

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/256041 A2

(43) Date de la publication internationale
19 décembre 2024 (19.12.2024)

(51) Classification internationale des brevets :

C23C 22/10 (2006.01) C23C 22/12 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01) C25D 11/34 (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01) G04B 31/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/054286

(22) Date de dépôt international :

20 février 2024 (20.02.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

23179019.7 13 juin 2023 (13.06.2023) EP

(71) Déposant : THE SWATCH GROUP RESEARCH AND DEVELOPMENT LTD [CH/CH] ; Rue des Sors 3, 2074 Marin (CH).

(72) Inventeurs : MANASTERSKI, Christian ; Route de Bourgogne 17, 2019 Rochefort (CH). VINCENT, Christophe ; Rue du Petit Bois 6, 25160 Montperreux (FR).

(74) Mandataire : ICB SA ; Faubourg de l'Hôpital 3, 2001 Neuchâtel (CH).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

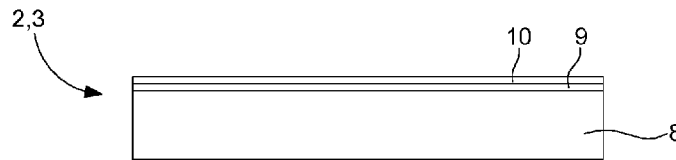
Publiée:

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2(g))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: FUNCTIONAL MECHANICAL PART AND METHOD FOR SURFACE TREATMENT THEREOF

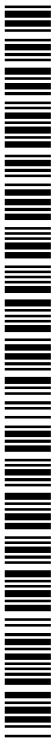
(54) Titre : PIÈCE MÉCANIQUE FONCTIONNELLE ET SON PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE SURFACE

Fig. 2



(57) Abstract: The present invention relates to a method for treating a mechanical part (2, 3) comprising a functional surface (8) that is made of NiP and is intended to come into frictional contact with another functional surface, the method comprising a step of oxidising and/or phosphating the functional surface so as to artificially form an oxide layer (9) and/or a phosphate layer (10), respectively, on the functional surface (8), the phosphate layer (10) being a layer of Ni or Zn phosphates.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé de traitement d'une pièce mécanique (2,3) comprenant une surface fonctionnelle (8) en NiP destinée à venir en contact de frottement avec une autre surface fonctionnelle, ledit procédé comprenant une étape d'oxydation et/ou de phosphatation de ladite surface fonctionnelle de manière à former artificiellement une couche d'oxydes (9) et/ou une couche de phosphates (10) respectivement sur ladite surface fonctionnelle (8), la couche de phosphates (10) étant une couche de phosphates de Ni ou de Zn.



WO 2024/256041 A2

PIÈCE MÉCANIQUE FONCTIONNELLE ET SON PROCÉDÉ DE
TRAITEMENT DE SURFACE

Domaine technique de l'invention

5 [0001] La présente invention se rapporte à une pièce mécanique comprenant une surface fonctionnelle destinée en utilisation à venir en contact de frottement avec une autre surface fonctionnelle. Elle se rapporte également au procédé de traitement de surface de ladite pièce.

Arrière-plan technologique

10 [0002] Le mouvement horloger a été construit depuis le départ avec de la lubrification pour fonctionner. Cela lui permet de réduire les pertes par frottement et donc l'énergie nécessaire pour son bon fonctionnement. La lubrification lui permet de ce fait de conserver ses bonnes performances chronométriques et de limiter l'usure. Toutefois, l'huile ou la graisse est un élément qui vieillit de par son chargement en particules d'usure, son oxydation, ou encore sa migration, voire son évaporation. L'environnement joue également un rôle, la température changeant les propriétés de viscosité et entravant le fonctionnement chronométrique du mouvement. Malgré tous ces désagréments, les mouvements sont toujours lubrifiés avec des huiles et graisses qui sont néanmoins de plus en plus performants.

20 [0003] Dans toute la chaîne cinématique du mouvement, le point crucial est l'échappement. Bien qu'il soit maîtrisé depuis des siècles avec la conception à ancre suisse qui est la plus répandue aujourd'hui, cet échappement nécessite une attention particulière pour sa lubrification. Entre l'épilame qui est appliqué sur les levées pour obliger l'huile à rester dans le contact ou bien encore l'application de lubrifiant sur les roues d'échappement, tout est fait pour garantir une lubrification sur le long terme et donc les performances chronométriques.

25

[0004] De nombreux développements de lubrifiants ont été réalisés avec différentes natures d'huiles ou encore visant à appliquer un revêtement solide sur cet échappement à ancre suisse.

5 [0005] Depuis longtemps, le graal recherché est la suppression de la lubrification notamment dans l'échappement, ce qui permettrait de s'affranchir des problèmes liés à la lubrification.

10 [0006] Une méthode consiste à limiter les phases de frottement sur l'échappement. Le plus connu est l'échappement coaxial qui de par son architecture minimise les frottements en les remplaçant par des impacts, ce qui lui permet de fonctionner sans huile. Une autre méthode consiste à changer le matériau de l'échappement. Ainsi, d'autres types d'échappement réalisés avec du silicium ou du diamant ont été développés pour minimiser les frottements. Des couples de matériaux dans un ensemble fonctionnel ont également été développés comme le couple céramique face au diamant qui
15 permet la formation d'un troisième corps lubrifiant.

[0007] A l'heure actuelle, aucun mouvement en grande série ne fonctionne à sec et seuls des mouvements qu'on pourrait appeler « prototypes » ont été commercialisés dans des quantités très limitées.

[0008] Une nouvelle solution est donc toujours recherchée.

20 Résumé de l'invention

[0009] A cette fin, une analyse de l'état de surfaces fonctionnelles de pièces mécaniques soumises au frottement depuis plusieurs années a été réalisée. Les essais ont été effectués sur des pièces revêtues avec du NiP ou réalisées en masse dans ce matériau, le NiP étant connu pour améliorer
25 la tenue aux chocs. Le NiP ou Nickel-Phosphore est un alliage de Nickel contenant 12% de Phosphore. Il se classe parmi les alliages à haut phosphore. Il est amagnétique et résiste bien à la corrosion. Il est dur (350 à 450 HV en sortie de bain) et peut en sus être durci par un traitement thermique jusqu'à 900 HV par précipitation de Ni₃P aux joints de grains.

