

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 13.07.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.01.24 Bulletin 24/03.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : HERMES SELLIER Société par Actions Simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : STUCKY Michel, AGUADO Miguel et MARCOTTE Stéphane.

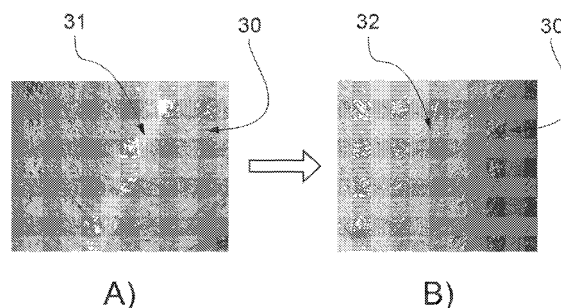
73 Titulaire(s) : HERMES SELLIER Société par Actions Simplifiée.

74 Mandataire(s) : SANTARELLI.

54 Procédé de réalisation d'une pièce d'apparence noire et auto-cicatrisante ayant un substrat en métal précieux, et pièce obtenue.

57 Procédé de réalisation d'une pièce comportant un substrat en métal précieux, comportant : une étape de fourniture du substrat en un alliage comportant entre 94% et 99.5% de cuivre (Cu), entre 0.5% et 6% d'or (Au), et entre 0% et 4% d'au moins un élément d'addition, le substrat présentant une surface, dite surface supérieure, et ayant une épaisseur d'au moins 100 µm à partir de la surface supérieure ; et une étape de préparation d'un bain de patine à partir d'un mélange comportant au moins : entre 3 g et 10 g d'acétate de cuivre (Cu(CH₃COO)₂), anhydre ou hydraté, entre 3 g et 20 g de sulfate de cuivre (CuSO₄), anhydre ou hydraté, et entre 0.5 g et 2 g de sel (NaCl) ; puis une étape d'application du bain de patine sur la surface supérieure du substrat. Pièce obtenue par un tel procédé.

Figure pour l'abrégé : Fig. 4



Description

Titre de l'invention : Procédé de réalisation d'une pièce d'apparence noire et auto-cicatrisante ayant un substrat en métal précieux, et pièce obtenue

- [0001] L'invention concerne un procédé de réalisation d'une pièce d'apparence noire et auto-cicatrisante ayant un substrat en métal précieux.
- [0002] Elle concerne également une pièce obtenue par un tel procédé.
- [0003] Des alliages d'apparence noire apparaissent environ 2000 ans av. J.-C.
- [0004] Les bronzes noirs à l'or remontent à l'époque Egyptienne (1^{er} millénaire av. J.C.) puis à l'époque romaine où l'on parle de bronzes de Corinthe (bien que cette appellation regroupe différents alliages), ou bronzes à l'or, qui ont notamment pour avantage d'être à la fois noirs, via une patine, et semi précieux du fait de la présence d'or.
- [0005] Le terme « bronzes noirs » se retrouvent ensuite dans d'autres civilisations (romaines, saxone, chinoise (Wu-tong), ainsi qu'au Japon, au moyen-âge.
- [0006] Un alliage de ce type est encore présent de nos jours dans un alliage japonais désigné « Shakudo ».
- [0007] Pour former une surface noire sur cet alliage, il existe une technique de revêtements appelés « Niiro ».
- [0008] Toutefois, les revêtements « Niiro » présentent un noir « pourpré ». Par ailleurs, ils sont traditionnellement réalisés en utilisant un radis japonais (par exemple du daïkon) pour préparer la surface et avec une addition de vinaigre de prune traditionnel japonais (« plum vinegar ») dans la solution de patine ce qui est difficilement compatible avec une réalisation industrielle.
- [0009] Il est aussi possible de former un revêtement noir, par exemple par dépôt par voie sèche type PVD (« physical vapor deposition » pour dépôt physique en phase vapeur) ou DLC (« diamond like carbon », carbone sous forme de diamant amorphe), ou encore par application d'une laque.
- [0010] Cependant, un tel revêtement engendre généralement un problème d'adhérence, en particulier sur un substrat relativement ductile, ce qui entraîne un écaillage, et/ou un délaminage du revêtement, notamment en cas de choc.
- [0011] En outre, en cas de rayure, il est très difficile, voire impossible de réparer la surface endommagée, surtout suite à une application d'une laque.
- [0012] Un objectif est de proposer un alliage d'apparence noire, au moins en surface, voire si possible d'un noir profond, surmontant au moins en partie les inconvénients précités.
- [0013] A cet effet, est proposé, un procédé de réalisation d'une pièce comportant un substrat en métal précieux, le procédé comportant :

- Une étape de fourniture du substrat en un alliage comportant (les pourcentages s'entendent en pourcentage massique, aussi notés wt.%) :
 - Entre 94% et 99.5% de cuivre (Cu),
 - Entre 0.5% et 6% d'or (Au),
 - Entre 0% et 4% d'au moins un élément d'addition,
- [0014] Le total faisant 100% ;
- [0015] Le substrat présentant une surface, dite surface supérieure, et ayant une épaisseur d'au moins 100 μm à partir de la surface supérieure ;
 - Une étape de préparation d'un bain de patine à partir d'un mélange comportant, en proportions, au moins :
 - Entre 3 g et 10 g d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), anhydre ou hydraté,
 - Entre 3 g et 20 g de sulfate de cuivre (CuSO_4), anhydre ou hydraté, et
 - Entre 0.5 g et 2 g de sel (NaCl) ; puis
 - Une étape d'application du bain de patine sur la surface supérieure du substrat.
- [0016] Un métal précieux désigne ici un alliage comportant au moins l'un parmi de l'or, de l'argent ou du platine. Ici, il s'agit plus particulièrement d'un alliage à base d'or.
- [0017] Un tel procédé permet ainsi de réaliser une pièce d'apparence noire présentant des propriétés d'auto-réparation.
- [0018] En surface de la pièce, le noir de la patine obtenue après application d'un tel bain de patine est par exemple caractérisé par colorimétrie dans l'espace de couleur $L^*a^*b^*$ CIE 1976 avec une valeur de « L » comprise entre 10 et 50, plus particulièrement entre 30 et 50, une valeur de « a » comprise entre -1.5 et 1 ; et une valeur de « b » comprise entre -8 et 1.
- [0019] Il est apparu que les couleurs rendues par une patine vont de noir « marron » (lorsqu'une teneur en or du substrat tend vers environ 0.5 wt.% (Au)) à noir « bleu/noir » (lorsqu'une teneur en or du substrat tend vers environ 5-6 wt.% (Au)).
- [0020] Cependant, plus la teneur en or augmente, plus le noir apparaît « profond », mais en revanche, il est apparu que plus la teneur en or augmente, par exemple à des teneurs en or supérieure, par exemple de 7.5%, plus la patine est difficile à obtenir et perd en densité.
- [0021] Les teneurs peuvent être mesurées par toute méthode.
- [0022] Selon un exemple privilégié, la teneur en or est mesurée par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique – plasma à couplage inductif), par exemple après dissolution dans une eau régale (i.e. un mélange acide nitrique et d'acide chlorhydrique, par exemple respectivement en proportion 1:3), ou par gravimétrie (i.e. par attaque d'un alliage à l'acide nitrique et pesée des insolubles qui sont récupérés sur un filtre qui est pesé).

