)

(74) Mandataire: **Savatier, Yves et al**
Moinas & Savoye SA,
42, rue Plantamour
1201 Geneve (CH)

(54) **Alliage d'or dopé**

(57) L'invention concerne un alliage d'or d'au moins 14 carats, caractérisé en ce qu'il contient, exprimé en poids, de 10 à 20 000, de préférence de 100 à 1000, ppm Zn, de 10 à 20 000, de préférence de 100 à 1000, ppm Ga, de 10 à 20 000, de préférence de 100 à 1000, ppm Ta, de 10 à 10 000, de préférence de 90 à 950,

ppm Pt et de 10 à 5000, de préférence de 5 à 100, ppm Ru, un objet coulé comprenant cet alliage, un procédé pour préparer celui-ci, ainsi que l'utilisation de ce dernier dans la fabrication de bijoux par cire perdue.

EP 1 447 456 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un alliage d'or d'au moins 14 carats pour la fabrication de bijoux par coulée par cire perdue.

[0002] La coulée par cire perdue (investment casting) est une méthode qui permet de réaliser des pièces complexes présentant un bel aspect de surface et une excellente précision dimensionnelle. Cette technique consiste tout d'abord à réaliser en cire, par injection dans des outillages, la réplique de chacune des pièces désirées. L'assemblage de ces modèles sur des canaux de coulée également en cire constitue une grappe ; après avoir entouré uniformément cette grappe d'une carapace de céramique, on fait fondre la cire, qui laisse son empreinte exacte dans la céramique, dans laquelle on verse le métal en fusion. Après refroidissement la carapace est détruite et les pièces en métal sont séparées et parachevées. L'utilisation de cette technique pour la fonte des bijoux en or remonte aux premiers jours de la métallurgie, soit environ 4000 ans avant J.C. Ce n'est pas avant son application en technologie dentaire au début du vingtième siècle qu'ont été mis au point la production de moules et les techniques de fonte telles que nous les connaissons aujourd'hui.

[0003] Cependant les différents paramètres de la coulée par cire perdue sont difficilement maîtrisables. Ainsi, il arrive fréquemment que les pièces obtenues présentent les inconvénients suivants : surface irrégulière, porosités dues aux réactions entre métal liquide et revêtement (moule) menant à la libération de gaz, regroupement d'affineur de grains en « nids ». Ces inconvénients sont à l'origine de beaucoup de rejets d'objets coulés.

[0004] D. Ott, dans "Optimising gold alloys for the manufacturing process", Gold Technology, 34 spring 2002, pp. 37-44, passe en revue les différents éléments d'addition ou de dopage utilisés pour améliorer les propriétés des alliages d'or jaune de 14 et 18 carats à base de or-argent-cuivre, notamment la coulabilité, la finesse du grain, la ductilité, la résistance à la rupture et la dureté. Selon cet auteur, les seuls éléments utilisés à cette fin dans la pratique sont le zinc, le silicium, l'iridium et le cobalt.

[0005] Le silicium est connu pour provoquer la formation d'une couche d'oxyde stable protectrice autour des pièces obtenues par coulée lorsqu'il est ajouté aux alliages d'or 14 carats en faible quantité. La formation de cette couche d'oxyde permet d'éviter les porosités dues aux réactions entre le métal liquide et le revêtement, et d'obtenir une surface parfaite pour les alliages d'or 9, 14 et 18 carats. Cependant l'addition de silicium entraîne une augmentation de la taille des grains et une diminution de la résistance à la rupture. Ces effets secondaires sont catastrophiques dans le cas des alliages d'or 18 carats, avec comme conséquences une fragilité à chaud de l'alliage, une taille de grains énorme due à une inhibition des affineurs de grains, et une inhibition des affineurs de grains.

[0006] Le but ou problème de l'invention est de trouver des éléments de dopage d'un alliage d'or d'au moins 14 carats présentant les avantages du silicium sans présenter les inconvénients précédemment cités.

[0007] Ce problème est résolu par l'invention telle que définie dans le jeu de revendications ci-joint.

[0008] Selon l'invention les éléments de dopage sont Zn, Ga, Ta, Pt et Ru. De manière surprenante la présence des ces éléments permet d'éviter, lors de la coulée par cire perdue des alliages d'or, l'interaction néfaste entre le moule et le métal liquide, apparemment grâce à la formation d'une couche d'oxyde protectrice imperméable aux gaz. Le ruthénium est un affineur de grains très efficace, même à faible teneur.

