



(11) **EP 4 512 939 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
26.02.2025 Bulletin 2025/09

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C25F 3/22 *(2006.01)* **A44C 27/00** *(2006.01)*
C22C 5/04 *(2006.01)*

(21) Numéro de dépôt: **24195449.4**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C25F 3/22; A44C 27/003; C22C 5/04

(22) Date de dépôt: **20.08.2024**

(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 ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
GE KH MA MD TN

- **ALIZON, Jennifer**
92600 ASNIERES-SUR-SEINE (FR)
- **STERKOS, Marie**
11359 STOCKHOLM (SE)
- **GIRAUD, Damien**
90100 JONCHEREY (FR)
- **ROUXEL, Baptiste**
4052 BASEL (CH)

(30) Priorité: **24.08.2023 EP 23193168**

(74) Mandataire: **Cabinet Laurent & Charras**
Le Contemporain
50 Chemin de la Bruyère
69574 Dardilly Cedex (FR)

(71) Demandeur: **Richemont International SA**
1752 Villars-sur-Glâne (CH)

(72) Inventeurs:
• **BILLARD, Sébastien**
95560 MONTSOULT (FR)

(54) **PROCEDE DE POLISSAGE PAR PLASMA D'UN ARTICLE D'HORLOGERIE OU DE JOAILLERIE**

(57) La présente invention concerne un procédé de polissage par plasma d'un article d'horlogerie ou de joaillerie comprenant les étapes suivantes :
- dans une cellule électrochimique, on met en présence une solution électrolyte avec un article d'horlogerie ou de joaillerie, comprenant deux pièces métalliques assemblées par une brasure en alliage de platine,

les deux pièces métalliques étant en alliage d'or, de platine ou de palladium,
- on applique une tension électrique dans la cellule électrochimique de sorte à générer une membrane plasmique sur une surface de la brasure, l'article d'horlogerie ou de joaillerie correspondant à l'anode.

EP 4 512 939 A1

Description

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

5 **[0001]** La présente invention se rapporte à un procédé de polissage par plasma d'un article d'horlogerie ou de joaillerie comprenant au moins deux pièces en or d'au moins 750 ‰ ou en platine d'au moins 800 ‰, qui sont assemblées entre elles par brasage. L'invention se rapporte également à une composition de brasage, ainsi qu'à un article d'horlogerie ou de joaillerie présentant une brasure dont le matériau comprend une telle composition.

10 ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] L'électropolissage, ou polissage électrochimique, est une technique bien connue qui est utilisée pour retirer de la matière en surface d'une pièce métallique.

15 **[0003]** Ce type de procédé permet de réaliser un retrait de matière homogène par dissolution anodique, afin de diminuer la rugosité de la surface traitée. Ainsi la surface obtenue acquiert de la brillance. L'intérêt principal d'un tel traitement vis-à-vis des traitements de tribofinition automatisés et du polissage manuel est que les pièces ne subissent pas de contraintes thermiques ou mécaniques. Les pièces de géométries complexes ainsi que les métaux très durs peuvent également être traités plus facilement qu'avec les méthodes citées précédemment.

20 **[0004]** L'électropolissage d'une pièce nécessite usuellement un générateur de courant (continu ou pulsé), un électrolyte, une cathode (polarisée négativement) et une anode (polarisée positivement).

[0005] La cathode est le siège des réactions de réduction, tandis que l'anode est le siège des réactions d'oxydation.

[0006] Les solutions d'électropolissage les plus connues sont celles dédiées aux aciers et aux métaux cuivreux. Elles sont composées d'un mélange d'acides à différentes concentrations et quelques fois d'additifs organiques.

25 **[0007]** S'agissant des solutions destinées aux métaux précieux, celles-ci contiennent généralement des agents complexant en grande quantité, par exemple des sels de thiocyanates ou de la thiourée.

[0008] L'électropolissage présente un domaine où le métal à traiter se dissout préférentiellement, appelé domaine d'électropolissage ou encore plateau, plage ou palier d'électropolissage. C'est dans ce domaine que se forme un film visqueux à la surface de l'anode, qui permet le polissage de la pièce.

30 **[0009]** L'électropolissage permet d'effectuer un macro-lissage et un micro-lissage de la surface, dépendant de la nature de l'électrolyte utilisé. Le macro-lissage se définit comme l'élimination de la rugosité et des défauts supérieurs à 1 µm de hauteur, et le micro-lissage en tant qu'élimination de la rugosité et des défauts inférieurs à 1 µm.

[0010] L'électropolissage présente cependant certains inconvénients.

35 **[0011]** En effet, l'électrolyte utilisé est souvent néfaste pour la santé ou pour l'environnement. En outre, le degré de brillance de la surface traitée est parfois insuffisant en fonction du type de pièces de leur destination. Certaines microrugosités peuvent en outre être encore visibles après traitement.