- [0023] En fonction de la méthode de mesure utilisée, les valeurs de teneurs mesurées peuvent varier jusqu'à 10 % par exemple, même parfois davantage.
- [0024] Selon un exemple de mise en œuvre, le procédé comporte une étape de formation de l'alliage du substrat.
- [0025] Par exemple, l'étape de formation de l'alliage du substrat comporte une étape de mélange, en proportions, d'au moins de 45 g à 55 g, par exemple 50 g, d'or (Au) avec entre 800 g et 1200 g, par exemple 1000 g, de cuivre (Cu) pur.
- [0026] Pour un exemple de mise en œuvre particulier, l'étape de mélange est configurée pour produire un alliage comportant entre 4.5% et 4.8%, par exemple de 4.76%, d'or (en masse). La teneur en or obtenue est par exemple de 4,57wt.% lorsqu'elle est mesurée par ICP-AES et 4,66% lorsqu'elle est mesurée par gravimétrie. Ces différences entre la valeur théorique visée (i.e. 4.76%) et les valeurs mesurées sont dues aux incertitudes de mesures liées à chaque méthode de mesure, comme indiqué ci-dessus.
- [0027] Selon un exemple de mise en œuvre, le procédé comporte une étape de formation du substrat sur une base.
- [0028] Par exemple, la base est en inox, aluminium, bronze ou laiton ou autre, de toute géométrie ou dimension souhaitée.
- [0029] Selon un exemple de mise en œuvre, l'étape de formation du substrat comporte une étape de dépôt galvanique ou par projection de l'alliage sur la base, notamment par des techniques comme le Cold Spray (projection à froid) ou l'Arc Spray (projection à l'arc).
- [0030] Cette étape est par exemple configurée pour former une épaisseur du substrat d'au moins 100 μm .
- [0031] Selon un exemple de mise en œuvre, l'étape de préparation d'un bain de patine comporte, en proportions :
- Une étape de chauffage d'un litre d'eau distillée ou permutée à une température comprise entre 80°C et 100°C ;
 - Une étape d'ajout de 3 g à 10 g d'acétate de cuivre, anhydre ou hydraté, par exemple 4.82 g d'acétate de cuivre anhydre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ou 5.3 g d'acétate de cuivre monohydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$), et
 - de 3 g à 10 g de sulfate de cuivre, anhydre ou hydraté, par exemple 3.19 g de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) ou 5 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$), dans l'eau chauffée, produisant un premier mélange ;
 - Une étape d'agitation pendant une durée comprise entre 30 minutes et 90 minutes du premier mélange ; puis
 - Une étape d'ajout de 0.5 g à 2 g, par exemple 1 g, de sel (NaCl), dans le premier mélange ;

- Une étape d'ajout de 3 g à 10 g de sulfate de cuivre, anhydre ou hydraté, par exemple 3.19 g de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) ou 5 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans le premier mélange, produisant un deuxième mélange ; puis
 - Une étape d'agitation du deuxième mélange pendant une durée comprise entre 30 minutes et 90 minutes, produisant le bain de patine.
- [0032] Selon un exemple de mise en œuvre, le procédé comporte, préalablement à l'étape d'application du bain de patine, une étape de décapage, aussi appelée dérochage, de la surface supérieure du substrat.
- [0033] L'étape de décapage est par exemple configurée pour retirer une éventuelle couche d'oxyde en surface du substrat.
- [0034] L'étape de décapage est par exemple réalisée avec une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à une teneur comprise entre 0.5% et 10% diluée dans de l'eau (H_2O).
- [0035] Avant l'étape de décapage, le procédé peut optionnellement comporter une étape de dégraissage, par exemple par un solvant, ou par ultrasons, par exemple en présence d'un tensioactif.
- [0036] Selon un exemple de mise en œuvre, le procédé comporte une étape de rinçage du substrat, par exemple de rinçage à l'eau ; cette étape est par exemple mise en œuvre après l'étape de décapage.
- [0037] Selon un exemple de mise en œuvre, l'étape d'application du bain de patine comporte une étape d'immersion du substrat dans le bain de patine.
- [0038] Par exemple, l'étape d'immersion a une durée comprise entre 45 minutes et 120 minutes, par exemple 60 minutes.
- [0039] Par exemple, le bain de patine a une température comprise entre de 80°C et 100°C.
- [0040] Une fois la patine obtenue, le procédé peut comporter une étape de séchage, par exemple à l'air libre, et/ou en étuve.
- [0041] Une fois la patine sèche, le procédé peut éventuellement comporter une étape de polissage de la patine.
- [0042] Selon une option intéressante, le procédé peut aussi comporter une étape de finition.
- [0043] Par exemple, l'étape de finition peut comporter une étape d'application d'une substance organique non volatile, par exemple d'une protection, par exemple une matière organique, comme par exemple une gomme arabique, une cire, une résine ou autre.
- [0044] Cette substance organique non volatile, en imprégnant, la patine permet de passer d'une patine d'apparence globalement anthracite à un noir plus profond. La finition contribue ainsi à procurer un aspect noir profond à la pièce.
- [0045] Ce noir plus profond obtenu après finition peut être caractérisé par colorimétrie dans l'espace de couleur $L^*a^*b^*$ CIE 1976 avec une valeur de « L » comprise entre 10 et

40, une valeur de « a » comprise entre -1.5 et 1 ; et une valeur de « b » comprise entre -4 et 1.

[0046] L'étape de finition est par exemple également configurée pour protéger la patine et/ou lui procurer un fini brillant, satiné ou mat.

[0047] L'étape d'application de la finition peut par exemple être réalisée par trempage, pulvérisation, tamponnage, application au chiffon ou au pinceau.

[0048] Est également proposée, selon un autre aspect de l'invention, une pièce obtenue par un procédé tel que décrit précédemment

[0049] Selon un exemple de réalisation, la pièce comporte :

- Au moins un substrat en un alliage comportant au moins :
 - Entre 94% et 99.5% de cuivre (Cu),
 - Entre 0.5% et 6% d'or (Au),
 - Entre 0% et 4% d'au moins un élément d'addition,

[0050] Le total faisant 100% ;

[0051] Le substrat présentant une surface, dite surface supérieure, et ayant une épaisseur d'au moins 100 µm à partir de la surface supérieure ; et

- Et une patine appliquée sur la surface supérieure du substrat, la patine ayant une épaisseur d'au moins 5 µm, par exemple comprise entre 5 et 30 µm, et la patine comportant au moins :
 - un oxyde de cuivre, par exemple sous forme de cuprite (Cu₂O), et
 - de l'or (Au).