[0009] L'invention concerne un alliage d'or d'au moins 14 carats, caractérisé en ce qu'il contient comme éléments de dopage, en poids, de 10 à 20 000, de préférence de 100 à 1000, ppm Zn, de 10 à 20 000, de préférence de 100 à 1000, ppm Ga, de 10 à 20 000, de préférence de 100 à 1000, ppm Ta, de 10 à 10 000, de préférence de 90 à 950, ppm Pt et de 10 à 5000, de préférence de 5 à 100, ppm Ru.

[0010] La présence de ces éléments de dopage à ces taux permet d'obtenir des pièces coulées sans problèmes de porosité, avec un état de surface, une taille de grains et des propriétés mécaniques, notamment de pliage et de résistance à la rupture à chaud, excellents. La coulabilité de l'alliage est de plus améliorée.

[0011] L'alliage d'or d'au moins 14 carats peut être un alliage à base d'or, d'argent et de cuivre, notamment un alliage de 14 carats tel que par exemple un alliage d'or jaune 14 comportant, exprimé en poids, 58-59 % Au, 24-28 % Ag et 13-17 % Cu ou un alliage d'or rouge comportant, exprimé en poids, 58-59 % Au, 7-11 % Ag et 30-34 % Cu, un alliage de 18 carats tel que par exemple un alliage d'or jaune comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 10-14 % Ag et 10-14 % Cu, un alliage d'or jaune pâle comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 14-18 % Ag et 7-11 % Cu, un alliage d'or rose comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 7-11 % Ag et 14-18 % Cu, un alliage d'or rouge comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 2-6 % Ag et 18-22 % Cu, un alliage de 22 carats tel que par exemple un alliage d'or jaune comportant, exprimé en poids, 91-92 % Au, 3-7 % Ag et 1-5 % Cu, ou un alliage d'or rouge comportant, exprimé en poids, 91-92 % Au, 0-2 % Ag et 6-10 % Cu.

[0012] L'alliage d'or d'au moins 14 carats peut aussi être alliage d'or fin, en particulier comportant, exprimé en poids, 99-99.9 % Au et 0-1 % Cu. Dans ce cas il contiendra de façon convenable de 10 à 10 000 ppm Zn, de 10 à 10 000 ppm Ga, de 10 à 10 000 ppm Ta, de 10 à 10 000 ppm Pt et de 10 à 5000 ppm Ru.

[0013] L'alliage d'or d'au moins 14 carats peut aussi être alliage d'or gris, par exemple un alliage d'or gris 18 carats comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 8-12 % Cu, 0-4 % In, et 11-15 % Pd, ou un alliage d'or gris 14 carats

comportant, exprimé en poids, 58-59 % Au, 14-18 % Ag, 12-16% Pd, et 6-10% Cu.

[0014] Les mêmes propriétés avantageuses des alliages sont obtenues en remplaçant le taux pondéral de Ta spécifié ci-dessus par un taux pondéral identique d'un élément choisi dans le groupe constitué par Ti, Zr et Nb.

[0015] L'alliage d'or selon l'invention est en général fabriqué en lingots par coulée sous atmosphère inerte, par exemple d'azote, des éléments constitutifs de l'alliage, soit à l'état pur, soit à l'état d'alliage, dans des lingotières en matière résistante à la chaleur telle que par exemple le graphite. L'alliage peut ensuite être mis en forme par coulée continue afin d'obtenir des plots. La coulée continue est un procédé où l'alliage en fusion est alimenté dans un moule en graphite à extrémités ouvertes, dans lequel le métal se solidifie pour produire une barre de dimensions prédéfinies. La forme solidifiée est refroidie et retirée du moule refroidi à l'eau à une vitesse contrôlée à l'aide de rouleaux, et le matériel est scié à la longueur désirée. Les plots directement utilisables en casting sont ensuite obtenus par découpage et marquage dans la barre issue de la coulée continue.

[0016] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un alliage d'or tel que défini ci-dessus qui comporte la coulée sous atmosphère inerte des éléments constitutifs de l'alliage, soit à l'état pur, soit à l'état d'alliage.