[0012] Le polissage par plasma, ou « Plasma Electrolytic Polishing » en anglais (acronyme PEP), permet de résoudre au moins en partie ces inconvénients.

[0013] Ce type de procédé permet de lisser la surface d'une pièce métallique à traiter, en générant un plasma au niveau d'une surface de la pièce.

40 **[0014]** Le polissage par plasma consiste à placer la pièce à polir métallique en tant qu'anode dans une cellule électrochimique, dont la nature de l'électrolyte a été préalablement déterminée. On applique une tension à travers la cellule électrochimique, usuellement comprise entre 100 V et 1000 V, de sorte à générer une membrane plasmatisée sur la surface de la pièce métallique à traiter, qui agit de sorte à éliminer un matériau de la surface de la pièce à polir. La membrane plasmatisée est maintenue pendant une période efficace pour entraîner une réduction satisfaisante de la rugosité de la pièce.

45 **[0015]** Le document DE 10 2021 000850 décrit un électrolyte destiné à être utilisé dans le polissage au plasma d'objets en métaux précieux.

[0016] Le document D2 RU 2 116 876 décrit un matériau de brasure comprenant du platine, du silicium et du palladium.

[0017] Le document JP 2000 052087 décrit un matériau de brasage à base de platine et de bore.

50 **[0018]** Le document JP S58 1036 décrit des alliages et leur utilisation pour fabriquer des buses de filage de fibres de rayonne ou acryliques.

[0019] Le polissage des métaux par plasma présente plusieurs avantages par rapport au polissage électrochimique. Il utilise des électrolytes moins dangereux pour la santé et moins néfastes pour l'environnement, notamment sans dérivés du cyanure. Il permet en outre d'accéder à l'ensemble de la surface extérieure de la pièce, quelle que soit la complexité de sa géométrie, et conduit à une réduction de la rugosité efficace et homogène.

55 **[0020]** Toutefois, dans le cas où la pièce à traiter consiste en deux éléments ou pièces métalliques assemblées par brasage, la brasure est susceptible de se dégrader au cours du procédé de polissage plasma. Plus précisément, ce procédé peut conduire à un retrait de matière inégal entre les éléments métalliques et la brasure, notamment lorsque les

matériaux des éléments métalliques et de la brasure sont différents, que ce soit dans leur nature ou dans leurs teneurs. Le brasage consiste à assembler deux pièces métalliques par la fonte d'un métal d'apport dont le point de fusion est plus bas que celui des pièces métalliques.

[0021] L'hétérogénéité du traitement conduit à une pièce dont l'aspect visuel n'est pas satisfaisant, ce qui est tout particulièrement problématique dans l'industrie du luxe lorsque la pièce est un article de bijouterie ou d'horlogerie dont les qualités visuelles se doivent d'être remarquables et de répondre à un cahier des charges très strict.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0022] Un but de l'invention est de fournir un procédé de polissage par plasma d'un article d'horlogerie ou de joaillerie, permettant de pallier les inconvénients susmentionnés (altération de la brasure et aspect visuel non satisfaisant).

[0023] L'invention vise notamment à fournir un tel procédé de polissage par plasma permettant de traiter un article d'horlogerie ou de joaillerie comprenant deux pièces métalliques assemblées par brasage, conduisant à un retrait de matière homogène des pièces métalliques et de la brasure. Le procédé vise ainsi à éviter de dégrader structurellement et visuellement la brasure.

[0024] A cette fin, l'invention propose un procédé de polissage par plasma d'un article d'horlogerie ou de joaillerie comprenant les étapes suivantes :

- dans une cellule électrochimique, on met en présence une solution électrolyte avec un article d'horlogerie ou de joaillerie, comprenant deux pièces métalliques assemblées par une brasure en alliage de platine ayant une température de fusion inférieure à 1000 °C, les deux pièces métalliques étant en alliage d'or comprenant au moins 583 ‰ d'or (avantageusement au moins 750 ‰ d'or), ou en alliage de platine comprenant au moins 500 ‰ de platine (avantageusement au moins 950 ‰ de platine), ou en alliage de palladium comprenant au moins 500 ‰ de palladium (avantageusement au moins 950 ‰ de palladium),
- on applique une tension électrique dans la cellule électrochimique de sorte à générer une membrane plasmique sur au moins une surface de la brasure, l'article d'horlogerie ou de joaillerie correspondant à l'anode,

l'alliage de platine de la brasure comprenant au moins 500 ‰ massique de platine et au moins un élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de : silicium, cuivre, germanium, gallium, argent, étain, or, indium, bismuth et aluminium,
la somme des teneurs en platine et en éléments d'alliage étant égale à 1000 ‰.

[0025] Dans la mesure où les métaux précieux ont un coût élevé, la maîtrise du retrait de matière permet de réduire ou du moins de contrôler les coûts de fabrication de l'article d'horlogerie ou de joaillerie.

