

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 714 234 B1**

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(51) Int. Cl.: **B32B 15/01 (2006.01)**
B41M 5/26 (2006.01)
B23K 26/352 (2014.01)
C23C 8/10 (2006.01)
B41J 2/44 (2006.01)
G04B 37/22 (2006.01)

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01251/17

(22) Date de dépôt: 13.10.2017

(43) Demande publiée: 15.04.2019

(24) Brevet délivré: 14.05.2021

(45) Fascicule du brevet publié: 14.05.2021

(73) Titulaire(s):
Horlaser SA, Eplatures-Grise 17
2300 La Chaux-de-Fonds (CH)

(72) Inventeur(s):
Yannick Choffet, 2405 La Chaux-du-Milieu (CH)
Loïc Piervittori, 2405 La Chaux-du-Milieu (CH)

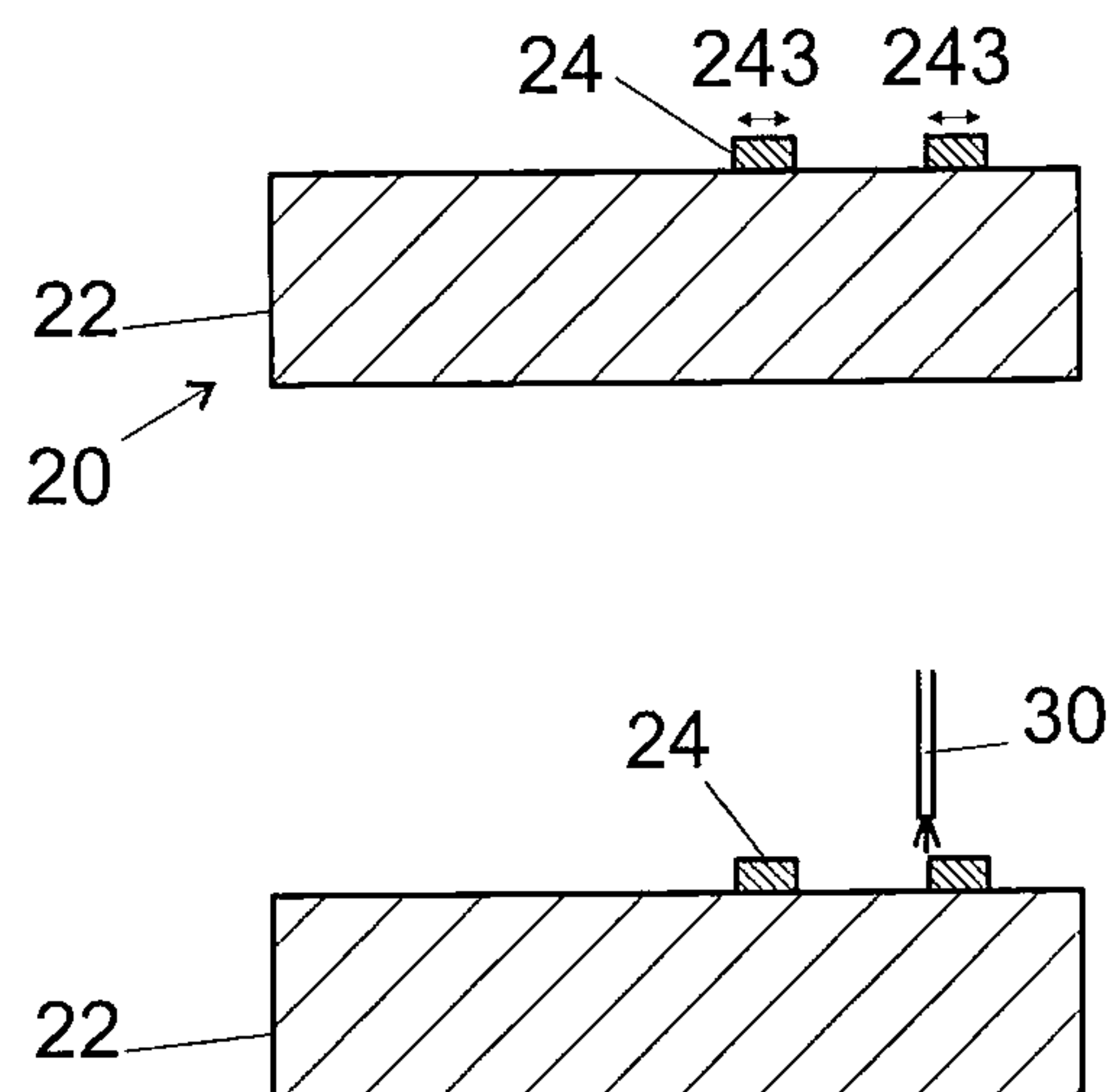
(74) Mandataire:
P&TS SA, Av. J.-J. Rousseau 4 P.O. Box 2848
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Procédé de fabrication d'une pièce et une pièce pour l'horlogerie ou la joaillerie, avec une surface comprenant du titane coloré par oxydation.**

(57) La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce avec une surface comprenant du titane coloré par oxydation, dans lequel on met en oeuvre les étapes suivantes:

- fourniture d'une pièce intermédiaire (20) comprenant un substrat (22) dans un premier matériau différent du titane et au moins une portion de la pièce intermédiaire étant recouverte d'une couche de titane (24)
- application d'un faisceau laser (30) sur ladite couche de titane (24), ce par quoi cette couche de titane (24) est oxydée et la couleur d'au moins une partie de sa surface est modifiée.

Application à une pièce pour l'horlogerie, la joaillerie ou la bijouterie.



Description

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce, avec une surface comprenant du titane coloré par oxydation. La présente invention concerne également une pièce pour l'horlogerie avec une surface comprenant du titane coloré par oxydation. Une telle oxydation est généralement réalisée par traitement de surface sous forme d'anodisation ou oxydation anodique, encore appelée éloxage.

[0002] Une telle pièce est marquée en surface, par une ou plusieurs zones de couleur différente du titane pur pour des besoins divers : créer des effets purement esthétiques sur la surface (marbrure, dessins, ...) ou des marques à visée informative comme des lettres, nombres, chiffres ou autres symboles indicatif. De tels symboles peuvent constituer des index ou heures index sur un cadran de montre, à savoir des signes de formes variées qui remplacent les chiffres marquant les heures.

[0003] L'utilisation du titane dans les domaines de la bijouterie, de la joaillerie ou de l'horlogerie se développe, notamment pour autant que les aspects esthétiques du titane pur soient modifiés pour le rendre plus attractif pour ces domaines dans lesquels l'apparence des produits joue toujours un rôle primordial.

[0004] Selon un autre usage courant pour des pièces en titane dans les milieux médicaux ou dentaires, la pièce présente (en tout ou partie) en surface une couleur qui sert de „code couleur“ en fonction de l'usage des pièces.

[0005] Chaque zone colorée peut présenter une couleur différente de la couleur d'une autre zone, ou encore chaque zone colorée peut présenter un dégradé variant en intensité (du plus clair au moins clair) d'une même couleur, un encore un dégradé avec des nuances variables d'une couleur donnée.

Etat de la technique

[0006] Le document EP2548982 se rapporte à des alliages de titane, notamment des alliages majoritairement composés de titane et comprenant en outre un taux assez faible d'un métal précieux. On obtient ainsi non seulement des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion ou autre attaques chimiques proches de celles du titane et également un aspect esthétique lié à la variété des couleurs de l'alliage obtenu qui peut aller du vert ou bleu au gris, en passant par le rose ou le jaune pâle. Cependant cette solution procure une couleur uniforme de la pièce, et le prix d'une telle pièce reste élevé, même plus élevé que pour une pièce identique réalisée en titane pur.

[0007] Il existe différentes techniques d'anodisation, en particulier électrochimiques consistant à faire croître une couche d'oxyde poreuse et colorée à la surface de la pièce en titane.

[0008] On connaît également de la publication „From Art to Engineering“ (Sarah O'Hana, Andrew J Pinkerton , Kalsang Shoba - Laser Processing Research Centre, School of Mechanical, Aerospace and Civil Engineering et TheVirtualCompany, les deux de Manchester), la possibilité d'obtenir différentes teintes sur un substrat de titane par oxydation au laser. Dans ce cas, la chaleur du laser et l'oxygène de l'air réalisent une oxydation du titane, la présence de ces différents oxydes TiO et TiO_2 , (plus généralement TiO_x) voire Ti_2O et éventuellement Ti_2O_3 modifiant la structure et la couleur du substrat de titane. Cependant les pièces massiques en titane sont onéreuses et réservées de ce fait à des usages limités aux objets de haute gamme ou de luxe.

[0009] Cependant l'usage de ces pièces en titane pur modifié en surface ou ces pièces en alliage de titane reste réservé aux objets dont la valeur monétaire élevée n'est pas un obstacle majeur.

Bref résumé de l'invention

[0010] Un but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication exempt des limitations des procédés connus.

[0011] Un autre but de l'invention est de proposer la fabrication d'une pièce présentant un aspect de surface du titane, avec des effets esthétique dûs à une variation de la couleur de cette surface, tout en ayant un coût de revient de la pièce réduit par rapport au coût d'une pièce en titane massique.

[0012] Selon l'invention, ces buts sont atteints notamment au moyen d'un procédé de fabrication d'une pièce avec une surface comprenant du titane coloré par oxydation, dans lequel on met en oeuvre les étapes suivantes :

- fourniture d'une pièce intermédiaire comprenant un substrat dans un premier matériau différent du titane et au moins une portion de la pièce intermédiaire étant recouverte d'une couche de titane
- application d'un faisceau laser sur ladite couche de titane, ce par quoi cette couche de titane est oxydée et la couleur d'au moins une partie de sa surface est modifiée. On comprend que la couleur différente d'au moins une partie de la surface de la couche de titane par rapport à la couleur du Ti pur (couleur de la couche de titane avant traitement au laser), est due à la formation, sous l'effet de la chaleur, d'un ou de plusieurs oxyde(s) de titane, en général au moins TiO et TiO_2 et éventuellement Ti_2O , et de façon générale du TiO_x .

[0013] Cette solution présente notamment l'avantage par rapport à l'art antérieur de permettre d'obtenir des surfaces de titane colorées selon le graphisme désiré, dans une ou plusieurs couleurs et/ou teintes, pour une valeur monétaire de la pièce bien moindre que dans le cas d'une pièce massique fabriquée dans du titane.

[0014] L'homme du métier préfère a priori utiliser un substrat massique pour réaliser une opération d'oxydation par laser ou éloxage car le recours à une couche de titane déposée sur un substrat présente un risque d'endommagement, voire de décohésion si elle est soumise à une forte chaleur comme lors d'un traitement au laser.

[0015] Pourtant la présente demanderesse a pu obtenir selon le procédé de fabrication de pièce de l'invention des pièces recouvertes d'une couche de titane colorée par oxydation au laser, qui résistent non seulement au traitement laser qui crée la coloration de surface, mais ces pièces présentant en outre d'une bonne tenue dans le temps (tenue au vieillissement).

[0016] De plus, un grand choix de matériaux est possible pour le substrat, que ce soit des matériaux métalliques ou non métalliques, ce qui ouvre de nombreuses perspectives d'application en fonction des limitations et/ou contraintes à respecter pour le produit à fabriquer incorporant une pièce obtenue selon le procédé selon l'invention. Par exemple, des pièces bien plus légères peuvent être obtenues avec un substrat en matière plastique, notamment en polymère (par exemple un polymère de la famille des „polymères industriels“).

[0017] La présente invention concerne également une pièce pour l'horlogerie, la joaillerie ou la bijouterie, comprenant un substrat dans un premier matériau différent du titane et une couche de titane recouvrant au moins une portion dudit substrat, ladite couche de titane comprenant sur au moins une partie de sa surface au moins un oxyde de titane TiO_x de sorte que cette partie de la surface présente une couleur modifiée par rapport à la couleur du reste de la couche de titane. En d'autres termes, la partie de la surface présentant une couleur différente de celle du titane est oxydée, ce qui signifie que cette partie de la surface présente de l'oxyde de titane, en général au moins TiO et TiO_2 et éventuellement Ti_2O , et de façon générale du TiO_x .

[0018] Dans le présent texte, on entend par pièce de joaillerie ou de bijouterie, un objet de parure, notamment une monture pour une ou plusieurs pierres (pierres précieuses et/ou pierres fines et/ou pierres ornementales, ou des perles pour la joaillerie et tout autre élément décoratif pour la bijouterie). A titre non limitatif, une telle pièce de joaillerie ou de bijouterie correspond à tout ou partie (composant) d'un des objets suivants : bagues (solitaires, alliances), colliers, pendentifs, boucles d'oreilles, diadèmes, couronnes, trône, statue, automate, oeufs de Fabergé, avec une pierre pour la joaillerie et avec ou sans pierre pour la bijouterie.

[0019] Ainsi, selon une disposition préférentielle, une telle pièce appartient au groupe formé des cadrans, des platines, des ponts, des aiguilles, des composants de boîtes, des carrures, des couronnes, des glaces de montre, y compris les glaces saphir, des composants de bracelet, des éléments de mouvements horlogers, des éléments d'habillage horloger et de leurs composants.

[0020] On entend dans le présent texte par „composant“, un élément d'un ensemble formant en lui-même une pièce fonctionnelle, cet élément étant fabriqué de manière autonome avant d'être assemblé à d'autres éléments pour former ledit ensemble. Par exemple, un composant de l'ensemble „échappement“ est par exemple la roue d'échappement, l'ancre ou la palette.

[0021] Selon une disposition possible, la couche de titane recouvre toute la pièce intermédiaire. Dans ce cas, c'est donc 100% de l'une au moins (voire les deux) face(s) de la pièce intermédiaire qui est recouverte de la couche de titane. Cette couche de titane va recevoir le faisceau laser sur toute ou partie de sa surface, selon un seul ou plusieurs jeux de paramètres, pour former une ou des portions de même couleur, ou de couleurs différentes.

[0022] Selon une autre disposition possible, la couche de titane recouvre plusieurs portions séparées, c'est-à-dire des portions discrètes, de la pièce intermédiaire. Dans ce cas, c'est donc moins de 100% de l'une au moins (voire les deux) face(s) de la pièce intermédiaire qui est recouverte de la couche de titane qui est continue ou discontinue. Cette couche de titane va recevoir le faisceau laser sur toute ou partie de sa surface, selon un seul ou plusieurs jeux de paramètres, pour former des portions de même couleur, ou de couleurs différentes.

Brève description des figures

[0023] Des exemples de mise en oeuvre de l'invention sont indiqués dans la description illustrée par les figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 illustre en perspective une pièce en cours de fabrication selon le procédé de l'invention,
- la figure 2 est une vue en coupe de la pièce de la figure 1 selon la direction II-II,
- la figure 3 représente sur les vues 3.a à 3.f les différentes étapes du procédé selon l'invention dans le cas d'un premier mode de réalisation,
- la figure 4 représente sur les vues 4.a à 4.d les différentes étapes du procédé selon l'invention dans le cas d'un deuxième mode de réalisation,
- la figure 5 représente sur les vues 5.a à 5.e les différentes étapes du procédé selon l'invention dans le cas d'un troisième mode de réalisation,

- la figure 6 représente sur les vues 6.a à 6.g les différentes étapes du procédé selon l'invention dans le cas d'une variante du premier mode de réalisation, recourant à une sous-couche d'accrochage sous la couche de titane,
- la figure 7 représente sur les vues 7.a à 7.e les différentes étapes du procédé selon l'invention dans le cas d'une variante du deuxième mode de réalisation, recourant à une sous-couche d'accrochage sous la couche de titane,
- la figure 8 représente sur les vues 8.a à 8.f les différentes étapes du procédé selon l'invention dans le cas d'une variante du troisième mode de réalisation, recourant à une sous-couche d'accrochage sous la couche de titane,
- la figure 9 représente l'étape finale du procédé selon l'invention pour une alternative de réalisation du procédé selon le premier, le deuxième et le troisième mode de réalisation des figures 3 à 5,
- la figure 10 représente l'étape finale du procédé selon l'invention pour une alternative de réalisation du procédé selon la variante du premier, du deuxième et du troisième mode de réalisation des figures 6 à 8,
- la figure 11 représente une montre bracelet dont plusieurs pièces ont été fabriquées selon le procédé de l'invention et comportent une marque visuelle de couleur,
- les figures 12 et 13 représentent un exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, pour deux types de substrats différents, afin d'illustrer l'obtention de couleurs et/ou de teintes différentes.

Exemple(s) de mode de réalisation de l'invention

[0024] Il est à noter que sur ces figures, un élément identique représenté sur plusieurs figures porte toujours la même référence numérique. En outre, pour des raisons de clarté, il doit être relevé que les épaisseurs des différents éléments représentés ont été très largement exagérées sur les dessins de sorte que ceux-ci ne sont pas strictement à l'échelle.

[0025] Un exemple de fabrication d'une pièce selon l'invention est illustré sur la figure 1, avec une pièce intermédiaire 20 en forme de disque. Cette pièce intermédiaire 20 comporte un substrat 22 surmonté d'une couche de titane 24. Dans cet exemple, la figure 1 illustre l'étape de traitement par un faisceau laser 30 provenant d'une source laser 32 permettant de marquer la pièce intermédiaire 20. Plus précisément, comme on le voit sur cette figure 1, un premier signe 41 (ici la lettre A) et un deuxième signe 42 (ici la lettre B), ont déjà été formés dans des rendus de couleur différents. Sans sortir du cadre de la présente invention, ces lettres A et B pourraient être remplacées par une autre lettre, ou un symbole ou tout signe et plus généralement tout élément graphique. Par contre un troisième signe 43 représenté en traits pointillés (ici la lettre C) est en cours de réalisation par application du faisceau laser 30 qui parcourt un chemin destiné à recouvrir la zone de la surface de la couche de titane 24, qui va correspondre aux limites de ce troisième signe 43.

[0026] Si l'on se rapporte à la figure 2, on voit le faisceau laser 30 qui est dirigé et touche une zone restreinte 243a de la zone 243 de la couche de titane délimitant le signe 43. Cette zone restreinte 243a subit une élévation de température en fonction des paramètres du faisceau laser 30, et notamment de sa puissance, ce qui conduit à une modification de la structure de la matière au moins dans cette zone restreinte 243a, avec une oxydation du titane, ce qui crée un changement de couleur de la couche de titane, visible à la surface de cette zone restreinte 243a. Ainsi, en conduisant le faisceau laser 30 sur la couche de titane 24, on parcourt le signe 43 pour que ce dernier devienne apparent et visible à l'oeil par une différenciation de couleur avec la zone de la surface de la couche de titane 24 qui entoure ce signe 43 et formant une deuxième zone prédéterminée 240 restée de couleur inchangée.

[0027] Au total, dans la pièce ainsi obtenue, non illustrée, on distingue sur la couche de titane 24 des zones colorées (encore appelées dans le présent texte des premières zones prédéterminées comprenant notamment la zone 243) formées des signes 41 à 43 et une zone non colorée (encore appelée dans le présent texte une deuxième zone prédéterminée 240) formée de la surface de la couche de titane 24 qui ne comporte pas les (en dehors des) signes 41 à 43 (voir le signe de référence 240 sur les figures 1 et 2).

[0028] On se rapporte maintenant aux figures 3 à 5 présentant les étapes de différents modes de réalisation du procédé de fabrication d'une pièce selon l'invention, y compris les étapes d'obtention de la pièce intermédiaire 20 dont la couche de titane 24 va être traitée par le faisceau laser 30.

[0029] Sur la figure 3, on représente un premier mode de réalisation du procédé de fabrication d'une pièce selon l'invention. Plus précisément, les figures 3.a à 3.e montrent l'obtention de la pièce intermédiaire 20, qui est ensuite traitée par le faisceau laser 30 comme illustré sur la figure 3.f.

[0030] Dans ce premier mode de réalisation, pour l'obtention de la pièce intermédiaire, on met en oeuvre les étapes suivantes :

- fourniture d'un substrat 22 dans un premier matériau massif différent du titane (figure 3.a),
- dépôt d'une couche sacrificielle 26 sur toute la surface du substrat 22 (figure 3.b),
- retrait de la couche sacrificielle 26 par gravure dans au moins une première zone prédéterminée 243 destinée à former au moins une zone colorée; la couche sacrificielle 26 restant dans la deuxième zone prédéterminée 240 (figure 3.c) ;
- dépôt d'une couche de titane 24 sur toute la surface du substrat 22 ; la surface de cette couche de titane 24 se répartissant entre ladite au moins une première zone prédéterminée 243 et au moins une deuxième zone prédéterminée 240 pour laquelle la couche de titane 24 recouvre la couche sacrificielle 26 (figure 3.d), et
- retrait de l'empilement formé de la couche de titane 24 et de la couche sacrificielle 26 dans ladite au moins une deuxième zone prédéterminée 240 (figure 3.e). Ensuite, lors de l'étape de marquage illustrée à la figure 3.f, le faisceau laser 30 agit sur tout ou partie des portions prédéterminées restantes de la couche de titane 24, selon ce qui a été

précédemment décrit en relation avec les figures 1 et 2. Il en résulte que les premières zones prédéterminées 243, à savoir les zones du substrat 22 pour lesquelles la couche de titane recouvre directement le substrat 22 dès l'étape illustrée à la figure 3.c, sont au moins partiellement colorées en surface des portions restantes visibles sur la figure 3.e de la couche de titane 24.

[0031] Sur la figure 4, on représente un deuxième mode de réalisation du procédé de fabrication d'une pièce selon l'invention. Plus précisément, les figures 4.a à 4.c montrent l'obtention de la pièce intermédiaire 20, qui est ensuite traitée par le faisceau laser 30 comme illustré sur la figure 4.d.