[0010] Des roues horlogères en NiP électroformé ainsi qu'en acier recouvertes d'un dépôt NiP, ont été mises en « test mouvement » sur une longue période. Le « test mouvement » est un test en conditions réelles qui permet de juger de l'aptitude du système roue d'échappement / ancre sur une
5 longue période. Certaines roues NiP mises en test sans aucune lubrification ont donné des performances très satisfaisantes sur une durée de 6 ans. Après arrêt du test et démontage des éléments, les roues ont été analysées pour juger de l'état des surfaces fonctionnelles. Des analyses MEB (*Microscopie électronique à balayage*) ont été pratiquées sur une micro-
10 section ultra précise obtenue par coupe FIB (*Focused ion beam*). Elles ont permis de voir une « couche noire » de nature inconnue, apparentée à un troisième corps qui se serait formé spontanément au cours de ces années de fonctionnement. Cette « couche noire » a par la suite été caractérisée par une analyse EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) de façon à
15 identifier les éléments; puis par une analyse TOF SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) de l'extrême surface jusqu'à une profondeur de 150 nm pour essayer de déterminer les liaisons chimiques présentes. Les résultats de ces analyses montrent que :

- les éléments Ni, P, O, C ont été décelés,
- 20 - les liaisons PO_3^- ; Ni_2PO_4 ; O_2^- ; PO^- ; Ni_2O_3^- ont été identifiées.

[0011] Ces éléments et liaisons constitutifs de cette « couche noire », montrent que le nickel et le phosphore initialement présents, se sont drastiquement oxydés et ont même formé une nouvelle molécule comme le Ni_2PO_4 . Cette oxydation intense d'une part, et la naissance d'une nouvelle
25 molécule de phosphate de nickel d'autre part, semblent responsables du bon comportement tribologique de l'ensemble roue d'échappement / ancre.

[0012] Les inventeurs ont donc cherché à reproduire artificiellement et dans un temps court, ce qui s'était passé sur plusieurs années de façon naturelle. L'idée a été de créer une oxydation intense de la surface NiP en
30 utilisant plusieurs technologies et également de reproduire de façon aussi

simple que possible une molécule proche du Ni_2PO_4 , soit l'orthophosphate de nickel de formule $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Les deux approches, à savoir l'oxydation et la phosphatation, ont été examinées individuellement, puis cumulées.

5 [0013] Plus précisément, la présente invention se rapporte à un procédé de traitement d'une pièce mécanique comprenant une surface fonctionnelle en NiP destinée à venir en contact de frottement avec une autre surface fonctionnelle, ledit procédé comprenant une étape d'oxydation et/ou de phosphatation de ladite surface fonctionnelle de manière à former artificiellement une couche d'oxydes et/ou une couche de phosphates
10 respectivement sur ladite surface fonctionnelle. Selon l'invention, la couche de phosphates est une couche de phosphates de Ni ou en variante une couche de phosphates de Zn qui pourrait également améliorer les propriétés tribologiques.

[0014] Pour réaliser ce traitement d'oxydation et/ou de phosphatation,
15 plusieurs possibilités ont été évaluées avec succès sur tribomètre :

- Oxydation sèche avec plasma O_2 ou avec un balayage d'un mélange O_2/O_3 ,
- Germination de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ par réaction chimique (hydrolyse),
- Oxydation sèche + Germination de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$,
- 20 - Oxydation par électrolyse dans un milieu aqueux.

[0015] La présence d'oxydes et de phosphates sur une surface composée de NiP permet un gain tribologique à sec important avec une stabilisation et une baisse du coefficient de frottement par rapport au NiP brut
face, par exemple, au rubis.

25 [0016] La présente invention se rapporte également à une pièce mécanique comprenant une surface fonctionnelle destinée à venir en contact de frottement avec une autre surface fonctionnelle, ladite surface fonctionnelle en NiP ayant été soumise au procédé de traitement ci-avant et

comportant une couche d'oxydes et/ou une couche de phosphates de Ni ou de Zn.

[0017] Un autre aspect de l'invention concerne un ensemble fonctionnel comprenant la pièce mécanique décrite précédemment et une autre pièce
5 mécanique comprenant l'autre surface fonctionnelle destinée à être en contact de frottement avec la surface fonctionnelle de ladite pièce mécanique, l'ensemble fonctionnel étant caractérisé en ce que le contact de frottement est sec.

[0018] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront
10 à la lecture de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés.

Brève description des figures

[0019] La figure 1 représente partiellement un ensemble fonctionnel comprenant deux pièces, à savoir une roue d'échappement et une palette
15 d'ancre avec des surfaces de contact traitées selon le procédé de l'invention.

[0020] La figure 2 est une représentation schématique en coupe de la pièce fonctionnelle traitée avec le procédé selon l'invention.

[0021] La figure 3 représente une image en microscopie électronique de la répartition des germes de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ sur la surface d'un échantillon.

[0022] La figure 4 représente une image en microscopie électronique d'un
20 germe de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

[0023] La figure 5 représente les courbes du coefficient de frottement dynamique en fonction de la distance parcourue pour le couple NiP/rubis avec le NiP traité par oxydation sèche selon l'invention pour deux échantillons
25 et le couple NiP/rubis sans traitement du NiP à titre comparatif.

[0024] La figure 6 représente les courbes du coefficient de frottement dynamique en fonction de la distance parcourue pour le couple NiP/rubis

avec le NiP traité par germination de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ selon l'invention pour deux échantillons et le couple NiP/rubis sans traitement du NiP à titre comparatif.

[0025] La figure 7 représente les courbes du coefficient de frottement dynamique en fonction de la distance parcourue pour le couple NiP/rubis avec le NiP traité par oxydation sèche et germination de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ selon l'invention pour deux échantillons et le couple NiP/rubis sans traitement du NiP à titre comparatif.

[0026] La figure 8 représente les courbes du coefficient de frottement dynamique en fonction de la distance parcourue pour le couple NiP/rubis avec le NiP traité par oxydation en milieu aqueux selon l'invention pour un échantillon et le couple NiP/rubis sans traitement du NiP à titre comparatif.

