

(19)



(11)

EP 3 020 835 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

18.05.2016 Bulletin 2016/20

(51) Int Cl.:

C22C 5/00 (2006.01)

C22C 5/04 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **14193495.0**

(22) Date de dépôt: **17.11.2014**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

BA ME

(71) Demandeur: **Omega SA**

2502 Bienne (CH)

(72) Inventeurs:

- **Kissling, Gregory**
2532 Macolin (CH)

- **Vincent, Denis**

2000 Neuchâtel (CH)

- **Lauper, Stéphane**

2016 Cortaillod (CH)

- **Villard, Gaëtan**

1344 L'Abbaye (CH)

- **Dubach, Alban**

2502 Bienne (CH)

(74) Mandataire: **Honoré, Anne-Claire et al**

ICB

Ingenieurs Conseils en Brevets SA

Faubourg de l'Hôpital 3

2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Alliage à base de palladium**

(57) L'invention se rapporte à un alliage à base de palladium comprenant, exprimé en poids: entre 50 et 55% de palladium, entre 45% et 50% de rhodium; une quantité x d'argent, où $0\% \leq x \leq 5\%$, et une quantité R d'un reste comprenant au moins un élément choisi parmi iri-

dium, ruthénium, platine, titane, zirconium et rhénium, et leurs combinaisons, où $0\% \leq R \leq 5\%$. L'invention concerne également une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé dans un tel alliage.

EP 3 020 835 A1

Description

Domaine de l'invention

- 5 **[0001]** L'invention se rapporte à un alliage de palladium. L'invention se rapporte également à une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé avec un tel alliage.

Arrière-plan de l'invention

- 10 **[0002]** Dans les domaines de l'horlogerie et de la bijouterie, trois types d'alliages précieux sont blancs : les alliages de platine, les alliages de palladium et des alliages d'or. A l'heure actuelle, la majorité des fabricants d'alliages de métaux précieux pour ces domaines ont un même objectif : trouver un alliage très blanc, proche de la couleur du rhodium qui est une référence en la matière, ayant les caractéristiques suivantes : massif, recevant le marquage d'un poinçon au titre légal, résistant à la corrosion et particulièrement au ternissement, facile à couler, à déformer, résistant à la rayure
15 (minimum 160 HV à l'état recuit) et facile à usiner, économique et qui répond à la norme européenne EN1811 sur la libération de nickel. Cet objectif est difficilement atteignable par les techniques traditionnelles connues. Les alliages 18 carats d'or gris et d'argent sont la plupart rhodiés, les alliages de platine 950 ‰ sont très blancs mais très chers, en raison de la forte teneur en platine et du coût élevé de celui-ci. Les alliages de palladium connus jusqu'à ce jour présentent une couleur trop grise, pas assez blanche, et le rhodium pur, à l'état massif, est difficile à déformer à froid, son point de fusion étant élevé.

- 20 **[0003]** Le Journal Platinum Metal (2013, 57, (3), 202-213) décrit les caractéristiques principales colorimétriques des alliages précieux présentés au Tableau 1, selon le modèle chromatique L*a*b (C.I.E. 1976).

Tableau 1 : Valeurs colorimétriques des alliages de métaux précieux. Journal Platinum Metal (2013, 57, (3), 202-213)

25		L	a* vert-rouge	b* jaune-bleu
	Alliages de platine et alliages du groupe du platine	85	0	4.5
	Argent pur	95	-0.5	4.2
30	Or gris 18 carats	84	0	9.5
	Or gris 14 carats	84	-0.5	9

- 35 **[0004]** Différentes recherches ont été menées pour proposer des alliages très blancs. Ainsi, la demande de brevet WO 2010/127458 décrit un alliage d'or gris sans nickel et sans cuivre, à base d'or, et comprenant du palladium ainsi qu'un certain nombre d'éléments d'addition utilisés pour améliorer diverses propriétés des alliages. Les alliages obtenus présentent avantageusement des valeurs colorimétriques dont la chromaticité (a* ; b*) est légèrement inférieure à l'alliage 18 carats binaire or-palladium, mais tout en restant gris (L > 81).

