

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 010 768 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

21.06.2000 Bulletin 2000/25

(51) Int. Cl.⁷: **C22C 5/02**

(21) Numéro de dépôt: **98811224.9**

(22) Date de dépôt: **14.12.1998**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur:

**METAUX PRECIEUX SA METALOR
CH-2000 Neuchâtel 9 (CH)**

(72) Inventeur: **Vincent, Denis**

2000 Neuchatel (CH)

(74) Mandataire:

**Savoye, Jean-Paul et al
Moinas Savoye & Cronin,
42, rue Plantamour
1201 Genève (CH)**

(54) **Alliage d'or gris sans nickel**

(57) Cet alliage d'or blanc sans nickel comprend, exprimé en poids, en plus de 75-76% Au et entre 5 et 14% Pd, entre 7 et 17% de Cu, la proportion de Cu étant sensiblement inversement proportionnelle à celle du Pd, le reste étant formé par au moins un des éléments Ir, In, Ag, Zn, Ga, Re, Zr, Nb, Si, Ta, Ti.

EP 1 010 768 A1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un alliage d'or gris sans nickel comprenant 75-76% en poids d'Au et entre 5 et 14% en poids de Pd.

5 [0002] Le problème lié à l'allergie provoquée par le nickel a conduit à la limitation, voire à l'interdiction totale de la présence de nickel dans les alliages d'or blanc ou gris. En plus, ces alliages sont excessivement durs et peu déformables de sorte qu'ils se prêtent mal au travail dans le domaine de la bijouterie et de l'horlogerie en particulier.

[0003] On a déjà proposé dans le CH-684 616 un alliage d'or gris sans nickel présentant une bonne déformabilité, comprenant généralement dans ce cas essentiellement entre 15% et 17% en poids de Pd, entre 3 et 5% de Mn et entre 10 5 et 7% en poids de Cu. Le Pd est un métal très cher et dont les cours fluctuent énormément. L'abaissement de la proportion de Pd, et l'adjonction d'Ag dans l'alliage susmentionné conduit à une faible déformabilité. En outre, un pourcentage trop élevé d'Ag provoque un ternissement de l'alliage.

[0004] On a proposé par ailleurs dans le JP-A-9078160 un alliage d'or gris ternaire avec plus de 10% en poids de Pd et plus de 10% en poids de Cu, les quantités de Pd et de Cu étant les mêmes, ce qui signifie que plus la teneur en 15 Pd est élevée plus celle de cuivre augmente et inversement. Ceci revient à dire que pour un alliage 18ct, les teneurs respectives de Pd et de Cu ne peuvent être que de 12,5% respectivement. En outre un tel alliage ternaire ne présente pas les propriétés de moulage notamment, permettant son utilisation avec la technique dite de la cire perdue.

[0005] Le but de la présente invention est d'améliorer substantiellement les alliages d'or blanc ou gris en permettant de réduire la proportion de Pd sans réduire ses propriétés de déformabilité, ainsi que ses propriétés métallurgiques permettant de l'utiliser dans les techniques de coulée par cire perdue.

[0006] A cet effet, cette invention a pour objet un alliage d'or gris sans nickel selon la revendication 1.

[0007] Il a été constaté de manière surprenante qu'il était possible de limiter, voire de réduire de manière importante la proportion de Pd sans nuire ni à la blancheur de l'alliage ni à ses propriétés métallurgiques et mécaniques, qui peuvent même être améliorées, par une augmentation substantielle de la proportion de Cu. On a même pu constater 25 que moins on met de Pd, plus on peut augmenter la proportion de Cu sans nuire à la couleur ni aux propriétés de déformabilité recherchées.

[0008] En outre, on évite également d'incorporer des métaux ferreux pour que l'alliage puisse être utilisé avec des techniques de coulées classiques dans la bijouterie, l'horlogerie, ainsi que dans l'art de la prothèse dentaire, où l'on utilise la technique dite de la cire perdue qui est la plus avantageuse pour les petites séries voire la production de pièces uniques.

[0009] Certains autres éléments sont ajoutés aux éléments principaux de cet alliage, pour améliorer ses propriétés métallurgiques, en particulier pour abaisser sa température de fusion, améliorer la finesse de grain ainsi que pour éviter les porosités.

[0010] L'invention sera décrite maintenant à l'aide de deux séries d'exemples, une première série plus spécialement axée sur une proportion se situant autour de 13% de Pd, et une seconde série axée sur une proportion se situant 35 autour de 7% de Pd. Comme on pourra le constater, dans les deux cas, le rôle du cuivre est déterminant. Dans le second cas et même si la réduction de presque la moitié de la teneur en Pd est en partie compensée par une adjonction d'Ag et Zn, celle du cuivre est augmentée d'environ 30% par rapport aux alliages de la première série.