[0052] Selon un exemple de réalisation, l'élément d'addition du substrat a une teneur comprise entre 0% et 1%, voire entre 0% et 0.01%.

[0053] Selon un exemple de réalisation, l'élément d'addition du substrat comporte au moins l'un parmi : de l'argent (Ag) ; de l'arsenic (As), du zinc (Zn), du plomb (Pb), du fer (Fe), ou de l'étain (Sn).

[0054] Le cas échéant, la teneur en argent est par exemple inférieure à 1%, par exemple comprise en 0% et 1%.

[0055] Selon un exemple de réalisation, l'alliage du substrat comporte 95.24% de cuivre (Cu) et 4.76% d'or (Au), notamment lorsque la teneur en or est mesurée par ICP-AES. Un tel alliage est alors dépourvu d'élément d'addition (ce qui correspond à une teneur de 0%).

[0056] Selon un exemple de réalisation, la patine comporte en outre au moins un élément sous forme de trace, par exemple à une teneur comprise entre 0% et 0.01%.

[0057] L'élément sous forme de trace comporte par exemple au moins l'un parmi : du carbone, de l'oxygène, du chlore, du potassium, du calcium, ou du fer.

[0058] Selon un exemple de réalisation, la patine comporte une teneur en or comprise en 5% et 15%, par exemple 13%.

- [0059] La teneur en or dans la patine est par exemple mesurée par EDX.
- [0060] La pièce selon un exemple de mise en œuvre présente ainsi un « noir profond ».
- [0061] En surface de la pièce, le noir de la patine obtenue après application d'un tel bain de patine est par exemple caractérisé par colorimétrie dans l'espace de couleur $L^*a^*b^*$ CIE 1976 avec une valeur de « L » comprise entre 10 et 50, plus particulièrement entre 30 et 50, une valeur de « a » comprise entre -1.5 et 1 ; et une valeur de « b » comprise entre -8 et 1.
- [0062] Si la pièce comporte une finition, ce noir peut être caractérisé dans l'espace de couleur $L^*a^*b^*$ CIE 1976 avec une valeur de « L » comprise plus particulièrement entre environ 10 et 40, une valeur de « a » comprise environ entre -1.5 et 1 ; et une valeur de « b » comprise environ entre -4 et 1.
- [0063] L'invention, selon un exemple de réalisation, sera bien comprise et ses avantages apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit, donnée à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés dans lesquels :
- [0064] la [Fig.1] présente un substrat selon un exemple de réalisation de l'invention ;
- [0065] la [Fig.2] illustre une étape d'immersion du substrat de la [Fig.1] dans un bain de patin, selon un exemple de mise en œuvre de l'invention ;
- [0066] la [Fig.3] présente une pièce selon un exemple de réalisation de l'invention ;
- [0067] la [Fig.4] illustre une propriété d'autoréparation de la pièce de la [Fig.3] ;
- [0068] la [Fig.5] présente un exemple de spectre réalisé en MEB- EDX sur la patine de la pièce de la [Fig.3] ; et
- [0069] la [Fig.6] présente un exemple de spectre Raman réalisé sur la patine de la pièce de la [Fig.3].
- [0070] Pour réaliser une pièce 30 en alliage précieux, comme un bijou, d'apparence noire, et présentant une propriété d'auto-cicatrisation (aussi dit « capacité auto-réparante »), un procédé de réalisation d'une telle pièce 30, selon un exemple de mise en œuvre de l'invention, comporte d'une part une étape de fourniture d'un substrat 10 en un alliage comportant :
- [0071] - Entre 94% et 99.5% de cuivre (Cu),
- [0072] - Entre 0.5% et 6% d'or (Au), et
- [0073] - Entre 0% et 4% d'au moins un élément d'addition,
- [0074] Le total faisant 100%.
- [0075] Les pourcentages désignent ici des pourcentages massiques, également notés « wt.% ».
- [0076] La teneur en or peut être mesurée par toute méthode ; de préférence, elle est mesurée par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique – plasma à couplage inductif), par exemple après dissolution dans une eau régale (i.e. un mélange acide nitrique et d'acide chlorhydrique, par exemple respectivement en proportion 1:3), ou par gra-

vimétrie (i.e. par attaque d'un alliage à l'acide nitrique et pesée des insolubles qui sont récupérés sur un filtre qui est pesé ; ici, seul l'or est un insoluble).

[0077] En fonction de la méthode de mesure utilisée, les valeurs de teneurs mesurées peuvent varier jusqu'à 10 % par exemple, même parfois davantage.

[0078] Par exemple, pour obtenir un tel alliage, le procédé peut comporter une étape de formation de l'alliage du substrat comportant une étape de mélange d'au moins de 45 g à 55 g, par exemple 50 g, d'or (Au) avec entre 800 g et 1200 g, par exemple 1000 g, de cuivre (Cu) pur.

[0079] Pour un exemple de mise en œuvre particulier, l'étape de mélange est par exemple configurée pour produire un alliage comportant entre 4.5% et 4.8%, par exemple de 4,76%, d'or (en masse). La teneur en or obtenue est par exemple de 4,57wt.% lorsqu'elle est mesurée par ICP-AES et 4,66% lorsqu'elle est mesurée par gravimétrie. Ces différences entre la valeur théorique visée (i.e. 4.76%) et les valeurs mesurées sont dues aux incertitudes de mesures liées à chaque méthode de mesure, comme indiqué ci-dessus.

[0080] Dans le cadre de la description d'un exemple de mise en œuvre particulier de l'invention, le substrat 10 est formé d'un alliage comportant 95.24% de cuivre (Cu) et 4.76% d'or (Au).

[0081] Dans cet exemple particulier, l'alliage est dépourvu d'élément d'addition ; mais il pourrait néanmoins en contenir au moins un, de préférence selon une teneur comprise en 0% et 4%.

[0082] Un tel substrat 10 est par exemple représenté [Fig.1]. Il s'agit par exemple d'un substrat configuré pour former une bague.

[0083] Le substrat présentant une surface 11, dite surface supérieure 11, sur laquelle est appliquée ultérieurement une patine 20, décrite ci-après.

[0084] Le substrat a de préférence une épaisseur d'au moins 100 μm à partir de la surface supérieure 11.

[0085] Une épaisseur d'au moins 100 μm du substrat permet de mieux garantir une profondeur suffisante pour l'ancrage de la patine 20.

[0086] Le substrat 10 est ici formé d'une armature courbe, par exemple un fil courbé à section circulaire ou circulaire tronquée, ayant ici un diamètre 12 d'environ 3 mm.

[0087] Le substrat est ici un élément massif.

[0088] Toutefois, le substrat pourrait être une couche de revêtement (en l'alliage cuivre-or susmentionné), d'au moins 100 μm d'épaisseur, appliqué sur une base en un autre matériau, par exemple en inox, aluminium, bronze ou laiton ou autre, de toute géométrie ou dimension souhaitée.