[0032] Dans ce deuxième mode de réalisation, pour l'obtention de la pièce intermédiaire, on met en oeuvre les étapes suivantes :

- fourniture d'un substrat 22 dans un premier matériau massif différent du titane (figure 4.a),
- dépôt d'une couche de titane 24 sur toute la surface du substrat 22, la surface de cette couche de titane 24 se répartissant entre au moins une première zone prédéterminée 243 destinée à former au moins une zone colorée (ou partiellement colorée) et au moins une deuxième zone prédéterminée 240 (figure 4.b),
- retrait de la couche de titane 24 (figure 4.c) par gravure dans ladite au moins une deuxième zone prédéterminée 240 formant au moins une zone de substrat nu, ce par quoi on conserve le titane dans ladite au moins une première zone prédéterminée 243 destinée à former au moins une zone colorée (ou partiellement colorée). Ensuite, lors de l'étape de marquage illustrée à la figure 4.d, le faisceau laser 30 agit sur tout ou partie des portions prédéterminées restantes de la couche de titane 24, selon ce qui a été précédemment décrit en relation avec les figures 1 et 2. Il en résulte que les premières zones prédéterminées 243, à savoir les zones du substrat 22 pour lesquelles la couche de titane recouvre directement le substrat 22 dès l'étape illustrée à la figure 4.b, sont au moins partiellement colorées en surface des portions restantes visibles sur la figure 4.c de la couche de titane 24.

[0033] Sur la figure 5, on représente un troisième mode de réalisation du procédé de fabrication d'une pièce selon l'invention. Plus précisément, les figures 5.a à 5.d montrent l'obtention de la pièce intermédiaire 20, qui est ensuite traitée par le faisceau laser 30 comme illustré sur la figure 5.e.

[0034] Dans ce troisième mode de réalisation, pour l'obtention de la pièce intermédiaire, on met en oeuvre les étapes suivantes :

- fourniture d'un substrat 22 dans un premier matériau massif différent du titane (figure 5.a),
- application d'un masque 28 sur une face du substrat 22 (figures 5.a et 5.b), ledit masque 28 délimitant au moins une ouverture 281 correspondant à une première zone prédéterminée 243 destinée à former au moins une zone colorée ou au moins partiellement colorée (un tel masque est une couche déposée puis gravée pour former les ouvertures ou bien une plaque perforée préexistante simplement posée sur le substrat 22 - par exemple un tel masque 28 est en acier inox),
- dépôt d'une couche de titane 24 sur toute la surface du substrat 22 surmonté dudit masque 28 (figure 5.c), la surface de cette couche de titane 24 se répartissant entre ladite au moins une première zone prédéterminée 243 pour laquelle la couche de titane 24 recouvre directement le substrat 22 et au moins une deuxième zone prédéterminée 240 pour laquelle la couche de titane 24 recouvre le masque 28,
- retrait du masque 28, ce par quoi (figure 5.d) on conserve le titane dans ladite première zone prédéterminée 243 (deux zones 243 visibles sur la figure 5.c et 5.d) destinée à former au moins une zone colorée ou partiellement colorée. Ensuite, lors de l'étape de marquage illustrée à la figure 5.e, le faisceau laser 30 agit sur tout ou partie des portions prédéterminées restantes de la couche de titane 24, selon ce qui a été précédemment décrit en relation avec les figures 1 et 2. Il en résulte que les premières zones prédéterminées 243, à savoir les zones du substrat 22 pour lesquelles la couche de titane recouvre directement le substrat 22 dès l'étape illustrée à la figure 5.c, sont au moins partiellement colorées en surface des portions restantes visibles sur la figure 5.d de la couche de titane 24.

[0035] On se reporte maintenant plus précisément aux figures 6 à 8 présentant toutes les étapes d'une variante des premier, deuxième et troisième modes de réalisation du procédé de fabrication d'une pièce selon l'invention, y compris les étapes d'obtention de la pièce intermédiaire 20 dont la couche de titane 24 va être traitée par le faisceau laser 30.

[0036] Dans le cas de cette variante, la différence principale par rapport aux modes de réalisation précédemment décrits en relation avec les figures 3 à 5 réside dans le fait que l'on effectue en outre ladite étape supplémentaire : on dépose une sous-couche d'accrochage 29 directement sur le substrat 22 formé du premier matériau massif, et ce avant le dépôt de la couche de titane 24, ce par quoi on obtient sur au moins une portion de la surface du substrat un empilement formé du substrat 22 recouvert de la sous-couche d'accrochage 29, elle-même recouverte de la couche de titane 24. On utilise dans le cas de cette variante une sous-couche d'accrochage 29 sous la couche de titane 24 pour améliorer les propriétés de tenue mécanique, notamment thermomécaniques entre le substrat 22 et la couche de titane 24, dans le but de contribuer à une meilleure résistance et une meilleure tenue de la couche de titane sur le substrat 22 notamment lors du traitement par faisceau laser 30. Par ailleurs, ce qui précède signifie, dans le cas de la variante du premier mode de réalisation, que la sous-couche d'accrochage 29 est même déposée avant et sous la couche sacrificielle 26 (voir la figure 6.c).

[0037] Pour revenir à chacune de ces variantes, la variante du premier mode de réalisation du procédé de fabrication selon l'invention visible sur les figures 6.a à 6.g comporte les étapes suivantes :

- fourniture d'un substrat 22 dans un premier matériau massif différent du titane (figure 6.a),
- dépôt d'une sous-couche d'accrochage 29 directement sur toute la surface du substrat 22 (figure 6.b),
- dépôt d'une couche sacrificielle 26 sur toute la surface de la sous-couche d'accrochage 29 (figure 6.c)
- retrait de la couche sacrificielle 26 par gravure dans au moins une première zone prédéterminée 243 destinée à former au moins une zone colorée (figure 6.d) ;
- dépôt d'une couche de titane 24 sur toute la surface du substrat 22 ; la surface de cette couche de titane 24 se répartissant entre ladite au moins une première zone prédéterminée 243 pour laquelle la couche de titane 24 recouvre directement la sous-couche sacrificielle 29 et au moins une deuxième zone prédéterminée 240 pour laquelle la couche de titane 24 recouvre la couche sacrificielle 26 (figure 6.e), et
- retrait de l'empilement formé de la couche de titane 24, de la couche sacrificielle 26 et de la sous-couche sacrificielle 29 dans ladite au moins une deuxième zone prédéterminée 240 (figure 6.f). Ensuite, lors de l'étape de marquage illustrée à la figure 6.g, le faisceau laser 30 agit sur tout ou partie des portions prédéterminées restantes de la couche de titane 24, selon ce qui a été précédemment décrit en relation avec les figures 1 et 2. Il en résulte que les premières zones prédéterminées 243, à savoir les zones du substrat 22 pour lesquelles la couche de titane 24 recouvre directement la sous-couche sacrificielle 29 dès l'étape illustrée à la figure 6.e, sont au moins partiellement colorées en surface des portions restantes visibles sur la figure 6.f de la couche de titane 24

[0038] La variante du deuxième mode de réalisation du procédé de fabrication selon l'invention visible sur les figures 7.a à 7.e comporte les étapes suivantes :

- fourniture d'un substrat 22 dans un premier matériau massif différent du titane (figure 7.a),
- dépôt d'une sous-couche d'accrochage 29 sur toute la surface du substrat 22 (figure 7.b),
- dépôt d'une couche de titane 24 sur toute la surface de la sous -couche d'accrochage 29 (figure 7.c), la surface de cette couche de titane 24 se répartissant entre au moins une première zone prédéterminée 243 destinée à former au moins une zone colorée (ou partiellement colorée) et au moins une deuxième zone prédéterminée 240 (figure 7.c),
- retrait de l'empilement formé de la couche de titane 24 et de la sous-couche sacrificielle 29 (figure 7.d) par gravure dans ladite au moins une deuxième zone prédéterminée 240 formant au moins une zone de substrat nu, ce par quoi on conserve le titane dans ladite au moins une première zone prédéterminée 243 destinée à former au moins une zone colorée (ou partiellement colorée) visible sur la figure 7.d. Ensuite, lors de l'étape de marquage illustrée à la figure 7.e, le faisceau laser 30 agit sur tout ou partie des portions prédéterminées restantes de la couche de titane 24, selon ce qui a été précédemment décrit en relation avec les figures 1 et 2. Il en résulte que les premières zones prédéterminées 243, à savoir les zones du substrat 22 pour lesquelles la couche de titane recouvre directement le substrat 22 dès l'étape illustrée à la figure 7.d, sont au moins partiellement colorées en surface des portions restantes visibles sur la figure 7.e de la couche de titane 24.

[0039] La variante du troisième mode de réalisation du procédé de fabrication selon l'invention visible sur les figures 8.a à 8.f comporte les étapes suivantes :

- fourniture d'un substrat 22 dans un premier matériau massif différent du titane (figure 8.a),
- application d'un masque 28 sur une face du substrat 22 (figures 8.a et 8.b), ledit masque 28 délimitant au moins une ouverture 281 correspondant à une première zone prédéterminée 243 destinée à former au moins une zone colorée ou au moins partiellement colorée,
- dépôt d'une sous-couche d'accrochage 29 directement sur le masque, cette sous-couche d'accrochage 29 venant se placer directement sur la surface du substrat 22 en regard des ouvertures 281 (figure 8.c),
- dépôt d'une couche de titane 24 sur toute la surface du substrat 22 surmonté dudit masque 28 et de la sous-couche d'accrochage 29 (figure 8.d), la surface de cette couche de titane 24 se répartissant entre ladite au moins une première zone prédéterminée 243 pour laquelle la couche de titane 24 recouvre la sous-couche d'accrochage 29 qui recouvre le substrat 22 au niveau des ouvertures 281 du masque 28 et au moins une deuxième zone prédéterminée 240 pour laquelle la couche de titane 24 recouvre la sous-couche d'accrochage 29 qui recouvre le masque 28,
- retrait du masque 28, ce par quoi (figure 8.e) on conserve la portion de la couche de titane 22 (sur la portion correspondante de la sous-couche d'accrochage 29) dans ladite première zone prédéterminée 243 (deux zones 243 visibles sur la figure 5.c et 5.d) destinée à former au moins une zone colorée ou partiellement colorée. Ensuite, lors de l'étape de marquage illustrée à la figure 5.e, le faisceau laser 30 agit sur tout ou partie des portions prédéterminées restantes de la couche de titane 24, selon ce qui a été précédemment décrit en relation avec les figures 1 et 2. Il en résulte que les premières zones prédéterminées 243, à savoir les zones du substrat 22 pour lesquelles la couche de titane recouvre directement la sous-couche sacrificielle 29 dès l'étape illustrée à la figure 8.d, sont au moins partiellement colorées en surface des portions restantes visibles sur la figure 8.e de la couche de titane 24.

[0040] On comprend de ce qui précède que dans le présent texte, on entend par le terme „coloré“ s'appliquant à la couche de titane 24, une couleur modifiée par le traitement laser, donc une couleur modifiée par rapport à la couleur du titane pur, et en particulier par rapport à la couleur de la couche de titane 24. Cette couche de titane 24, déposée soit sur le substrat 22, soit sur la sous-couche d'accrochage 29 elle-même disposée sur le substrat 22, peut être obtenue par différentes techniques de déposition. En particulier, cette couche de titane 24 est notamment obtenue par dépôt de type PVD (dépôt physique par phase vapeur).

[0041] L'appréciation de l'utilisation ou non d'une sous-couche d'accrochage 29 et la nature de cette sous-couche d'accrochage 29 dépend de la nature du substrat 22 utilisé et de sa compatibilité pour une bonne tenue de la couche de titane 24 sur le substrat 22.

[0042] Concernant les techniques de dépôts PVD que l'on peut utiliser, on peut citer l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique dont la pulvérisation par faisceau d'ions [Ion-beam Sputtering (IBS)] ou encore la pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HIPIMS ou HPPMS), l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), le dépôt physique en phase vapeur à faisceau d'électrons (EBPVD), l'ablation laser pulsé (PLD).

[0043] Selon une alternative de réalisation, illustrée sur les figures 9 et 10, les zones conservées de la couche de titane 24 qui sont colorées par traitement laser, à savoir les premières zones prédéterminées 243, se trouvent en retrait de la surface de la pièce intermédiaire 20 (et possiblement de la pièce finale), car elles sont logées dans un (ou plusieurs) creux formé d'une cavité ou d'une rainure, de la face du substrat 22 destinée à recevoir la couche de titane 24 (face supérieure du substrat 22 sur les figures 9 et 10).

[0044] Dans le cas de la figure 9, ces premières zones prédéterminées 243 de la couche de titane 24 sont directement disposées sur le matériau du substrat 22, au fond du creux ou des creux formés dans ce substrat 22. A cet effet, dans le cas du premier mode de réalisation du procédé illustré sur les figures 3a à 3f, on peut former les creux par une gravure initiale du substrat 22 fourni à l'étape illustrée à la figure 3a, ou lors de la gravure de la couche sacrificielle illustrée à la figure 3c avec une étape de gravure qui se poursuit pour que le retrait de matière s'étend dans une partie de l'épaisseur du substrat 22 dans le prolongement de la ou des première(s) zone(s) prédéterminée(s) 243. Dans le cas du deuxième mode de réalisation du procédé illustré sur les figures 4a à 4d, on peut former les creux par une gravure initiale du substrat 22 fourni à l'étape illustrée à la figure 4a. Dans le cas du troisième mode de réalisation du procédé illustré sur les figures 5a à 5f, on peut former les creux par une gravure initiale du substrat 22 fourni à l'étape illustrée à la figure 5a, ces creux devant alors être en correspondance des ouvertures du masque 29.

[0045] Dans le cas de la figure 10, ces premières zones prédéterminées 243 de la couche de titane 24 recouvrent directement les portions restante de la sous-couche d'accrochage 29 qui sont directement disposées sur le matériau du substrat 22. C'est donc des portions de l'empilement formé de la couche de titane 24 surmontant la sous-couche d'accrochage 29 qui se trouve au fond du creux ou des creux formés dans ce substrat 22. A cet effet, dans le cas de la variante du premier mode de réalisation du procédé illustré sur les figures 6a à 6f ou du deuxième mode de réalisation du procédé illustré sur les figures 7a à 7d, on peut former les creux par une gravure initiale du substrat 22 fourni à l'étape illustrée à la figure 6a ou 7a.. Dans le cas de la variante du troisième mode de réalisation du procédé illustré sur les figures 8a à 8f, on peut former les creux par une gravure initiale du substrat 22 fourni à l'étape illustrée à la figure 8a, ces creux devant alors être en correspondance des ouvertures du masque 29.

[0046] Ainsi, comme on le voit sur les figures 9 et 10, par le fait que les premières zones prédéterminées 243 de la couche de titane colorées selon l'invention présentent une surface située en retrait par rapport à la face supérieure du substrat 22, cela crée un effet visuel supplémentaire qui s'ajoute au contraste de couleur entre ces zones 243 et le substrat 22.

[0047] Selon une possibilité non illustrée, les creux présentent une profondeur égale à l'épaisseur de la couche de titane 24 si aucune sous-couche d'accrochage n'est utilisée, ou bien égale à l'épaisseur de l'empilement de la couche de titane 24 et de la sous-couche d'accrochage 29. Dans ce cas, par rapport aux figures 9 et 10, la face externe de la couche de titane 24 est à fleur avec la face du substrat 22 (en particulier la face supérieure du substrat 22), donc arrive à la même hauteur que la face du substrat 22.

[0048] Grâce à cette alternative de réalisation, la couche de titane 24, ou plus précisément les premières zones prédéterminées 243 de la couche de titane colorées selon l'invention, ne se trouvent pas en saillie ou formant une protrusion à la surface de la pièce intermédiaire 20, ce qui évite une usure, ou d'autres endommagement tels que des rayures sur ces premières zones prédéterminées 243.

[0049] Afin de permettre un traitement au laser de la couche de titane 24 qui soit suffisant pour modifier la couleur mais qui ne perturbe pas la tenue de cette couche de titane 24 sur le substrat 22 (ou sur la sous-couche d'accrochage 29), la plage d'épaisseur de la couche de titane 24 déposée sur le substrat 22 (ou sur la sous-couche d'accrochage 29) va de préférence de 40 nanomètres à 5 micromètres. Selon une autre disposition préférentielle, en particulier pour un dépôt de la couche de titane par voie PVD, la plage d'épaisseur de la couche de titane 24 déposée sur le substrat 22 (ou sur la sous-couche d'accrochage 29) va de préférence de 40 nanomètres à 2 micromètres. Selon une autre disposition préférentielle, en particulier pour un dépôt de la couche de titane sur un substrat métallique, la plage d'épaisseur de la couche de titane 24 déposée sur le substrat 22 (ou sur la sous-couche d'accrochage 29) va de 0.7 à 1.7 micromètres.

[0050] La liste des matériaux préférentiellement possibles pour le substrat (dans un „premier matériau“) est la suivante : tous les métaux différents du titane et leurs alliages (notamment laiton et l'acier), les matériaux céramiques, les polymères (polymères industriels), le verre, le verre saphir, le silicium et ses alliages. On peut notamment également utiliser un substrat constitué d'une pierre gemme, à savoir un substrat d'origine naturelle, que ce soit une pierre précieuse, une pierre fine, ou une pierre organique, notamment appartenant au groupe formé du saphir et du diamant.

[0051] Pour un substrat en polymère, le premier matériau est de préférence en polymère appartenant au groupe formé du polychlorure de vinyle (PVC), du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP), des polyamides (PA), des polyimides (PI), de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), du polycarbonate (PC), et du poly-étheréthercétone (PEEK).

[0052] La société demanderesse a procédé à différents essais concluants parmi lesquels ceux décrits ci-après en relation avec les figures 12 et 13.

[0053] Les deux exemples de réalisation de marquage couleur d'une couche de titane sur un substrat en métal illustrés sur les figures 12 et 13, ont été réalisés dans les conditions suivantes :

[0054] Le laser utilisé est un laser à fibre (famille des lasers à solide) : ce type de laser produit le faisceau laser au moyen d'un laser „seed“ et l'amplifie dans des fibres de verre auxquelles de l'énergie est amenée via des diodes de pompage. La longueur d'onde est située dans l'infra-rouge et est de 1064 nanomètres. Le laser utilisé est un laser à fibre, de type pulsé, présentant une puissance maximale de 20 Watts, de marque IPG type YLP, réglé avec les paramètres suivants :

Durée des impulsions : 100 nanosecondes

Fréquence : 200 kHz

Vitesse déplacement du faisceau : 200 mm/sec

Distance de hachurage : 10 microns (à savoir le décalage de position du faisceau entre chaque ligne de passage du faisceau).

Les autres paramètres sont les suivants :

[0055] EXEMPLE 1 (figure 12) Substrat en laiton avec une couche de titane de 1 micromètre d'épaisseur, déposée par PVD de type pulvérisation cathodique („sputtering“) sur une sous-couche d'accrochage en nickel galvanique présentant une épaisseur de 5 micromètres.

Position	Puissance (W)	Nombre de répétitions
L1.1	4.2	11
L1.2	4.2	10
L1.3	4.2	9
L1.4	4.2	8
L1.5	4.2	7
L1.6	4.2	6
L2.1	3.6	11
L2.2	3.6	10
L2.3	3.6	9
L2.4	3.6	8
L2.5	3.6	7
L2.6	3.6	6
L3.1	3	11
L3.2	3	10

CH 714 234 B1

Position	Puissance (W)	Nombre de répétitions
L3.3	3	9
L3.4	3	8
L3.5	3	7
L3.6	3	6
L4.1	2.4	11
L4.2	2.4	10
L4.3	2.4	9
L4.4	2.4	8
L4.5	2.4	7
L4.6	2.4	6

[0056] EXEMPLE 2 (figure 13) Substrat en acier avec couche de titane de 2 micromètres d'épaisseur déposée par PVD de type pulvérisation cathodique („sputtering“) directement sur le substrat.

Position	Puissance	Nombre de répétitions
A1.1	2.2	7
A1.2	2.2	6
A1.3	2.2	5
A1.4	2.2	4
A1.5	2.2	3
A1.6	2.2	2
A2.1	1.8	7
A2.2	1.8	6
A2.3	1.8	5

A2.4	1.8	4
A2.5	1.8	3
A2.6	1.8	2
A3.1	1.4	7
A3.2	1.4	6
A3.3	1.4	5
A3.4	1.4	4
A3.5	1.4	3
A3.6	1.4	2
A4.1	1	7
A4.2	1	6

A4.3	1	5
A4.4	1	4
A4.5	1	3
A4.6	1	2

[0057] Dans ces deux exemples 1 et 2, la gamme de couleur obtenue sur les positions L1.1 à L4.6 et sur les positions A1.1 à A4.6 s'étend du violet (longueur d'onde de 380 nm) au rouge pâle (longueur d'onde d'environ 650nm).

[0058] La gamme de couleur possible pour la surface de titane traitée par éloxage s'étend du violet (longueur d'onde de 380 nm) au rouge (longueur d'onde de 780nm).

[0059] D'autres types de laser peuvent être utilisés sans sortir du cadre de la présente invention, notamment d'autres lasers cristallins, que ce soit des lasers qui fonctionnent en continu ou des lasers qui fonctionnent dans un régime impulsionnel.

[0060] Le procédé selon l'invention s'intègre facilement dans la réalisation de bon nombre de pièces, notamment avant, mais possiblement après le montage de la pièce dans un ensemble plus complexe.

[0061] Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet d'obtenir sur une même pièce des portions colorées dont la couleur est différente entre des zones distinctes de cette portion colorée selon le procédé de l'invention.