[0011] Différents autres éléments sont incorporés dans des proportions faibles voire très faibles, pour améliorer les propriétés de l'alliage. On peut ajouter Ir et Re en tant qu'affineurs de grain, Ir permet d'abaisser le point de fusion. Cet abaissement du point de fusion présente une grande importance dans la coulée avec des moules classiques en SiO₂ et plâtre de Paris, puisqu'il permet d'éviter la réaction entre les composants du moule et en particulier la production de SO₂ qui empoisonne l'alliage d'or.

[0012] On peut encore ajouter, pour améliorer l'état de surface, l'un des éléments suivants: Ti, Zr, Nb, Si ou Ta, 45 dans une proportion d'environ 100 ppm. Bien que l'on cherche à abaisser la température de fusion de l'alliage, comme on l'a expliqué ci-dessus, il s'agit d'une mesure supplémentaire de sécurité.

[0013] Dans les exemples qui vont suivre, le tableau I est relatif à la première série d'alliages, alors que le tableau II est relatif à la seconde série.

[0014] Outre la composition des alliages donnée en % en poids, ces tableaux donnent des indications relatives à 50 la dureté de l'alliage à l'état moulé 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 = +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.

[0015] Enfin, ces tableaux indiquent encore dans les deux colonnes F, les intervalles de fusion exprimés en °C, ainsi que les pourcentages de déformation (% déf).

EP 1 010 768 A1

[0016] Dans le tableau I, les exemples 2, 3, 4 présentent une déformabilité relativement faible, de sorte que ces alliages ne se prêtent pas à des applications où une bonne déformabilité est requise.

[0017] Les exemples 4, 8, 9 et 11 de ce même tableau I présentent une saturation en jaune exprimée par la valeur b^* relativement élevée, par rapport aux références et aux autres alliages de la même catégorie, c'est-à-dire comprenant entre 12 et 14% de Pd.

[0018] Quant aux exemples 2 et 6 de ce même tableau, on constate qu'ils sont relativement mous après coulée.

[0019] En ce qui concerne le tableau II, on constate qu'une trop forte proportion d'Ag augmente la valeur de b^* (saturation en jaune). Pour ce type d'alliages, il est souhaitable que la valeur b^* n'excède pas 13, de sorte que le pourcentage d'Ag est de préférence $< 5\%$.

TABLEAU I

	Au	Pd	Ir	Cu	In	Re	Ga	Zn	Autre		F	L	a°	b°	Hv		% déf.			
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%					Hv cast	Hv ec.				
1	75	14	0	7,4	0	0	0	3,5	0	0	1030	1098	81,2	1,8	7,52					
2	75	14	0,01	7,4	3,5	0	0	0	0	0			81	2	7,63	145	188	250	53	
3	75	14	0	7,4	3,5	0,01	0	0	0	0,01	1032	1110			248					
4	75	14	0,01	7,4	3,3	0,002	0,2	0	0	0	1080	1130	81,3	2,26	9,75	262	185	250	51	
5	75	13	0,01	9,4	2,3	0,002	0,2	0	0	0	1028	1126	80,4	2,2	8,12	219	160	240	54	
6	75	13	0,01	10,4	1,5	0,002	0	0	0	0	1040	1115	80,7	2,16	7,1	150	132	251		
7	75	13	0,01	8,9	1	0,002	0	2	0	0	1015	1090	86,8	2	8	183	145	274		
8	75	13	0,005	10,2	1,5	0,002	0,2	0	0	0	1005	1110	79,7	2,29	8,66	178	102	241	84	
9	75	13	0,005	6,3	2,2	0,002	0,35	0	3	0	Ag	1030	1145	81,2	2,1	8,37	210	132	274	82
10	75	13	0,006	10	1,5	0,002	0,35	0	0	0,01	Si	995	1095	80,9	2,03	7,51	200	145	230	80
11	75	13	0,006	10	1,5	0,002	0,35	0	0,032	0,01	Ta,Si	1015	1105	81,1	2,2	8,89	198	120	226	80
12	75	13	0,006	10	1,5	0,002	0,35	0	0,01	0	Ti	1035	1115	79,9	2,12	7,75	210	145	241	82
13	75	12	0,006	12,4	0	0,002	0	0	0,01	0	Ti	995	1090	79,5	2,14	8,06	140	120	241	80
Références																				
	Au	Pd	Ir	Cu	In	Ag	Ni	Zn	Autre		F		L		a°		b°			
	75	13	0	7,5	0	0	2	2		0	1035	1100	82,21	1,43	7,75					
	75	13	0	7,8	2	0	2	0		0	1060	1105	83	1,46	7,75					
	75	13	0	5	0	3,3	1,8	1,8		0	1055	1120	86,65	1,27	7,88					
	75	13	0	9,5	0	0	2	0		0	1080	1130	82,96	1,43	6,99					
	75	15	0	5	0	0	5	0		0	1110	1155	82,83	0,96	6,65					