Description détaillée de l'invention

[0027] La présente invention se rapporte à une pièce mécanique soumise sur une ou plusieurs de ses surfaces dites fonctionnelles ou de contact aux frottements avec une ou des surfaces fonctionnelles d'une autre pièce ou de la même pièce. La pièce mécanique peut être utilisée dans tout système où le frottement est un souci. Il peut s'agir d'applications pour des pièces automobiles, électroniques, etc. Plus spécifiquement, il peut s'agir d'une pièce dans le domaine horloger et en particulier d'une pièce du mouvement. On peut citer comme pièce une palette, une roue d'échappement, un axe d'un mobile, un palier, un ressort de barillet ou encore des dentures de roues d'engrenage. Ladite pièce peut être en contact avec une autre pièce. A titre d'exemple, dans le domaine horloger, l'ensemble fonctionnel 1 visible à la figure 1 peut comporter une première pièce 2 qui est une palette 4 d'une ancre 5 et une deuxième pièce 3 qui est une roue d'échappement 6. Plus précisément, la palette 4 présente un plan de repos A et un plan d'impulsion B qui coopèrent avec les plans de repos C et d'impulsion D de la dent 7 de la roue d'échappement 6. Ces plans A, B, C, D sont des surfaces fonctionnelles fortement sollicitées et sujettes à des niveaux élevés de frottement et/ou

contact requérant l'utilisation de matériaux particuliers pour réduire le frottement. En alternative, une surface fonctionnelle d'une pièce peut être en contact avec une autre surface fonctionnelle de cette même pièce. Par exemple, il peut s'agir d'un ressort de barillet formé d'une lame avec une face
5 du ressort destinée à être en contact avec une autre face du ressort.

[0028] La pièce mécanique est au moins en partie réalisée en NiP. Ainsi, au moins la ou les surfaces fonctionnelles sont réalisées en NiP. La pièce peut être réalisée en masse en NiP ou comporter un revêtement en NiP au moins au niveau des surfaces fonctionnelles. L'autre pièce mécanique
10 comprenant l'autre surface fonctionnelle destinée à être en contact de frottement avec la surface fonctionnelle de ladite pièce mécanique peut être réalisée dans un matériau choisi parmi le rubis, l'acier et le NiP traité ou non selon le procédé de l'invention.

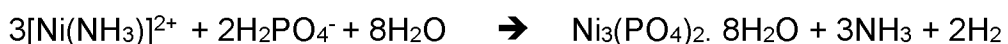
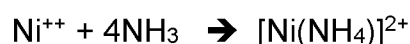
[0029] Selon l'invention, au moins les surfaces fonctionnelles comportent
15 des oxydes et/ou des phosphates. A la figure 2, on peut visualiser schématiquement la surface fonctionnelle 8 avec une couche d'oxydes 9 et une couche de phosphates 10. Pour ce faire, les surfaces fonctionnelles ont été soumises à un traitement d'oxydation et/ou de phosphatation avec pour l'exemple de la figure 2, un traitement d'oxydation et de phosphatation.

[0030] Le traitement d'oxydation peut être réalisé par oxydation sèche ou par électrolyse. L'oxydation sèche peut être obtenue par plasma atmosphérique ou par plasma sous vide ou encore thermiquement dans un four balayé par de l'oxygène. Par exemple, les échantillons peuvent être
20 oxydés dans un réacteur à vide sous plasma d'oxygène ou sous un balayage d'un mélange O₂-O₃ lorsque l'équipement est muni d'un générateur d'ozone (O₃). L'oxydation créée artificiellement par le procédé se présente sous la forme d'une couche fine et très homogène de couleur plus foncée que le substrat initial. On peut penser que la couche de conversion produite est isotrope sans l'avoir toutefois prouvé. Avantagement, la couche d'oxydes
25 a une épaisseur comprise entre 7 et 13 nm, de préférence entre 8 et 12 nm.
30

La mesure d'épaisseur peut être réalisée par une analyse ellipsométrique avec par exemple l'équipement SEMILAB Ellipsomètre Spectroscopique SE 2000. Avantageusement, la couche d'oxydes a dans l'espace colorimétrique CIELAB (conforme aux normes CIE n°15, ISO 7724/1, DIN 5033 Teil 7, ASTM E-1164), une valeur de a* comprise entre 2.2 et 3 et une valeur de b* comprise entre 8 et 12, de préférence entre 9 et 11.

[0031] Le traitement de phosphatation peut être réalisé par germination d'un phosphate sur le substrat en NiP. Ce traitement consiste à créer des germes favorables à une bonne tribologie. Préférentiellement, il s'agit d'un orthophosphate de nickel $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ relativement simple à faire germer. Il est également envisageable de faire germer un phosphate de zinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$).

[0032] La germination fait appel à une hydrolyse, c.à.d. à une rupture d'une liaison covalente en milieu aqueux. Son principe consiste à mettre en présence un apport de nickel sous la forme de chlorure de nickel hexahydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ainsi qu'un apport de phosphate sous la forme de potassium dihydrogène orthophosphate (KH_2PO_4). Ces 2 molécules en présence l'une de l'autre ne provoquent aucune réaction. En revanche si on ajoute un hydrolyseur comme de l'urée (NH_2CONH_2); le tout porté à une certaine température qui est typiquement comprise entre 70°C et 100°C les 2 molécules se brisent pour en former une troisième qui est l'orthophosphate de nickel, selon la chaîne de réactions suivante :



[0033] Typiquement, le chlorure de nickel hexahydraté est dans une solution aqueuse avec une concentration molaire comprise entre 0.01 et 0.06 M, le potassium dihydrogène orthophosphate est dans une solution aqueuse avec une concentration molaire comprise entre 0.02 et 0.09 M et l'urée dans

une solution aqueuse avec une concentration molaire comprise 0.01 et 0.15 M.

[0034] L'orthophosphate de nickel vient germer sur le NiP. La germination a une densité moyenne de 35 germes pour un carré de 100 microns par 100 microns. Une représentation est donnée à la figure 3. Cela revient à dire qu'il y a 0.0035 germes par micron carré. Les germes ont une apparence de feuillets qui forment une structure en pétales de fleurs. Un germe mesure environ 5 à 6 microns (voir figure 4) et il est très adhérent sur la surface du NiP.