[0089] Le procédé peut par exemple comporter une étape de formation du substrat comportant une étape de dépôt galvanique ou par projection sur la base, notamment par

des techniques comme le Cold Spray ou Arc Spray, de l'alliage tel que décrit précédemment, cette étape étant configurée pour former une épaisseur de substrat d'au moins 100 μm .

[0090] Pour réaliser la pièce 30 en alliage précieux, le procédé selon un exemple de mise en œuvre de l'invention comporte d'autre part une étape de préparation d'un bain de patine 21.

[0091] Le bain de patine 21 est par exemple obtenu à partir d'un mélange comportant :

- Entre 3 g et 10 g d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), anhydre ou hydraté,
- Entre 3 g et 20 g de sulfate de cuivre (CuSO_4), anhydre ou hydraté, et
- Entre 0.5 g et 2 g de sel (NaCl).

[0092] Pour cela, l'étape de préparation d'un bain de patine 21 comporte par exemple :

- Une étape de chauffage d'un litre d'eau distillée ou permutée à une température comprise entre 80°C et 100°C ;
- Une étape d'ajout de 3 g à 10 g d'acétate de cuivre, anhydre ou hydraté, par exemple 4.82 g d'acétate de cuivre anhydre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ou 5.3 g d'acétate de cuivre monohydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$), et
- de 3 g à 10 g de sulfate de cuivre, anhydre ou hydraté, par exemple 3.19 g de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) ou 5 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$), dans l'eau chauffée, produisant un premier mélange ;
- Une étape d'agitation pendant une durée comprise entre 30 minutes et 90 minutes du premier mélange ; puis
- Une étape d'ajout de 0.5 g à 2 g, par exemple 1 g, de sel (NaCl), dans le premier mélange ;
- Une étape d'ajout de 3 g à 10 g de sulfate de cuivre, anhydre ou hydraté, par exemple 3.19 g de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) ou 5 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) dans le premier mélange, produisant un deuxième mélange ; puis
- Une étape d'agitation du deuxième mélange pendant une durée comprise entre 30 minutes et 90 minutes, produisant le bain de patine 21.

[0093] Pour le présent exemple de mise en œuvre, le bain de patine 21 comporte plus particulièrement :

- 10 g de sulfate de cuivre pentahydraté,
- 5.3 g d'acétate de cuivre monohydraté,
- 1 g de sel (NaCl), et
- 1 L d'eau distillée ou permutée.

[0094] Par exemple, l'eau distillée ou permutée est chauffée à 90°C (+/-10°C).

[0095] Puis l'acétate de cuivre et la moitié du sulfate de cuivre (soit 5 g) sont ajoutés dans l'eau distillée ou permutée.

- [0096] Ce premier mélange est agité pendant une heure, puis un gramme (1 g) de sel est ajouté ainsi que le reste de sulfate de cuivre (soit 5 g).
- [0097] Ce deuxième mélange est ensuite agité pendant environ une heure également.
- [0098] Le procédé comporte ensuite une étape d'application du bain de patine 21 sur la surface supérieure 11 du substrat 10.
- [0099] Pour cela, le procédé comporte par exemple une étape de décapage, aussi appelée dérochage, de la surface supérieure 11 du substrat.
- [0100] L'étape de décapage est par exemple configurée pour retirer une éventuelle couche d'oxyde en surface 11 du substrat.
- [0101] L'étape de décapage est par exemple réalisée avec une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à une teneur comprise entre 0.5% et 10% diluée dans de l'eau (H_2O).
- [0102] Avant l'étape de décapage, le procédé peut optionnellement comporter une étape de dégraissage, par exemple par un solvant, ou par ultrasons, par exemple en présence d'un tensioactif.
- [0103] Après l'étape de décapage, le procédé peut optionnellement comporter une étape de rinçage du substrat, par exemple de rinçage à l'eau.
- [0104] Ensuite, le substrat 10 est par exemple immergé dans le bain de patine 21, comme illustré [Fig.2].
- [0105] Pour cela, le bain de patine 21 est par exemple porté à une température comprise entre de 80°C et 100°C.
- [0106] Par exemple, le substrat 10 est immergé dans le bain de patine 21 pendant une durée comprise entre 45 minutes et 120 minutes, par exemple 60 minutes.
- [0107] Une fois la patine obtenue, le procédé peut comporter une étape de séchage, par exemple à l'air libre, et/ou en étuve.
- [0108] Une fois la patine sèche, le procédé peut éventuellement comporter une étape de polissage.
- [0109] Selon une autre option intéressante, le procédé peut aussi comporter une étape de finition. Par exemple, l'étape de finition peut comporter une étape d'application d'une protection, par exemple une matière organique, comme par exemple une gomme arabique, une cire, une résine ou autre.
- [0110] Cette substance organique, non volatile, permet d'éventuellement intensifier le noir de la patine.
- [0111] En surface de la pièce, le noir de la patine obtenue après application d'un tel bain de patine est par exemple caractérisé par colorimétrie dans l'espace de couleur $L^*a^*b^*$ CIE 1976 avec une valeur de « L » comprise entre 10 et 50, plus particulièrement entre 30 et 50, une valeur de « a » comprise entre -1.5 et 1 ; et une valeur de « b » comprise entre -8 et 1.
- [0112] Si la pièce comporte une finition, ce noir peut être caractérisé dans l'espace de

couleur $L^*a^*b^*$ CIE 1976 avec une valeur de « L » comprise plus particulièrement entre environ 10 et 40, une valeur de « a » comprise environ entre -1.5 et 1 ; et une valeur de « b » comprise environ entre -4 et 1.

[0113] Dans un exemple particulier, $L=28.16$; $a=-0.91$; $b=0.34$.

[0114] La finition contribue ainsi à procurer un aspect noir profond à la pièce.

[0115] L'étape de finition est par exemple configurée pour protéger la patine et/ou lui procurer un fini brillant, satiné ou mat.

[0116] L'étape d'application de la finition peut par exemple être réalisée par trempage, pulvérisation, tamponnage, application au chiffon ou au pinceau.

[0117] Comme décrit ci-dessous, la patine 20 obtenue, d'apparence d'un noir profond, sur un tel substrat 10, qui est donc un bronze à l'or, est majoritairement constituée de cuprite (Cu_2O).

[0118] La cuprite est naturellement rouge, mais il apparait qu'une telle patine conduit à une teinte noire grâce à la présence d'or (et/ou d'argent) venant du substrat.

[0119] Plus précisément, la pièce 30 obtenue dans le présent exemple de réalisation comporte ici :

- Le substrat 10 en un alliage comportant, selon le dosage théorique sus-mentionné, environ 95.24% de cuivre (Cu), et environ 4.76% d'or (Au), ici sans élément d'addition ; et
- la patine 20, appliquée sur la surface supérieure 11 du substrat 10, ayant une épaisseur d'au moins 5 μm , par exemple comprise entre 5 μm et 30 μm , et comportant un oxyde de cuivre, notamment ici sous forme de cuprite (Cu_2O), comme expliqué ci-après en lien avec la [Fig.6], et de l'or (Au), par exemple selon une teneur comprise en 5% et 15%.

