

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 245 688 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

02.10.2002 Bulletin 2002/40

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

(21) Numéro de dépôt: **02005157.9**

(22) Date de dépôt: **14.12.1998**

(84) Etats contractants désignés:
CH DE ES FR GB IT LI

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

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s)
initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
98811224.9 / 1 010 768

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

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

Remarques:

Cette demande a été déposée le 08 - 03 - 2002
comme demande divisionnaire de la demande
mentionnée sous le code INID 62.

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

(57) Cet alliage d'or blanc sans nickel comprend, exprimé en poids, Au 75-76%, entre 5 et 7% de Pd, entre 10 et 18% de Cu, < 5% de Ag et < 7% de Zn.

EP 1 245 688 A2

Description

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

[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 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. 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 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 d'une série d'exemples, axée sur une proportion se situant autour de 7% de Pd. Comme on pourra le constater, le rôle du cuivre est déterminant. La forte réduction de la teneur en Pd est en partie compensée par une adjonction d'Ag et Zn et une forte proportion de Cu.

[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, In 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, 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] Les exemples du tableau I qui va suivre, outre la composition des alliages donnée en % en poids, des indications relatives à la dureté de l'alliage à l'état moulé recuit et écroui sont données, 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.

[0014] Enfin, ce tableau indique encore dans les deux colonnes F, les intervalles de fusion exprimés en °C, ainsi que les pourcentages de déformation (% déf).

[0015] On constate dans ce tableau 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	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	85.12	1.59	14.72	195	165	280
2	75	6	0.01	12.9	0	2	0	4	0	0	0	905	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	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	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	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	84	2.34	14.18	191	117	241
7	75	7	0.01	11	0	0	0.002	7	0	0	0	880	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	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	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	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	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	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	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%, **caractérisé en ce qu'il** comporte entre 5 et 7% de Pd, entre 10 et 18% de Cu, < 5% de Ag et < 7% de Zn.
2. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins un des éléments Ir, In, Ta, Si, Ga, Ti dans une proportion comprise entre 0,002 et 0,015% en poids.
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.