



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 227 166 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
31.07.2002 Bulletin 2002/31

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

(21) Numéro de dépôt: **01810074.3**

(22) Date de dépôt: **26.01.2001**

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

(72) Inventeur: **Vincent, Denis**
2000 Neuchatel (CH)

(74) Mandataire: **Savoie, Jean-Paul et al**
Moinas & Savoie S.A.
42, rue Plantamour
1201 Genève (CH)

(71) Demandeur: **METAUX PRECIEUX SA METALOR**
CH-2009 Neuchâtel (CH)

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

(57) Cet alliage d'or gris sans nickel, sans cobalt, sans fer et sans argent comporte, exprimé en poids, entre Au 75-76%, Cu \geq 17%, Mn < 7%, Pd 0-5%, Zn \leq 2%.

EP 1 227 166 A1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un alliage d'or gris sans nickel, sans cobalt, sans fer et sans argent.

[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] Chacun de ces alliages présente cependant des inconvénients. Outre le fait que les alliages au nickel produisent des allergies et sont proscrits pour cette raison, ils sont excessivement durs et peu déformables de sorte qu'ils se prêtent mal aux conditions de travail des bijoutiers et des fabricants de boîtes de montres, principaux utilisateurs de ces alliages. Les alliages au palladium sont par contre trop mous et en plus sont très chers compte tenu du prix du palladium et de la proportion substantielle qu'il en faut pour blanchir l'or.

[0004] En plus des propriétés mécaniques de ces alliages et des problèmes d'allergies, un critère essentiel entre en ligne de compte, celui de la couleur et de l'éclat du métal.

[0005] On a déjà proposé de remédier au problème du nickel en lui substituant du palladium et du manganèse, par exemple dans le CH 684 616. On a également proposé dans le EP 1 010 768 un alliage d'or gris 18 carats comprenant de 5 à 14% en poids de Pd et entre 7 et 17% en poids de Cu, la proportion de Cu étant sensiblement inversement proportionnelle à celle de Pd, le reste étant formé de différents éléments destinés à améliorer les propriétés de l'alliage.

[0006] Compte tenu de l'évolution du cours du palladium, on a proposé, en particulier dans le FR 2 764 906, un alliage d'or 18 carats sans nickel, palladium, argent ou cobalt, comprenant entre 7-13% en poids de manganèse et le solde en cuivre.

[0007] On cherche à éliminer l'argent de ces alliages en raison du risque de corrosion sous tension. Or, avec le manganèse qu'on lui substitue, on a également un risque de corrosion sous tension.

[0008] On avait déjà constaté avec étonnement dans le EP 1 010 768 susmentionné que l'on pouvait réduire la proportion de Pd en augmentant celle de Cu. Dans le FR 2 764 906 on avait constaté que l'on pouvait supprimer le Pd mais avec une importante proportion de 7-13% de Mn.

[0009] Le but de la présente invention est non seulement de réduire, voire de supprimer le Pd, mais aussi de réduire le Mn sans ajouter d'autre élément blanchissant, mais en augmentant le cuivre.

[0010] A cet effet, l'objet de la présente invention est un alliage d'or gris tel que défini par la revendication 1.

[0011] Dans le cas de cet alliage, on a constaté qu'avec au maximum 5% en poids de Pd, pourcentage pouvant avantageusement être nul et moins de 7% en poids de Mn, avantageusement 5%, avec au moins 17% en poids de Cu et avec 2% Zn au maximum, on obtient un alliage d'or gris répondant à l'ensemble des critères requis pour des alliages destinés à la bijouterie ou à l'horlogerie en particulier, aussi bien du point de vue de l'éclat et de la couleur que de celui de la résistance à la corrosion et de la capacité à être travaillé.

[0012] Un tel alliage répond donc à l'ensemble des critères requis dans le domaine de l'horlogerie et de la bijouterie en particulier, aussi bien en ce qui concerne les critères techniques, métallurgiques qu'économiques.

[0013] Contrairement à ce qui a été proposé dans l'état de la technique, la réduction, voire la suppression du Pd ne s'obtient ni par une augmentation de la teneur en argent qui est absent de l'alliage, ni par celle de la teneur en Mn ou en Zn, ce dernier élément étant ajouté en faible proportion pour faciliter la coulée de l'alliage.

[0014] D'autres éléments tels que Ti, Ta, Si, peuvent être ajoutés dans de faibles proportions, typiquement < 1%, pour améliorer l'état de surface de l'alliage.

[0015] Différents autres éléments habituels peuvent être ajoutés en très faibles proportions, de l'ordre de quelques dizaines, voire quelques centaines de ppm, tel que Ir et Re en tant qu'affineur de grain, In pour abaisser le point de fusion et éviter ainsi la réaction entre les composants du moule et en particulier la production de SO₂ dans les moules classiques en SiO₂ et en plâtre de Paris. Toutefois, comme on pourra le constater dans les exemples qui vont suivre, les températures de solidus et de liquidus des alliages d'or gris selon l'invention sont généralement relativement basses et ne nécessitent pas d'adjonctions d'indium.

[0016] Les alliages selon l'invention sont préparés dans les conditions suivantes :

[0017] Les principaux éléments entrant dans la composition de l'alliage ont une pureté de 999,9‰ et sont désoxydés.

[0018] L'alliage est obtenu par fusion des éléments qui le composent dans un creuset en graphite. Le chauffage est obtenu par induction dans un four étanche sous pression partielle d'azote. L'alliage en fusion est ensuite coulé dans une lingotière en graphite. Après solidification, le lingot est démoulé, sorti de l'enceinte étanche pour être rapidement refroidi par une trempe à l'eau.