TABLEAU II

	Au	Pd	Ir	Cu	In	Ag	Re	Zn	Autre			F	L	a*	b*	Hv		% déf.		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%					Hv cast	Hv ec.			
1	75	7	0,01	12,9	0	2	0	3	0	0	0	940	975	85,12	1,59	14,72	195	165	280	
2	75	6	0,01	12,9	0	2	0	4	0	0	0	905	950	82,8	3,6	11,95	205	178	294	
3	75	7	0,01	11,7	2	4	0,002	0	0	0	0,2	Ga	925	990	89,9	2,96	10,55	218	150	274
4	75	7	0,06	7,4	1,2	3	0,002	6	0	0	0,2		845	940	81,7	4,14	12,65	185	171	287
5	75	7	0,01	7	1,2	7	0,002	2,5	2,5	0	0,2	Ga	915	990	85,4	1,79	15,04	220	150	251
6	75	7	0,01	7,5	1,5	8,7	0,002	0	0,012	0,01	0,2	Ta+Si+Ga	945	1030	84	2,34	14,18	191	117	241
7	75	7	0,01	11	0	0	0,002	7	0	0	0		880	920	83,7	3,06	14,02	203	222	287
8	75	7	0,01	10	0	0,9	0,002	7	0	0	0,01	Ti	870	920	83,2	2,79	14,26	208	155	231
9	75	5	0,01	13	0	0	0,002	6,9	0	0	0,01		870	900	85	2,36	14,27	248	178	268
10	75	4	0,01	16,9	0	0	0,002	4	0	0	0,01		895	925	85,6	2,43	16,1	314	246	315
11	75	5	0,01	12,9	0	2	0,002	5	0	0	0,01		875	915	85,6	4,43	15,2	208	185	301
12	75	6	0,01	12,9	0	2	0,002	4	0	0	0,01		890	935	81,1	2,98	13,98	206	188	294
13	75	7	0,01	12,9	0	1	0,002	4	0	0	0,01		910	955	80,6	3,24	12,19	210	188	274
14	75	7	0,01	13,9	0	1	0,002	3	0	0	0,01				79,5	3,4	11,3			

Revendications

1. Alliage d'or blanc sans nickel comprenant, exprimé en poids, Au 75-76% et Pd entre 5 et 14%, caractérisé en ce qu'il comporte entre 7 et 17% de Cu, la proportion de Cu étant sensiblement inversement proportionnelle à celle du Pd, le reste étant formé par au moins un des éléments Ir, In, Ag, Zn, Ga, Re, Zr, Nb, Si, Ta, Ti.
2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte entre 12 et 14% en poids de Pd, entre 7 et 11% en poids de Cu, entre 1 et 4% d'In et entre 0,01 et 4% en poids d'au moins un des éléments Ir, Re, Ga, Zn, Si, Nb, Ta, Ti.
3. Alliage selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte entre 0,2 et 0,4% en poids de Ga.
4. Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte entre 20 et 200 ppm de Ti.
5. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte entre 5 et 7% de Pd, < 5% de Ag, < 7% de Zn, le reste comprenant au moins un des éléments Ir, In, Ta, Si, Ga, Ti dans une proportion comprise entre 0,002 et 0,015% en poids.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 81 1224

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.6)
A,D	CH 684 616 A (MÉTAUX PRÉCIEUX S.A.METALOR) 15 novembre 1994 * le document en entier *	1	C22C5/02
A	GB 2 091 294 A (CITIZEN WATCH COMPANY LTD.) 28 juillet 1982 * le document en entier *	1	
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 97, no. 007, 31 juillet 1997 & JP 09 078160 A (TAZAKI SHINJIYU K.K.), 25 mai 1997 * abrégé *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 533 (C-1259), 11 janvier 1994 & JP 06 184665 A (KYOCERA CORP.), 5 juillet 1994 * abrégé *	1,2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 337 (C-862), 27 août 1991 & JP 03 130333 A (TOKURIKI HONTEN CO.LTD.), 4 juin 1991 * abrégé *	1,2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 337 (C-862), 27 août 1991 & JP 03 130334 A (TOKURIKI HONTEN CO.LTD.), 4 juin 1991 * abrégé *	1,2	C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22 mars 1999	Examineur Lippens, 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 98 81 1224

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.

22-03-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CH 684616 A	15-11-1994	AUCUN	
GB 2091294 A	28-07-1982	JP 57120644 A	27-07-1982
		DE 3200823 A	19-08-1982

EPO FORM P0460

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