- 40 **[0005]** La demande de brevet EP 2 546 371 décrit un alliage d'or gris à base d'or et comprenant du chrome ainsi qu'un certain nombre d'éléments d'addition utilisés pour améliorer diverses propriétés des alliages. Les alliages obtenus présentent des valeurs colorimétriques, exceptionnelles en ce qui concerne la chromaticité, et intéressantes pour la valeur L (> 83). Mais dans ces deux cas, les éléments d'addition employés sont relativement réactifs aux procédés employés par la joaillerie traditionnelle, notamment le chalumeau, en produisant des oxydes qui obèrent l'éclat tant recherché, indiqué par la valeur L élevée.

- 45 **[0006]** La demande de brevet EP 2 420 583 a ouvert une nouvelle voie dans le monde des métaux précieux très blancs. Elle décrit notamment un alliage constitué en poids de 50% de platine et de 50% de Rhodium, massif, très blanc, très résistant à la corrosion, proche de la couleur du rhodium utilisant des techniques de déformation à haute température pour éviter la décomposition spinodale au-dessus de 800°C existant entre les deux éléments, induisant une mauvaise déformabilité de l'alliage à froid dû à l'hétérogénéité de l'alliage. Cette technique rend donc cet alliage particulièrement attractif pour le domaine horloger/bijoutier à l'exception de deux inconvénients majeurs non négligeables pour le consommateur final : son prix reste élevé en raison de la présence de platine ; et les titres platine 500 ou rhodium 500 ne sont pas reconnus légalement par les organisations internationales et nationales. Un produit sans poinçon de garantie est difficilement acceptable pour les consommateurs en laissant le doute sur la composition réelle des métaux précieux
50 contenus dans l'alliage. Outre ces deux inconvénients, la fusion de l'alliage est relativement élevée (~ 1900°C) le rendant particulièrement difficile à couler pour des applications bijoutières.

Résumé de l'invention

[0007] L'invention a notamment pour objectif de pallier les différents inconvénients des alliages connus.

[0008] Plus précisément, un objectif de l'invention est de fournir des alliages très blancs, proches de la couleur du rhodium, économiques, pouvant être marqués d'un poinçon légal, avec une fusion plus faible ($\sim 1750^{\circ}\text{C}$), et une résistance à l'oxydation permettant l'utilisation des techniques classiques de la joaillerie.

[0009] L'invention a également pour objectif de fournir des alliages de métaux précieux sans nickel qui répondent donc favorablement à la réglementation sur la libération de nickel.

[0010] A cet effet, la présente invention concerne un alliage à base de palladium comprenant, exprimé en poids: entre 50 et 55% de palladium, entre 45% et 50% de rhodium; une quantité x d'argent, où $0\% \leq x \leq 5\%$, et une quantité R d'un reste comprenant au moins un élément choisi parmi iridium, ruthénium, platine, titane, zirconium et rhénium, et leurs combinaisons, où $0\% \leq R \leq 5\%$.

[0011] Selon une variante de réalisation, x est inférieur ou égal à 2%.

[0012] Selon une variante de réalisation préférée, l'alliage peut comprendre, exprimé en poids: entre 50 et 53% de palladium, entre 47% et 50% de rhodium; une quantité x d'argent, où $0\% \leq x \leq 2\%$, et une quantité R d'un reste comprenant au moins un élément choisi parmi iridium, ruthénium, platine, titane, zirconium et rhénium, et leurs combinaisons, où $0\% \leq R \leq 3\%$.

[0013] Selon une autre variante de réalisation préférée, x est égal à 0.

[0014] Selon une variante de réalisation, R est inférieur ou égal à 1%, de préférence inférieur ou égal à 0.5%, et plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,1%.

[0015] Selon une variante de réalisation préférée, R est égal à 0.

[0016] Selon une variante de réalisation préférée, x et R sont égaux à 0.

[0017] Les alliages selon l'invention sont très blancs, peuvent être marqués d'un poinçon légal, et présentent les propriétés appropriées autorisant une utilisation dans le domaine de l'horlogerie, de la bijouterie ou de la joaillerie.

[0018] La présente invention concerne également une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé dans un alliage tel que défini ci-dessus.

[0019] La présente invention concerne également l'utilisation d'un alliage tel que défini ci-dessus dans une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie.