[0026] Ainsi, le procédé de polissage plasma selon l'invention convient particulièrement à l'industrie du luxe en améliorant l'esthétique de la brasure tout en limitant la perte de matière.

Article d'horlogerie ou de joaillerie

[0027] Comme déjà indiqué, l'article d'horlogerie ou de joaillerie comprend deux pièces métalliques assemblées par une brasure en alliage de platine.

[0028] Les pièces métalliques solidarisées par la brasure sont en alliage d'or ou en alliage de platine.

[0029] Lorsque l'alliage est à base d'or (au moins 750 ‰ massique d'or soit au moins 18 carats), il peut, par exemple, comprendre au moins 917 ‰ massique d'or (22 carats). Il peut notamment s'agir d'or j jaune, d'or gris, d'or rose ou d'or rouge.

[0030] Lorsque l'alliage est à base de platine (au moins 500 ‰ massique de platine), il comprend avantageusement au moins 800 ‰ massique de platine, plus avantageusement au moins 950 ‰ massique de platine, par exemple 953 ‰ massique de platine.

[0031] Lorsque l'alliage est à base de palladium (au moins 500 ‰ massique de palladium), il comprend avantageusement au moins 800 ‰ massique de palladium, plus avantageusement au moins 950 ‰ massique de palladium, par exemple 953 ‰ massique de palladium.

[0032] Selon un mode de réalisation particulier, les deux pièces métalliques solidarisées par brasage comprennent le même alliage (or ou platine ou palladium), au moins au niveau de la brasure.

[0033] Selon un autre mode de réalisation particulier, une pièce métallique est en alliage d'or et l'autre pièce métallique est en alliage d'or de couleur différente et/ou de caratage différent, au moins au niveau de la brasure.

[0034] Selon un autre mode de réalisation particulier, une pièce métallique est en alliage d'or et l'autre pièce métallique est en alliage de platine ou de palladium, au moins au niveau de la brasure. Selon un autre mode de réalisation particulier, une pièce métallique est en alliage de platine et l'autre pièce métallique est en alliage de palladium, au moins au niveau de

la brasure.

[0035] L'article d'horlogerie ou de joaillerie peut comprendre des pierres précieuses (diamants, émeraude, rubis, saphir).

[0036] A titre d'exemples non limitatifs, l'article d'horlogerie ou de joaillerie peut s'agir d'un pendentif, d'une bague, de boucles d'oreilles, d'un collier, d'un bracelet...

Brasure

[0037] Comme déjà indiqué, le brasage est une opération d'assemblage de deux pièces métalliques par fusion d'un alliage d'apport, sans fusion des alliages des pièces métalliques. La température de fusion de l'alliage d'apport (brasure) est inférieure à celle des alliages des pièces métalliques assemblées, de sorte que l'alliage des pièces métalliques et l'alliage d'apport (brasure) diffèrent au moins par la nature ou par les teneurs des métaux.

[0038] La brasure en alliage de platine est apte à résister à une dégradation structurale lors de sa mise en oeuvre dans le procédé de polissage par plasma.

[0039] Comme déjà indiqué, la brasure en alliage de platine comprend au moins 500 %o massique de platine et au moins un élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de : silicium, cuivre, germanium, gallium, argent, étain, or, indium, bismuth et aluminium,

la somme des teneurs du platine et des éléments d'alliage étant égale à 1000 %o.

[0040] De manière générale, l'alliage de platine utilisé pour former la brasure présente une température de fusion inférieure à celle des alliages des deux pièces métalliques, au moins au niveau de la brasure. Pour cela, cet alliage constituant la brasure peut avoir une composition eutectique c'est-à-dire une composition à base de platine dont le comportement, lors de sa fusion, correspond à celui d'un corps pur.

[0041] Dans le procédé selon l'invention, l'alliage de platine (brasure) présente une température de fusion inférieure à 1000 °C, avantageusement inférieure ou égale à 800 °C. Elle est avantageusement supérieure ou égale à 100 °C, plus avantageusement supérieure à 400 °C. Ces gammes de températures permettent une optimisation industrielle, tout en évitant de dégrader les pièces métalliques lors du brasage.

[0042] De manière avantageuse, l'alliage de platine (brasure) est un alliage comprenant au moins 500 %o massique de platine, par exemple au moins 800 %o.

[0043] L'alliage de platine (brasure) est avantageusement un alliage comprenant au moins 500 %o massique de platine (plus avantageusement au moins 800 %o) et au moins un élément d'alliage choisi parmi :

- 10 à 50 %o massique de silicium,
- 15 à 110 massique %o de cuivre, avantageusement 70 à 110 %o,
- 2 à 220 %o massique de germanium, ou 2 à 200 %o lorsque l'alliage comprend au moins au moins 800 %o de platine,
- 50 à 220 %o massique de gallium, ou 50 à 200 %o lorsque l'alliage comprend au moins au moins 800 %o de platine,
- 50 à 150 %o massique d'argent,
- 2 à 170 %o massique d'étain,
- 2 à 170 %o massique d'or,
- 2 à 200 %o massique d'indium,
- 2 à 200 %o massique de bismuth,
- 2 à 200 %o massique d'aluminium,

[0044] la somme des teneurs en platine et en éléments d'alliage étant égale à 1000 %o.