[0120] Une telle pièce 30 présente ainsi un « noir profond ».

[0121] En surface de la pièce, le noir de la patine obtenue après application d'un tel bain de patine est par exemple caractérisé par colorimétrie dans l'espace de couleur $L^*a^*b^*$ CIE 1976 avec une valeur de « L » comprise entre 10 et 50, plus particulièrement entre 30 et 50, une valeur de « a » comprise entre -1.5 et 1 ; et une valeur de « b » comprise entre -8 et 1.

[0122] Si la pièce comporte une finition, ce noir peut être caractérisé dans l'espace de couleur $L^*a^*b^*$ CIE 1976 avec une valeur de « L » comprise plus particulièrement entre environ 10 et 40, une valeur de « a » comprise environ entre -1.5 et 1 ; et une valeur de « b » comprise environ entre -4 et 1.

[0123] Dans un exemple particulier, $L=28.16$; $a=-0.91$; $b=0.34$.

[0124] Une telle pièce 30 a en outre une propriété d'autoréparation.

[0125] Cette propriété est illustrée schématiquement [Fig.4].

[0126] Sur la [Fig.4] A), la pièce 30 a été éraflée pour endommager la surface apparente de

la pièce 30 et former une « coupure » 31.

- [0127] Après une exposition à un air libre et/ou une lumière, naturelle ou artificielle, par exemple pendant quelques jours voire quelques semaines, la coupure 31 s'est atténuée et forme une trace 32, illustrée [Fig.4] B).
- [0128] Il a également été observé que suite à un contact avec de la peau d'une personne portant l'objet, par exemple en tant que bijou, l'effet cicatrisant était plus rapide (par exemple de quelques jours pour obtenir une même atténuation).
- [0129] Cette évolution s'explique, a priori, par un ternissement de la surface du substrat découverte par la coupure 31, et/ou une croissance de la patine refermant au moins en partie la coupure 31.
- [0130] De manière générale, la patine 20 peut éventuellement comporter au moins l'un parmi : du carbone, de l'oxygène, du chlore, du potassium, du calcium, ou encore du fer.
- [0131] L'au moins l'un de ces éléments est par exemple présent entre 0% et 0.01% de la patine, i.e. au plus sous forme de trace, mais idéalement, la patine en est dépourvue.
- [0132] De manière plus générale, si le substrat comporte un élément d'addition, l'élément d'addition a une teneur comprise entre 0% et 1%, voire entre 0% et 0.01%. L'élément d'addition comporte par exemple au moins l'un parmi : de l'argent (Ag), de l'arsenic (As), du zinc (Zn), du plomb (Pb), du fer (Fe), ou encore de l'étain (Sn).
- [0133] La [Fig.5] présente un spectre réalisé en MEB- EDX sur la patine 20.
- [0134] Le spectre comporte des pics qui représentent principalement du cuivre et de l'or, ainsi que du carbone et de l'oxygène.
- [0135] Une analyse élémentaire donne par exemple : 67% de cuivre (Cu), 13% d'or (Au), 10% d'oxygène (O), 5% de carbone (C), et des impuretés : chlore (Cl), azote (N), potassium (K).
- [0136] Ce spectre indique donc une présence d'oxyde de cuivre dans la patine 20, ainsi qu'une présence d'or.
- [0137] De manière intéressante, la patine 20 est donc enrichie en or.
- [0138] La relativement faible présence de carbone dans le présent exemple peut s'expliquer par exemple par une utilisation de gomme arabique pour une étape de finition de la pièce 30, et/ou par une pollution.
- [0139] De plus, comme l'illustre la [Fig.6], des analyses Raman ont été effectuées sur la patine 20 à l'aide d'un spectromètre Senterra de Bruker avec une source laser à 532 nm, à une puissance de 20 mW.
- [0140] La résolution spectrale est dans une gamme comprise entre 9 cm^{-1} et 15 cm^{-1} .
- [0141] Le spectre montre la présence de deux bandes à 219 cm^{-1} et 623 cm^{-1} qui sont caractéristiques d'un oxyde de cuivre I : Cu_2O ou cuprite. On peut noter une absence de bande à 297 cm^{-1} caractéristique de l'oxyde de cuivre II.

[0142] Cette analyse confirme donc que la patine 20 est principalement constituée de cuprite.

[0143] L'invention permet ainsi de fournir une pièce en métal précieux d'apparence noire et auto cicatrisante.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de réalisation d'une pièce comportant un substrat en métal précieux, le procédé comportant :

- Une étape de fourniture du substrat en un alliage comportant :
 - Entre 94 wt.% et 99.5 wt.% de cuivre (Cu),
 - Entre 0.5 wt.% et 6 wt.% d'or (Au),
 - Entre 0 wt.% et 4 wt.% d'au moins un élément d'addition,

Le total faisant 100% ;

Le substrat présentant une surface, dite surface supérieure, et ayant une épaisseur d'au moins 100 µm à partir de la surface supérieure ;

- Une étape de préparation d'un bain de patine à partir d'un mélange comportant au moins :
 - Entre 3 g et 10 g d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), anhydre ou hydraté,
 - Entre 3 g et 20 g de sulfate de cuivre (CuSO_4), anhydre ou hydraté, et
 - Entre 0.5 g et 2 g de sel (NaCl) ; puis
- Une étape d'application du bain de patine sur la surface supérieure du substrat.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de préparation d'un bain de patine comporte :

- Une étape de chauffage d'un litre d'eau distillée ou permutée à une température comprise entre 80°C et 100°C ;
- Une étape d'ajout de 3 g à 10 g d'acétate de cuivre, anhydre ou hydraté, par exemple 4.82 g d'acétate de cuivre anhydre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ou 5.3 g d'acétate de cuivre monohydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$), et
- de 3 g à 10 g de sulfate de cuivre, anhydre ou hydraté, par exemple 3.19 g de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) ou 5 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$), dans l'eau chauffée, produisant un premier mélange ;
- Une étape d'agitation pendant une durée comprise entre 30 minutes et 90 minutes du premier mélange ; puis

- Une étape d'ajout de 0.5 g à 2 g, par exemple 1 g, de sel (NaCl), dans le premier mélange ;
- Une étape d'ajout de 3 g à 10 g de sulfate de cuivre, anhydre ou hydraté, par exemple 3.19 g de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) ou 5 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans le premier mélange, produisant un deuxième mélange ; puis
- Une étape d'agitation du deuxième mélange pendant une durée comprise entre 30 minutes et 90 minutes, produisant le bain de patine.

[Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, comportant une étape de formation de l'alliage du substrat comportant :

- une étape de mélange d'au moins, en proportions, de 45 g à 55 g, par exemple 50 g, d'or (Au) avec entre 800 g et 1200 g, par exemple 1000 g, de cuivre (Cu) pur.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comportant une étape de formation du substrat sur une base, la base étant par exemple en inox, aluminium, bronze ou laiton.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'étape de formation du substrat comporte :

- une étape de dépôt galvanique ou par projection de l'alliage sur la base, configurée pour former une épaisseur du substrat d'au moins 100 μm .