[0062] Ainsi, sur la figure 11, on a représenté un exemple de mise en oeuvre pour une montre bracelet 50 dont plusieurs pièces ont été fabriquées en recourant au procédé de l'invention et comportent une ou plusieurs marque(s) visuelle(s) ou signe(s) de couleur 41 à 48, décrits ci-après. Sur la figure 11, ces différentes couleurs ne sont pas conformes à l'apparence finale mais sont représentées de manière schématique notamment par des hachures. Ainsi, sur le bracelet 51, un maillon ou segment métallique 51a porte les signes 41, 42 et 43 respectivement formés des lettres majuscules A, B et C. Par ailleurs, une des cornes 52 de la carrure porte un signe 44 en forme d'étoile. Une extension 53 de la paroi du boîtier, le long de la bande de carrure et qui jouxte la tête d'un bouton poussoir, porte un signe 45 en forme de croix. Un guichet 54 laisse apparaître un disque portant un signe sous la forme du nombre „15“. Sur le cadran 55, plusieurs signes ont pu être obtenus selon l'invention, à savoir la mention écrite 47a, les index 47b présentant différentes formes géométriques, ou encore la ligne circulaire 47c. Egalement, l'aiguille 56 porte un signe 48 sous la forme d'une ligne ondulée. Par exemple, le signe 44 en forme d'étoile est obtenu selon l'alternative du procédé décrite en relation avec les figures 9 et 10 et forme un signe en creux par rapport à la surface extérieure de la corne 52.

[0063] De manière plus générale, la pièce obtenue selon le procédé de l'invention appartient au groupe formé des pièces d'horlogerie, des composants d'une pièce d'horlogerie, des pièces de joaillerie, des composants d'une pièce de joaillerie, des pièces de bijouterie et des composants d'une pièce de bijouterie.

[0064] Pour une application dans le domaine horloger, de préférence la pièce obtenue selon le procédé de l'invention appartient au groupe formé des cadrans, des platines, des ponts, des aiguilles, des composants de boîtes, des carrures, des couronnes, des glaces de montre, y compris les glaces saphir, des composants de bracelet, des éléments de mouvements horlogers, des éléments d'habillage horloger et de leurs composants.

Numéros de référence employés sur les figures

- [0065]
- 20 Pièce intermédiaire
 - 22 Substrat
 - 24 Couche de titane
 - 240 Deuxième zone prédéterminée
 - 243 Première zone prédéterminée (signe 43)
 - 243a Zone restreinte en cours de traitement par le laser
 - 26 Couche sacrificielle
 - 28 Masque
 - 281 Ouverture
 - 29 Sous-couche d'accrochage
 - 30 Faisceau laser
 - 32 Source laser
 - 41 Signe (lettre A)
 - 42 Signe (lettre B)
 - 43 Signe (lettre C)
 - 44 Signe (étoile)
 - 45 Signe (croix)
 - 46 Signe (chiffre 15)

47a	Signe (mention écrite)
47b	Signe (index)
47c	Signe (ligne circulaire)
48	Signe (ligne ondulée)
50	Montre-bracelet
51	Bracelet
51a	Maillon /segment du bracelet
52	Corne
53	Extension bande de carrure
54	Guichet et disque
55	Cadran
56	Aiguille

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pièce avec une surface comprenant du titane coloré par oxydation, dans lequel on met en oeuvre les étapes suivantes :
 - fourniture d'une pièce intermédiaire (20) comprenant un substrat (22) dans un premier matériau différent du titane, et le substrat comprenant au moins une portion recouverte d'une couche de titane (24)
 - application d'un faisceau laser (30) sur ladite couche de titane (24), ce par quoi cette couche de titane (24) est oxydée et la couleur d'au moins une partie de sa surface est modifiée.
2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel la couche de titane (24) recouvre toute la pièce intermédiaire (20).
3. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel la couche de titane (24) recouvre plusieurs portions séparées de la pièce intermédiaire (20).
4. Procédé de fabrication selon la revendication 3, dans lequel la pièce intermédiaire (20) est obtenue par les étapes suivantes :
 - fourniture du substrat (22) dans le premier matériau,
 - dépôt d'une couche sacrificielle (26) sur toute la surface du substrat (22),
 - retrait de la couche sacrificielle (26) par gravure dans au moins une première zone prédéterminée (243) destinée à former au moins une zone colorée ;
 - dépôt de la couche de titane (24) sur toute la surface du substrat (22) ; la surface de cette couche de titane (24) se répartissant entre ladite au moins une première zone prédéterminée et au moins une deuxième zone prédéterminée (240) pour laquelle la couche de titane (24) recouvre la couche sacrificielle (26), et
 - retrait de l'empilement formé de la couche de titane (24) et de la couche sacrificielle (26) dans ladite au moins une deuxième zone prédéterminée (240).
5. Procédé de fabrication selon la revendication 3, dans lequel la pièce intermédiaire (20) est obtenue par les étapes suivantes :
 - fourniture du substrat (22) dans le premier matériau,
 - dépôt de la couche de titane (24) sur toute la surface du substrat (22), la surface de cette couche de titane (24) se répartissant entre au moins une première zone prédéterminée (243) destinée à former au moins une zone colorée et au moins une deuxième zone prédéterminée (240),
 - retrait de la couche de titane (24) par gravure dans ladite au moins une deuxième zone prédéterminée (240) formant au moins une zone de substrat (22) nu, ce par quoi on conserve le titane dans ladite au moins une première zone prédéterminée (243) destinée à former au moins une zone colorée.
6. Procédé de fabrication selon la revendication 3, dans lequel la pièce intermédiaire (20) est obtenue par les étapes suivantes :
 - fourniture du substrat (22) dans le premier matériau,
 - application d'un masque (28) sur une face du substrat (22), ledit masque délimitant au moins une ouverture correspondant à une première zone prédéterminée (243) destinée à former au moins une zone colorée,
 - dépôt d'une couche de titane (24) sur toute la surface du substrat (22) surmonté dudit masque, la surface de cette couche de titane (24) se répartissant entre ladite au moins une première zone prédéterminée (243) et au moins une deuxième zone prédéterminée (240) pour laquelle la couche de titane (24) recouvre le masque,
 - retrait du masque.
7. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 4 à 6, dans lequel on effectue en outre une étape supplémentaire : on dépose une souscouche d'accrochage (29) directement sur le substrat (22) formé du premier matériau, et ce avant le dépôt de la couche de titane (24), ce par quoi on obtient sur au moins une portion de la surface du substrat (22) un empilement formé du substrat (22) recouvert de la sous-couche d'accrochage (29), elle-même recouverte de la couche de titane (24).

8. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel ladite couche de titane (24) présente une épaisseur comprise entre 40 nanomètres et 5 micromètres.
9. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel ledit premier matériau appartient au groupe formé des métaux différents du titane et leurs alliages, les céramiques, les polymères, le verre, le verre saphir, les pierres gemmes, le silicium et ses alliages
10. Procédé de fabrication selon la revendication 7, dans lequel le premier matériau est en polymère appartenant au groupe formé du polychlorure de vinyle PVC, du polyéthylène PE, du polypropylène PP, des polyamides PA, des polyimides PI, de l'acrylonitrile butadiène styrène ABS, du poly(méthacrylate de méthyle) PMMA, du polycarbonate PC, et du polyétheréthercétone PEEK.
11. Procédé de fabrication d'une pièce selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la pièce appartient au groupe formé des pièces d'horlogerie, des composants d'une pièce d'horlogerie, des pièces de joaillerie, des composants d'une pièce de joaillerie, des pièces de bijouterie et des composants d'une pièce de bijouterie.
12. Procédé de fabrication d'une pièce selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la pièce appartient au groupe formé des cadrans, des platines, des ponts, des aiguilles, des composants de boîtes, des carrures, des couronnes, des glaces de montre, y compris les glaces saphir, des composants de bracelet, des éléments de mouvements horlogers, des éléments d'habillage horloger et de leurs composants.
13. Pièce pour l'horlogerie, la joaillerie ou la bijouterie, comprenant un substrat (22) dans un premier matériau différent du titane et une couche de titane (24) recouvrant au moins une portion dudit substrat (22), ladite couche de titane (24) comprenant sur au moins une partie de sa surface au moins un oxyde de titane TiO_x de sorte que cette partie de la surface présente une couleur modifiée par rapport à la couleur du reste de la couche de titane (24).
14. Pièce selon la revendication 13, dans laquelle ladite couche de titane (24) est logée dans un ou plusieurs creux formé dans une face du substrat (22)
15. Pièce selon la revendication 13 ou 14, ladite pièce appartenant au groupe formé des cadrans, des platines, des ponts, des aiguilles, des composants de boîtes, des carrures, des couronnes, des glaces de montre, y compris les glaces saphir, des composants de bracelet, des éléments de mouvements horlogers, des éléments d'habillage horloger et de leurs composants.