[0045] Il s'agit préférentiellement d'un alliage binaire (Pt + 1 élément d'alliage) ou ternaire (Pt + 2 éléments d'alliage).

[0046] L'alliage de platine (brasure) utilisé présente une composition avantageusement choisie parmi les compositions suivantes :

- au moins 800 %o de platine (par exemple au moins 850 %o), entre 10 et 50 %o de silicium, entre 70 et 110 %o de cuivre, entre 10 et 40 %o de germanium, par exemple de type $Pt_{850-851}Si_{23-24}Cu_{99-100}Ge_{26-27}$,
- au moins 800 %o de platine (par exemple au moins 845 %o), entre 10 et 50 %o de silicium, entre 90 et 120 de germanium, par exemple de type $Pt_{849-850}Si_{43-44}Ge_{107-108}$,
- au moins 800 %o de platine (par exemple au moins 810 %o), entre 10 et 50 %o de silicium, entre 70 et 110 %o de cuivre, entre 2 et 30 de germanium, entre 50 et 100 de gallium, par exemple de type $Pt_{814-815}Si_{12-14}Cu_{76-77}Ge_{15-16}Ga_{80-81}$,
- au moins 950 %o de platine (par exemple au moins 960 %o), entre 10 et 50 %o de silicium, par exemple de type $Pt_{960-967}Si_{33-40}$,
- au moins 800 %o de platine (par exemple au moins 805 %o), entre 100 et 200 de gallium, par exemple de type $Pt_{807-808}Ga_{192-193}$,
- au moins 800 %o de platine (par exemple au moins 820 %o), entre 100 et 200 de germanium, par exemple de type

Pt₈₂₃₋₈₂₄Ge₁₇₆₋₁₇₇,

- au moins 800 % de platine (par exemple au moins 804 %), entre 50 et 150 % de gallium, entre 50 et 150 d'argent, par exemple de type Pt₈₀₄₋₈₀₆Ga₉₄₋₉₆Ag₉₉₋₁₀₁,
- au moins 800 % de platine (par exemple au moins 850 %), entre 10 et 50 % de silicium, entre 50 et 150 % d'argent, par exemple de type Pt₈₄₉₋₈₅₁Si₂₉₋₃₁Ag₁₁₉₋₁₂₁,
- au moins 840 % de platine (par exemple au moins 849 %), entre 140 et 160 % d'étain, par exemple de type Pt₈₄₉₋₈₅₁Sn₁₄₉₋₁₅₁,
- au moins 900 % de platine (par exemple au moins 935 %), entre 10 et 50 % de silicium, et entre 15 et 25 % de cuivre, par exemple de type Pt₉₄₀₋₉₅₀Si₃₀₋₄₀Cu₁₈₋₂₂,
- au moins 900 % de platine (par exemple au moins 940 %), entre 10 et 50 % de silicium, et entre 5 et 50 % d'or, par exemple de type Pt₉₄₉₋₉₅₅Si₃₂₋₃₈Au₁₀₋₁₅.

[0047] L'alliage de platine (brasure) utilisé peut notamment être choisi dans le groupe constitué de : Pt_{850,3}Si_{23,2}Cu_{99,8}Ge_{26,5} et 0,2 % d'impureté ; Pt_{849,3}Si_{43,5}Ge_{107,2} ; Pt_{814,7}Si₁₃Cu_{76,2}Ge_{15,7}Ga_{80,4} ; Pt_{807,6}Ga_{192,4} ; Pt_{823,7}Ge_{176,3} ; Pt₈₀₅Ga₉₅Ag₁₀₀ ; Pt₈₅₀Si₃₀Ag₁₂₀ ; Pt₉₆₁Si₃₉ ; Pt₉₆₈Si₃₄ ; Pt₉₆₃Si₃₇ ; Pt₉₄₁Si₃₉Cu₂₀ ; Pt₉₄₈Si₃₄Cu₂₀ ; Pt₉₅₃Si₃₄Au₁₃ et Pt₉₅₀Si₃₇Au₁₃.

[0048] Outre l'éventuelle présence d'impuretés (inférieure à 1 %), la somme des teneurs en millièmes (‰) des métaux de l'alliage de platine (brasure) est égale à 1000 millièmes (1000 ‰).

[0049] La présente invention concerne également cette brasure.

Electrolyte

[0050] L'électrolyte est avantageusement une solution aqueuse de sels ou de composés organiques. Par exemple, il peut s'agir d'une solution aqueuse comprenant un composé choisi parmi le sulfate d'ammonium, les halogénures d'ammonium comme le fluorure d'ammonium ou le chlorure d'ammonium, l'acide citrique, l'urée, le glucose, la saccharine de sodium, le nitrate d'ammonium et leurs mélanges.