[0017] La préparation d'objets coulés par la technique de coulée par cire perdue s'effectue en général de la manière suivante. Les lingots sont laminés et découpés en petits morceaux, ou si l'alliage a été mis en forme par coulée continue, les plots casting sont utilisés tels quels. Le revêtement utilisé est constitué de gypse et de silice. Le décirage est réalisé sans vapeur à une température de 140 à 160°C, puis le cycle de cuisson est le suivant : palier à 200°C, montée de 5°C par minute, palier à 650°C de 45 minutes. La coulée se fait ensuite par centrifugation, après fusion en creuset graphite, sous azote. Les pièces sont ensuite démoulées et billées afin d'éliminer l'oxyde de surface. Corriger et compléter : généraliser le protocole de préparation des objets coulés effectivement utilisé.

[0018] L'invention a trait également à l'utilisation de l'alliage défini ci-dessus pour la fabrication de bijoux par coulée par cire perdue.

[0019] L'invention concerne aussi un objet coulé comprenant cet alliage.

[0020] L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants, donnés à titre illustratif, sans aucun caractère limitatif.

[0021] Dans ces exemples, tous les pourcentages sont donnés en poids, sauf indication contraire. En outre, la température est la température ambiante ou est exprimée en degré Celsius, et la pression est la pression atmosphérique.

[0022] D'autre part, tous les exemples font partie intégrante de l'invention, ainsi que toute caractéristique de la description incluant les exemples, qui apparaît être nouvelle vis-à-vis d'un état de la technique quelconque, et ce sous forme de caractéristique générale et non pas de caractéristique particulière de l'exemple.

[0023] La lecture de ces exemples sera facilitée par référence aux Figures 1 et 2, et aux tableaux 1 et 2.

[0024] Les Figures 1 et 2 représentent respectivement le schéma d'un volant permettant d'évaluer l'état de surface, la coulabilité, la ductilité, la porosité, l'oxydation ainsi que la taille de grains de l'alliage après coulée, et une photographie d'une pièce en forme de harpe permettant d'évaluer la résistance à chaud l'alliage.

[0025] Les tableaux 1 et 2 rassemblent respectivement les compositions des alliages standards et dopés, et les principales caractéristiques des pièces moulées obtenues à partir de ces alliages.

Exemple 1 Préparation d'objets coulés en alliages selon l'invention

[0026] Dans un premier temps, des lingots d'alliages de dimensions 80 x 50 x 5 mm³ ont été coulés sous azote dans des lingotières en graphite, à partir de grenaille pour l'or et l'argent, de plaques de cuivre, de fins morceaux de zinc et de gallium, et de pré-alliages or-tantale 5% et platine-ruthénium 5% en fines lamelles.

[0027] Les lingots ont ensuite été laminés jusqu'à 1 mm d'épaisseur. Une plaque carrée de 2 cm de côté pour chaque alliage a été utilisée (après enrobage et polissage) pour les analyses spectrométriques de couleur.

[0028] Les plaques laminées ont ensuite été découpées en morceaux d'environ 1 cm de côté. Pour la coulée par cire perdue, le revêtement utilisé est constitué de gypse et de silice. Le décirage est réalisé sans vapeur à 150°C, puis le cycle de cuisson est le suivant : palier à 200°C, montée de 5°C par minute, palier à 650°C de 45 minutes. La coulée se fait ensuite par centrifugation, après fusion en creuset graphite, sous azote. Les pièces sont ensuite démoulées et billées afin d'éliminer l'oxyde de surface, puis analysées selon les procédures ci-dessous.

[0029] Le Tableau 1 précise la composition des objets coulés pour quatre alliages d'or de 18 carats selon l'invention, appelés ici « jaune dopé », « jaune pâle dopé », « rose dopé » et « rouge dopé », et correspondant respectivement aux alliages « jaune standard », « jaune pâle standard », « rose standard » et « rouge standard » obtenus dans l'exemple 2.

Exemple 2 Préparation d'objets coulés en alliages standards et en alliage dopé au silicium

[0030] Ces objets ont été fabriqués comme décrit ci-dessus, avec comme différence l'utilisation lors de la coulée des lingots, de grenaille d'or et d'argent et de plaques de cuivre, et, le cas échéant, de fins morceaux de zinc et de silicium.

[0031] Le Tableau 1 précise la composition des objets coulés pour quatre alliages d'or de 18 carats de l'état de la technique, appelés « jaune standard », « jaune pâle standard », « rose standard » et « rouge standard », et un alliage dopé au silicium connu de composition proche du jaune standard, appelé « jaune-Si ».