Description détaillée de modes de réalisation préférés

[0020] La présente invention concerne un alliage à base de palladium comprenant, exprimé en poids: entre 50 et 55% de palladium, entre 45% et 50% de rhodium; une quantité x d'argent, où $0\% \leq x \leq 5\%$, de préférence $0\% \leq x \leq 4\%$, et plus préférentiellement $0\% \leq x \leq 2\%$, et une quantité R d'un reste comprenant au moins un élément choisi parmi iridium, ruthénium, platine, titane, zirconium et rhénium, et leurs combinaisons, où $0\% \leq R \leq 5\%$, de préférence $0\% \leq R \leq 3\%$, de préférence $0\% \leq R \leq 1\%$, et plus préférentiellement $0\% \leq R \leq 0.1\%$.

[0021] Les alliages obtenus présentent, après polissage, des valeurs colorimétriques selon le modèle chromatique L^*a^*b (C.I.E. 1976) telles que L^* est compris entre 84 et 91, a^* est inférieur ou égal à 1 et b^* est inférieur ou égal à 4.5. De préférence, L^* est compris entre 88 et 90, a^* est inférieur ou égal à 0.8 et b^* est inférieur ou égal à 3.

[0022] Les éléments additionnels tels que iridium, ruthénium, platine, titane, zirconium et rhénium peuvent éventuellement être utilisés pour améliorer par exemple les propriétés métallurgiques, telle que la coulée, éviter les porosités, ou pour améliorer les propriétés de l'alliage telles que la déformation ou son éclat.

[0023] Les alliages répondant à la définition susmentionnée sont des alliages en métaux précieux répondant à l'ensemble des critères requis pour des alliages destinés à être utilisés dans le domaine horloger, bijoutier ou joaillier, notamment au niveau de leur couleur, leur éclat, le poinçon de titre, leur prix raisonnable, leur meilleure coulabilité, des alliages massifs avec une bonne résistance à la corrosion, sans nickel, résistants à la rayure (minimum 160 HV à l'état recuit) et faciles à usiner.

[0024] Selon un premier mode de réalisation, l'alliage comprend une quantité d'argent x inférieure ou égale à 2%.

[0025] Selon une première variante, l'alliage de palladium comprend, exprimé en poids : de 50 à 53% de palladium, de 47 % à 50 % de rhodium, de 0 à 2 % d'argent, le reste comprenant au moins un des éléments Ir, Ru, Pt, Ti, Zr et Re.

[0026] Selon une autre variante, l'alliage de palladium comprend, exprimé en poids de 50 à 55% de palladium, de 45 % à 50 % de rhodium, et de 0 à 2 % d'argent, la quantité R d'éléments additionnels (reste) étant de préférence égale à 0.

[0027] Selon un deuxième mode de réalisation, x est égal à 0 de sorte que l'alliage de l'invention ne contient pas d'argent. L'alliage de palladium peut alors comprendre, exprimé en poids : de 50 à 55% de palladium, de 45 % à 50 % de rhodium, le reste comprenant au moins un des éléments Ir, Ru, Pt, Ti, Zr et Re, pour une valeur totale du reste telle que définie ci-dessus, et de préférence inférieure à 0.1.

[0028] Selon un autre mode de réalisation, x est différent de 0 de sorte que l'alliage de l'invention contient de l'argent. L'alliage de palladium peut alors comprendre, exprimé en poids: entre 50 et 55% de palladium, entre 45% et 50% de

EP 3 020 835 A1

rhodium; une quantité x d'argent, où $0\% < x \leq 5\%$, et une quantité R d'un reste comprenant au moins un élément choisi parmi iridium, ruthénium, platine, titane, zirconium et rhénium, et leurs combinaisons, où $0\% \leq R \leq 5\%$, de préférence $0\% \leq R \leq 3\%$, de préférence $0\% \leq R \leq 1\%$, et plus préférentiellement $0\% \leq R \leq 0.1\%$. La quantité x d'argent peut alors être telle que $0.1\% \leq x \leq 5\%$, de préférence telle que $0.1\% \leq x \leq 4\%$, et plus préférentiellement $0.1\% \leq x \leq 2\%$.