[0051] La composition de l'électrolyte peut être adaptée en fonction de la nature de l'alliage des pièces métalliques assemblées par une brasure en alliage de platine. Par exemple, l'électrolyte peut être une solution aqueuse comprenant :

- du sulfate d'ammonium, de l'acide citrique, de l'urée, du glucose et du saccharine de sodium, particulièrement lorsque les pièces métalliques sont en alliage de platine, ou en alliage d'or,
- un mélange de trichlorure d'ammonium et de chlorure d'ammonium,
- un mélange de sulfate d'ammonium, d'EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique), de citrate d'ammonium et de tartrate de sodium (ou d'oxalate de sodium),
- un mélange de chlorure d'ammonium et de fluorure d'ammonium,
- un mélange de fluorure d'ammonium et d'ammoniac,
- un mélange de sulfate d'ammonium, de fluorure d'ammonium, d'ammoniac et d'acide citrique, particulièrement lorsque les pièces métalliques sont en alliage d'or.

[0052] De manière avantageuse, l'électrolyte comprend du sulfate d'ammonium et du fluorure d'ammonium lorsque les pièces métalliques sont en alliage d'or.

[0053] De manière avantageuse, l'électrolyte comprend du chlorure d'ammonium et du nitrate d'ammonium lorsque les pièces métalliques sont en alliage de platine ou en alliage de palladium.

[0054] L'électrolyte peut également comprendre des médias, comme des billes.

Conditions de polissage par plasma

[0055] Dans le procédé selon l'invention, l'article d'horlogerie ou de joaillerie correspond à l'anode de la cellule électrochimique alors que la cathode est en métal conventionnel (par exemple en titane).

[0056] La génération d'un plasma est réalisée grâce à l'application d'une tension électrique entre l'anode et la cathode, avantageusement comprise entre 100 et 1000 V, plus avantageusement entre 300 et 400 V, par exemple entre 320 et 350V.

[0057] Selon un mode de réalisation particulier, la tension électrique est baissée après l'immersion de l'article d'horlogerie ou de joaillerie dans l'électrolyte.

[0058] La durée du traitement de polissage (application de la tension électrique) est avantageusement comprise entre 1 minute et 120 minutes, plus avantageusement entre 5 minutes et 120 minutes, entre plus avantageusement entre 30 minutes et 60 minutes.

[0059] Lors du polissage, l'électrolyte est à une température avantageusement comprise entre 50 et 95 °C, plus

avantageusement entre 60 et 95 °C, encore plus avantageusement entre 55 et 80 °C, par exemple entre 60 et 70 °C.

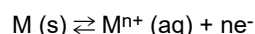
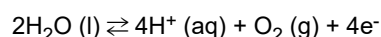
[0060] L'électrolyte peut être chauffé avant ou après l'application de la tension électrique.

[0061] L'application d'une tension électrique dans la cellule électrochimique permet de générer une membrane plasmique sur une surface de la brasure, mais également sur les pièces métalliques. Plus précisément, un film visqueux se forme à la surface de l'anode et provoque le polissage par dissolution de manière homogène.

[0062] Si les conditions de polissage ne sont pas respectées, le film visqueux ne se forme pas et l'aspect granuleux peut même être accentué en raison d'une éventuelle attaque aux joints de grains des pièces métalliques.

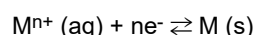
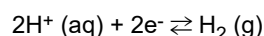
[0063] En d'autres termes, le procédé de polissage plasma selon l'invention permet d'optimiser et de contrôler le retrait de matière sur l'ensemble de la pièce soumise au polissage.

[0064] Après avoir plongé l'article d'horlogerie ou de joaillerie (anode) et la cathode dans le bain d'électrolyte, l'application d'une tension électrique entre l'anode et la cathode génère un courant électrique qui se traduit par des réactions complexes. De nombreuses hypothèses de réactions existent, parmi lesquelles, à l'anode, les réactions d'oxydation suivantes :



[0065] Dans ces équations, M représente un métal (pièces métalliques et brasure). Le métal s'oxyde, perdant ainsi n électrons notés e^- , et se charge positivement d'une charge correspondante $n+$. Ce faisant, le métal initialement solide passe en solution sous forme ionique, conduisant à un retrait de matière à la surface des pièces métalliques et de la brasure. On observe en outre un dégagement d'oxygène $\text{O}_2 (\text{g})$ sous forme de gaz.

[0066] La cathode peut mettre en jeu quant à elle les réactions de réduction correspondantes :



[0067] Ainsi, les ions métalliques $\text{M}^{n+} (\text{aq})$ en solution passent sous forme solide $\text{M} (\text{s})$ en se déposant à la surface de la cathode. On observe en outre un dégagement d'hydrogène $\text{H}_2 (\text{g})$ sous forme de gaz.