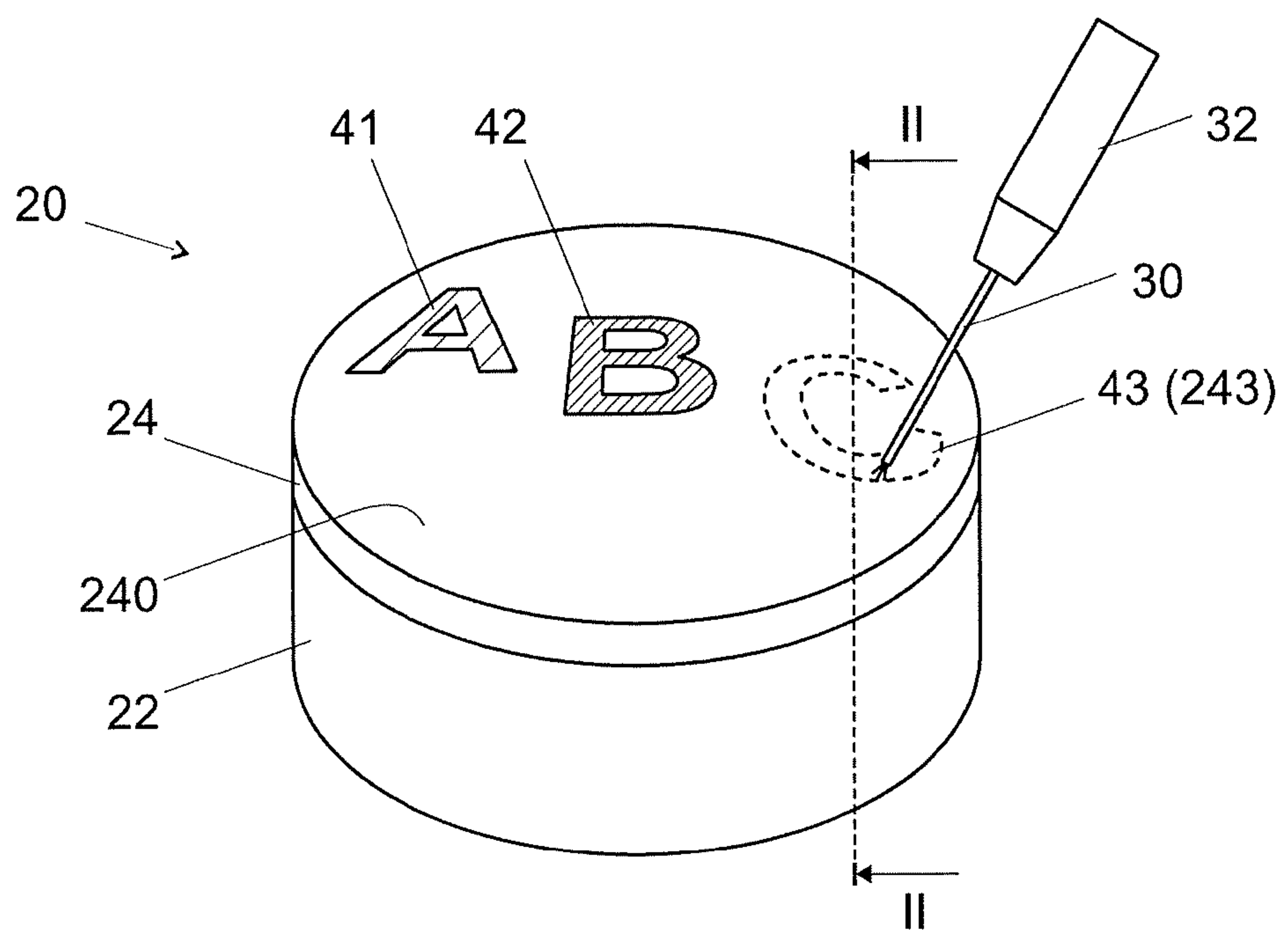


Fig. 1

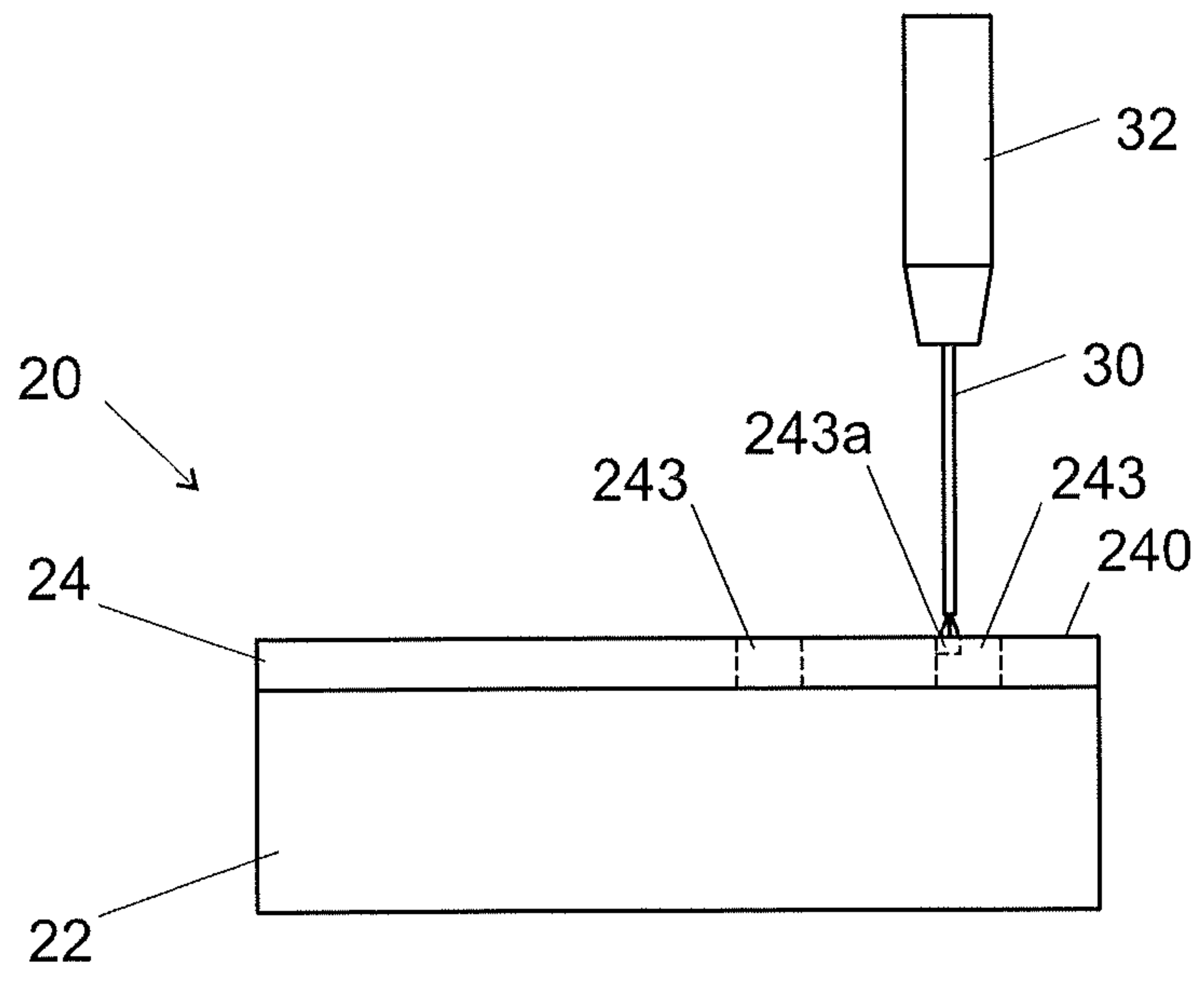


Fig. 2

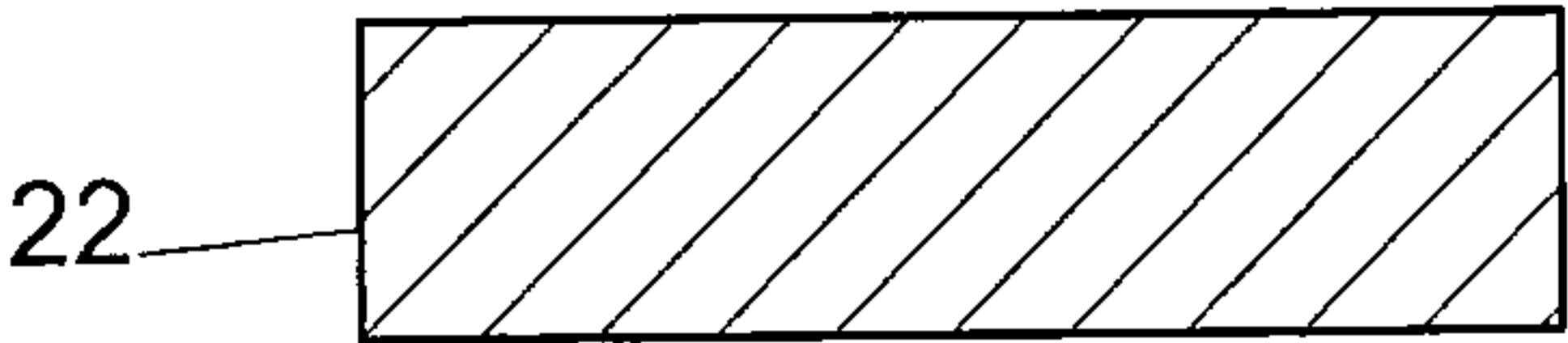


Fig. 3a

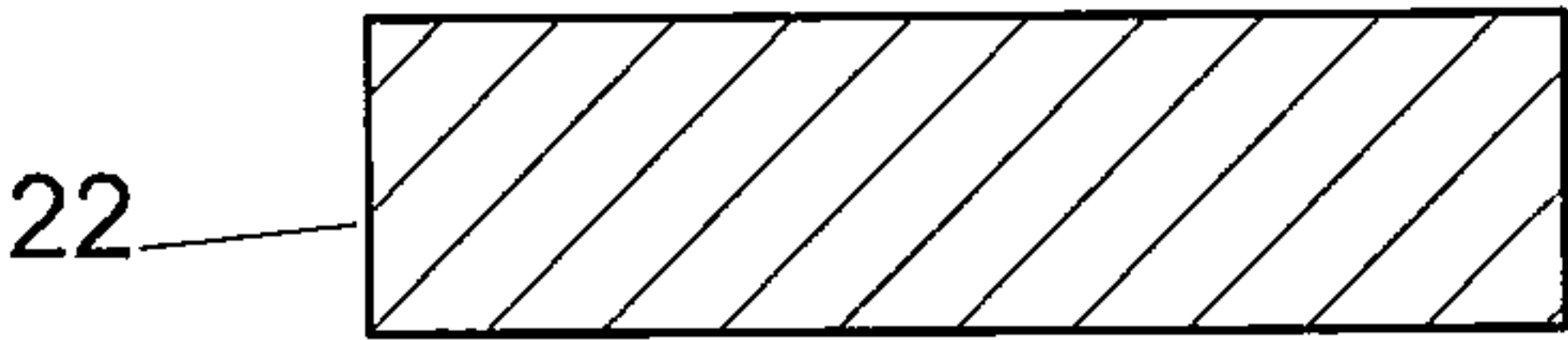


Fig. 6a

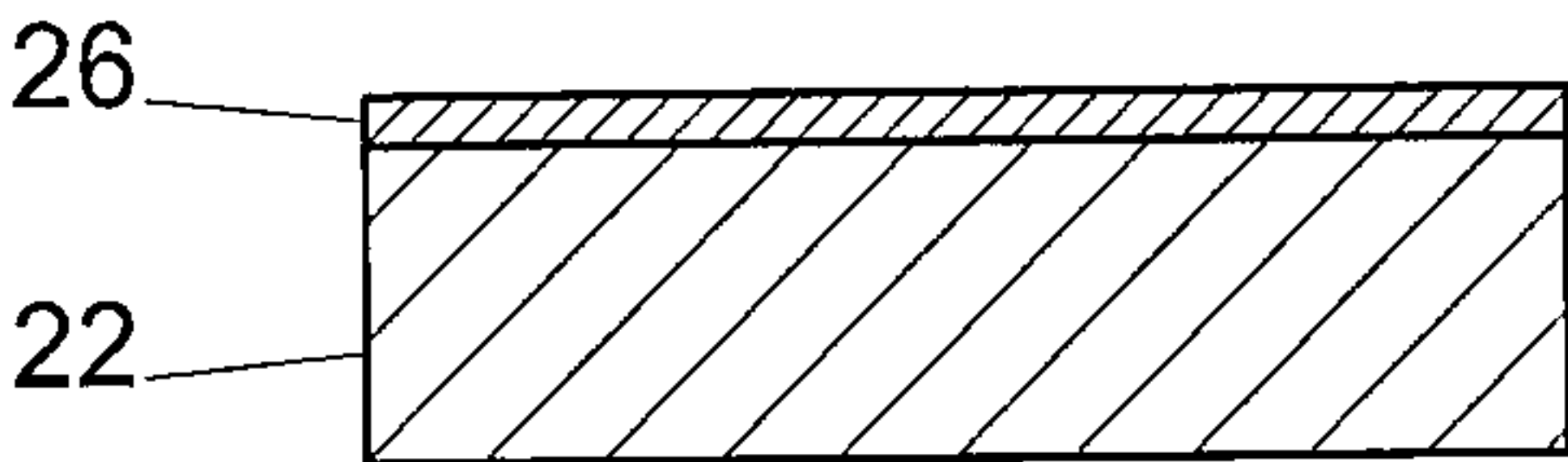


Fig. 3b

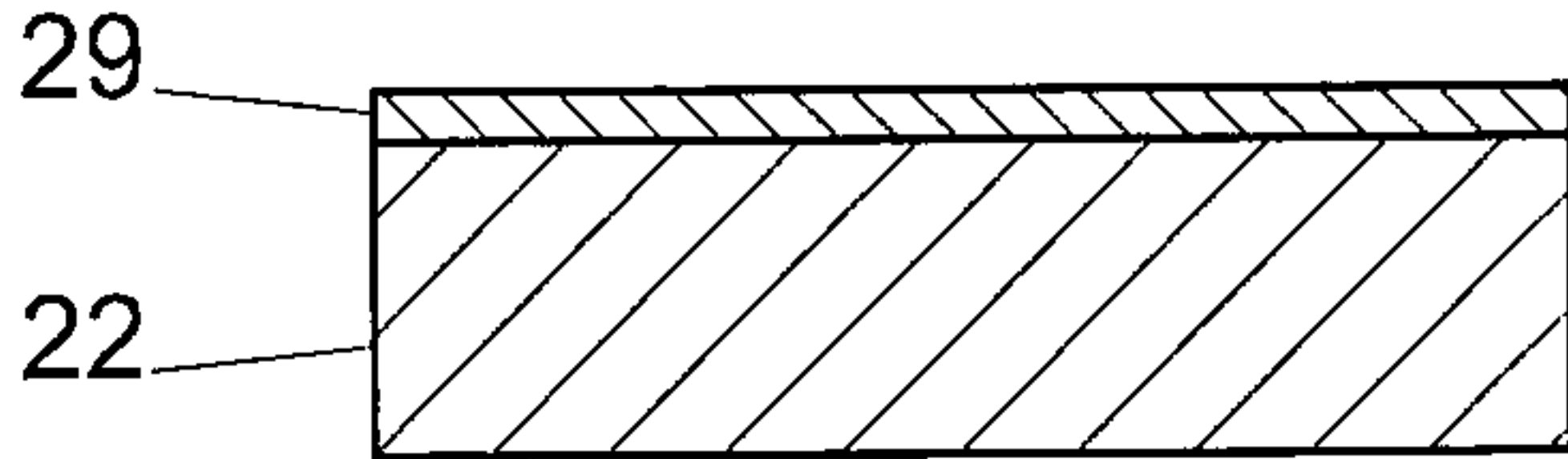


Fig. 6b

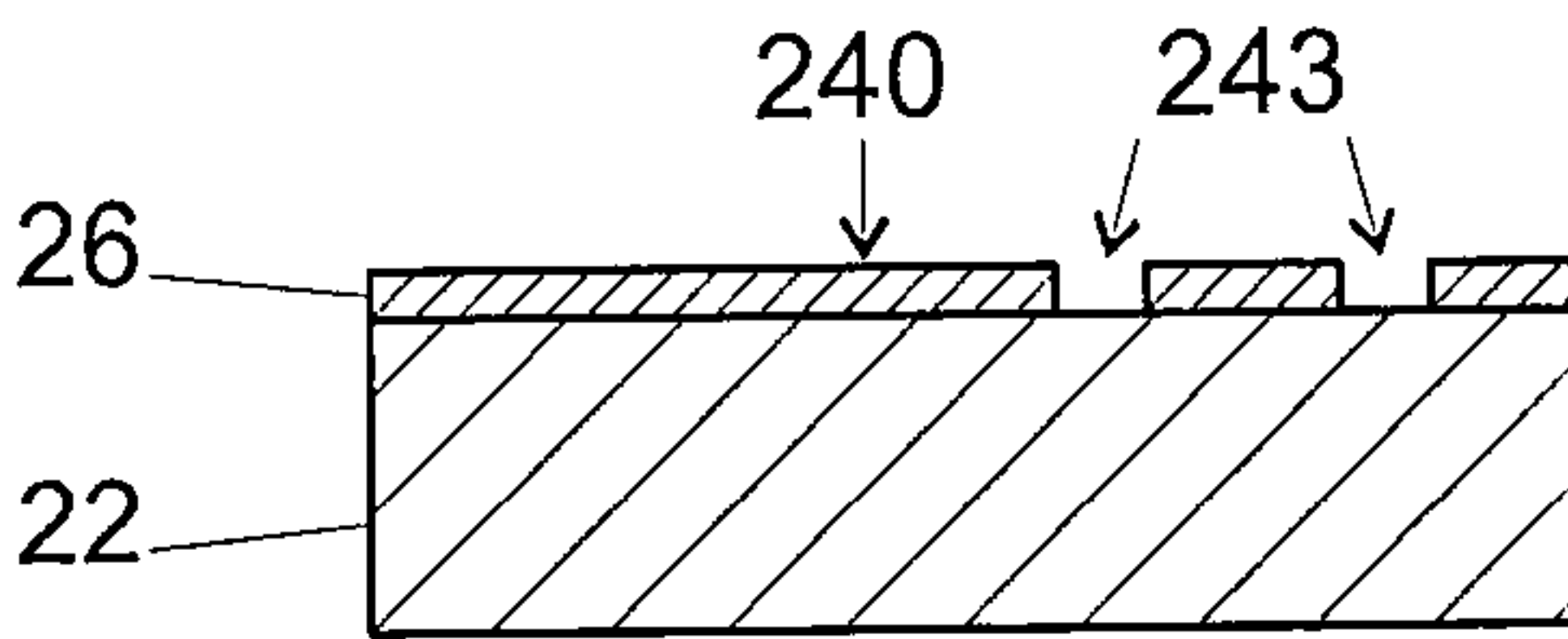


Fig. 3c

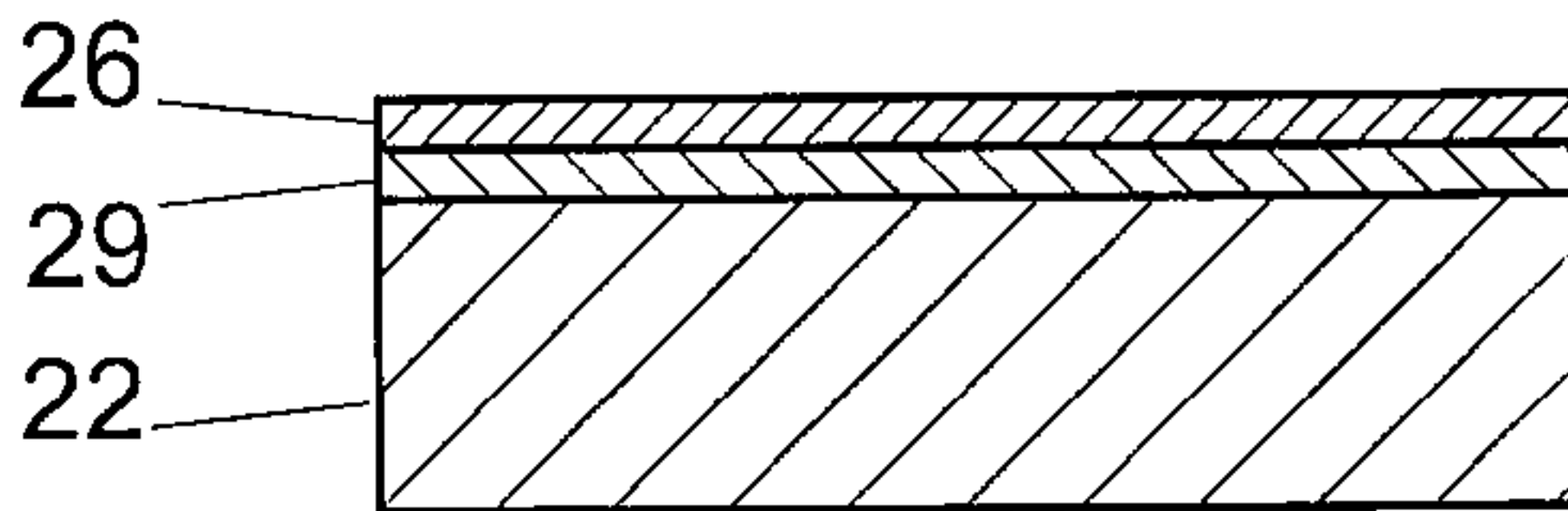