[0029] Selon un autre mode de réalisation, x et R sont égaux à 0 de sorte que l'alliage de l'invention ne contient ni argent ni élément additionnel (reste) tel que défini dans le reste ci-dessus. Dans ce cas, l'alliage de palladium comprend, exprimé en poids de 50% à 55% de palladium, et de 45% à 50 % de rhodium.

[0030] Selon un mode de réalisation préféré, l'alliage à base de palladium est un alliage Pd500 et comporte, exprimé en poids, 50% de palladium, minimum 49 % de rhodium, le reste comprenant au moins un des éléments Ir, Ru, Pt, Ti, Zr.

[0031] Selon un autre mode de réalisation préféré, l'alliage de palladium est un alliage Pd500 et comporte, exprimé en poids, 50% de palladium, 45% de rhodium et au maximum 4% d'argent, le reste comprenant au moins un des éléments Ir, Ru, Pt, Ti, Zr.

[0032] Selon un autre mode de réalisation préféré, l'alliage de palladium est un alliage Pd500 et comporte, exprimé en poids, 50% de palladium, 45% de rhodium et 5% d'argent.

[0033] Selon un autre mode de réalisation préféré, l'alliage de palladium comporte, exprimé en poids, 50% de palladium, et 50% de rhodium.

[0034] Pour préparer l'alliage de palladium selon l'invention, on procède de la manière suivante :

Les principaux éléments entrant dans la composition de l'alliage ont une pureté d'au moins 999 ‰ et sont désoxydés. On place les éléments de la composition de l'alliage dans un creuset que l'on chauffe jusqu'à fusion des éléments. Le chauffage est réalisé dans un four à induction étanche sous pression partielle d'azote. L'alliage fondu est coulé dans une lingotière. Après solidification, on fait subir au lingot une trempe à l'eau. Le lingot trempé est ensuite déformé à chaud à 1000°C puis recuit. Le taux d'écrouissage entre chaque recuit est de 60 à 80 %. Chaque recuit dure entre 20 à 30 minutes et se fait à 1000 °C sous une atmosphère réductrice composée de N_2 et H_2 . Le refroidissement entre les recuits se fait par une trempe à l'eau.

[0035] Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

[0036] Le tableau 2 ci-dessous indique la composition de différents matériaux « très blancs » testés. Les proportions indiquées sont exprimées en pourcentage en poids. L'exemple comparatif 1 est un alliage constitué de 95% de platine et de 5% de ruthénium. Cet alliage est la référence au niveau couleur des alliages de platine dans le monde de la joaillerie. L'exemple comparatif 2 est relatif à l'alliage constitué de 50% de platine et de 50% de rhodium décrit dans la demande EP 2 420 583. L'exemple comparatif 3 est le rhodium pur.

[0037] Deux exemples selon l'invention (exemples 4 et 5) ont été réalisés, à savoir un alliage constitué de 50% de palladium et de 50% de rhodium et un alliage constitué de 50% de palladium, 45% de rhodium et 5% d'argent.

Tableau 2

Exemple	Matériau
1 (comp.)	Pt95Ru
2 (comp.)	Pt50Rh50
3 (comp.)	Rh pur
4 (inv.)	Pd50Rh50
5 (inv.)	Pd50Rh45Ag5

[0038] On mesure pour ces matériaux les valeurs colorimétriques, selon le modèle chromatique L^*a^*b (C.I.E. 1976) (mesurées après polissage, les échantillons ayant été polis jusqu'à 1 micron), la densité, la dureté Vickers à l'état recuit et la température de fusion.

[0039] Les valeurs colorimétriques sont mesurées avec un appareil MINOLTA CM 3610 d dans les conditions suivantes :

Illuminant : D65

Tilt : 10°

Mesure : SCI + SCE (spéculaire inclus + exclus)

UV : 100%

Focale de mesure : 4 mm

Etalonnage : corps noir et corps blanc

[0040] Les valeurs mesurées sont indiquées dans le tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3

Exemple°	L*	a* vert-rouge	b* jaune-bleu	Densité [g/cm ₃]	HV recuit	Fusion [°C]
1 (comp.)	88.5	0.2	4.1	20.7	140	1850
2 (comp.)	89.5	0.60	2.8	15.7	150	1900
3 (comp.)	90.4	0.93	2.0	12.4	100	1963
4 (inv.)	89.2	0.75	2.6	12.2	160	1750
5 (inv.)	88.7	0.79	2.9	12.1	180	1735

[0041] Les résultats du tableau 3 montrent que les alliages selon l'invention (exemples 4 et 5) présentent des valeurs colorimétriques très proches de rhodium pur (exemple 3) tout en offrant des densités et des températures de fusion beaucoup plus faibles que les alliages des exemples comparatifs 1 et 2, et donc appropriées aux applications bijoutières. Les alliages selon l'invention répondent au critère de dureté après recuit et présentent une résistance à la rayure suffisante.