[0068] Les conditions de polissage et la nature des alliages d'or et de platine utilisés permettent d'obtenir un polissage homogène sur l'ensemble de la surface des pièces métalliques et de la brasure. La brasure n'est en outre pas dégradée, et présente également un excellent aspect visuel, comparable à celui des pièces métalliques.

[0069] De manière générale, le procédé de polissage selon l'invention permet de réduire la rugosité de surface jusqu'à un Ra de 0,22 μm voire moins.

[0070] Ainsi, de manière avantageuse, l'article d'horlogerie ou de joaillerie, ayant été soumis au procédé de polissage par plasma selon l'invention, présente une rugosité de surface inférieure à 0,5 μm , plus avantageusement inférieure à 0,3 μm , par exemple entre 0,01 μm et 0,25 μm .

[0071] La présente invention concerne également un article d'horlogerie ou de joaillerie comprenant deux pièces métalliques assemblées par une brasure en alliage de platine selon l'invention,

les deux pièces métalliques étant en alliage d'or comprenant au moins 583 % d'or ou en alliage de platine comprenant au moins 500 % de platine, ou en alliage de palladium comprenant au moins 500 % de palladium, cet article d'horlogerie ou de joaillerie présentant une rugosité de surface inférieure à 0,5 μm , plus avantageusement inférieure à 0,3 μm .

[0072] L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0073] Un article par assemblage de deux pièces en alliage de platine ($\text{Pt}_{953}\text{Cu}_{47}$), par brasure au moyen d'un alliage en platine ($\text{Pt}_{807-808}\text{Ga}_{192-193}$).

[0074] Cet article a ensuite été soumis à un procédé de polissage par plasma dans une cellule électrochimique comprenant un électrolyte (solution aqueuse de sulfate d'ammonium et de chlorure d'ammonium).

[0075] Pour cela, une tension de 365 V est appliquée entre l'anode (article en $\text{Pt}_{953}\text{Cu}_{47}$) et la cathode (titane) de manière à générer une membrane plasmique sur la surface de l'article. Cette tension est appliquée pendant une durée de 30 minutes alors que la température de l'électrolyte est de 65 °C.

[0076] L'article ainsi poli présente un aspect homogène et une rugosité de surface comprise entre 0,01 μm et 0,3 μm . En revanche, un article identique ayant subi un électropolissage conventionnel présente une certaine hétérogénéité rendant son aspect visuel insatisfaisant.

[0077] Le polissage par plasma permet ainsi de disposer d'une alternative au polissage manuel.

[0078] Les avantages du polissage par plasma incluent sa facilité de mise en oeuvre et son faible coût, tout en permettant d'optimiser de manière industrielle le polissage, ce qui n'est pas envisageable pour le polissage manuel.

Revendications

1. Procédé de polissage par plasma d'un article d'horlogerie ou de joaillerie comprenant les étapes suivantes :

- dans une cellule électrochimique, on met en présence une solution électrolyte avec un article d'horlogerie ou de joaillerie, comprenant deux pièces métalliques assemblées par une brasure en alliage de platine ayant une température de fusion inférieure à 1000 °C, les deux pièces métalliques étant en alliage d'or comprenant au moins 583 % d'or ou en alliage de platine comprenant au moins 500 % de platine, ou en alliage de palladium comprenant au moins 500 % de palladium,

- on applique une tension électrique dans la cellule électrochimique de sorte à générer une membrane plasmique sur au moins une surface de la brasure, l'article d'horlogerie ou de joaillerie correspondant à l'anode, l'alliage de platine de la brasure comprenant au moins 500 % massique de platine et au moins un élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de : silicium, cuivre, germanium, gallium, argent, étain, or, indium, bismuth et aluminium, la somme des teneurs du platine et des éléments d'alliage étant égale à 1000 %.

2. Procédé de polissage par plasma selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage de platine de la brasure présente une température de fusion avantageusement inférieure ou égale à 1000 °C, plus avantageusement inférieure ou égale à 800 °C.

3. Procédé de polissage par plasma selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'alliage de platine de la brasure est un alliage comprenant au moins 500 % massique de platine et au moins un élément d'alliage choisi parmi :

- 10 à 50 % massique de silicium,
- 15 à 110 massique % de cuivre,
- 2 à 220 % massique de germanium,
- 50 à 220 % massique de gallium,
- 50 à 150 % massique d'argent,
- 2 à 170 % massique d'étain,
- 2 à 170 % massique d'or,
- 2 à 200 % massique d'indium,
- 2 à 200 % massique de bismuth,
- 2 à 200 % massique d'aluminium,

la somme des teneurs du platine et des éléments d'alliage étant égale à 1000 %.