[0035] Il existe des méthodes alternatives pour générer de l'orthophosphate de nickel ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$). La réaction d'hydrolyse précédente fait appel à un apport d'énergie pour se produire. Dans le cas présent, c'est la chaleur qui a permis à cette réaction de se produire. Cependant, on peut imaginer de réaliser cet apport d'énergie par un plasma froid (sous pression réduite ou atmosphérique) ou encore par une énergie ultrasonore.

[0036] Par ailleurs, d'autres réactions conduisent à la formation d'orthophosphate de nickel en milieu aqueux ou solide, on peut citer :

- *Saifon Kullyakool et al* dans "Determination of kinetic triplet of the synthesized $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ by non-isothermal and isothermal kinetic methods" (journal of thermal analysis and calorimetry feb 2014):

- ✓ NiSO_4 et Na_2HPO_4 à 90°C pendant 1 à 5 jours
- ✓ NiSO_4 (0.5M) et Na_3PO_4 (0.5M) à 70°C pendant 1 jour.

[0037] Dans ces deux derniers cas, on obtient un précipité d'orthophosphate de nickel.

[0038] Deux autres méthodes sont décrites dans :

- *Ismaël Saaddoune et al* dans "Synthesis characterisation, Electrochemistry and in situ XRD investigation of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ as

negative electrode material for lithium ion batteries” (ChemElectroChem 10.1002/celec.202001065):

- 5
- ✓ Synthétisation de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ par voie solide utilisant du NiO et du phosphate d’ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Ces ingrédients sont mélangés (poudres) puis calcinés par paliers de 200 à 900°C dans un four sans protection gazeuse.
- 10
- Lowie *Henderick et al* dans "Plasma enhanced atomic layer deposition of nickel and cobalt phosphate for lithium ion batteries” (2022,51,2059 Dalton Transactions) suggèrent les précurseurs NiCp_2 (cyclopentadiényl-nickel) ainsi que le TMP (triméthylphosphate) dans un plasma O_2 à 300°C.

[0039] Il est également envisageable de déposer un film d’orthophosphate de nickel par la technologie ALD (*Atomic layer deposition*).
15 Dans ce cas, on est en présence d’un film et non de germes.

[0040] Des échantillons ont été préparés avec le traitement d’oxydation et/ou de phosphatation selon l’invention et des tests tribologiques ont été réalisés sur ces échantillons.

[0041] Des traitements d’oxydation ont été effectués avec une oxydation sèche sous vide. Cette dernière a été obtenue par un traitement en plasma sous vide. L’équipement utilisé est la machine « PVD / PECVD Denton Discovery ». Les échantillons sont placés dans une chambre à vide. Ils sont préalablement chauffés entre 100 et 200°C. Le gaz Ar, très plasmagène, est introduit dans la chambre dont le porte-substrat est soumis à un potentiel
20 négatif qui peut varier entre 500 et 1000 V ; ce qui génère une puissance variant entre 90 W et 380 W dans l’équipement Denton utilisé. La pression est réglée à 15 μbar . Typiquement, elle peut être comprise entre 10 et 30 μbar . Un plasma Ar s’allume. La première étape consiste à nettoyer la surface
25 par bombardement d’ions Ar relativement lourds pendant quelques minutes.

Une fois la surface décontaminée, l'Ar est progressivement remplacé par de l'O₂ jusqu'à l'obtention d'un plasma d'oxygène pur qui prend alors une teinte jaune. C'est le plasma d'oxygène qui va générer la couche d'oxyde attendue. Ce plasma très énergétique a une température électronique qui avoisine les
5 100'000 °K (cent mille degrés Kelvin). Cette température qui n'est pas physique, traduit simplement l'agitation et la réactivité intense des atomes confinés dans ce plasma.

[0042] Une dizaine d'essais ont été réalisés dans différentes conditions où un certain nombre de paramètres sont fixés : la pression dans la chambre
10 à vide ainsi que le flux d'Ar et d'O₂ tandis que d'autres paramètres sont variables : la tension appliquée, la température de la chambre et le temps de résidence de l'échantillon dans la chambre.

[0043] Par ailleurs, 2 essais supplémentaires ont été réalisés dans un équipement ALD Encapsulix qui a la particularité de posséder un générateur
15 d'ozone. Ce gaz O₃ est particulièrement réactif mais par ailleurs très instable et éphémère. Ce générateur fournit un mélange gazeux O₂ / O₃ qui peut être utilisé avec ou sans plasma et qui vient balayer les échantillons dans une chambre dans laquelle on aura préalablement fait le vide comme dans l'équipement précédent. Un essai est réalisé avec un plasma au risque de
20 détruire la molécule O₃ ; alors que l'autre est réalisé sous la forme d'un simple balayage chimique sans plasma.

[0044] 10 essais ont été réalisés sur les 2 équipements décrits ci-dessus. Les résultats tribologiques donnés ci-après sont présentés pour un échantillon de chaque. Un, numéroté 36, a été réalisé dans la machine ALD
25 avec balayage chimique (sans plasma) d'un mélange O₂ / O₃ pendant 4h. Un autre, numéroté 8, a été réalisé dans la machine PVD, avec 700 V (172W) pendant 15 minutes à 150°C (figure 5).

[0045] Des traitements d'oxydation ont également été réalisés en milieu aqueux. L'oxydation est réalisée lors d'une électrolyse simple de l'eau, par

connexion au pôle positif (+) des électrodes. Là, un dégagement de O₂ se produit, bien connu de l'homme de métier. Les paramètres variables sont :

- Le type de solution
 - Bain de dégraissage électrolytique (alcalin),
 - Solution de KOH à 1M (alcaline).
- Une oxydation anodique en milieu H₃PO₄ à 0.1M (acide),
- Un séjour au trempé (donc chimique) en milieu alcalin, neutre et acide.

Le résultat pour le test tribologique est présenté ci-après pour l'échantillon avec le numéro 35 (figure 8).