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comportant, préalablement à l'étape d'application de la patine :

- Une étape de décapage, par exemple par une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4), de la surface supérieure du substrat ; puis
- Une étape de rinçage du substrat, par exemple de rinçage à l'eau.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape d'application du bain de patine comporte une étape d'immersion

du substrat dans le bain de patine, l'étape d'immersion ayant une durée comprise entre 45 minutes et 90 minutes, par exemple 60 minutes, et le bain de patine ayant une température comprise entre de 80°C et 100°C.

[Revendication 8]

Pièce obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, la pièce comportant :

- Au moins un substrat en un alliage comportant au moins :
 - Entre 94% et 99.5% de cuivre (Cu),
 - Entre 0.5% et 6% d'or (Au),
 - Entre 0% et 4% d'au moins un élément d'addition,

Le total faisant 100% ;

Le substrat présentant une surface, dite surface supérieure, et ayant une épaisseur d'au moins 100 µm à partir de la surface supérieure ; et

- Et une patine appliquée sur la surface supérieure du substrat, la patine ayant une épaisseur d'au moins 5 µm, par exemple comprise entre 5 et 30 µm, et la patine comportant au moins :
 - un oxyde de cuivre, par exemple sous forme de cuprite (Cu_2O), et
 - de l'or (Au).

[Revendication 9]

Pièce selon la revendication 8, dans laquelle la patine comporte entre 0% et 0.01% d'au moins l'un parmi : du carbone, de l'oxygène, du chlore, du potassium, du calcium, ou du fer.

[Revendication 10]

Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, dans laquelle l'élément d'addition a une teneur comprise entre 0% et 1%, voire entre 0% et 0.01%.

[Revendication 11]

Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle l'élément d'addition comporte au moins l'un parmi : de l'argent (Ag) ; de l'arsenic (As), du zinc (Zn), du plomb (Pb), du fer (Fe), ou de l'étain (Sn).

[Revendication 12]

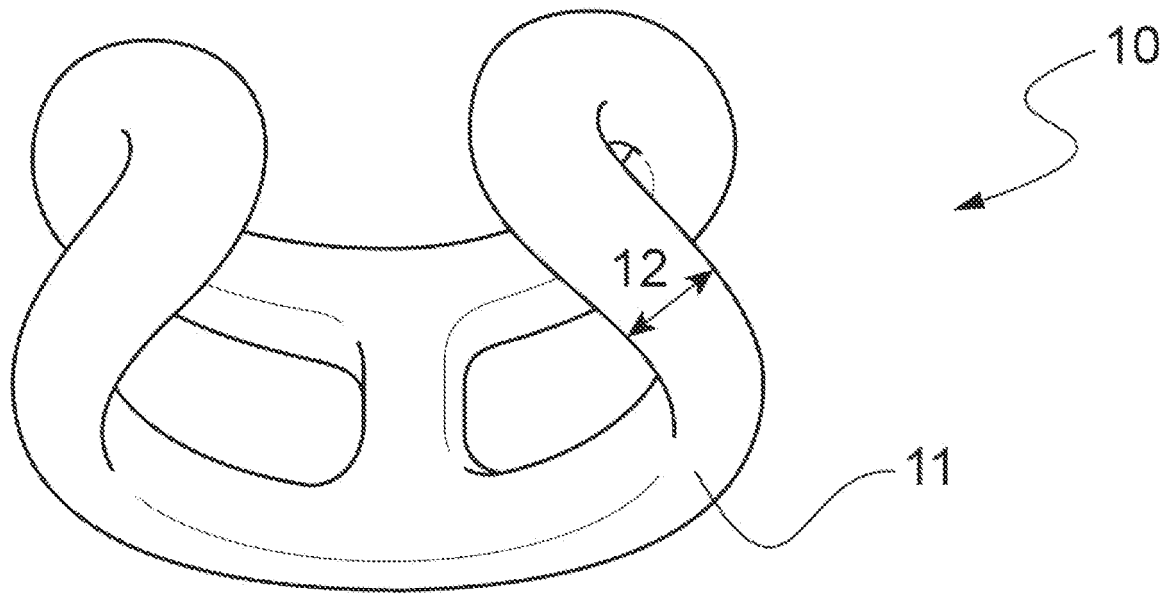
Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans laquelle la patine comporte une teneur en or comprise en 5% et 15%, par exemple 13%.

[Revendication 13]

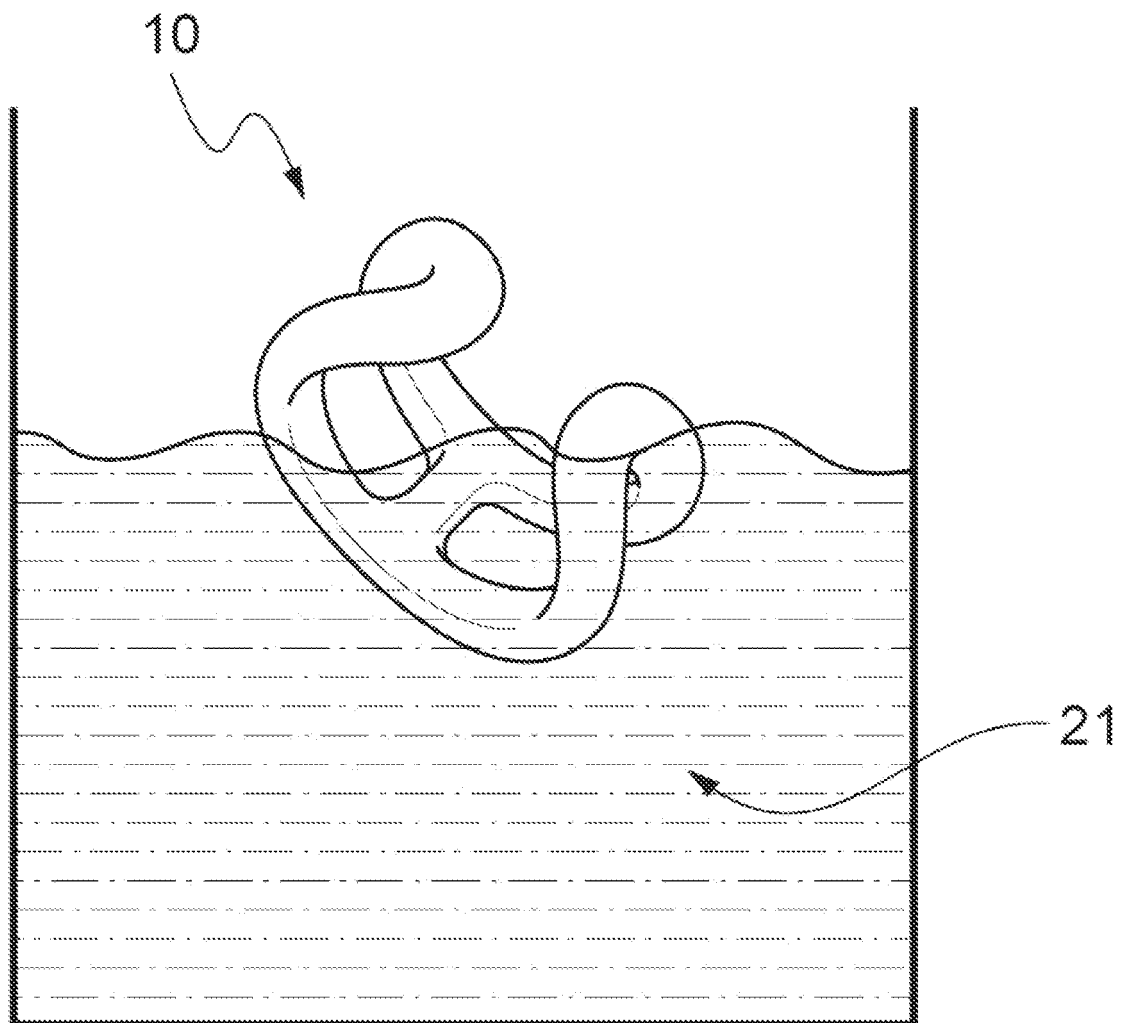
Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans laquelle l'alliage du substrat comporte 95.24% de cuivre (Cu) et 4.76% d'or (Au).