5 Exemple 3 Etude des propriétés des objets coulés

[0032] La couleur des alliages a été mesurée sur une plaque carrée de 2 cm de côté et 1 mm d'épaisseur selon le système de mesure à 3 dimensions dénommé CIELab, CIE étant le signe de la Commission Internationale de l'Eclairage, et Lab les trois axes de coordonnées. L'axe L mesure la composante blanc-noir (noir = 0; blanc = 100), l'axe a mesure la composante rouge-vert (rouge = +a, vert = -a) et l'axe b mesurant la composante jaune-bleu (jaune = +b, bleu = -b). Pour plus de détails sur ce système de mesure, on peut se reporter à l'article « The Colour of Gold-Silver-Copper Alloys » de R.M. German, M.M. Guzowski et D.C. Wright, Gold Bulletin 1980, 13, (3), pages 113-116. L'oeil humain peut distinguer une différence de 1 point sur cette échelle.

[0033] Les valeurs obtenues pour cette mesure (Tableau 2) montrent que l'addition d'éléments dopants dans un alliage n'a pas d'influence défavorable sur sa couleur.

[0034] Les propriétés des alliages après coulée par cire perdue ont été évaluées pour chaque alliage à l'aide de deux pièces coulées. La première pièce (Figure 1) est constitué d'un volant sur lequel sont placées une plaquette de 1 cm² de surface et 1 mm d'épaisseur ainsi que des tiges de 2 cm de hauteur et de diamètres 0.8, 0.6, 0.4 et 0.3 mm. Sur le volant sont placées 2 tiges de chaque diamètre, soit 8 tiges. Cette première pièce permet d'évaluer l'état de surface, la coulabilité, le pliage, la ductilité, la porosité, l'oxydation ainsi que la taille de grains de l'alliage après coulée. La deuxième pièce est en forme de harpe (Figure 2) et permet d'évaluer la résistance à chaud de l'alliage.

[0035] La note donnée à l'état de surface est calculée selon les critères suivants : porosité et finesse de texture de la plaquette. La note 10 correspond à un état de surface parfait sans défaut.

[0036] La notation concernant la porosité de surface est notée avec la soustraction des point suivants à partir de 10 :

- aucun pore visible, ni creux : 0 points
- pores et creux visibles sur moins de 10% de la surface : 2 points
- pores visibles sur 10 à 50% de la surface : 4 points

[0037] Le deuxième critère concernant la finesse de la structure est notée avec la soustraction des point suivants à partir de 10 :

- si l'extrémité de la plaquette est droite : 0 point
- si l'extrémité de la plaquette est faiblement dentelé : 1 point
- si l'extrémité de la plaquette est fortement dentelé : 2 points
- si la plaquette est dentelée au-delà de son extrémité : 4 points
- si la texture globale de la plaquette présente de fines vagues : 1 point
- si la texture globale de la plaquette présente de larges vagues : 4 points.

[0038] Les petites pointes en relief présentes sur la surface sont dues à des défauts de surface du revêtement et sont indépendants de l'alliage, cependant elles nuisent à la qualité de la pièce. Une surface parfaite du point de vue porosité et finesse de texture mais présentant des pointes en relief obtiendra une note de 9.5 ou 9 selon la taille ou la fréquence de ces pointes afin de la distinguer d'une surface parfaite et sans pointes en relief. Pour que l'alliage soit accepté du point de vue de sa surface, la note minimale doit être 9/10, et seuls les défauts dus à la qualité du revêtement seront tolérés (pointes en relief).

[0039] Le Tableau 1 montre que les alliages dopés selon l'invention présentent un état de surface satisfaisant, amélioré par rapport aux alliages standards correspondants (10/7, 9/7, 9.5/7, 9/6) et identique à l'alliage dopé au silicium (10/10).

[0040] Les différents alliages ont été soumis à un test de coulabilité qui permet de déterminer la facilité d'un alliage à couler dans des conduits de faibles diamètres. Cette propriété est importante pour la fabrication de pièces de bijouterie présentant des parties fines qui doivent être reproduites lors de la coulée. La note donnée est issue de la moyenne faite sur les hauteurs des 8 tiges d'alliage précieux après coulée. Plus la note sur 20 est élevée, meilleure est la coulabilité de l'alliage.