Fig. 6c

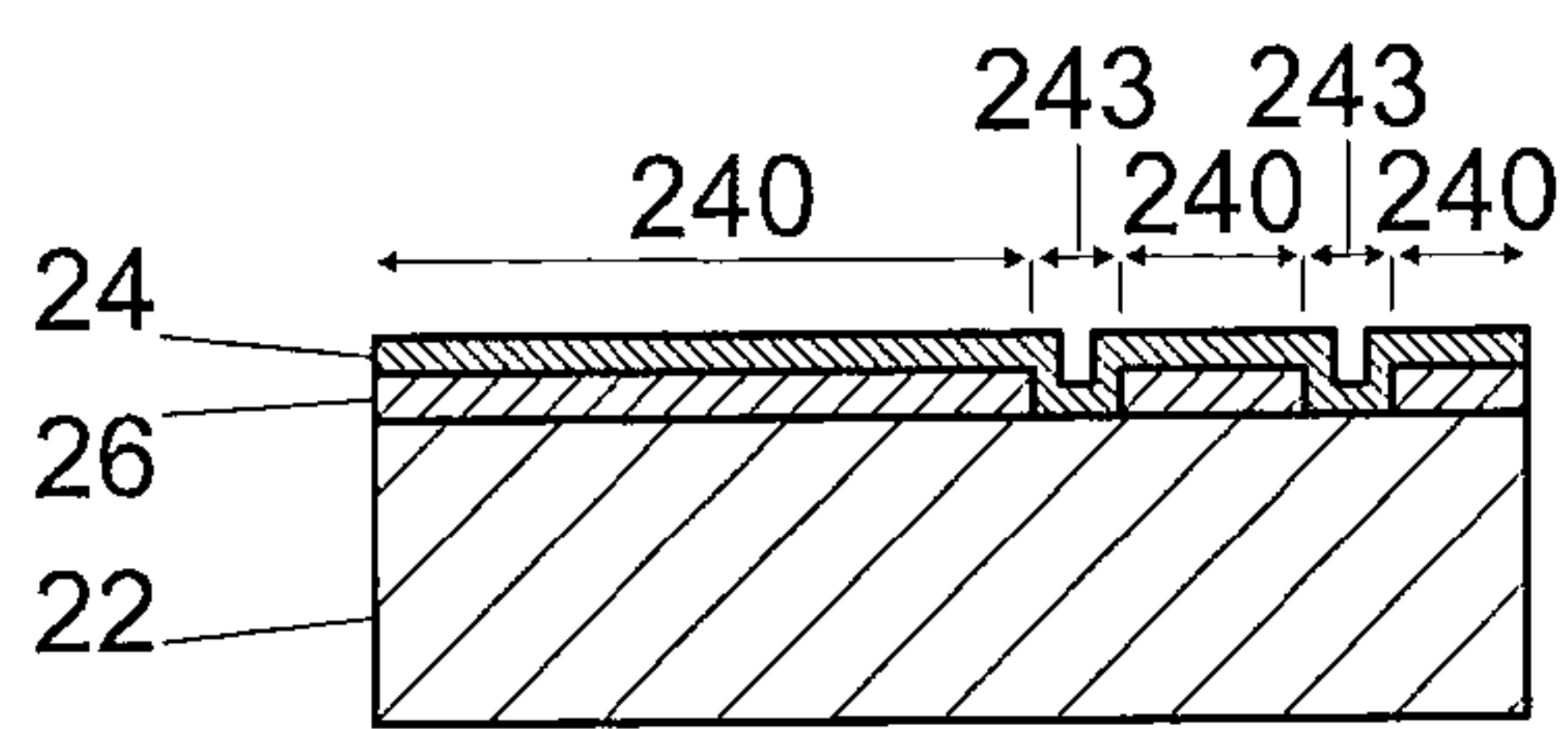


Fig. 3d

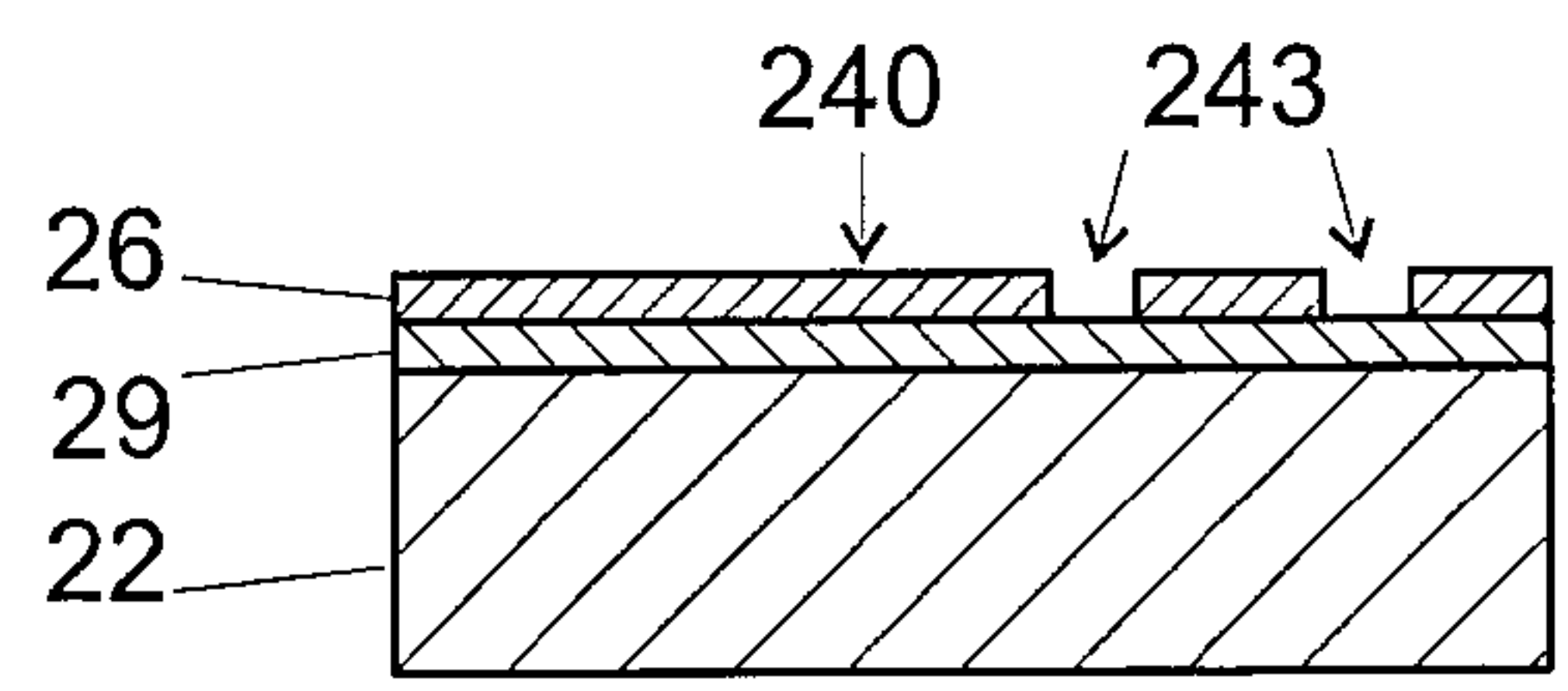


Fig. 6d

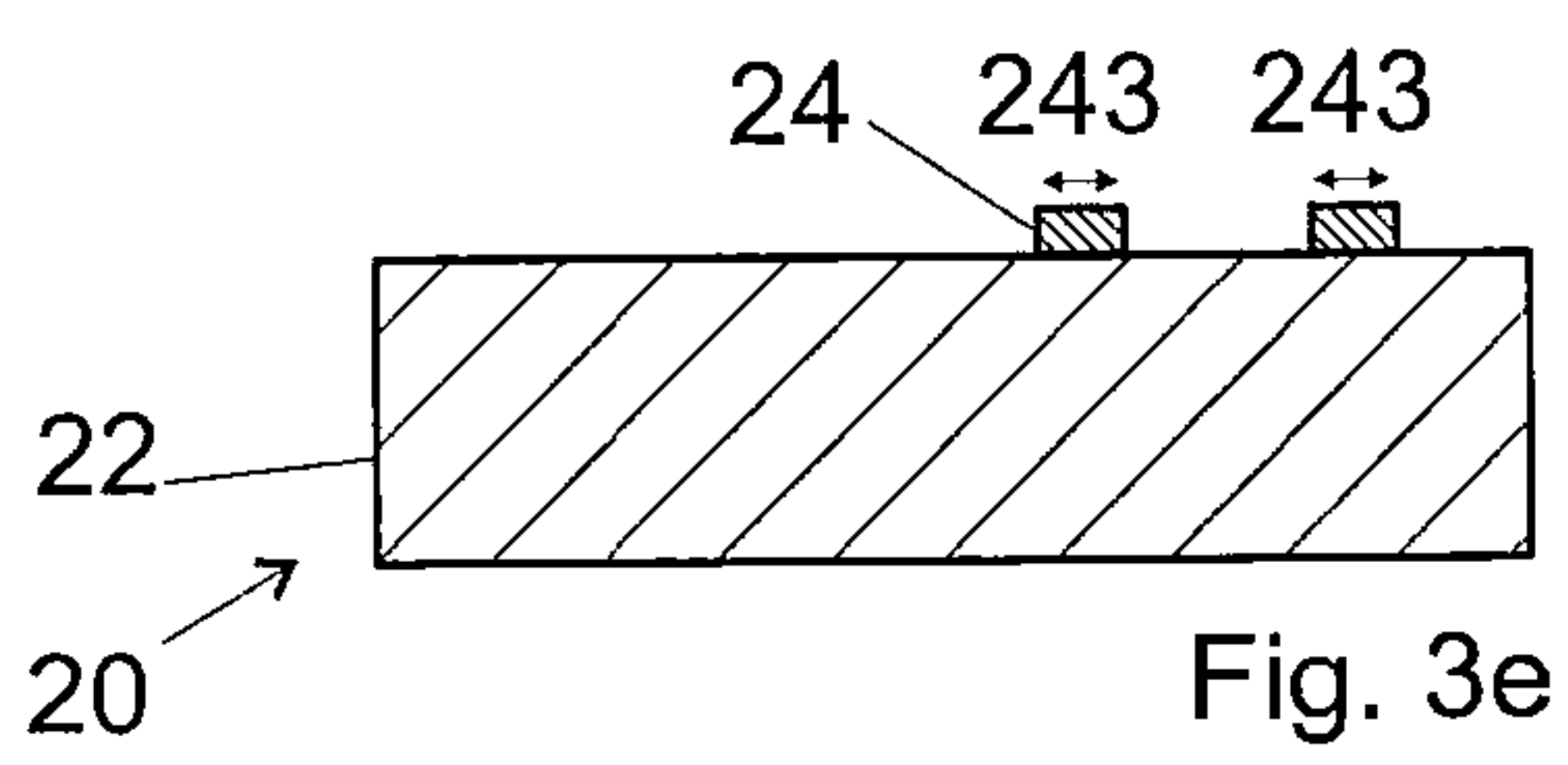


Fig. 3e

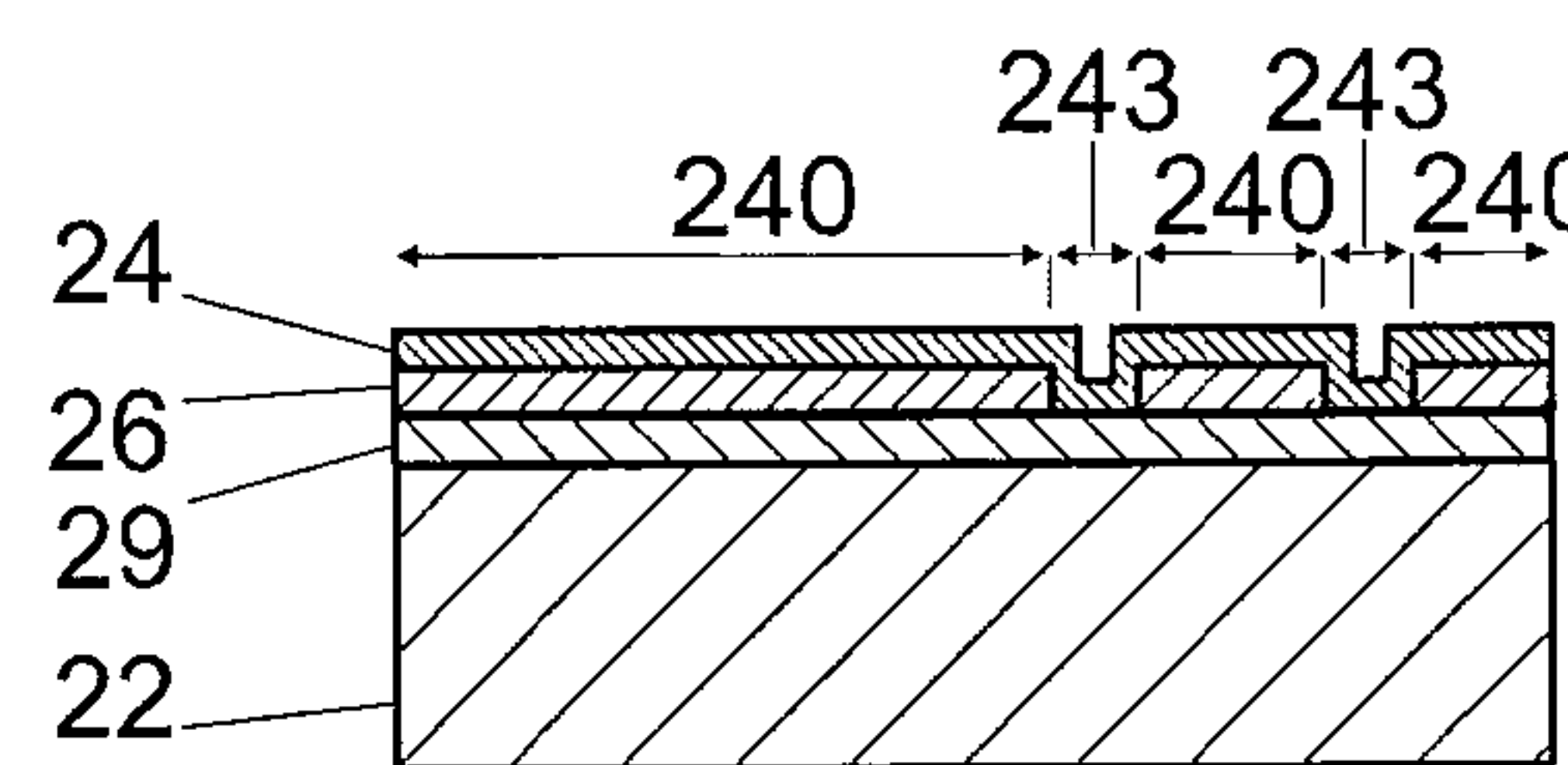


Fig. 6e

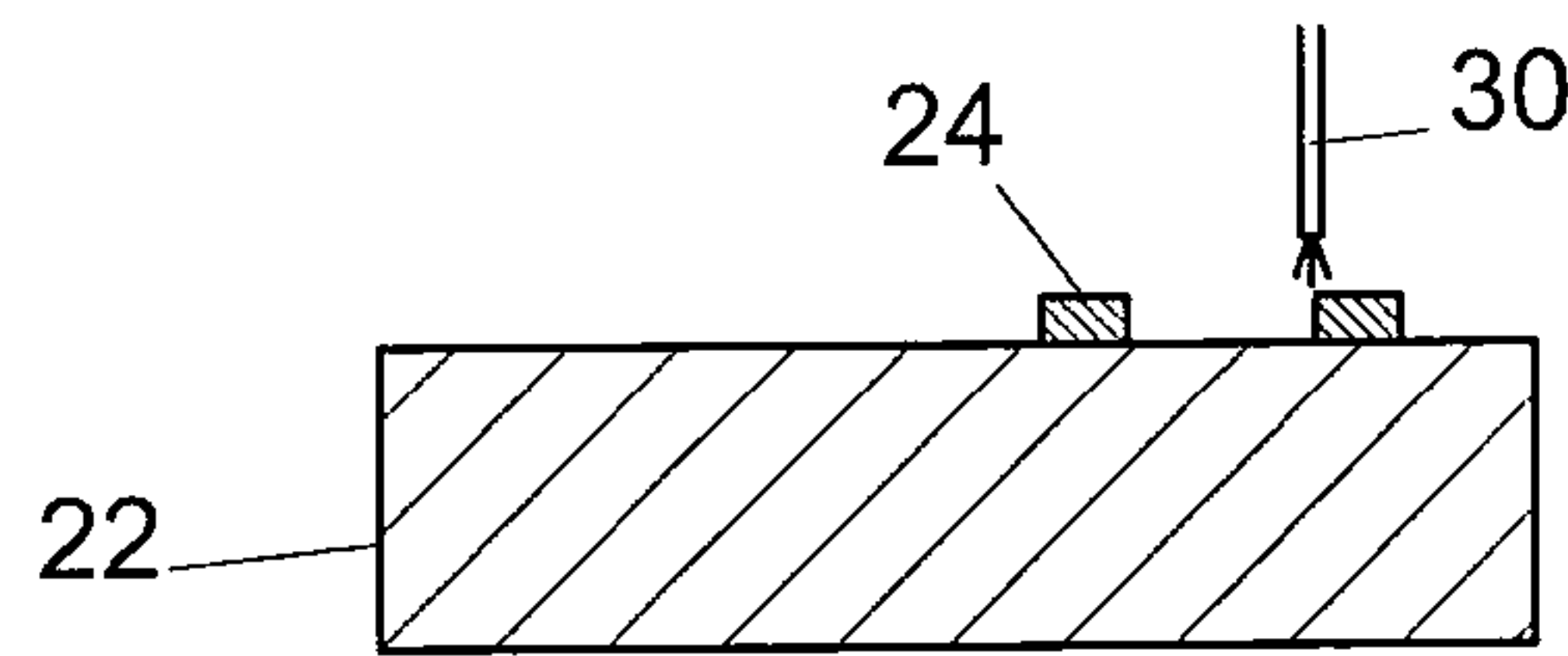


Fig. 3f

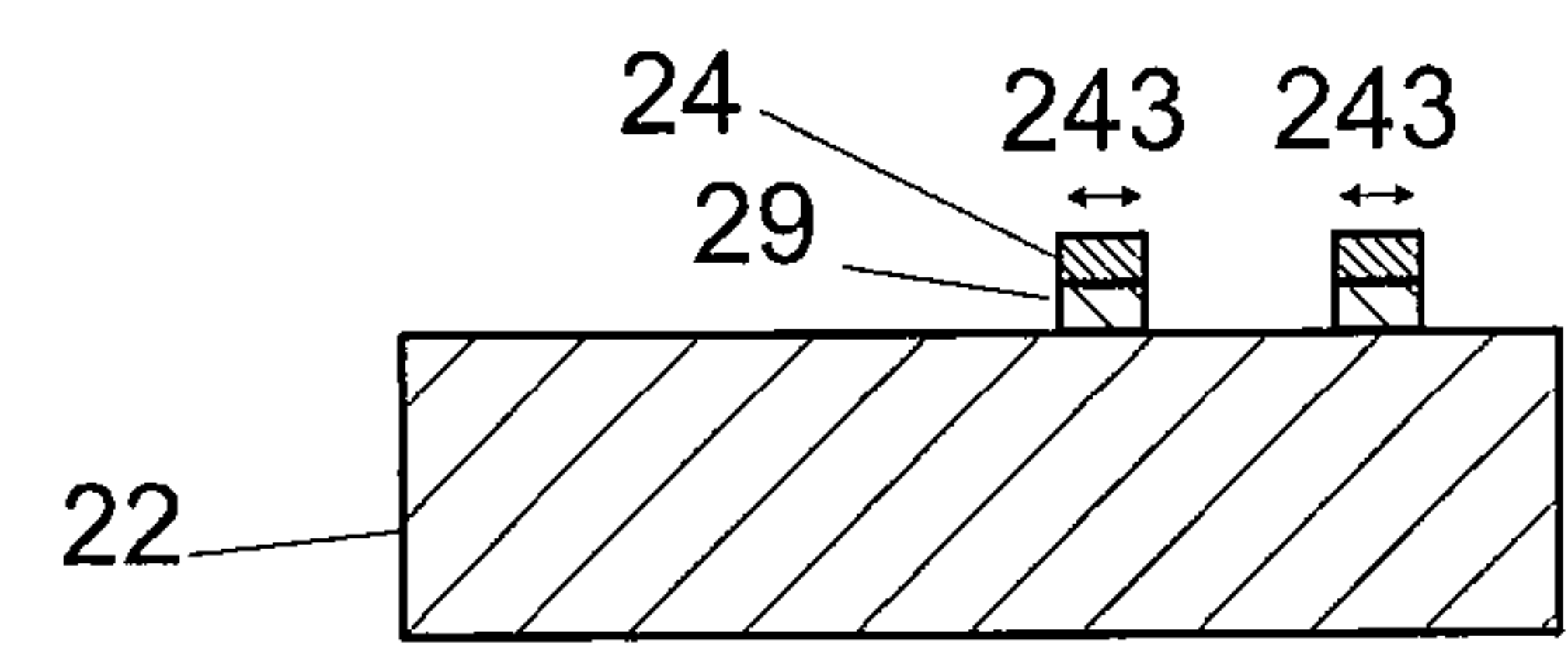


Fig. 6f

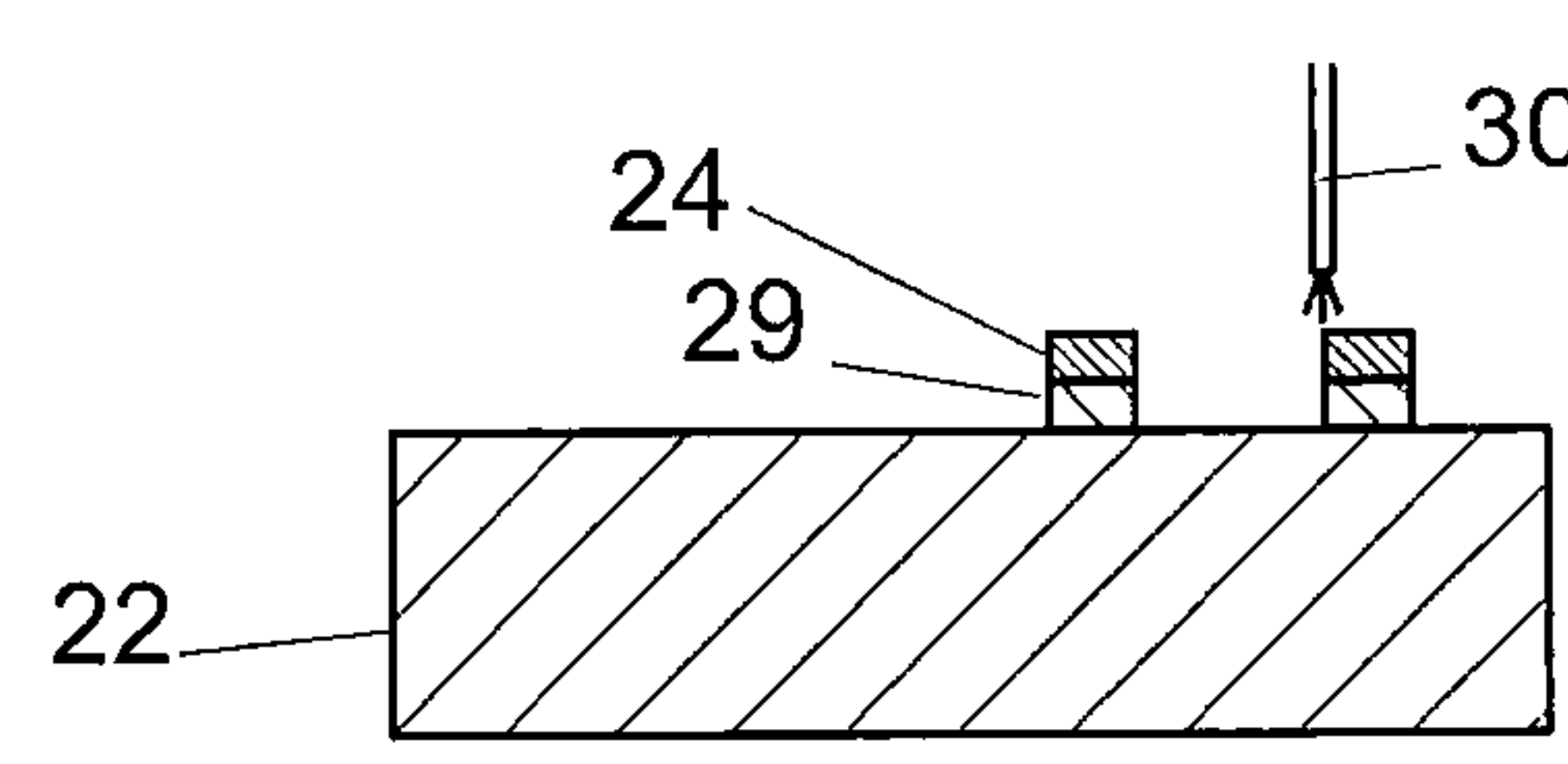


Fig. 6g

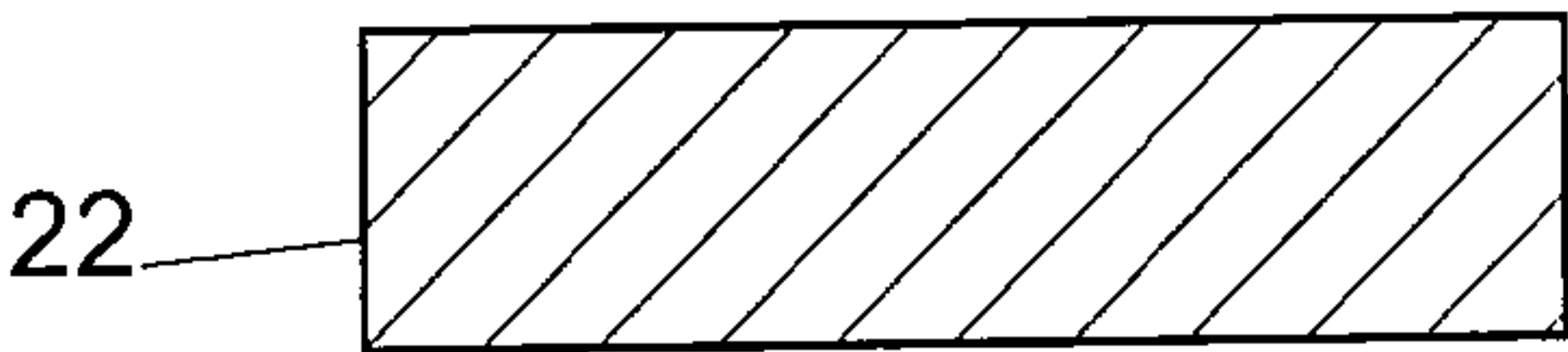