- [Revendication 14] Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, présentant une surface noire caractérisé par colorimétrie dans l'espace de couleur $L^*a^*b^*$ CIE 1976 avec une valeur de « L » comprise entre 10 et 50, une valeur de « a » comprise entre -1.5 et 1 ; et une valeur de « b » comprise entre -8 et 1.

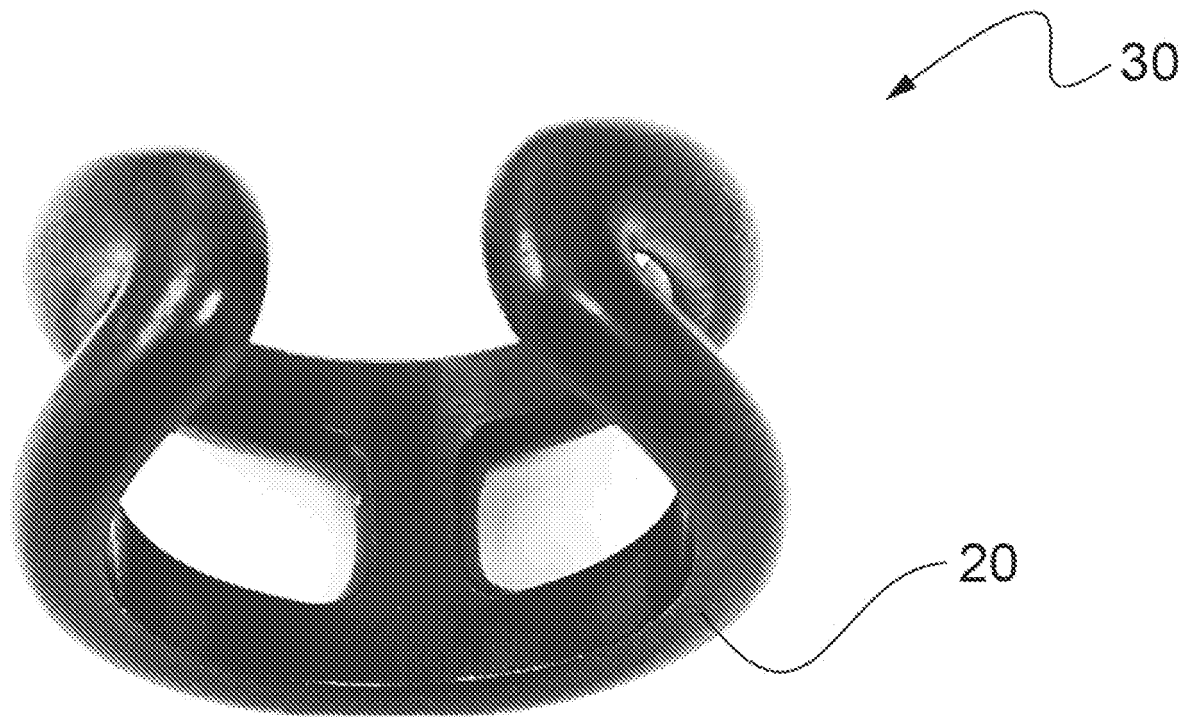
[Fig. 1]



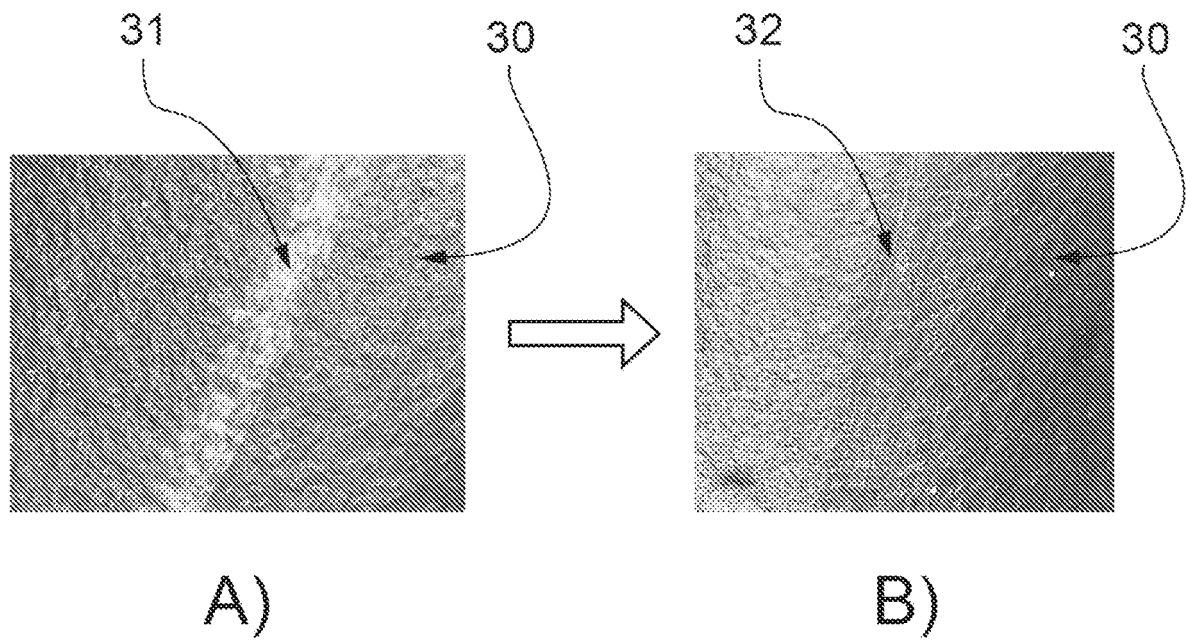
[Fig. 2]