[0041] Selon le Tableau 1, les alliages dopés selon l'invention présentent une meilleure coulabilité que les alliages standards correspondants (14.12/9.40, 14.50/9.25, 16.90/9.40, 18.5/12.6) et l'alliage dopé au silicium (14,12/9.0).

[0042] Le test de pliage sert à simuler l'étape de sertissage chez le bijoutier. Il est important que les tiges de sertissage puissent être pliées plusieurs fois afin de permettre au bijoutier plusieurs essais sans que la pièce entière ne doive être recoulée. Les tiges pliées ont un diamètre de 0.8 mm dans cet essai. Le test de pliage consiste en une première

EP 1 447 456 A1

torsion à 90° d'angle et les suivantes sont alternativement opposées à 180° d'angle. Une valeur de 1 correspond à une rupture à 90° d'angle, une valeur de 2 correspond à une rupture à 90° + 180° d'angle. Les valeurs supérieures correspondent à une torsion supplémentaire inverse à la précédente et de 180° d'angle.

[0043] Le Tableau 1 montre que les objets coulés en alliages dopés selon l'invention présentent un meilleur pliage que ceux en alliages standards correspondants (4/3, 4.5/3.5, 3/2, 2/1) ou en alliage dopé au silicium (4/2).

[0044] Un autre essai non mentionné dans ce tableau, le test dit d'agrandissement des bagues a montré que les alliages dopés selon l'invention sont plus ductiles que les alliages standards correspondants et peuvent supporter jusqu'à 24 % d'allongement avant rupture. Initialement les bagues coulées avaient un diamètre de 15.9 mm (numéro 10) et une section de 2 mm². L'alliage standard sans affineur supporte un agrandissement de 2 numéros, et l'alliage dopé supporte un agrandissement de 1

[0045] Le test de résistance à la rupture à chaud est effectué en coulant une pièce en forme de harpe (Figure 2), La différence de coefficient de dilatation du moule et du métal de génère une tension apte à provoquer la rupture du métal selon sa fragilité. Ce test permet de discriminer les structures fragiles ainsi que les éventuelles pollutions néfastes du métal. La note est attribuée en retranchant de 20, 1 point par tige cassée. Seuls les alliages ayant obtenu la note 20 /20 ont été retenus.

[0046] Le tableau 1 montre que les alliages dopés selon l'invention ont une excellente résistance à la rupture à chaud, contrairement à l'alliage dopé au silicium.

[0047] L'état de porosité est noté en observant la plaquette sur la tranche au microscope optique. La note sur 10 est donnée en fonction du nombre de pores et de leur taille et de la régularité de la surface :

- si des pores importants sont observables, la note 0 est automatiquement attribuée.
- si des pores de faible taille sont observés en surface (sur 200 µm d'épaisseur environ) : soustraction de 1 ou 2 points selon leur nombre
- si la surface est légèrement irrégulière : soustraction de 1 point
- si des pores sont mis à jour : soustraction de 1 point.

Plus de points peuvent être enlevés à la note selon la gravité du problème.

[0048] La note minimale acceptable est 9/10. Les pièces présentant de la porosité en surface sont automatiquement rejetées. Moins l'alliage présente de porosités, meilleures seront ses propriétés mécaniques et plus facile sera le polissage.

[0049] Le Tableau 1 montre que l'alliage dopé selon l'invention a un état de porosité identique à celui de l'alliage dopé au silicium (10/10) et bien meilleur que chacun des alliages standards (10/8, 10/6, 9/0 et 9/7).

[0050] L'état d'oxydation est noté en fonction de l'aspect de la pièce juste après démoulage. Plus la pièce présentera un aspect uniforme proche de la couleur de l'alliage sans traces noires dues à oxyde de cuivre, plus la note obtenue tendra vers 10/10. L'oxyde de cuivre est à proscrire dans le domaine du possible car il ne protège pas la pièce contre les gaz et il est suspecté de favoriser les réactions de dégradation du moule menant à la libération de dioxyde de soufre gazeux.

[0051] Les pièces issues des alliages dopés selon l'invention présentent une surface uniforme proche de la couleur de l'alliage sans traces d'oxyde de cuivre et ont donc un état d'oxydation excellent, bien meilleur que celui des pièces issues des alliages standard (Tableau 1 : 10/0, 10/0, 10/5, 10/10).

