

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 245 688 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
12.05.2004 Bulletin 2004/20

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

(21) Numéro de dépôt: **02005157.9**

(22) Date de dépôt: **14.12.1998**

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

Graue Goldlegierung, ohne Nickel

Grey-coloured gold alloy, without nickel

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

(43) Date de publication de la demande:
02.10.2002 Bulletin 2002/40

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

(73) Titulaire: **Metalor Technologies International SA**
2000 Neuchâtel (CH)

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

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

(56) Documents cités:
DE-A- 2 638 837 DE-A- 19 525 361

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 décembre 1998 (1998-12-31) -& JP 10 245646 A (SEIKO EPSON CORP), 14 septembre 1998 (1998-09-14)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 novembre 1997 (1997-11-28) -& JP 09 184033 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK), 15 juillet 1997 (1997-07-15)**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 136 (C-347), 20 mai 1986 (1986-05-20) -& JP 60 258435 A (CITIZEN TOKEI KK), 20 décembre 1985 (1985-12-20)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 197627 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1976-50630X XP002212028 -& JP 51 056241 A (CITIZEN WATCH CO LTD), 17 mai 1976 (1976-05-17)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 337 (C-0862), 27 août 1991 (1991-08-27) -& JP 03 130336 A (TOKURIKI HONTEN CO LTD; OTHERS: 01), 4 juin 1991 (1991-06-04)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 09, 30 septembre 1997 (1997-09-30) -& JP 09 137240 A (ISHIFUKU METAL IND CO LTD), 27 mai 1997 (1997-05-27)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 337 (C-0862), 27 août 1991 (1991-08-27) -& JP 03 130334 A (TOKURIKI HONTEN CO LTD; OTHERS: 01), 4 juin 1991 (1991-06-04)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 337 (C-0862), 27 août 1991 (1991-08-27) -& JP 03 130333 A (TOKURIKI HONTEN CO LTD; OTHERS: 01), 4 juin 1991 (1991-06-04)**

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 245 688 B1

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 JP-A-10 245646 se rapporte à un alliage d'or contenant 15,0-23,0% Cu et 0,3-5,0% Pd, notamment un alliage contenant 75% Au, 4,5% Ag, 15% Cu et 5,5% Pd. Le JP-A-60 258435 propose un alliage d'or contenant 4-7% Pd, 15-30% Cu, 5-25% Ag, notamment un alliage contenant 75% Au, 5,0% Ag, 15% Cu et 5,0% Pd.

[0006] 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.

[0007] A cet effet, cette invention a pour objet un alliage d'or blanc ou gris sans nickel selon la revendication 1.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] 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.

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

[0016] 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	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
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	14.27	208	155	231
9	75	5	0.01	13	0	0	0.002	6.9	0	0	0.01		870	900	85	2.36	14.26	248	178	268
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 ou gris sans nickel comprenant, exprimé en poids, Au 75-76%, entre 5 et 7% de Pd, entre 10 et 17% de Cu, $\leq 4\%$ de Ag, $< 7\%$ de Zn, le reste étant formé par au moins un des éléments Ir, In, Ta, Ti, Si, Ga, Re, Nb.
2. Alliage selon la revendication 1, comportant au moins un des éléments Ir, Ta, Si, dans une proportion comprise entre 0,002 et 0,015% en poids.
3. Alliage selon la revendication 2, comprenant entre 0,2 et 0,4% en poids de Ga.
4. Alliage selon la revendication 1 comportant entre 20 et 200 ppm de Ti.
5. Alliage selon la revendication 1 comportant 0,002% en poids de Re.
6. Alliage selon la revendication 1 comportant 2% en poids de In.

Claims

1. Nickel-free white or grey gold alloy comprising, expressed by weight, Au 75-76%, Pd between 5 and 7%, between 10 and 17% Cu, $\leq 4\%$ Ag, $< 7\%$ Zn, the balance being formed by at least one of the elements Ir, In, Ta, Ti, Si, Ga, Re, Nb.
2. Alloy according to Claim 1, containing at least one of the elements Ir, Ta, Si in a proportion of between 0.002 and 0.015% by weight.
3. Alloy according to Claim 2 containing between 0.2 and 0.4% by weight Ga.
4. Alloy according to claim 1 containing between 20 and 200 ppm Ti.
5. Alloy according to Claim 1 containing 0.002% by weight Re.
6. Alloy according to Claim 1 containing 2% by weight In.

Patentansprüche

1. Weisse oder graue Goldlegierung ohne Nickel, 75 bis 76 Gewichtsprozent Au, zwischen 5 und 7 Gewichtsprozent Pd, zwischen 10 und 17 Gewichtsprozent Cu, ≤ 4 Gewichtsprozent Ag und < 7 Gewichtsprozent Zn enthaltend, wobei der Rest aus zumindest einem der Elemente Ir, In, Ta, Ti, Si, Ga, Re, Nb gebildet wird.
2. Legierung gemäss Anspruch 1, zumindest eines der Elemente Ir, Ta, Si in einem zwischen 0,002 und 0,015 Gewichtsprozent liegenden Anteil enthaltend.
3. Legierung gemäss Anspruch 2, zwischen 0,2 und 0,4 Gewichtsprozent Ga enthaltend.
4. Legierung gemäss Anspruch 1, zwischen 20 und 200 ppm Ti enthaltend.
5. Legierung gemäss Anspruch 1, 0,002 Gewichtsprozent Re enthaltend.
6. Legierung gemäss Anspruch 1, 2 Gewichtsprozent In enthaltend.