Fig. 4a

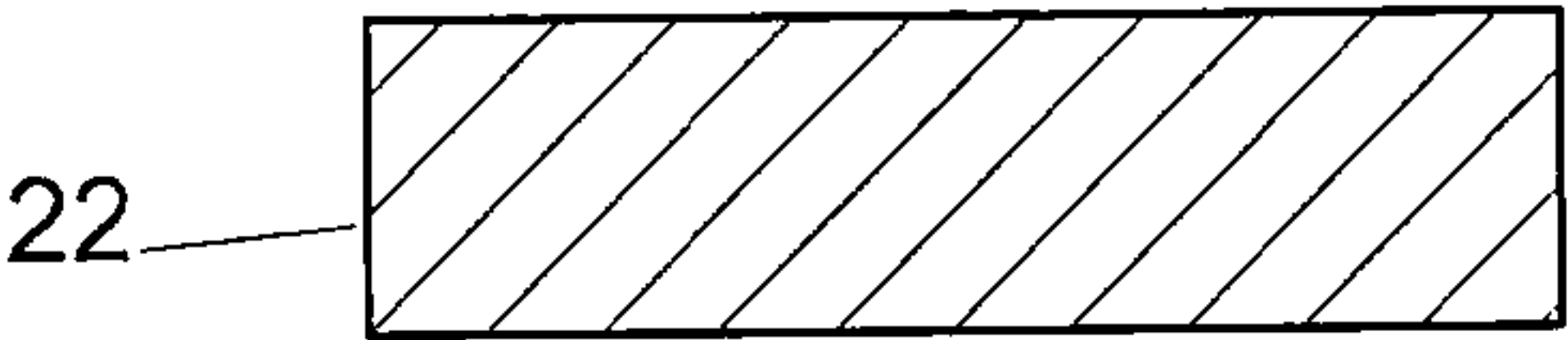


Fig. 7a

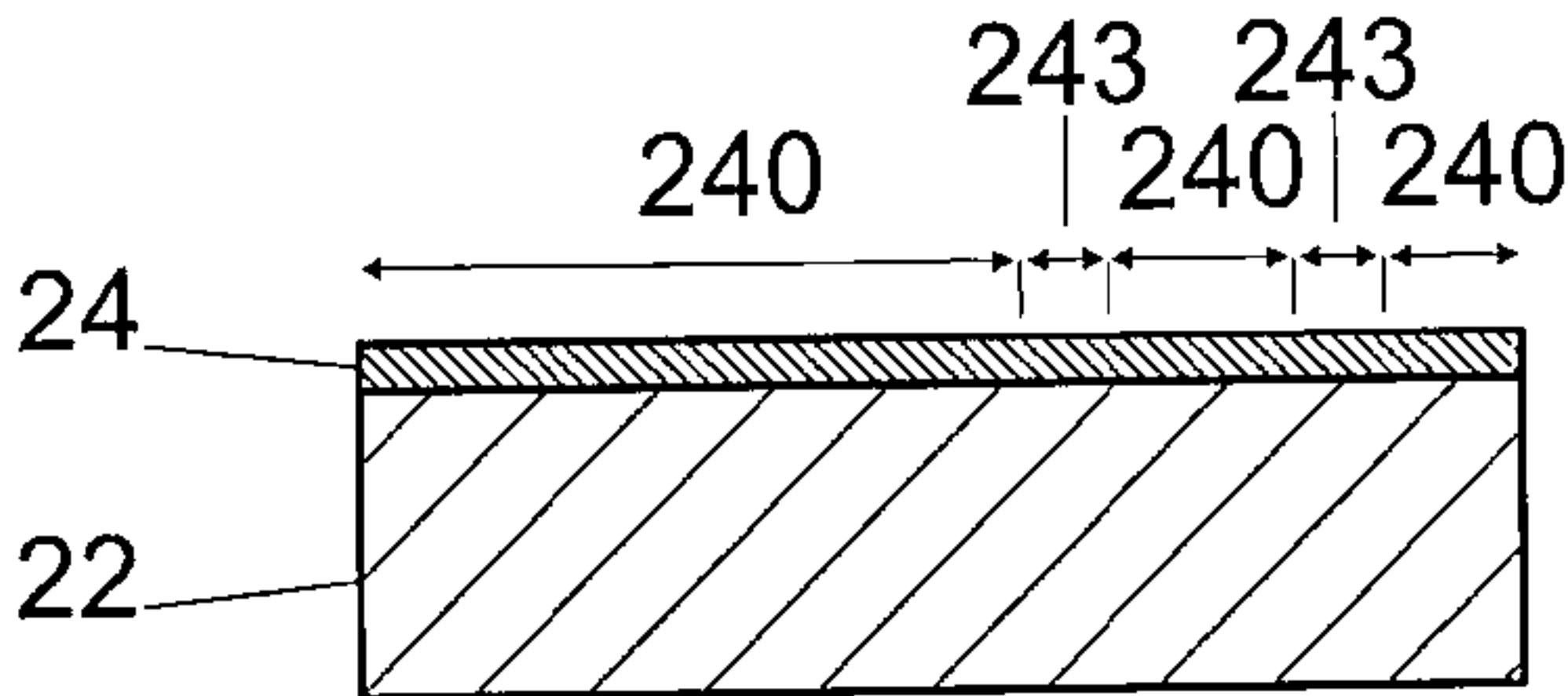


Fig. 4b

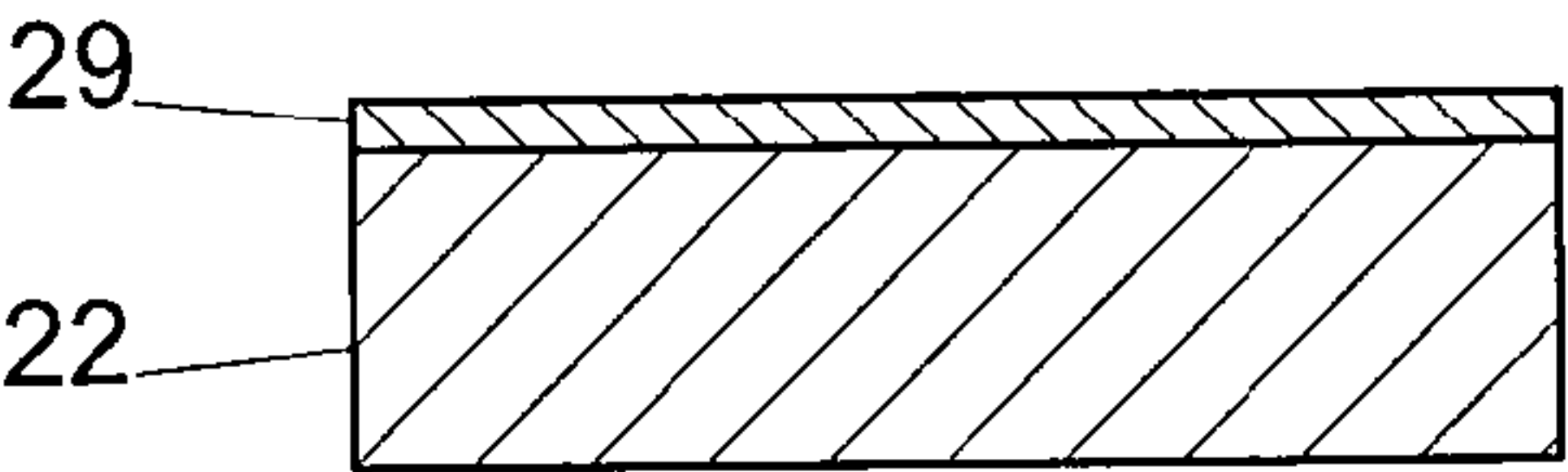


Fig. 7b

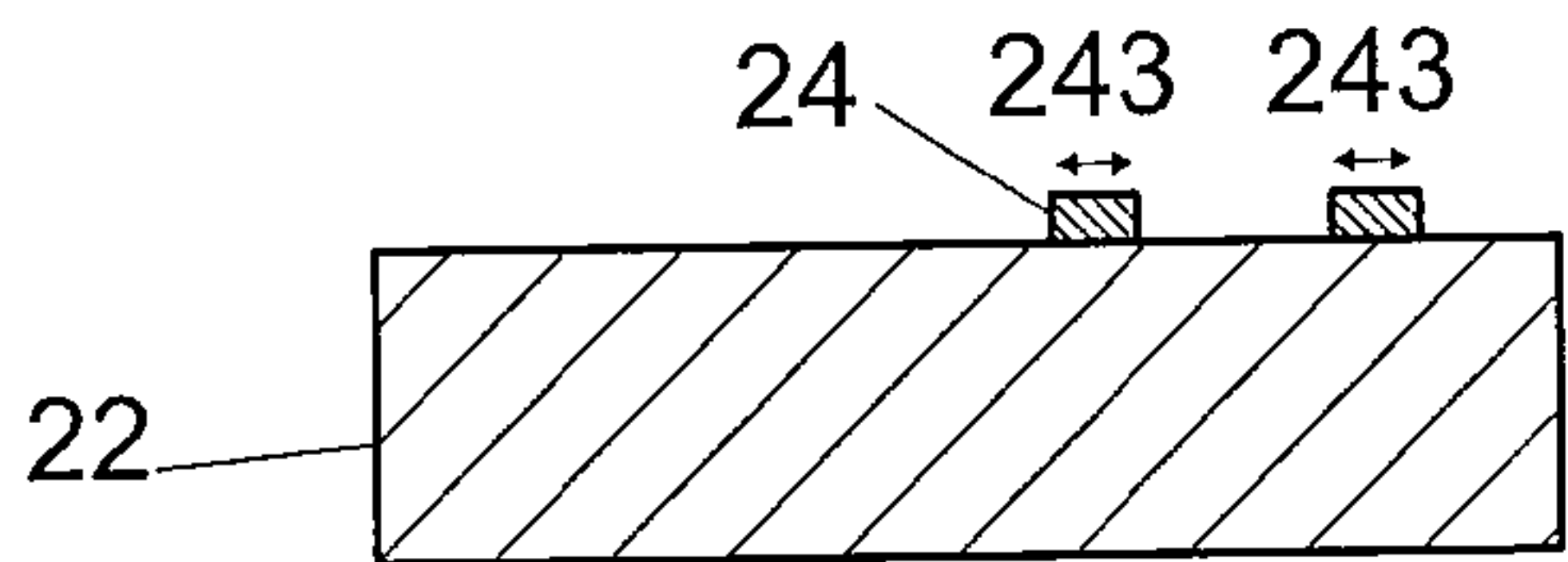


Fig. 4c

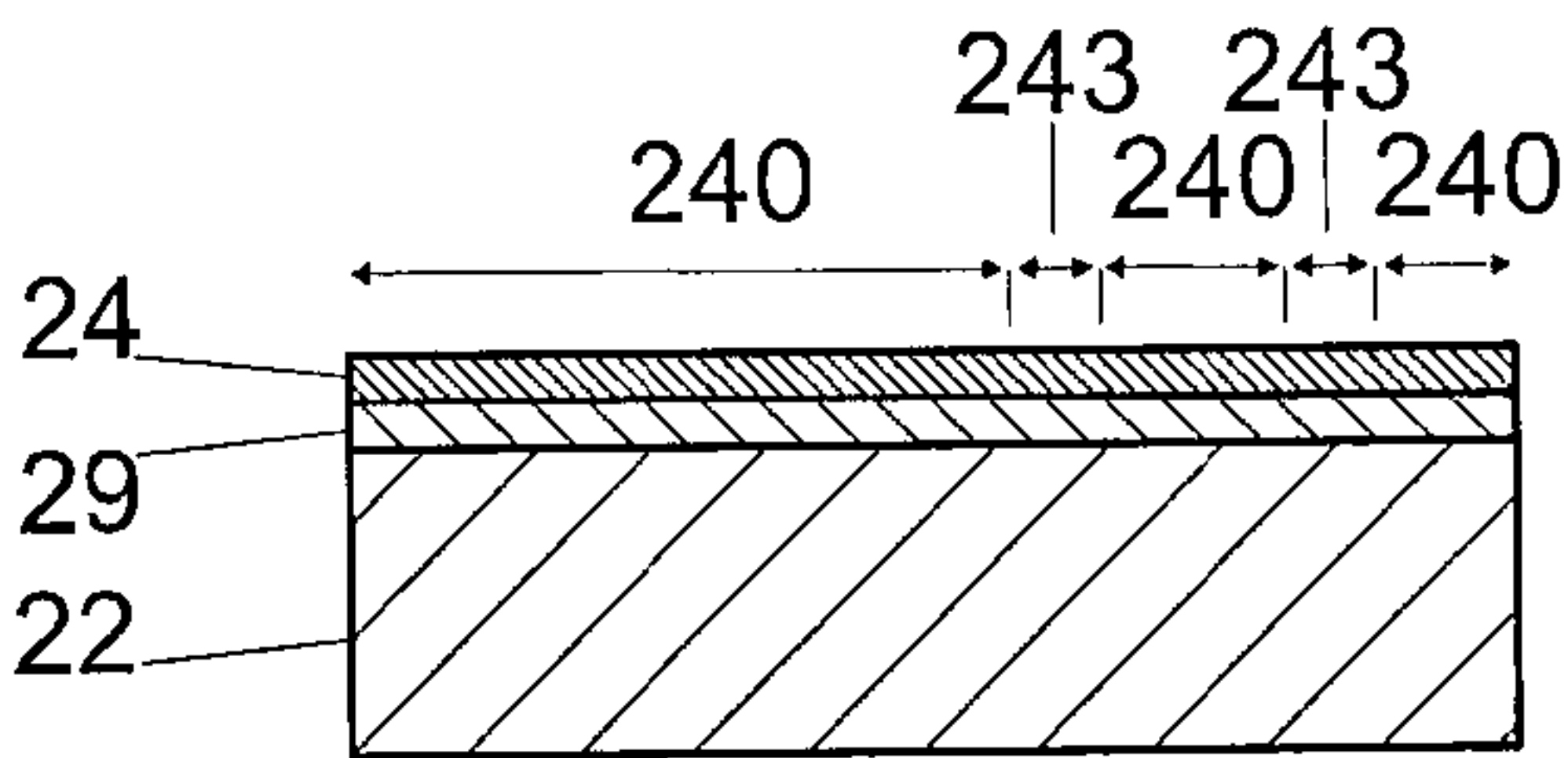


Fig. 7c

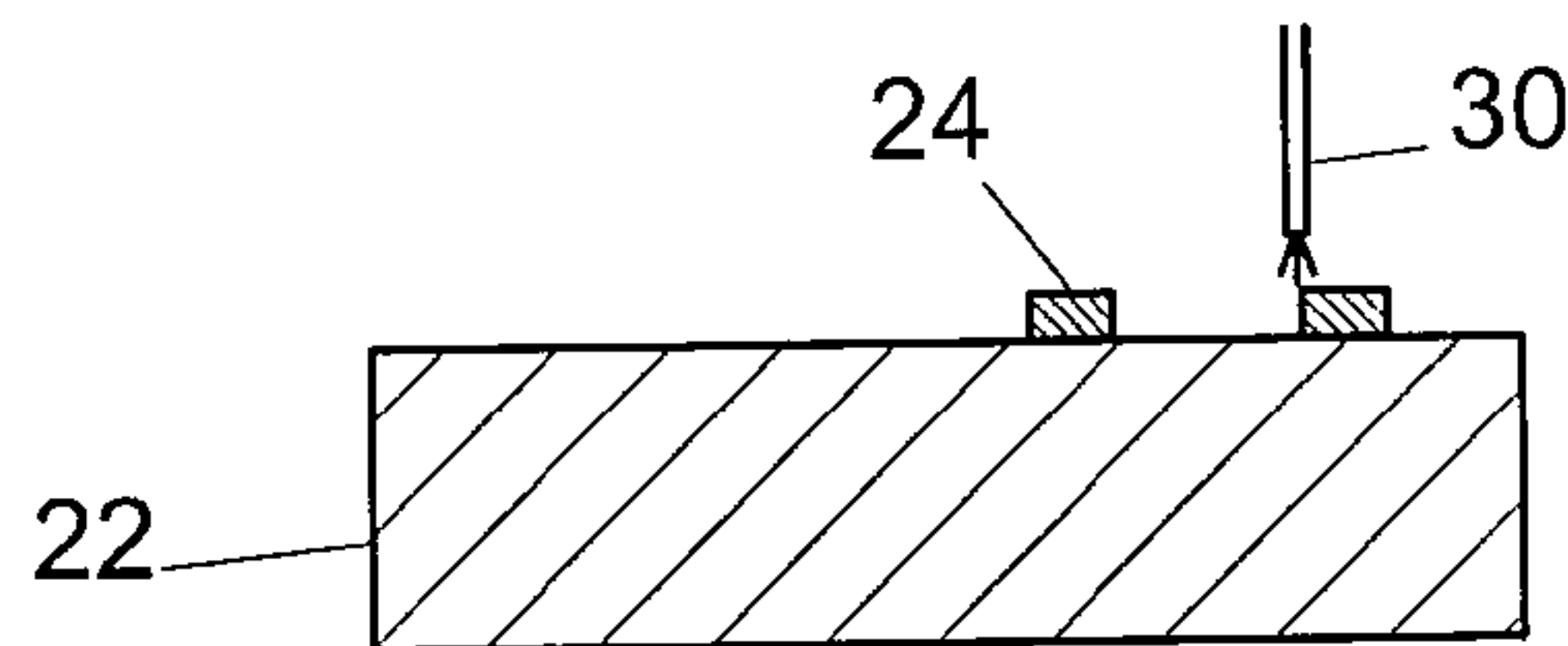


Fig. 4d

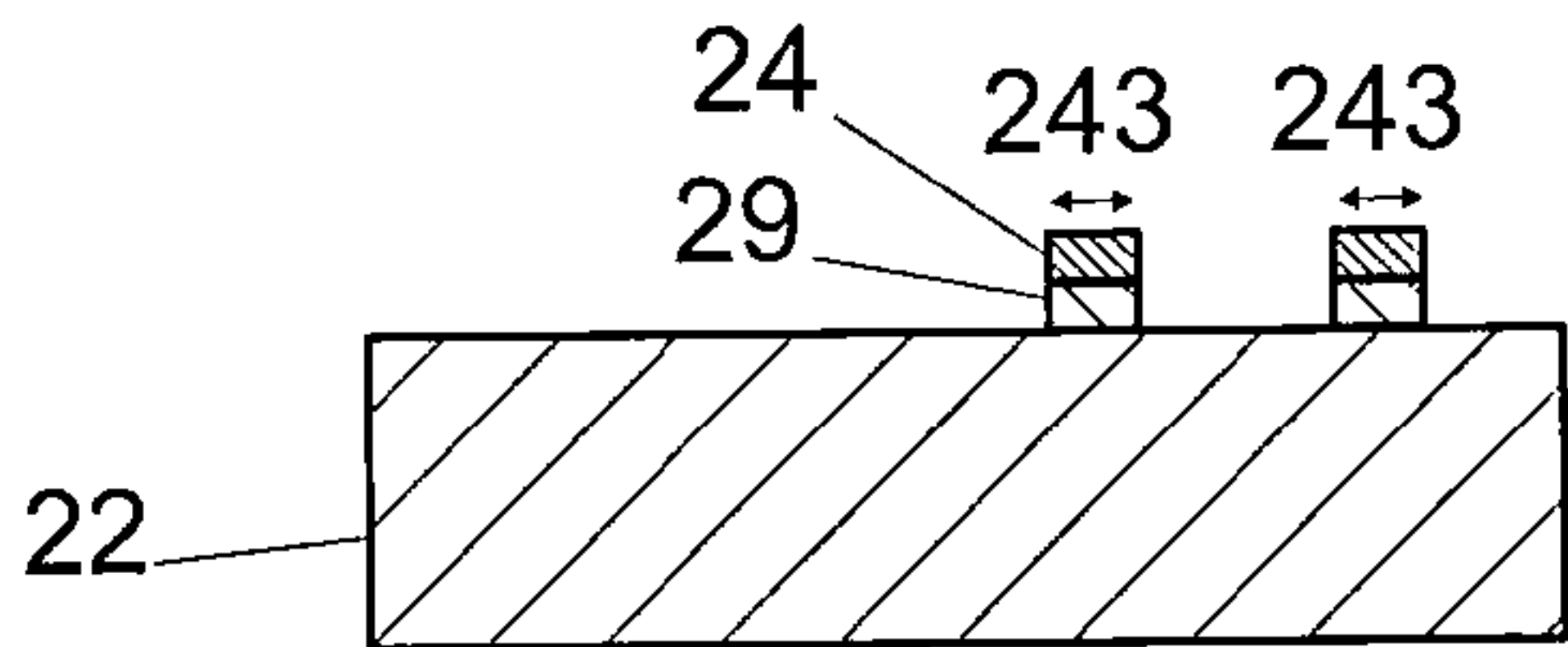


Fig. 7d