[0046] Pour le traitement de phosphatation, la germination du Ni₃(PO₄)₂ a été réalisée en suivant le protocole suivant :

- Source de nickel : le chlorure de nickel hexahydraté (NiCl₂, 6H₂O) dissout à raison de 1570 mg pour 200cc d'eau ; soit une solution 0.033 M,
- Source de phosphate : l'orthophosphate di-hydrogène de potassium (KH₂PO₄) dissout à raison de 1794 mg pour 200 cc d'eau ; soit une solution 0.066 M,
- Source d'hydrolyseur : l'urée (NH₂CONH₂) dissout selon différentes proportions :
 - 300 mg pour 200 cc d'eau (solution 0.025 M),
 - 600 mg pour 200 cc d'eau (solution 0.05 M),
 - 900 mg pour 200 cc d'eau (solution 0.075 M),
 - 1200 mg pour 200 cc d'eau (solution 0.1 M).

[0047] Ces 4 concentrations ont une influence sur les dimensions des feuillets (longueur, largeur et épaisseur) lors de la cristallisation du germe. Ensuite, 1 cc de surfactant (Lauryl sulfonate de sodium) est ajouté. Les échantillons sont préalablement nettoyés et activés par un dégraissage

électrolytique cathodique à 5 A/dm². Puis ils sont plongés verticalement dans la solution d'hydrolyse. On met à chauffer à 90°C et les échantillons y restent 45 minutes une fois que la solution a atteint la bonne température. Après ce temps les échantillons sont sortis, rincés et séchés.

5 Les paramètres fixés sont les suivants :

- Les concentrations en réactifs (NiCl₂ 0.033 M & KH₂PO₄ 0.066 M),
- La température d'hydrolyse (90°C).

Les paramètres variables sont les suivants :

- 10
- La concentration en hydrolyseur,
 - Le temps de maintien des plaquettes dans le bécher,
 - Le pH de la solution.

Par ailleurs, quelques échantillons sont abrasés au disque abrasif (P4000 ou 5 µm) dans l'espoir de créer davantage de sites de germination.

15 [0048] 24 échantillons ont été traités. Les résultats tribologiques sont présentés ci-après pour un échantillon, numéroté 15, traité avec la concentration maximale d'urée de 0.1M pour un temps de 45 minutes et un pH de 4.08 et pour l'échantillon, numéroté 14, traité dans les mêmes conditions mais avec un temps de 30 minutes (figure 6).

20 [0049] Des échantillons ont également été préparés en cumulant les deux traitements avec préférentiellement d'abord le traitement d'oxydation, suivi du traitement de phosphatation. Des échantillons ont été soumis au traitement d'oxydation sèche, conformément à l'échantillon 8 ci-dessus, suivi d'une germination réalisée avec 750 mg d'hydrolyseur (urée). On précisera
25 qu'afin de conserver la surface précédemment oxydée par plasma, le dégraissage électrolytique avant germination se fait en dégraissage anodique et non pas cathodique.

[0050] Les essais tribologiques ont été menés en mode linéaire alternatif face à une bille Ø2mm en rubis. Les conditions d'essais sont les suivantes :

- Effort normal: 1mN,
- Vitesse sinusoïdale maximale: 10mm/s,
- 5 - Amplitude: 4mm,
- Distance parcourue: 25m,
- Condition: à sec.

[0051] La référence se constituant d'un disque de NiP brut à l'issue du procédé de fabrication LIGA (*Lithographie Galvanoformung Abformung*) a été testée avec un résultat tribologique qui montre une forte évolution du coefficient de frottement :

- Un démarrage au-delà de 0.5,
- Une phase de rodage à 0.5,
- Une chute à 0.25,
- 15 - Une stabilisation à 0.25 avec de nombreux pics.

[0052] Tous les essais ont été réalisés dans la même configuration et comparés à cette référence.

[0053] A la figure 5, on peut voir que l'oxydation sèche permet de stabiliser le CoF mais également de limiter la phase de rodage du NiP. Un avantage important en termes de gain de CoF est visible pour l'oxydation via le balayage de O₂ / O₃ (échantillon 36).

[0054] A la figure 6, on voit que la germination de Ni₃(PO₄)₂ permet de limiter les pics de CoF mais aussi de diminuer celui-ci pour atteindre 0.15 à sec. La chute du CoF est très rapide au démarrage et limite de ce fait la phase de rodage.

[0055] Avec l'oxydation en milieu aqueux, on observe à la figure 8 une baisse et une stabilisation du CoF à 0.15 à sec avec une phase de rodage extrêmement courte.

5 [0056] Les échantillons combinant les deux traitements (figure 7) montrent la baisse et la stabilisation du CoF à 0.15 à sec. Selon le degré de germination, l'incidence la plus notable est la phase de rodage qui est plus ou moins longue mais le CoF au démarrage est nettement plus faible que pour la référence.

10 [0057] Des mesures de colorimétrie ont également été réalisées sur des échantillons oxydés par ALD et des échantillons comparatifs n'ayant pas été soumis à un traitement accéléré d'oxydation mais à une oxydation naturelle qui peut durer plusieurs années. Les valeurs colorimétriques $L^*a^*b^*$ ont été mesurées sur les échantillons polis avec un spectrophotomètre KONICA MINOLTA CM-3610A dans les conditions suivantes : mesures SCI (réflexion spéculaire incluse) et SCE (réflexion spéculaire exclue), inclinaison de 8°, zone de mesure SAV de 4 mm de diamètre. Les résultats sont donnés dans
15 le tableau ci-dessous.