4. Procédé de polissage par plasma selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'alliage de platine de la brasure est un alliage comprenant au moins 800 % massique de platine et au moins un élément d'alliage choisi parmi :

- 10 à 50 % massique de silicium,
- 15 à 110 massique % de cuivre,
- 2 à 200 % massique de germanium,
- 50 à 200 % massique de gallium,
- 50 à 150 % massique d'argent,
- 2 à 170 % massique d'étain,
- 2 à 170 % massique d'or,
- 2 à 200 % massique d'indium,
- 2 à 200 % massique de bismuth,

- 2 à 200 ‰ massique d'aluminium,

la somme des teneurs des du platine et des éléments d'alliage étant égale à 1000 ‰.

- 5 **5.** Procédé de polissage par plasma selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'alliage de platine de la brasure est un alliage ayant une composition choisie dans le groupe constitué de :
- au moins 800 ‰ de platine, entre 10 et 50 ‰ de silicium, entre 70 et 110 ‰ de cuivre, entre 10 et 40 ‰ de germanium,
 - 10 - au moins 800 ‰ de platine, entre 10 et 50 ‰ de silicium, entre 90 et 120 de germanium,
 - au moins 800 ‰ de platine, entre 10 et 50 ‰ de silicium, entre 70 et 110 ‰ de cuivre, entre 2 et 30 de germanium, entre 50 et 100 de gallium,
 - au moins 950 ‰ de platine, entre 10 et 50 ‰ de silicium,
 - au moins 800 ‰ de platine, entre 100 et 200 de gallium,
 - 15 - au moins 800 ‰ de platine, entre 100 et 200 de germanium,
 - au moins 800 ‰ de platine, entre 50 et 150 ‰ de gallium, entre 50 et 150 d'argent,
 - au moins 800 ‰ de platine, entre 10 et 50 ‰ de silicium, entre 50 et 150 ‰ d'argent,
 - au moins 840 ‰ de platine, entre 140 et 160 ‰ d'étain,
 - au moins 900 ‰ de platine, entre 10 et 50 ‰ de silicium, et entre 15 et 25 ‰ de cuivre,
 - 20 - au moins 900 ‰ de platine, entre 10 et 50 ‰ de silicium, et entre 5 et 50 ‰ d'or.
- 6.** Procédé de polissage par plasma selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyte est une solution aqueuse comprenant un composé choisi parmi le sulfate d'ammonium, les halogénures d'ammonium comme le fluorure d'ammonium ou le chlorure d'ammonium, l'acide citrique, l'urée, le glucose, la saccharine de sodium, le nitrate d'ammonium et leurs mélanges.
- 7.** Procédé de polissage par plasma selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la tension électrique appliquée est comprise entre 100 et 1000 V, avantageusement entre 300 et 400 V.
- 30 **8.** Procédé de polissage par plasma selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la tension électrique est baissée après l'immersion de l'article d'horlogerie ou de joaillerie dans l'électrolyte, la tension électrique étant appliquée pendant une durée comprise entre 1 et 120 minutes, avantageusement entre 30 et 60 minutes.
- 35 **9.** Procédé de polissage par plasma selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'alliage de platine de la brasure est un alliage choisi dans le groupe constitué de :
- Pt₈₅₀₋₈₅₁Si₂₃₋₂₄Cu₉₉₋₁₀₀Ge₂₆₋₂₇,
 - Pt₈₄₉₋₈₅₀Si₄₃₋₄₄Ge₁₀₇₋₁₀₈,
 - 40 - Pt₈₁₄₋₈₁₅Si₁₂₋₁₄Cu₇₆₋₇₇Ge₁₅₋₁₆Ga₈₀₋₈₁,
 - Pt₉₆₀₋₉₆₇Si₃₃₋₄₀,
 - Pt₈₀₇₋₈₀₈Ga₁₉₂₋₁₉₃,
 - Pt₈₂₃₋₈₂₄Ge₁₇₆₋₁₇₇,
 - Pt₈₀₄₋₈₀₆Ga₉₄₋₉₆Ag₉₉₋₁₀₁,
 - 45 - Pt₈₄₉₋₈₅₁Si₂₉₋₃₁Ag₁₁₉₋₁₂₁,
 - Pt₈₄₉₋₈₅₁Sn₁₄₉₋₁₅₁,
 - Pt₉₄₀₋₉₅₀Si₃₀₋₄₀Cu₁₈₋₂₂,
 - Pt₉₄₉₋₉₅₅Si₃₂₋₃₈Au₁₀₋₁₅,
- 50 la somme des teneurs des métaux étant égale à 1000 ‰.
- 10.** Procédé de polissage par plasma selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, lors du polissage, l'électrolyte est à une température comprise entre 50 et 95 °C, avantageusement entre 60 et 70 °C.
- 55 **11.** Procédé de polissage par plasma selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, lors du polissage, l'électrolyte est à une température comprise entre 50 et 95 °C, avantageusement entre 55 et 80 °C, la tension électrique est appliquée pendant une durée comprise entre 5 minutes et 120 minutes, la tension électrique étant comprise entre 300 et 400 V.