[0052] Enfin, la taille de grains ASTM est donnée par la superposition d'une grille ASTM sur la photo d'une grille métallographique d'une pièce coulée après attaque chimique pour révéler les joints de grains. Selon la table de conversion ASTM, une taille de 7 correspond à un diamètre moyen de grains de 32 microns. ASTM 3 correspond quant à lui à un diamètre moyen de 125 microns. Plus la valeur ASTM est élevée, plus les grains sont petits, meilleures sont les propriétés mécaniques de l'alliage et plus facile sera le polissage.

[0053] Le Tableau 1 montre que les pièces issues des alliages dopés selon l'invention ont donc une taille de grain identique à ou plus fine que celle des pièces issues des alliages standard (7/7, 7/7, 6/3-4, 6/6) ou de l'alliage dopé au silicium (7/2-3).

[0054] Les résultats obtenus dans les tests rapportés ci-dessus montrent donc que l'addition des éléments de dopage de l'invention à un alliage d'or de 18 carats permet pour les objets coulés par cire perdue d'améliorer l'état de porosité, l'état d'oxydation, l'état de surface, le pliage et la ductilité, de conserver ou diminuer la taille des grains, tout en conservant la résistance à la rupture à chaud et la couleur de l'alliage. De plus la coulabilité de l'alliage est augmentée, ce qui permet la fabrication de pièces de bijouterie présentant des parties fines.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Alloy	Au	Ag	Cu	Ir	Ta	Ga	Zn	Pt	Ru	Si
jaune standard	75.03	12.5	12.45	0.02	-	-	-	-	-	-
jaune pâle standard	75.03	15.97	8.95	0.05	-	-	-	-	-	-
rose standard	75.03	8.94	15.98	0.05	-	-	-	-	-	-
rouge standard	75.03	4.47	20.45	0.05	-	-	-	-	-	-
jaune dopé	75.03	12.24	12.53	-	0.05	0.05	0.05	0.0475	0.0025	-
jaune pâle dopé	75.03	15.71	9.06	-	0.05	0.05	0.05	0.0475	0.0025	-
rose dopé	75.03	8.86	15.91	-	0.05	0.05	0.05	0.0475	0.0025	-
rouge dopé	75.03	4.27	20.5	-	0.05	0.05	0.05	0.0475	0.0025	-
jaune-Si	75.03	9.95	13.96	0.01	-	-	1.0	-	-	0.05

Tableau 1 : Compositions des alliages standards et dopés, en pourcentages massiques.

	Couleur L, a, b	Etat de surface /10	Coulabilité /20	Pliage	Résistance à la rupture à chaud /20	Etat de porosité /10	Etat d'oxydation /10	Taille de grains ASTM
jaune standard	93.4, 3.6, 23.5	7	9.40	3	20	8	0	7
jaune pâle standard	95.3, 0.16, 25.3	7	9.25	3.5	20	6	0	7
rose standard	92.7, 5.7, 21.2	7	9.4	1	20	0	5	3-4
rouge standard	91.5, 8.4, 18.1	6	12.6	1	20	7	5	6
jaune dopé	94.9, 3.1, 23.0	10	14.12	4	20	10	10	7
jaune pâle dopé	95.2, 0.14, 25.3	9	14.50	4.5	20	10	10	7
rose dopé	92.3, 5.7, 21.2	9.5	16.90	3	20	9	10	6
rouge dopé	91.1, 8.5, 17.9	9	18.5	2	20	9	10	6
jaune-Si	93.3, 3.29, 21.96	10	9.0	2	6	10	10	2-3

Tableau 2 : Tableau de comparaison des alliages d'or 18 carats de couleur standard et dopés avec les différentes caractéristiques des pièces coulées. Les conditions de coulée sont rigoureusement les mêmes pour tous les essais. Les résultats pour l'alliage dopé au silicium (jaune-Si) sont donnés à titre d'exemple.