Revendications

- Alliage à base de palladium comprenant, exprimé en poids: entre 50 et 55% de palladium, entre 45% et 50% de rhodium; une quantité x d'argent, où $0\% \leq x \leq 5\%$, et une quantité R d'un reste comprenant au moins un élément choisi parmi iridium, ruthénium, platine, titane, zirconium et rhénium, et leurs combinaisons, où $0\% \leq R \leq 5\%$.
- Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** x est inférieur ou égal à 2%.
- Alliage selon l'une des revendications précédentes, comprenant, exprimé en poids: entre 50 et 53% de palladium, entre 47% et 50% de rhodium; une quantité x d'argent, où $0\% \leq x \leq 2\%$, et une quantité R d'un reste comprenant au moins un élément choisi parmi iridium, ruthénium, platine, titane, zirconium et rhénium, et leurs combinaisons, où $0\% \leq R \leq 3\%$.
- Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** x est égal à 0.
- Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** R est inférieur ou égal à 1%, de préférence inférieur ou égal à 0.5%, et plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,1%.
- Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** R est égal à 0.
- Alliage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** x et R sont égaux à 0.
- Pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie comportant au moins un composant réalisé dans un alliage selon l'une des revendications de 1 à 7.
- Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 7 dans une pièce d'horlogerie, de bijouterie ou de joaillerie.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 14 19 3495

5

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 (IPC)
X	GB 1 128 136 A (TSURUMI SODA KK) 25 septembre 1968 (1968-09-25)	1-7	INV. C22C5/00
Y	* revendications 1,4; exemples 3,4; tableau 3 *	8,9	C22C5/04
Y,D	EP 2 420 583 A2 (HAFNER GMBH & CO KG C [DE]) 22 février 2012 (2012-02-22) * alinéas [0004], [0013], [0020]; revendications 1,8 *	8,9	
A	EP 1 548 135 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 29 juin 2005 (2005-06-29) * alinéas [0001], [0009]; revendication 1 *	1-7	
A	US 2 303 402 A (SPENCER SIVIL CECIL) 1 décembre 1942 (1942-12-01) * revendications 1-3 *	1-7	
A	GB 556 431 A (BAKER & CO) 5 octobre 1943 (1943-10-05) * page 1, colonne gauche, ligne 45-51; revendications 1-3 *	1-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	FR 2 528 285 A1 (CHUGAI ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 16 décembre 1983 (1983-12-16) * le document en entier *	1-9	C22C B01J H01M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 12 mars 2015	Examineur Nikolaou, Ioannis
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 14 19 3495

5 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.

12-03-2015

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1128136 A	25-09-1968	DE 1592042 A1 GB 1128136 A	29-10-1970 25-09-1968
EP 2420583 A2	22-02-2012	AUCUN	
EP 1548135 A1	29-06-2005	BR PI0405690 A CA 2490337 A1 EP 1548135 A1 JP 5599542 B2 JP 2005179782 A SG 113017 A1 SG 133610 A1 US 2005133122 A1 US 2009053424 A1	30-08-2005 23-06-2005 29-06-2005 01-10-2014 07-07-2005 28-07-2005 30-07-2007 23-06-2005 26-02-2009
US 2303402 A	01-12-1942	AUCUN	
GB 556431 A	05-10-1943	AUCUN	
FR 2528285 A1	16-12-1983	AUCUN	

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2010127458 A [0004]
- EP 2546371 A [0005]
- EP 2420583 A [0006] [0036]

Littérature non-brevet citée dans la description

- *Le Journal Platinum Metal*, 2013, vol. 57 (3), 202-213
[0003]