[0019] L'alliage ainsi obtenu est ensuite laminé à froid. Le taux d'écouissage entre chaque recuit est 75 à 80%.

[0020] Après chaque écouissage, l'alliage est recuit durant .. minutes sous une atmosphère réductrice (20% H₂ - 80% N₂). Les recuits sont effectués à une température de 700°C. Le refroidissement est réalisé par trempe à l'eau.

[0021] Tous les exemples qui vont suivre ont été réalisés conformément à ces conditions et se rapportent tous à des alliages d'or 18 carats. Les proportions indiquées sont exprimées en pourcentage en poids.

[0022] Exemples :

EP 1 227 166 A1

- 1) Au 75-Cu 19,9-Mn 4,9
- 2) Au 75-Cu 18,8-Mn 5,0-Zn 1,0
- 3) Au 75-Cu 17,8-Mn 5,0-Zn 2,0
- 4) Au 75-Cu 18,0-Mn 5,0-Zn 1,8-Si 0,1
- 5) Au 75-Cu 18,0-Mn 5,0-Zn 1,6-Si 0,1-Ta 0,1-Ti 0,1
- 6) Au 75-Cu 18,0-Mn 5,0-Zn 1,4-Si 0,3-Ta 0,1-Ti 0,1
- 7) Au 75-Cu 18,0-Mn 5,0-Zn 1,9-Si 0,1
- 8) Au 75-Cu 18,0-Mn 5,0-Zn 1,7-Si 0,2
- 9) Au 75-Cu 17,5-Mn 5,5-Zn 1,6-Si 0,3
- 10) Au 75-Cu 18,9-Mn 0,0-Zn 1,0- Pd 5,0
- 11) Au 75-Cu 18,0-Mn 5,0- Si 0,1 Pt 2,0

[0023] L'absence d'argent et la teneur limitée en manganèse évitent la corrosion sous tension.

[0024] La présence de silicium permet de limiter l'oxydation du manganèse et du cuivre, qui dégrade la surface de l'alliage lors des traitements thermiques, de la coulée et du moulage à la cire perdue.

[0025] La présence de zinc améliore la coulabilité de l'alliage.

[0026] On trouvera dans le tableau qui suit les différentes propriétés des alliages obtenus selon les exemples sus-mentionnés. Ce tableau donne en particulier les indications relatives à 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).

TABLEAU

N°	Potentiel oxydation	Solidus °C	Liquidus °C	L	a	b	Hv coulé	HVR	HVE	Ecr. %
1	-0,73	900	915	86,17	5,03	12,15	135	155	274	74
2	-0,70	895	910	85,46	3,82	10,12	140	150	274	80
3	-0,68	890	910	84,07	3,03	10,04	136	145	274	80
4	-0,69	880	890	88,2	3,6	11,8	171	165	274	80
5	-0,68	880	905	85,14	3,73	12,95	155	160	274	80
6	-0,68	860	890	87,3	2,6	12,6	185	178	294	80
7	-0,69	880	905	86,29	3,45	12,87	155	165	274	80
8	-0,69	860	890	87,54	3,24	11,98	178	165	287	70
9	-0,67									
10	-0,95	935	965	86,35	5,83	11,23	155	155	252	74
11	-0,74	785	910	86	4,5	11,65				

Revendications

1. Alliage d'or gris sans nickel, sans cobalt, sans fer et sans argent, **caractérisé en ce qu'il comporte**, exprimé en poids, entre Au 75-76%, Cu \geq 17%, Mn $<$ 7%, Pd 0-5%, Zn \leq 2%.
2. Alliage d'or gris selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il comporte** au plus 5% Mn en poids.

EP 1 227 166 A1

3. Alliage d'or gris selon l'une des revendications précédente, **caractérisé en ce qu'il** comporte, exprimé en poids, Si < 0,5%.
4. Alliage d'or gris selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte, exprimé en poids, au moins un des éléments Ti < 0,3%, Ta < 0,3%.
5. Alliage d'or gris selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte 0% Pd en poids et au plus 2% Pt.

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 (Int.Cl.7)
X, D	EP 1 010 768 A (METAUX PRECIEUX SA) 21 juin 2000 (2000-06-21)	1, 3, 4	C22C5/02
A	* revendications 1-5 * * tableaux I, II *	2, 5	
X, D	FR 2 764 906 A (ENGELHARD CLAL SAS) 24 décembre 1998 (1998-12-24)	1, 2	
A	* revendications 1-10 * * exemples 1-8 *	3-5	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200034 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M26, AN 2000-398342 XP002161414 & RU 2 135 618 C (EKATERINBURG NONFERR METAL TREATMENT), 27 août 1999 (1999-08-27) * abrégé *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 février 2000 (2000-02-29) -& JP 11 323461 A (TOKURIKI HONTEN CO LTD; KYOCERA CORP), 26 novembre 1999 (1999-11-26) * abrégé *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C22C A44C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25 juin 2001	Examineur Vlassi, E
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			

EPC FORM 1503 03 82 (P04002)

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

EP 01 81 0074

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.

25-06-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1010768 A	21-06-2000	JP 2000178669 A	27-06-2000
FR 2764906 A	24-12-1998	AUCUN	
RU 2135618 C	27-08-1999	AUCUN	
JP 11323461 A	26-11-1999	AUCUN	

EPC FORM P0460

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