Revendications

- 5 1. Alliage d'or d'au moins 14 carats, **caractérisé en ce qu'il** contient comme éléments de dopage, en poids, de 10 à 20 000, de préférence de 100 à 1000, ppm Zn, de 10 à 20 000, de préférence de 100 à 1000, ppm Ga, de 10 à 20 000, de préférence de 100 à 1000, ppm Ta, de 10 à 10 000, de préférence de 90 à 950, ppm Pt et de 10 à 5000, de préférence de 5 à 100, ppm Ru.
- 10 2. Alliage selon la revendication 1, qui est un alliage de 14 carats à base d'or, d'argent et de cuivre, choisi dans le groupe constitué par un alliage d'or jaune comportant, exprimé en poids, 58-59 % Au, 24-28 % Ag et 13-17 % Cu, et un alliage d'or rouge comportant, exprimé en poids, 58-59 % Au, 7-11 % Ag et 30-34 % Cu.
- 15 3. Alliage selon la revendication 1, qui est un alliage de 18 carats à base d'or, d'argent et de cuivre, choisi dans le groupe constitué par un alliage d'or jaune comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 10-14 % Ag et 10-14 % Cu, un alliage d'or jaune pâle comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 14-18% Ag et 7-11 % Cu, un alliage d'or rose comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 7-11 % Ag et 14-18 % Cu, et un alliage d'or rouge comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 2-6 % Ag et 18-22 % Cu.
- 20 4. Alliage selon la revendication 1, qui est un alliage de 22 carats à base d'or, d'argent et de cuivre, choisi dans le groupe constitué par un alliage d'or jaune comportant, exprimé en poids, 91-92 % Au, 3-7 % Ag et 1-5 % Cu, et un alliage d'or rouge comportant, exprimé en poids, 91-92 % Au, 0-2 % Ag et 6-10 % Cu.
- 25 5. Alliage selon la revendication 1, qui est un alliage d'or fin comportant, exprimé en poids, 99-99.9 % Au, 0-1 % Cu, de 10 à 10 000 ppm Zn, de 10 à 10 000 ppm Ga, de 10 à 10 000 ppm Ta, de 10 à 10 000 ppm Pt et de 10 à 5000 ppm Ru.
- 30 6. Alliage selon la revendication 1, qui est un alliage d'or gris 18 carats comportant, exprimé en poids, 75-76 % Au, 8-12 % Cu, 0-4% In, et 11-15 % Pd.
- 35 7. Alliage selon la revendication 1, qui est un alliage d'or gris 14 carats comportant, exprimé en poids, 58-59 % Au, 14-18 % Ag 12-16% Pd, et 6-10% Cu.
8. Alliage selon l'une des revendications précédentes qui comporte à la place du taux pondéral de Ta spécifié un taux pondéral identique d'un élément choisi dans le groupe constitué par Ti, Zr et Nb.
- 40 9. Objet coulé comprenant un alliage selon l'une des revendications précédentes.
10. Procédé de fabrication d'un alliage d'or selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comporte la coulée sous atmosphère inerte des éléments constitutifs de l'alliage soit à l'état pur, soit à l'état d'alliage.
- 45 11. Procédé selon la revendication 10 **caractérisé en ce que** l'alliage est mis en forme par coulée continue.
- 50 12. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 8 dans la fabrication de bijoux par coulée par cire perdue.
- 55