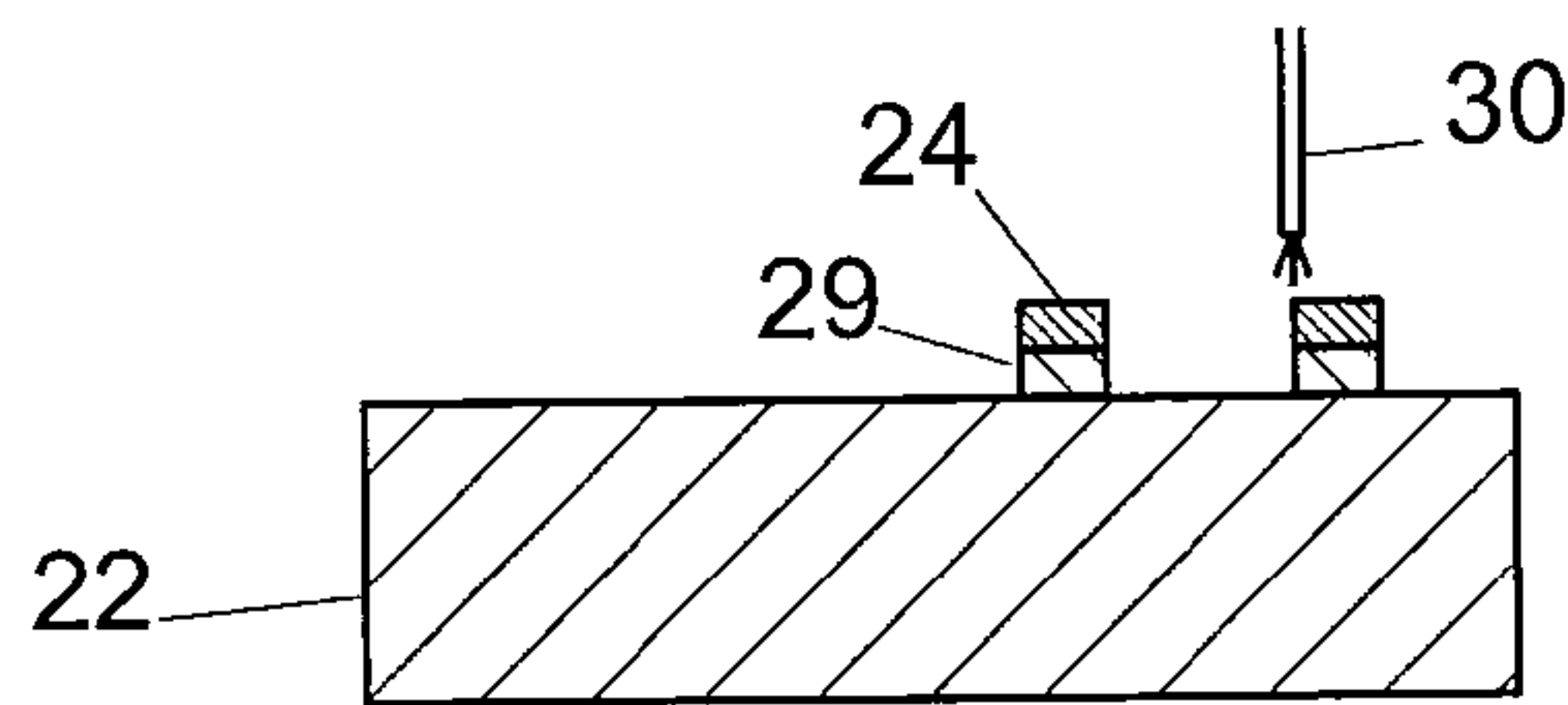


Fig. 7e

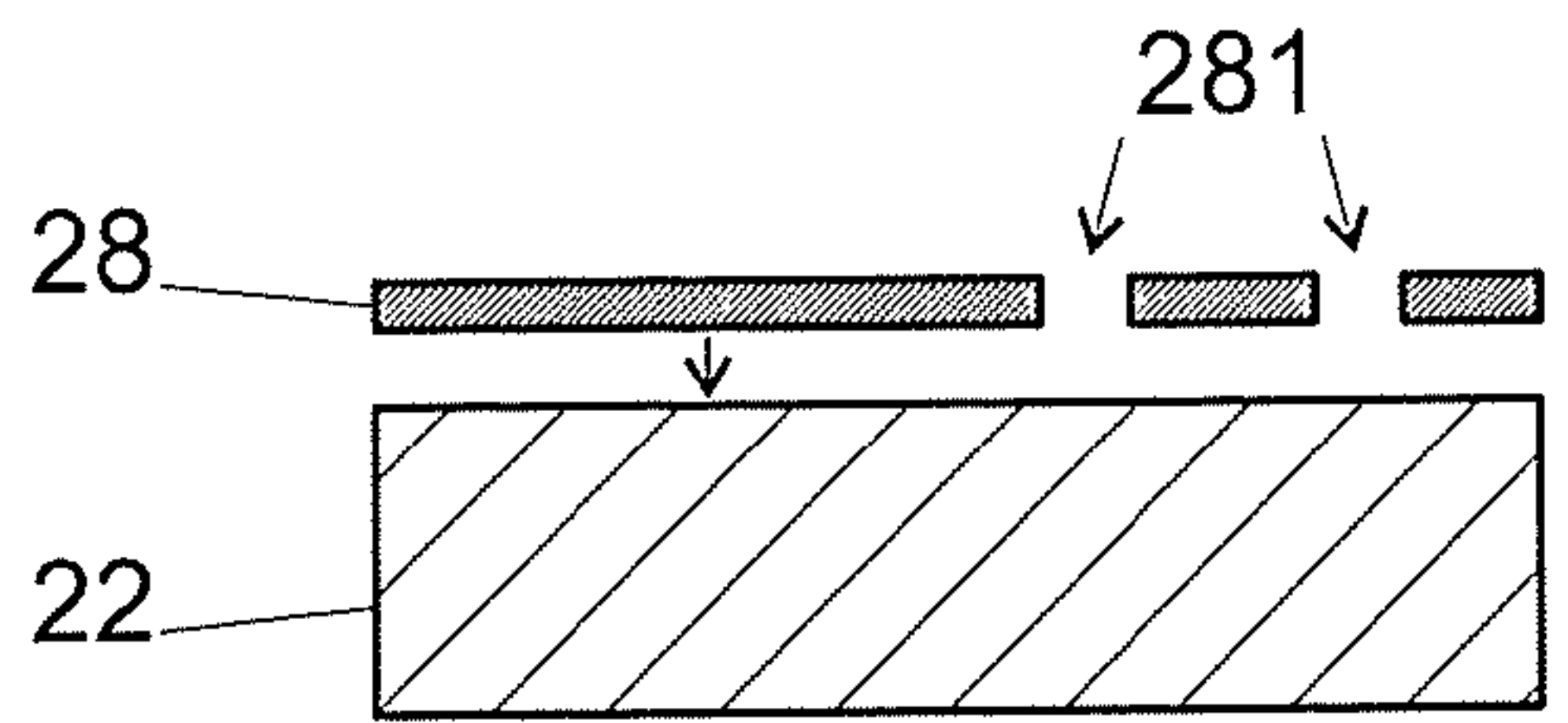


Fig. 5a

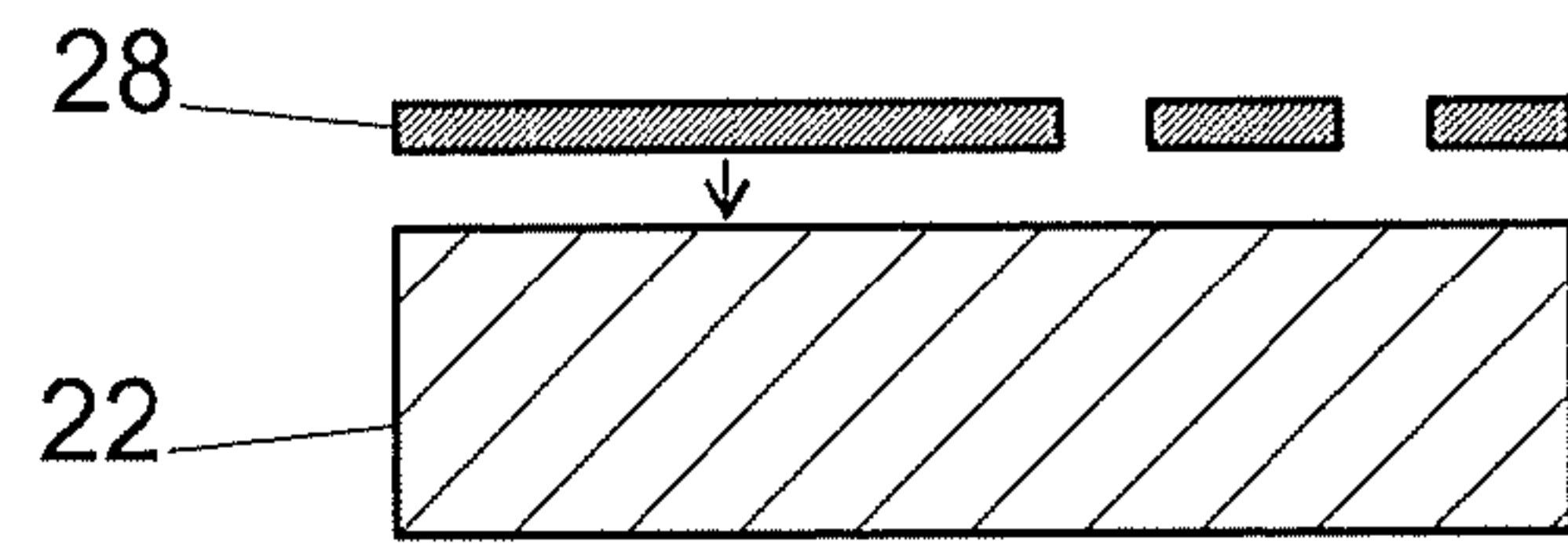


Fig. 8a

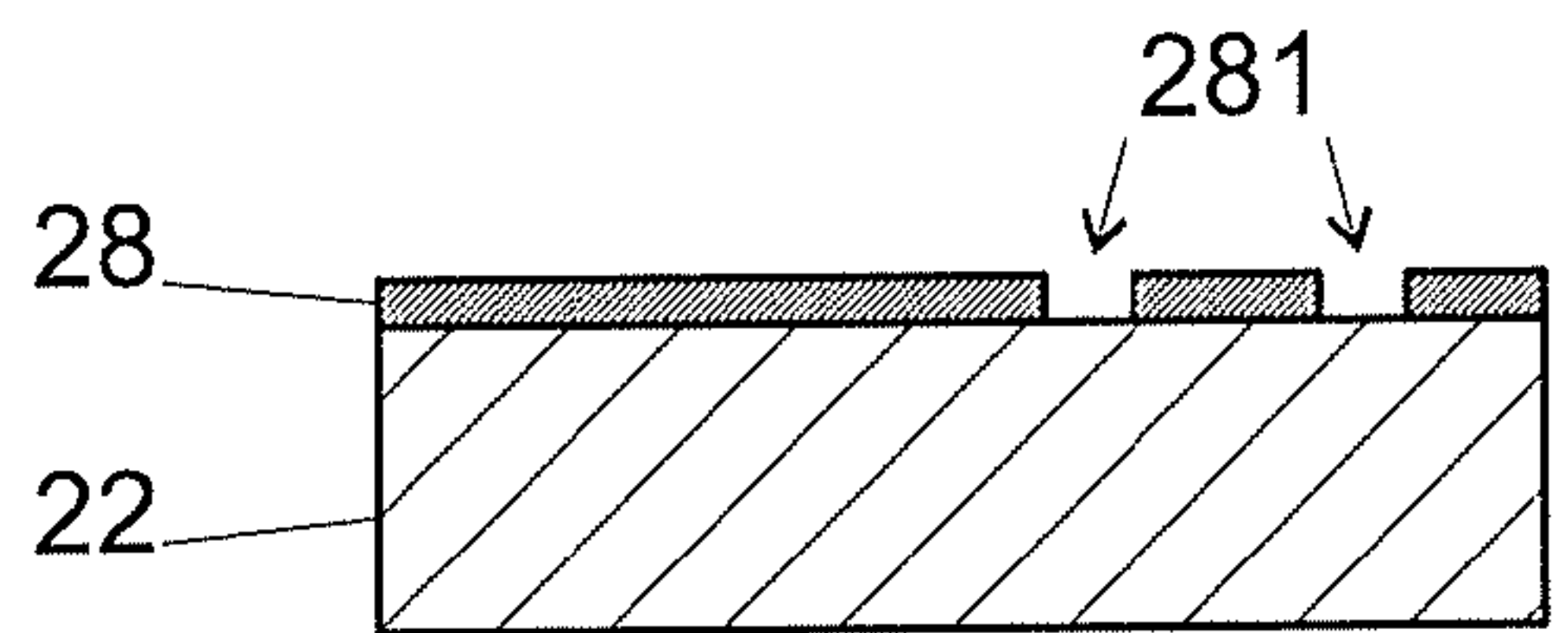


Fig. 5b

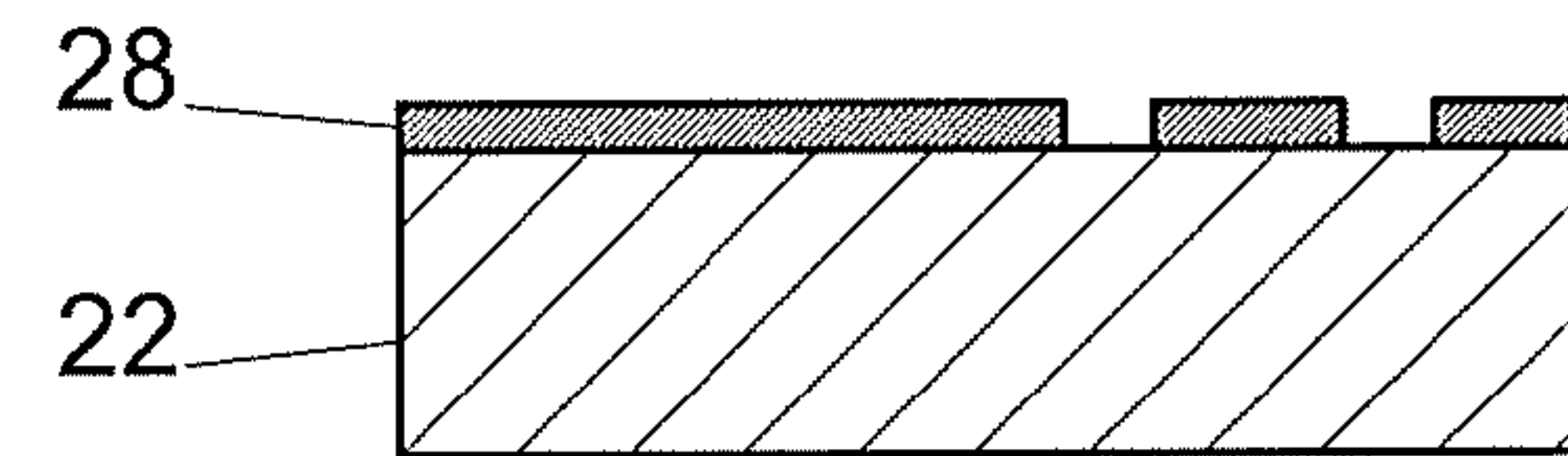


Fig. 8b

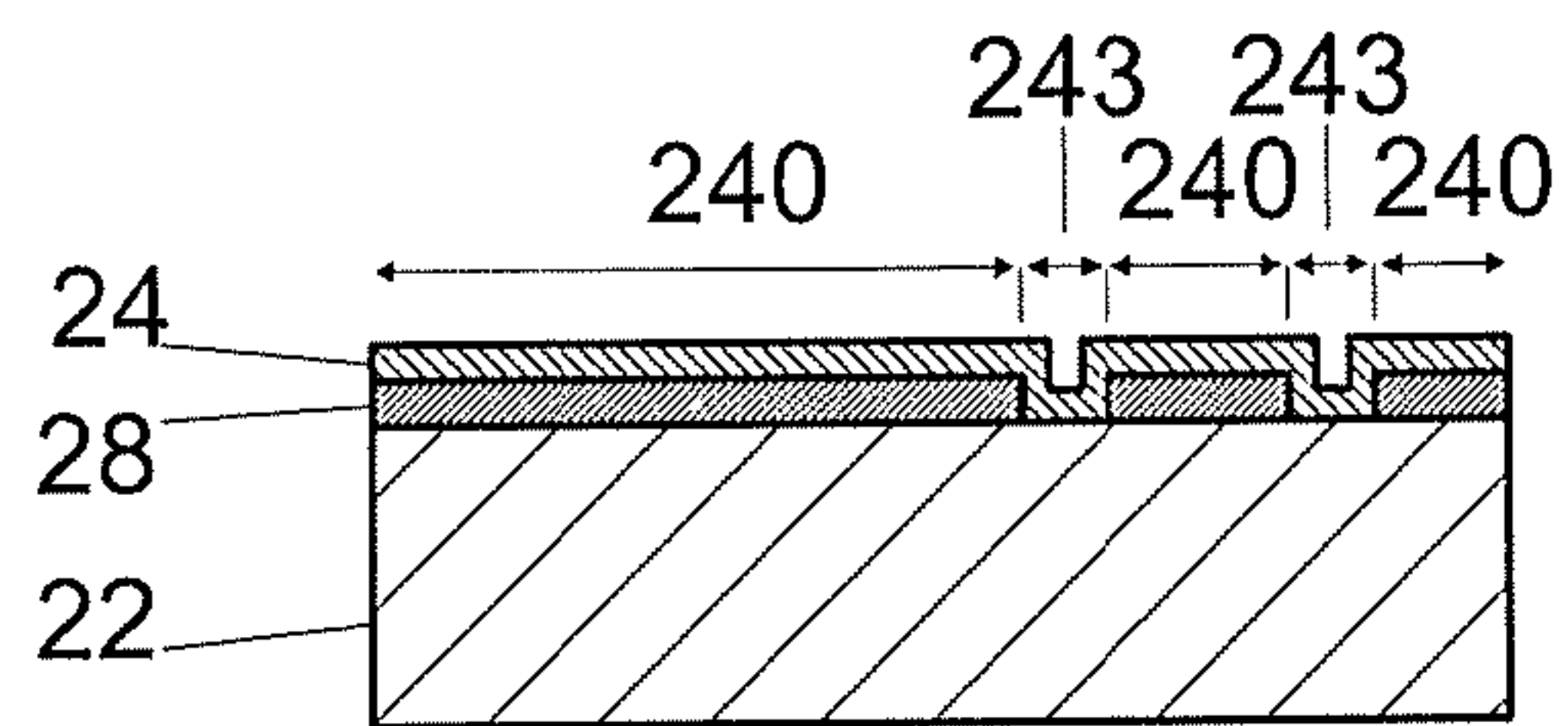


Fig. 5c

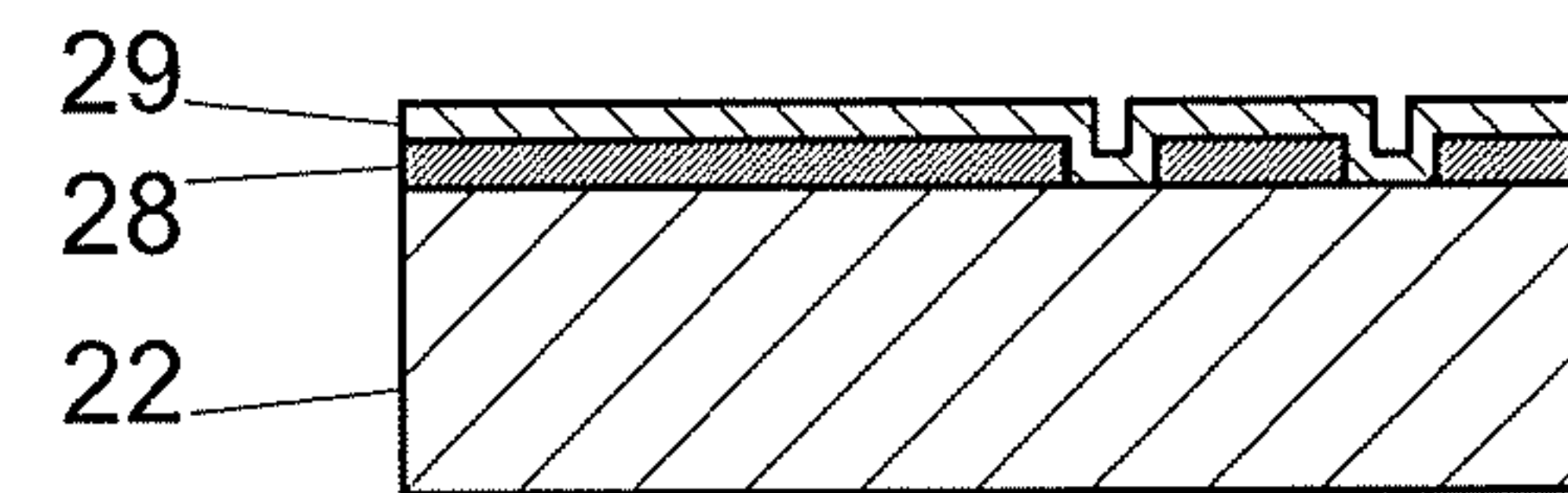


Fig. 8c

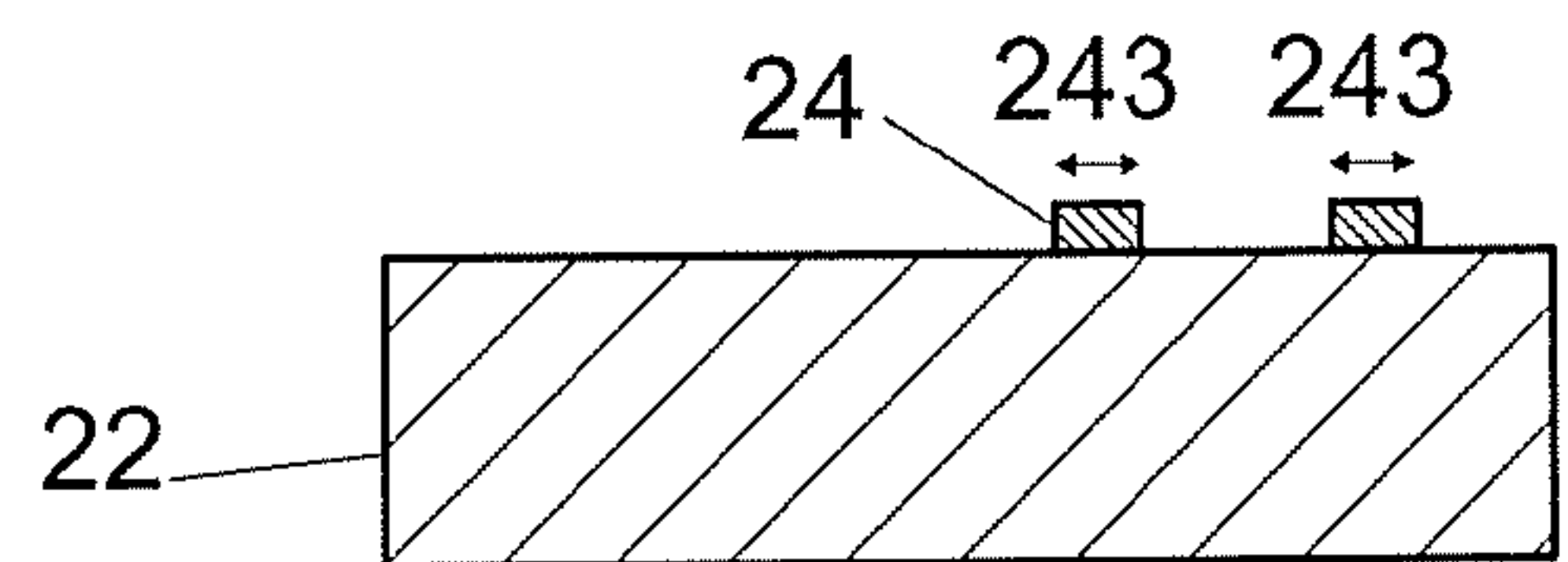


Fig. 5d