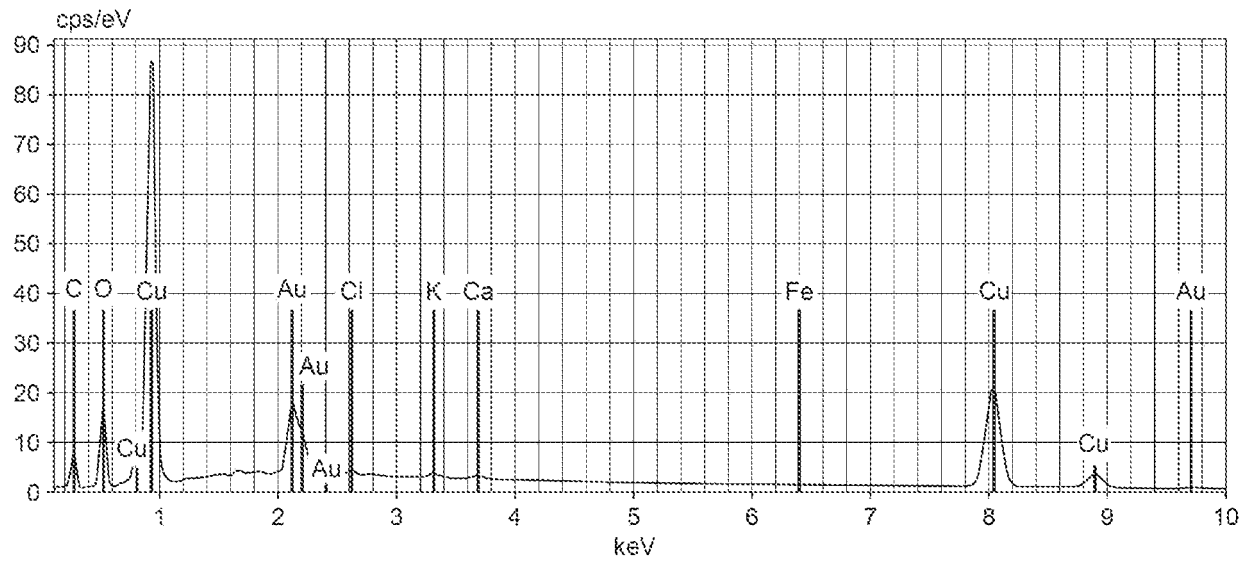
[Fig. 3]



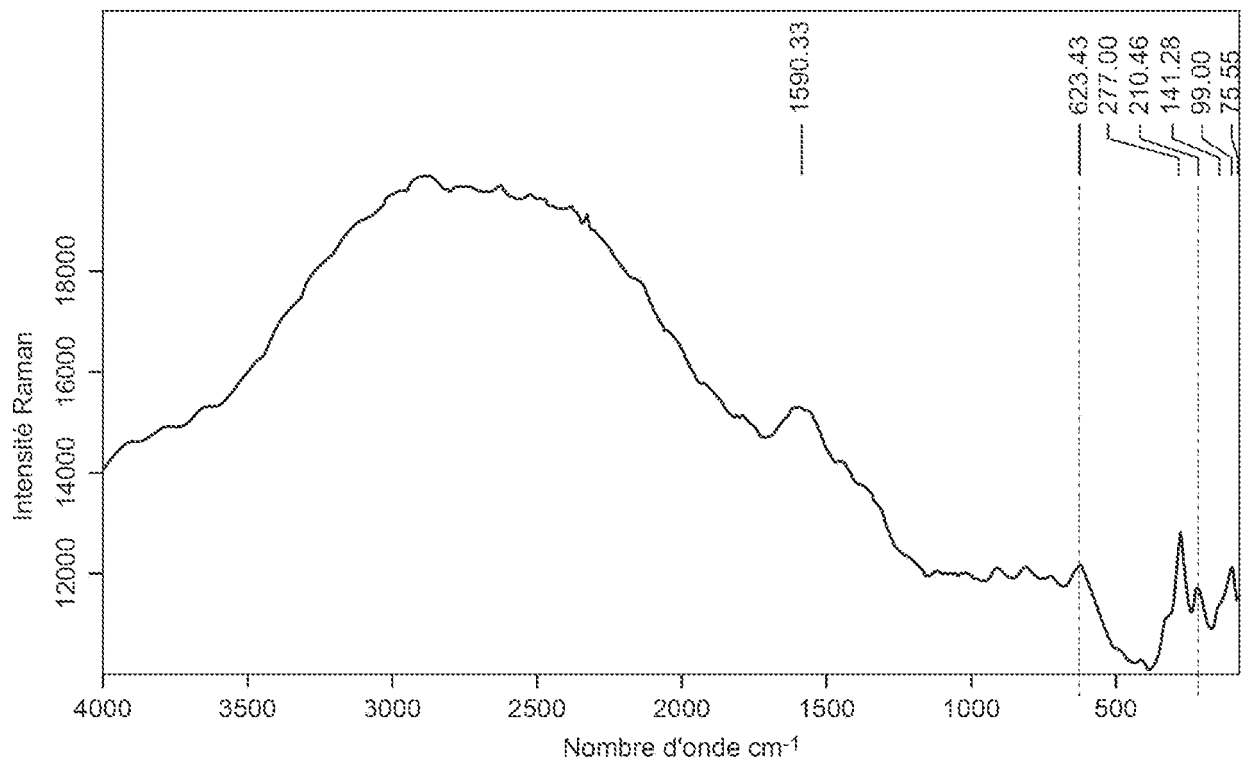
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 909807
FR 2207267

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	MATHIS F ET AL: "HMTY-KM (black copper) and the Egyptian bronzes' collection of the Musee du Louvre", JOURNAL OF CULTURAL HERITAGE, EDITIONS SCIENTIFIQUES ET MEDICALES ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 10, no. 1, 1 janvier 2009 (2009-01-01), pages 63-72, XP025977258, ISSN: 1296-2074, DOI: 10.1016/J.CULHER.2008.03.006 [extrait le 2009-03-13]	8, 9, 11, 14	C23C22/52 B05D1/18 B05D5/00 A44C27/00
A	* tableaux 2, 3, 4 *	1-7, 10, 12, 13	
A	----- US 5 160 381 A (GERVAIS JOCELYN [CA]) 3 novembre 1992 (1992-11-03) * colonne 2, ligne 52 - colonne 3, ligne 22 *	1-14	
A	----- JP 2002 191421 A (NAT INST OF ADV IND & TECHNOL) 9 juillet 2002 (2002-07-09) * abrégé *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	----- CN 103 199 072 A (JIANGXI LAN WEI ELECTRONIC TECHNOLOGY CO LTD) 10 juillet 2013 (2013-07-10) * exemples 1, 3 *	1-14	C23C C22C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 février 2023		Fodor, Anna	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207267 FA 909807**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-02-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5160381 A	03-11-1992	AUCUN	
JP 2002191421 A	09-07-2002	JP 3548797 B2	28-07-2004
		JP 2002191421 A	09-07-2002
CN 103199072 A	10-07-2013	AUCUN	