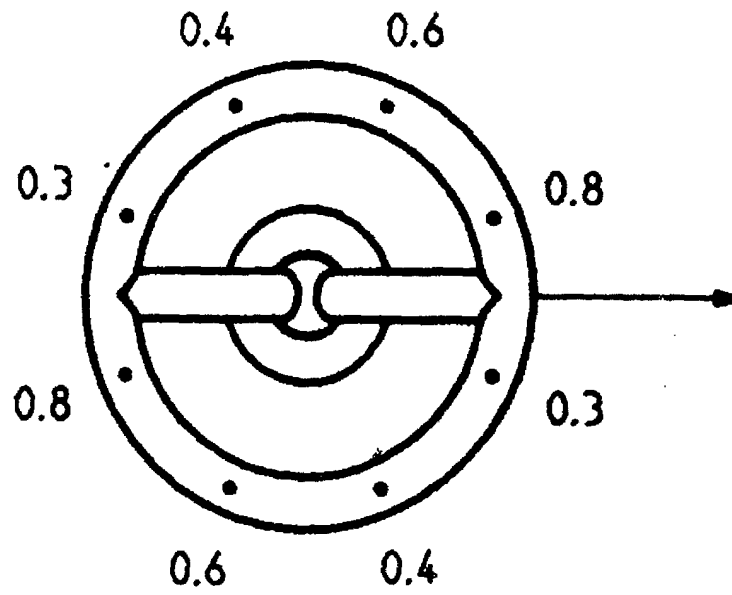


FIG 1

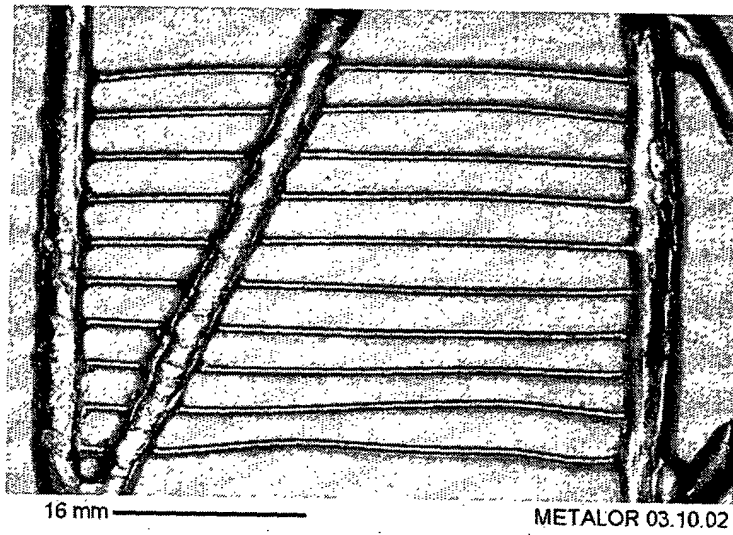


FIG 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 03 40 5074

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	DE 199 58 800 A (WIELAND EDELMETALLE) 4 janvier 2001 (2001-01-04)	1,9,12	C22C5/02
A	* revendications 1-18 * * page 2, ligne 1 - page 3, ligne 25 *	2-8,10, 11	
X	DE 31 32 143 A (DEGUSSA) 3 mars 1983 (1983-03-03)	1,9	
A	* revendications 1,2 *	2-8, 10-12	
X	EP 0 475 528 A (ELEPHANT EDELMETAAL BV) 18 mars 1992 (1992-03-18)	1,9	
A	* revendications 1-11 *	2-8, 10-12	
A	DE 100 08 744 A (WIELAND EDELMETALLE) 30 août 2001 (2001-08-30)	1-12	
A	* revendications 1-18 *		
A	GB 2 279 662 A (COOKSON PRECIOUS METALS LIMITE) 11 janvier 1995 (1995-01-11)	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	* revendications 1-6 *		C22C
A	US 5 221 207 A (KEMPF BERND ET AL) 22 juin 1993 (1993-06-22)	1-12	
A	* revendications 1-9 *		
A	US 5 853 661 A (FISCHER JENS) 29 décembre 1998 (1998-12-29)	1-12	
A	* revendications 1-23 *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 avril 2003	Examineur Vlassi, E
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 03/02 (P04C02)

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

EP 03 40 5074

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.

15-04-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19958800	A	04-01-2001	DE 19958800 A1	04-01-2001
DE 3132143	A	03-03-1983	DE 3132143 A1	03-03-1983
EP 0475528	A	18-03-1992	NL 9001986 A	01-04-1992
			AT 110254 T	15-09-1994
			DE 475528 T1	25-02-1993
			DK 475528 T3	19-09-1994
			EP 0475528 A2	18-03-1992
			ES 2059042 T3	01-11-1994
			JP 4230611 A	19-08-1992
			US 5453290 A	26-09-1995
DE 10008744	A	30-08-2001	DE 10008744 A1	30-08-2001
GB 2279662	A	11-01-1995	AUCUN	
US 5221207	A	22-06-1993	DE 4031169 C1	23-04-1992
			AT 98466 T	15-01-1994
			AU 638609 B2	01-07-1993
			AU 8553191 A	30-04-1992
			BR 9104248 A	02-06-1992
			CA 2052646 A1	04-04-1992
			DE 59100733 D1	27-01-1994
			DK 478932 T3	21-02-1994
			EP 0478932 A1	08-04-1992
			ES 2047367 T3	16-02-1994
			GR 3023868 T3	30-09-1997
			IL 99631 A	31-12-1995
			JP 2525527 B2	21-08-1996
			JP 4246140 A	02-09-1992
			MX 9101425 A1	05-06-1992
			ZA 9107893 A	31-03-1993
US 5853661	A	29-12-1998	EP 0691123 A1	10-01-1996
			CA 2152155 A1	06-01-1996
			DE 59404640 D1	02-01-1998
			DK 691123 T3	02-03-1998
			ES 2110725 T3	16-02-1998
			JP 8067931 A	12-03-1996

EPO FORM P0460

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