	L^*	a^*	b^*
Pastille de référence	73.36	1.97	6.07
Pastille oxydée par ALD	69.32	2.56	9.60

20 [0058] L'écart de couleur entre les deux pastilles est déterminé sur base du delta E avec ce dernier calculé sur base des valeurs $L^*a^*b^*$ comme suit avec L_1^* , a_1^* et b_1^* se référant aux valeurs de la pastille de référence et L_2^* , a_2^* et b_2^* aux valeurs de la pastille oxydée avec le traitement selon l'invention.

$$\Delta E^* = [(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2]^{1/2}$$

25 [0059] On obtient un delta E de 5.4. On peut en conclure que l'échantillon traité a foncé par rapport à l'échantillon de référence. Une couche d'oxydation s'est donc bien développée à la surface de l'échantillon. Une caractérisation plus fine de cette couche d'oxydation a été faite par une analyse ellipsométrique. Il apparaît que l'épaisseur de la couche se situe entre 9 et 10

- nm. D'autre part, son index situé entre 1.8 et 2 montre que la composition de cette couche n'est pas préférentiellement composée de NiO dont l'index de 2.1818 ne correspond pas, mais plutôt d'oxydes de phosphore, ce qui n'interdit pas la présence minoritaire de NiO. En effet les trioxydes de phosphore (P_2O_3) ou les tétraoxydes de phosphore (P_2O_4) ou encore les pentoxydes de phosphore (P_2O_5) ont un index voisin de 1.82; ce qui se situe dans la fourchette identifiée. Ce résultat est logique car la cinétique de réaction du NiO est inférieure à celle des phosphates qui prennent le dessus et se forment plus facilement et plus rapidement que le NiO.
- 5
- 10 [0060] En conclusion, la présence d'oxydes et de phosphates sur une surface composée de NiP permet un gain tribologique à sec important.

REVENDEICATIONS

1. Ensemble fonctionnel (1) comprenant une première pièce mécanique (2,3) comprenant une première surface fonctionnelle (8) en NiP et une deuxième pièce mécanique comprenant une deuxième surface fonctionnelle destinée à être en contact de frottement avec la première surface fonctionnelle (8) en NiP de ladite première pièce mécanique (2,3), dans lequel la première surface fonctionnelle en NiP comprend une couche d'oxydes (9) et/ou une couche de phosphates (10) respectivement, la couche de phosphates (10) étant une couche de phosphates de Ni ou de Zn, le contact de frottement entre les première et deuxième pièces mécaniques étant sec.
5
2. Ensemble fonctionnel (1) selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'au moins la deuxième surface fonctionnelle de la deuxième pièce mécanique est réalisée dans un matériau choisi parmi le rubis, l'acier et le NiP.
10
3. Ensemble fonctionnel (1) selon la revendication précédente, caractérisé en ce la deuxième surface fonctionnelle en NiP comprend une couche d'oxydes (9) et/ou une couche de phosphates (10) respectivement, la couche de phosphates (10) étant une couche de phosphates de Ni ou de Zn.
15
4. Ensemble fonctionnel selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la couche de phosphates (10) de Ni ou de Zn comporte des germes.
20
5. Ensemble fonctionnel selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il s'agit de germes de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.
25
6. Ensemble fonctionnel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'oxydes (9) a une épaisseur comprise entre 7 et 13 nm, de préférence entre 8 et 12 nm.

7. Ensemble fonctionnel selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la couche d'oxydes (8) comporte majoritairement des oxydes de phosphore.
- 5 8. Ensemble fonctionnel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'oxydes (9) a dans l'espace colorimétrique L^*, a^*, b^* , une valeur de a^* comprise entre 2.2 et 3 et une valeur de b^* comprise entre 8 et 12, de préférence entre 9 et 11.
9. Ensemble fonctionnel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une pièce d'un mouvement horloger.
- 10 10. Ensemble fonctionnel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une pièce mécanique (2,3) choisie parmi une palette (4), une roue d'échappement (6), un axe d'un mobile, un palier, un ressort de barillet et des dentures de roues d'engrenage.
- 15 11. Procédé de traitement d'une pièce mécanique (2,3) d'un ensemble fonctionnel selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, ledit procédé comprenant une étape d'oxydation et/ou de phosphatation de ladite surface fonctionnelle (8) de manière à former artificiellement une couche d'oxydes (9) et/ou une couche de phosphates (10) respectivement sur ladite surface fonctionnelle (8), la couche de
20 phosphates (10) étant une couche de phosphates de Ni ou de Zn.
12. Procédé de traitement selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est réalisée par oxydation sèche par plasma atmosphérique, par plasma sous vide, par balayage d'un mélange O_2-O_3 avec ou sans plasma, ou thermiquement dans un four balayé par de
25 l'oxygène ou par oxydation par électrolyse dans un milieu aqueux.
13. Procédé de traitement selon l'une des revendications 11 à 12, caractérisé en ce que l'étape de phosphatation est réalisée par dépôt ALD pour former un film de phosphates ou par réaction chimique pour former des germes de phosphates.

14. Procédé de traitement selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'oxydation suivie d'une étape de phosphatation.
- 5 15. Procédé de traitement selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est une oxydation sèche avec les sous-étapes suivantes :
- Chauffage de la pièce mécanique (2,3) entre 100 et 200°C et placement de ladite pièce mécanique (2,3) sur un porte-substrat dans une chambre à vide,
 - 10 - Introduction d'Ar dans la chambre à vide avec le porte-substrat soumis à un potentiel négatif compris entre 500 et 1000 V.
- 15 16. Procédé de traitement selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que l'étape de phosphatation est réalisée par réaction chimique entre du chlorure de nickel hexahydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), du potassium di-hydrogène orthophosphate (KH_2PO_4) et de l'urée (NH_2CONH_2).
- 20 17. Procédé de traitement selon la revendication 16, caractérisé en ce que le chlorure de nickel hexahydraté est dans une solution aqueuse avec une concentration molaire comprise entre 0.01 et 0.06 M, le potassium di-hydrogène orthophosphate est dans une solution aqueuse avec une concentration molaire comprise entre 0.02 et 0.09 M et l'urée est dans une solution aqueuse avec une concentration molaire comprise 0.01 et 0.15 M.