12. Brasure en alliage de platine, apte à résister à une dégradation structurelle lors de sa mise en oeuvre dans un procédé de polissage par plasma, comprenant au moins 500 %o massique de platine et au moins un élément d'alliage choisi dans le groupe constitué de : silicium, cuivre, germanium, gallium, argent, étain, or, indium, bismuth et aluminium, la somme des teneurs du platine et des éléments d'alliage étant égale à 1000 %o, la brasure présentant une température de fusion inférieure à 1000 °C, de préférence inférieure à 800 °C.

13. Brasure métallique selon la revendication 12, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins 800 %o massique de platine et au moins un élément d'alliage choisi parmi :

- 10 à 50 %o massique de silicium,
- 15 à 110 massique %o de cuivre,
- 2 à 200 %o massique de germanium,
- 50 à 200 %o massique de gallium,
- 50 à 150 %o massique d'argent,
- 2 à 170 %o massique d'étain,
- 2 à 170 %o massique d'or,
- 2 à 200 %o massique d'indium,
- 2 à 200 %o massique de bismuth,
- 2 à 200 %o massique d'aluminium,

la somme des teneurs des métaux étant égale à 1000 %o.

14. Brasure métallique selon la revendication 12 ou 13, **caractérisée en ce qu'elle** présente une composition choisie parmi les compositions suivantes :

- Pt₈₅₀₋₈₅₁Si₂₃₋₂₄Cu₉₉₋₁₀₀Ge₂₆₋₂₇,
- Pt₈₄₉₋₈₅₀Si₄₃₋₄₄Ge₁₀₇₋₁₀₈,
- Pt₈₁₄₋₈₁₅Si₁₂₋₁₄Cu₇₆₋₇₇Ge₁₅₋₁₆Ga₈₀₋₈₁,
- Pt₉₆₀₋₉₆₇Si₃₃₋₄₀,
- Pt₈₀₇₋₈₀₈Ga₁₉₂₋₁₉₃,
- Pt₈₂₃₋₈₂₄Ge₁₇₆₋₁₇₇,
- Pt₈₀₄₋₈₀₆Ga₉₄₋₉₆Ag₉₉₋₁₀₁,
- Pt₈₄₉₋₈₅₁Si₂₉₋₃₁Ag₁₁₉₋₁₂₁,
- Pt₈₄₉₋₈₅₁Sn₁₄₉₋₁₅₁,
- Pt₉₄₀₋₉₅₀Si₃₀₋₄₀Cu₁₈₋₂₂,
- Pt₉₄₉₋₉₅₅Si₃₂₋₃₈Au₁₀₋₁₅,

la somme des teneurs des métaux étant égale à 1000 %o.

15. Article d'horlogerie ou de joaillerie comprenant deux pièces métalliques assemblées par une brasure en alliage de platine selon l'une des revendications 12 à 14, les deux pièces métalliques étant en alliage d'or comprenant au moins 583 %o d'or ou en alliage de platine comprenant au moins 500 %o de platine, ou en alliage de palladium comprenant au moins 500 %o de palladium, cet article d'horlogerie ou de joaillerie présentant une rugosité de surface inférieure à 0,5 µm, plus avantageusement inférieure à 0,3 µm.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 24 19 5449

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	DE 10 2021 000850 B3 (AMTOPUS GMBH & CO KG [DE]) 3 mars 2022 (2022-03-03) * le document en entier *	1-11,15	INV. C25F3/22 A44C27/00 C22C5/04
X	RU 2 116 876 C1 (Z OBRABOTKE TSVETNYKH METALLOV; OTKRYTOE AKTSIONERNOE OBSHCHE) 10 août 1998 (1998-08-10) * le document en entier *	12-14	
Y		1-11,15	
X	JP 2000 052087 A (ISHIFUKU METAL IND) 22 février 2000 (2000-02-22) * le document en entier *	12-14	
Y		1-11,15	
X	JP S58 1036 A (TANAKA PRECIOUS METAL IND) 6 janvier 1983 (1983-01-06) * le document en entier *	12,13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C25F A44C C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		17 décembre 2024	Ritter, Thomas
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 24 19 5449

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.

17 - 12 - 2024

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 102021000850 B3	03 - 03 - 2022	AUCUN	
RU 2116876 C1	10 - 08 - 1998	AUCUN	
JP 2000052087 A	22 - 02 - 2000	JP 3497082 B2 JP 2000052087 A	16 - 02 - 2004 22 - 02 - 2000
JP S581036 A	06 - 01 - 1983	JP S581036 A JP H0143827 B2	06 - 01 - 1983 22 - 09 - 1989

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

- DE 102021000850 [0015]
- RU 2116876 [0016]
- JP 2000052087 A [0017]
- JP S581036 A [0018]