Fig. 1

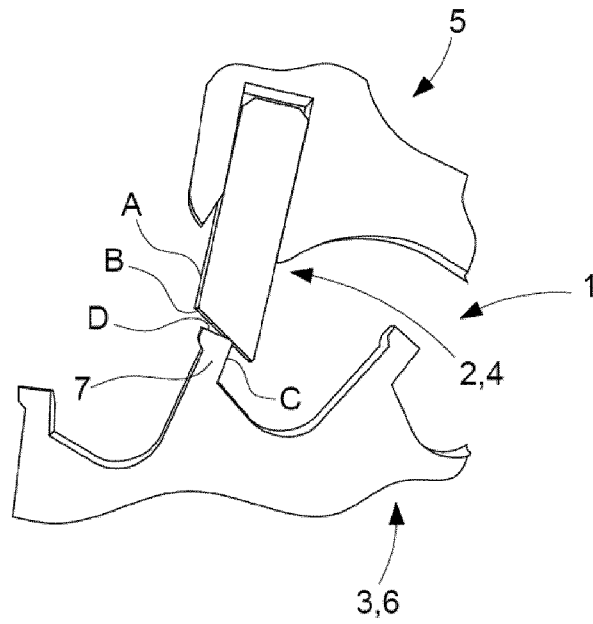


Fig. 2

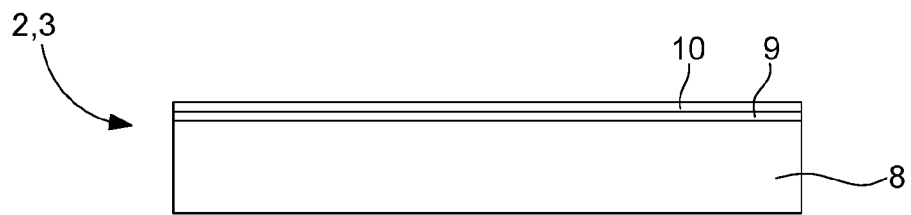


Fig. 3

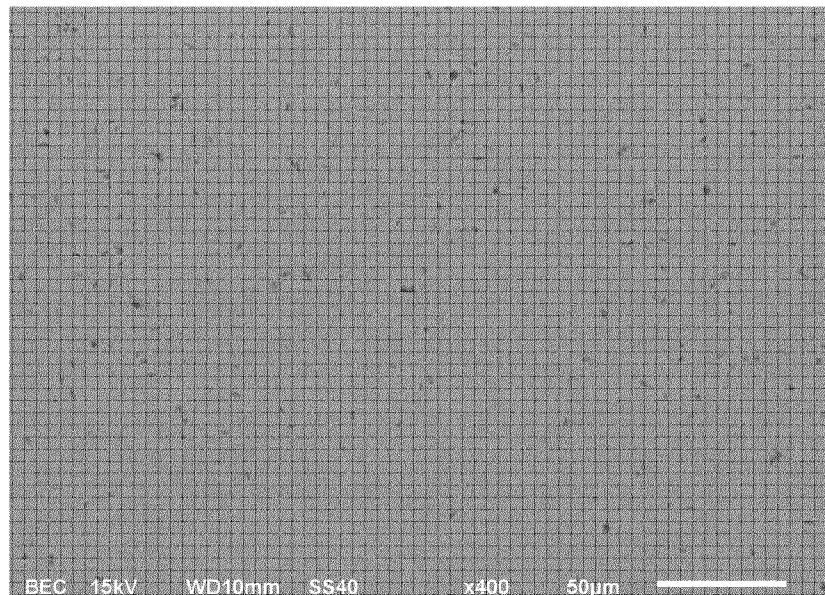


Fig. 4

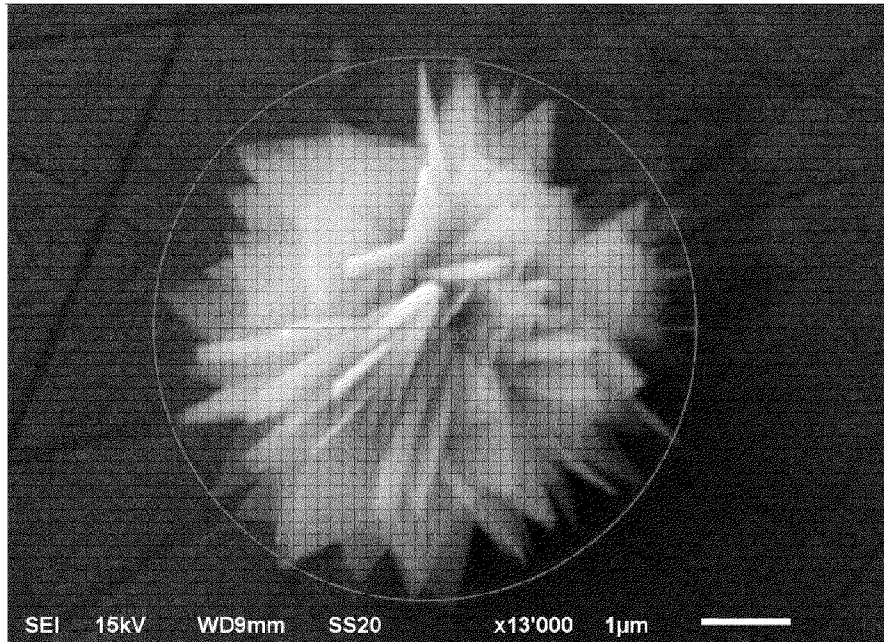


Fig. 5

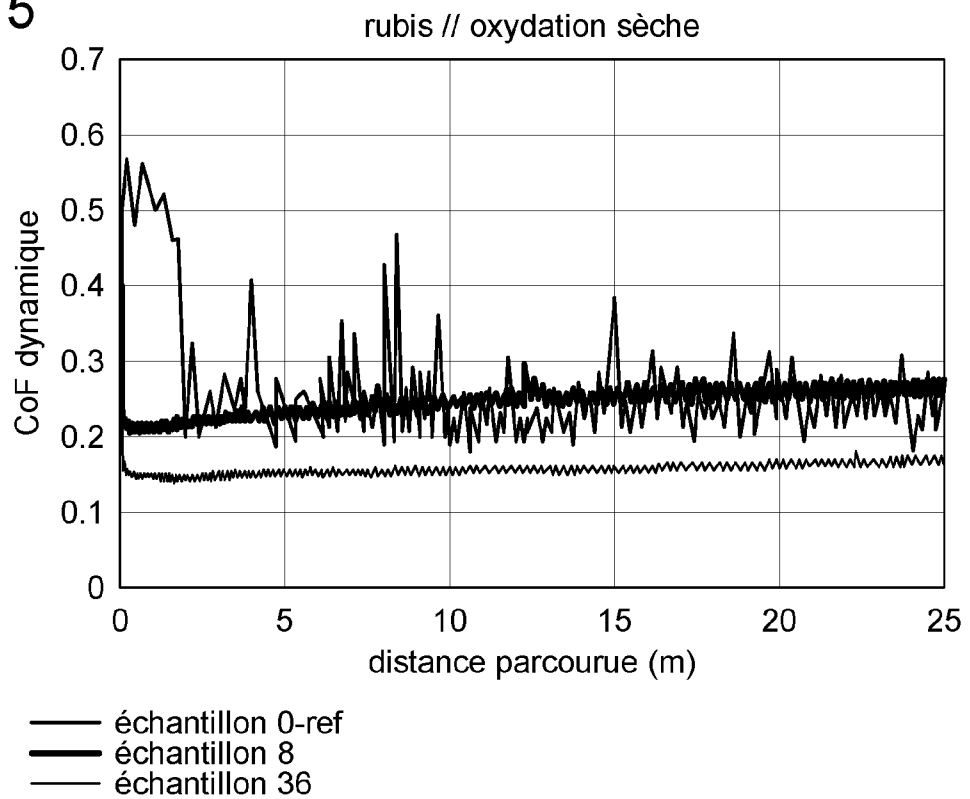


Fig. 6

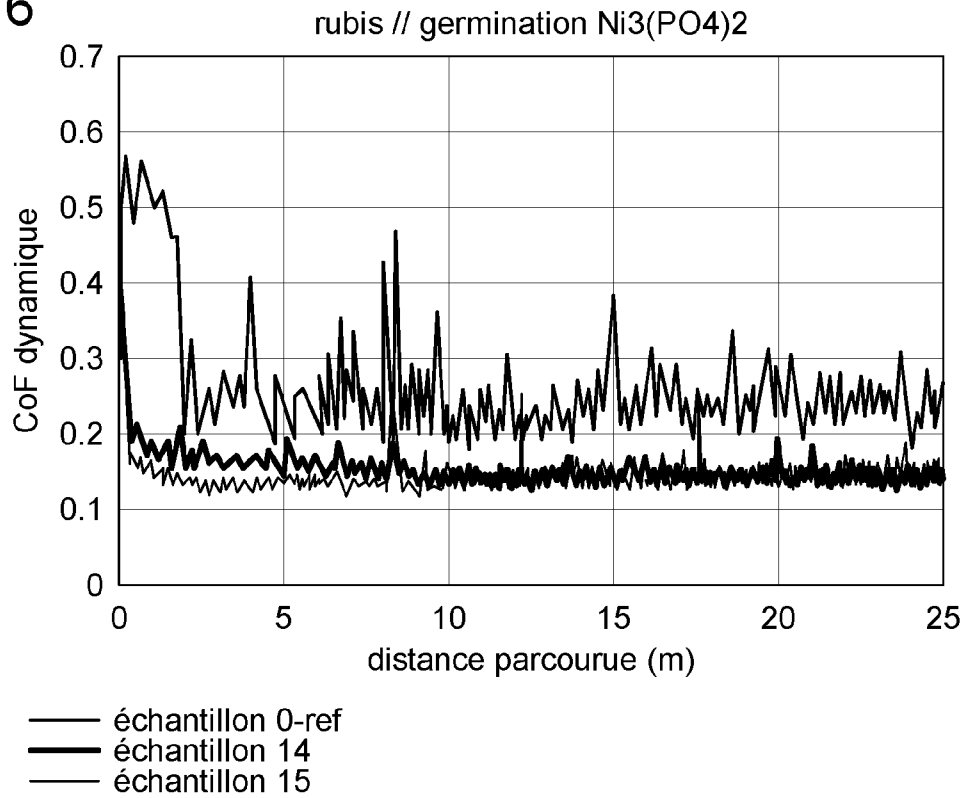


Fig. 7

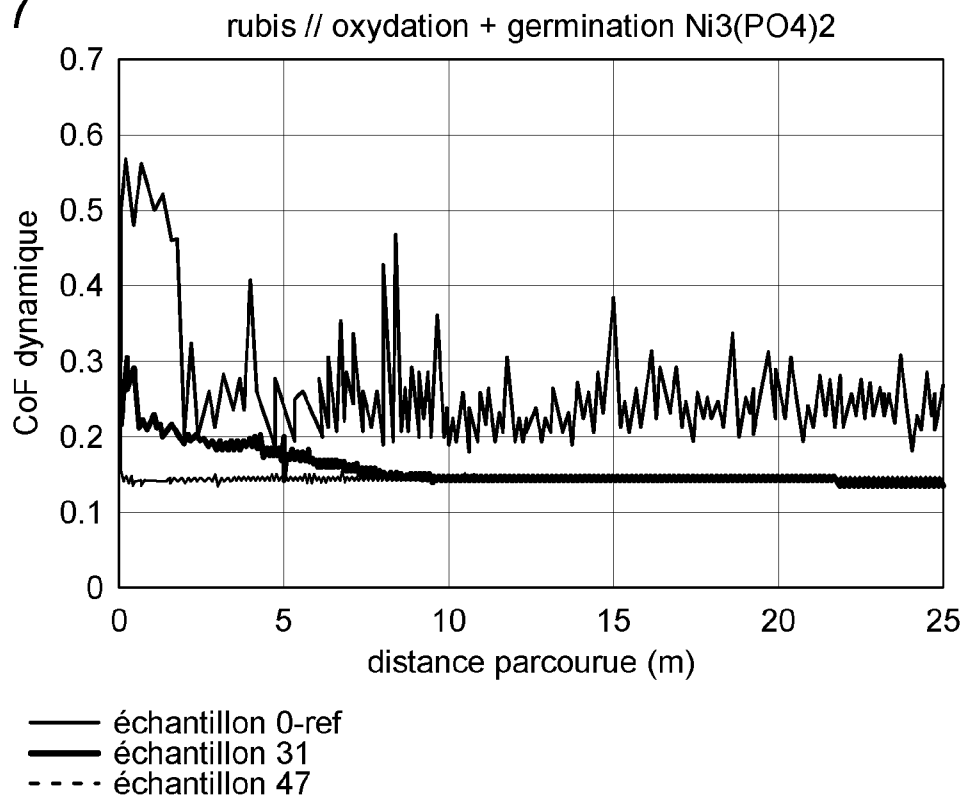


Fig. 8