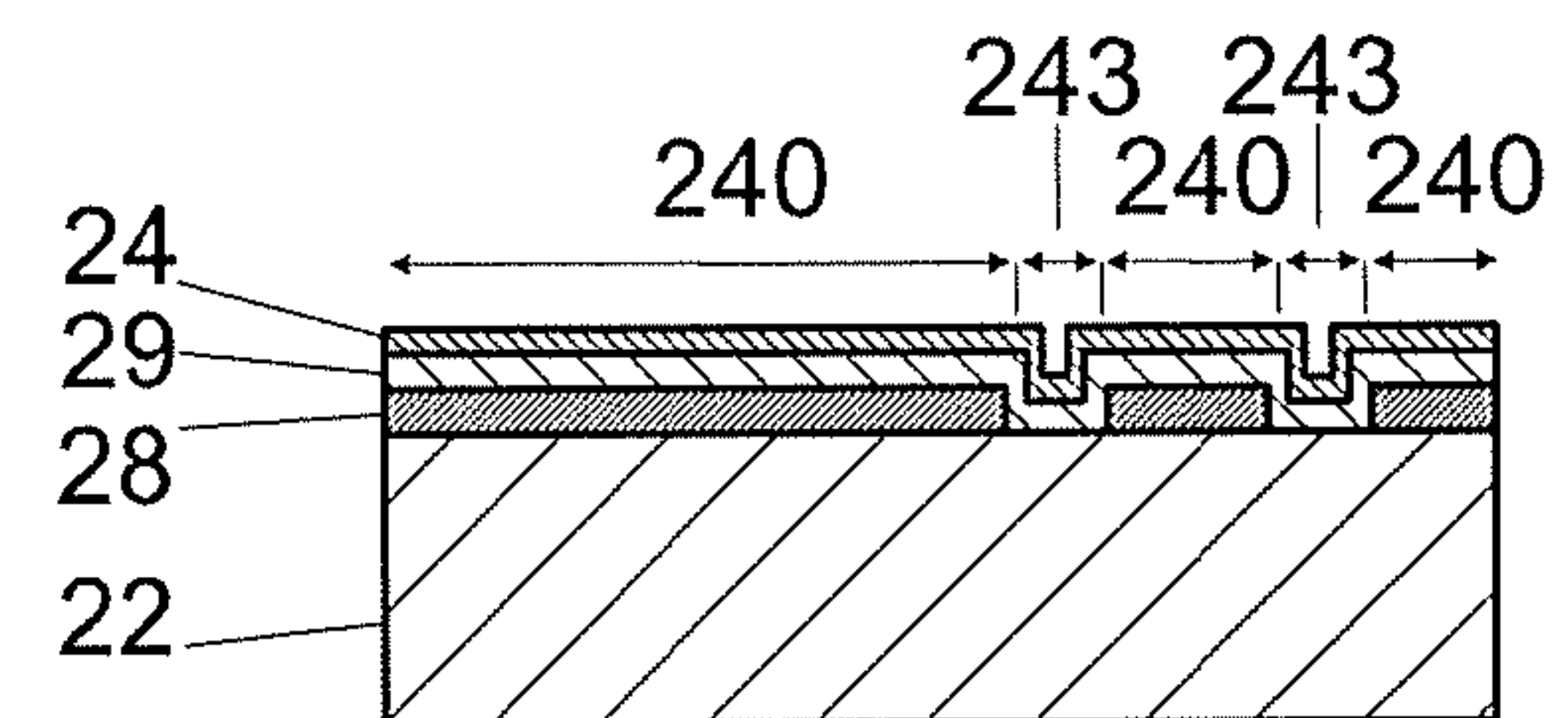


Fig. 8d

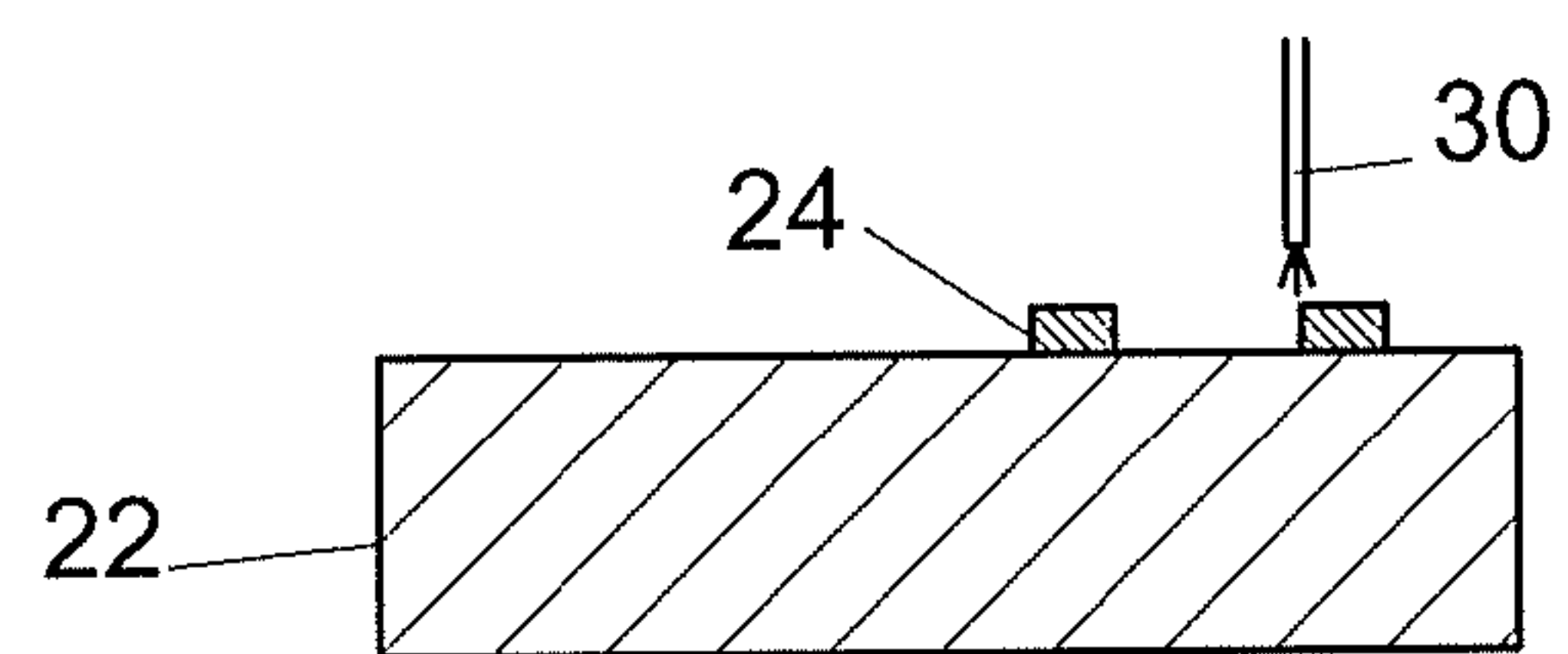


Fig. 5e

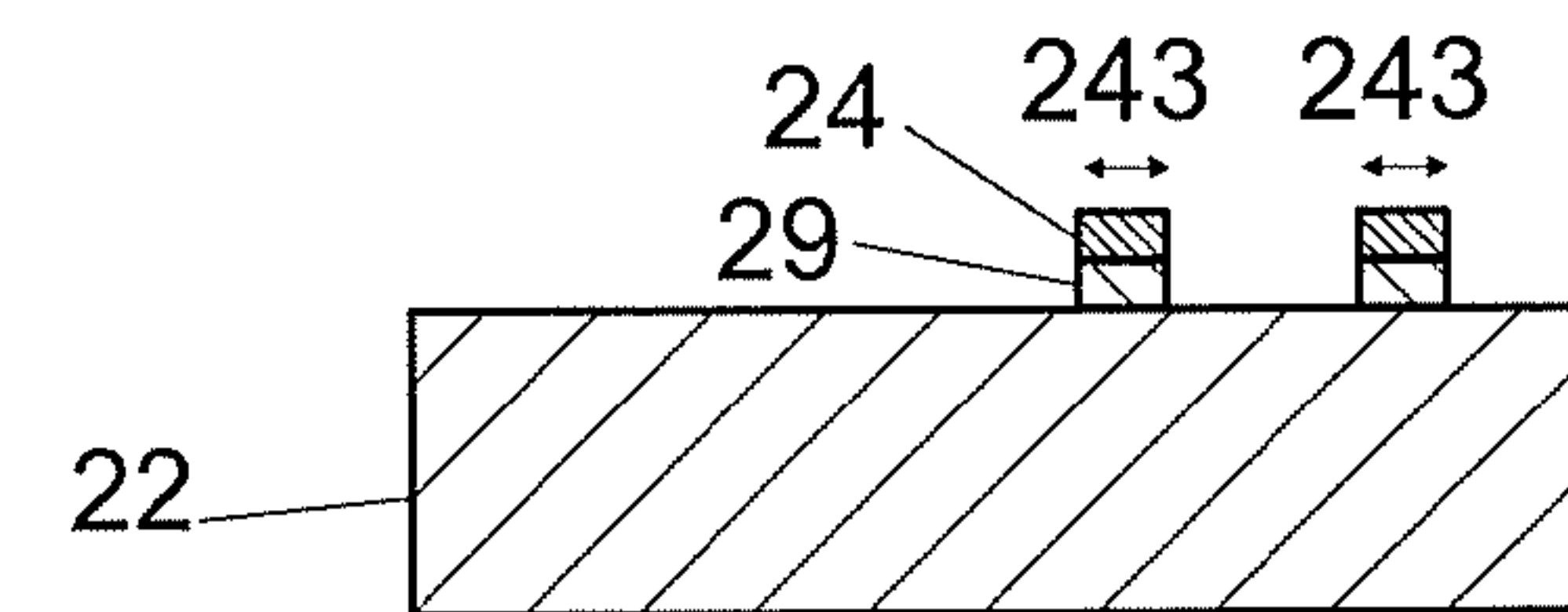


Fig. 8e

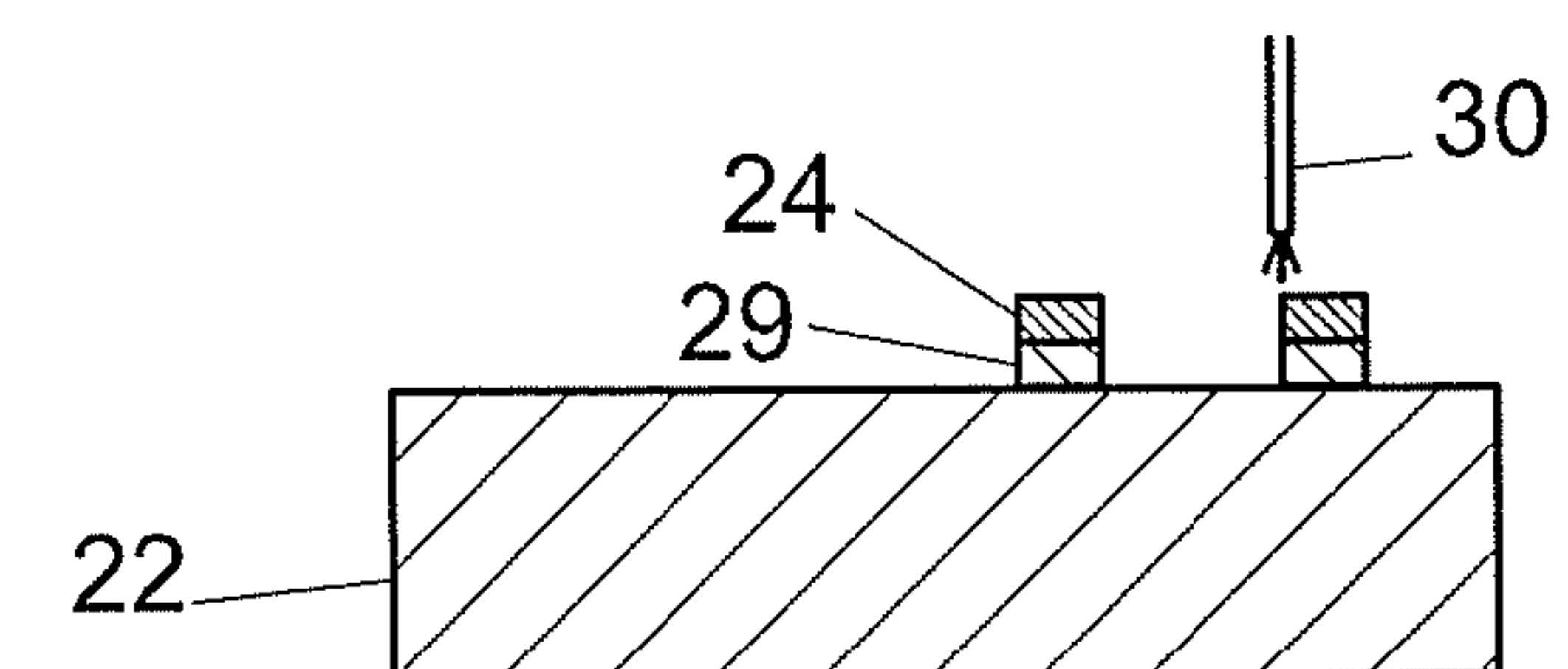


Fig. 8f

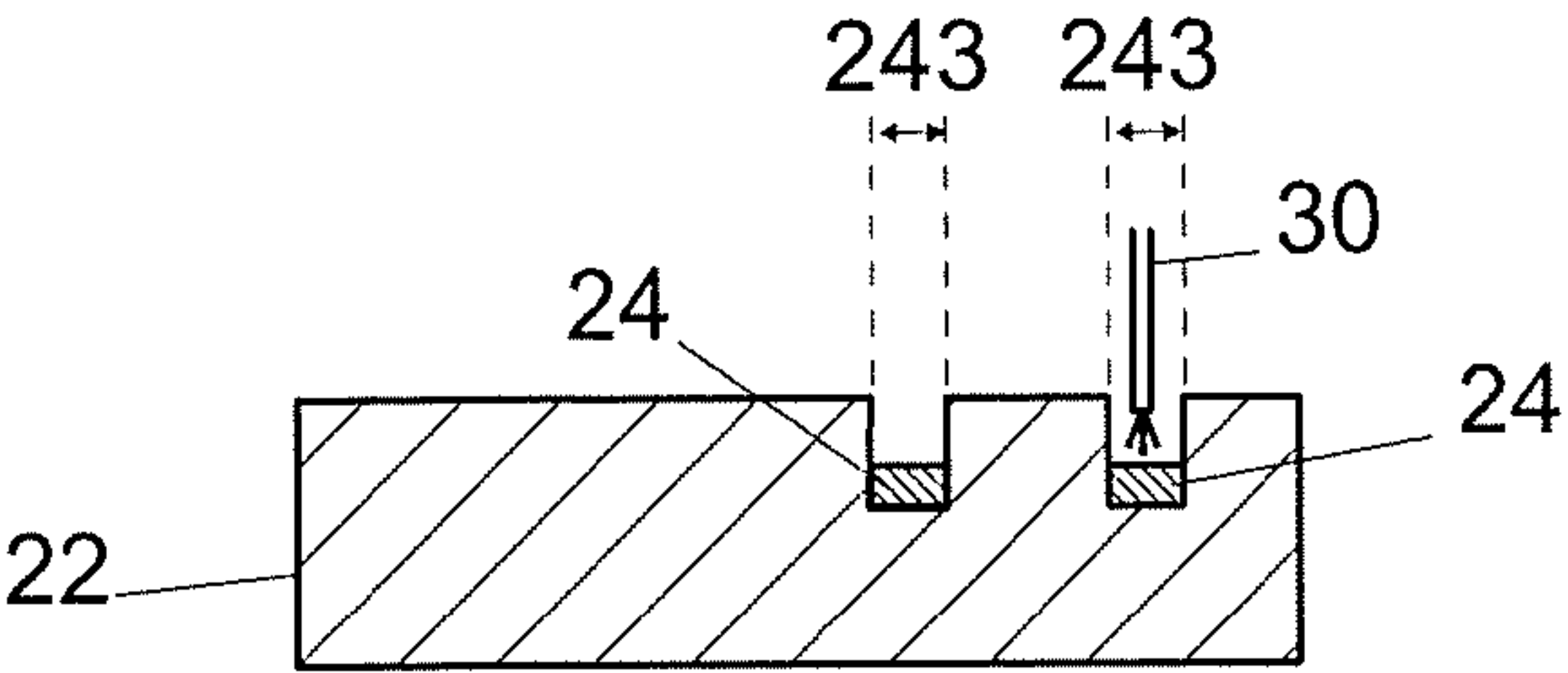


Fig. 9

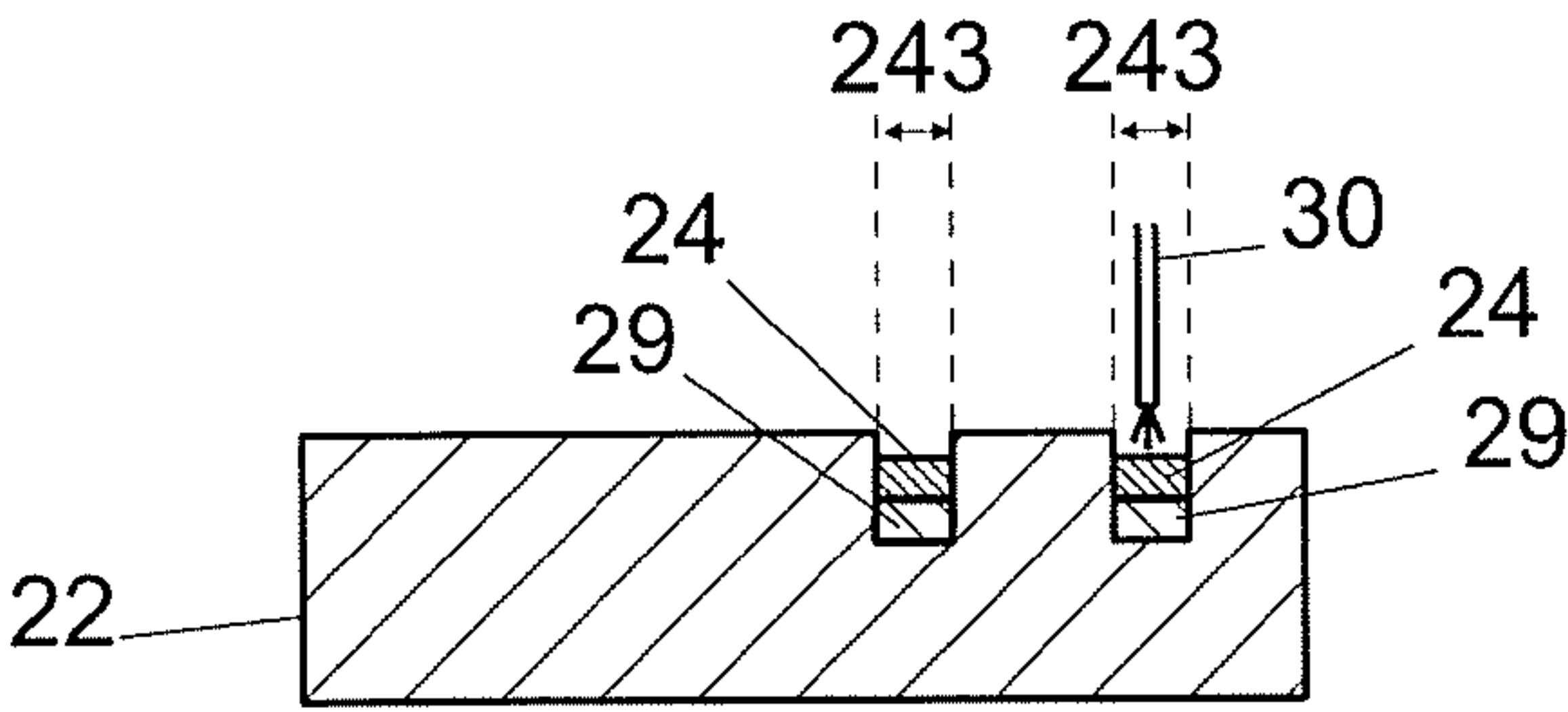


Fig. 10

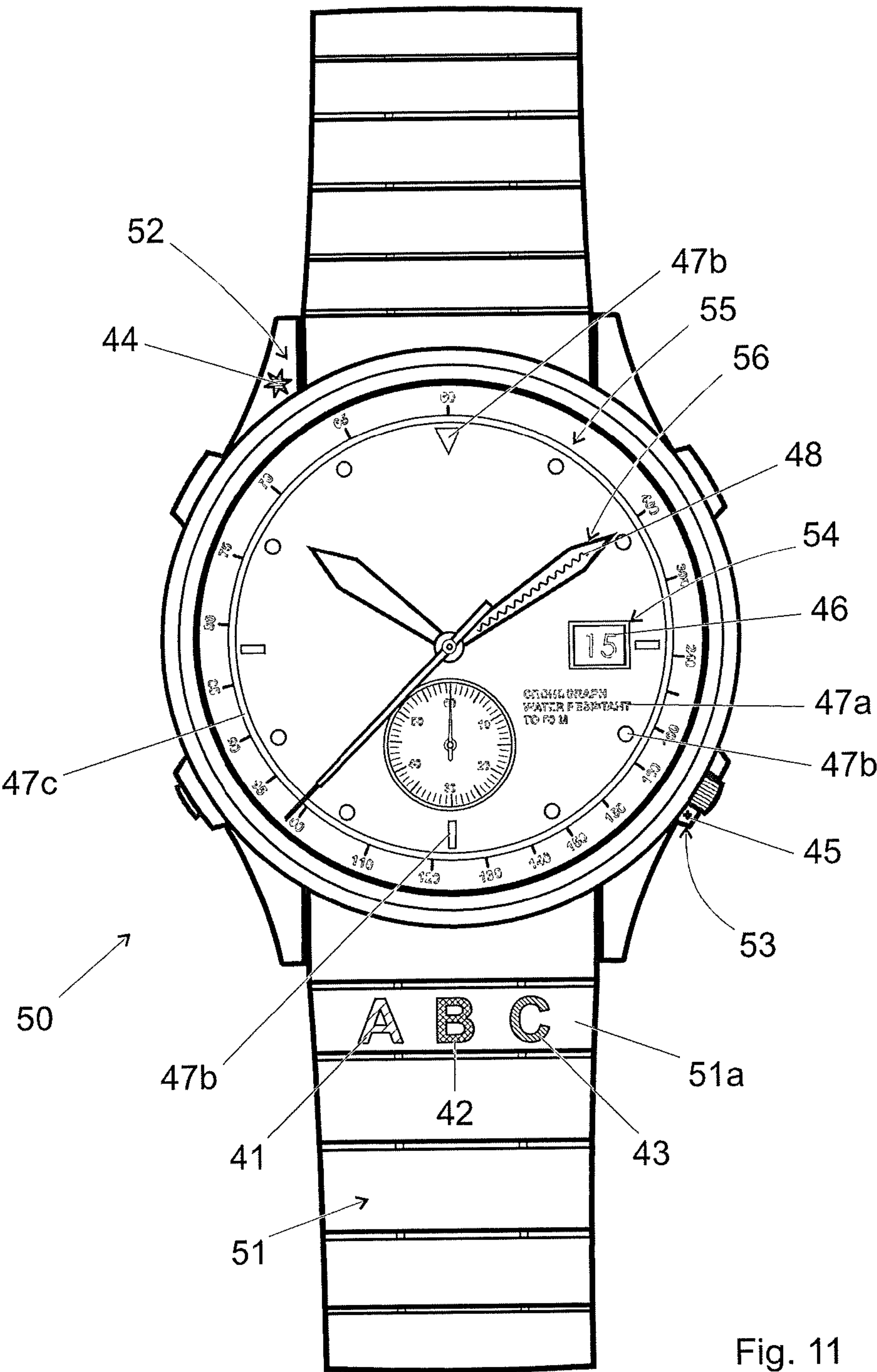


Fig. 11

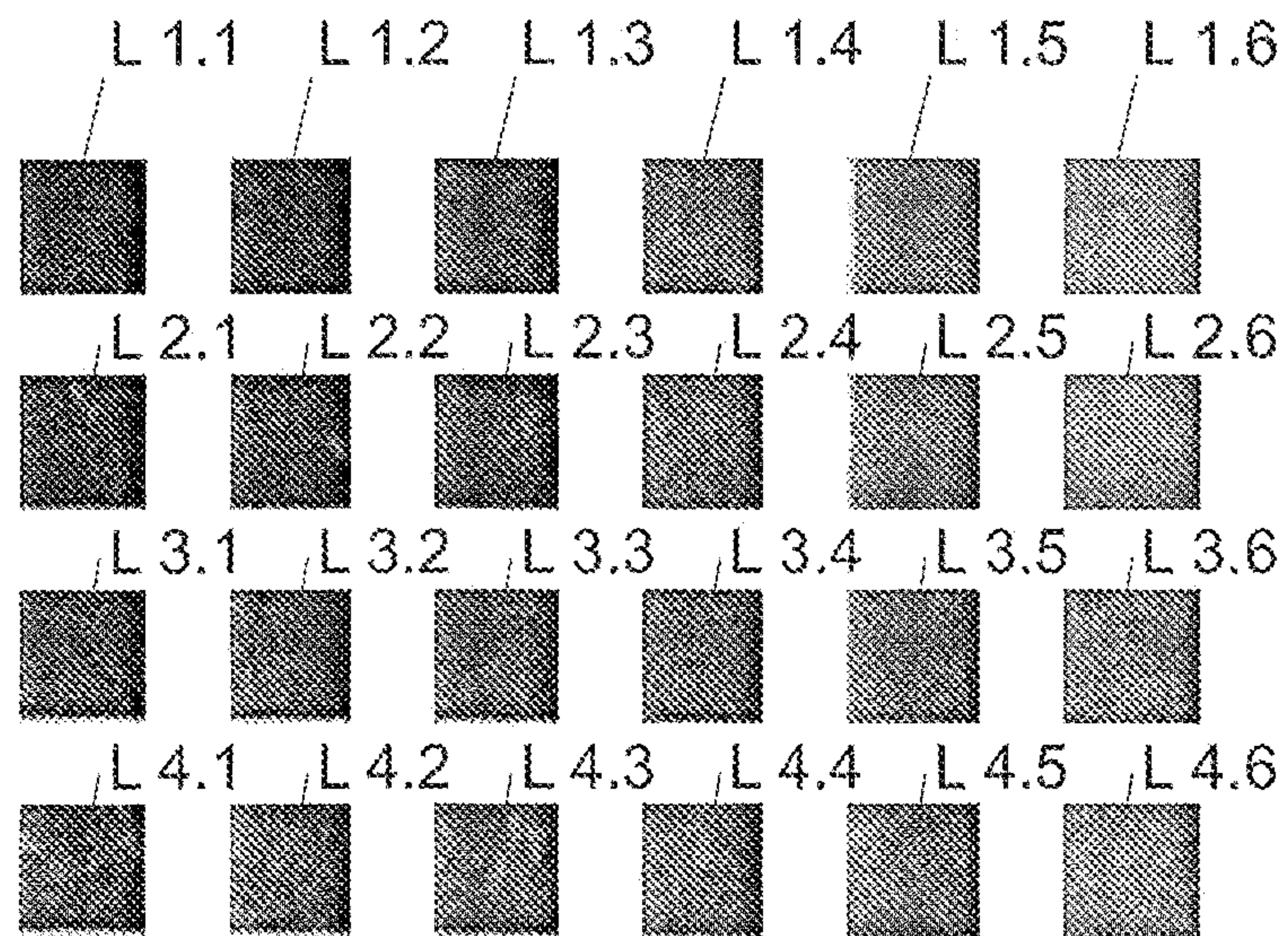


Fig. 12

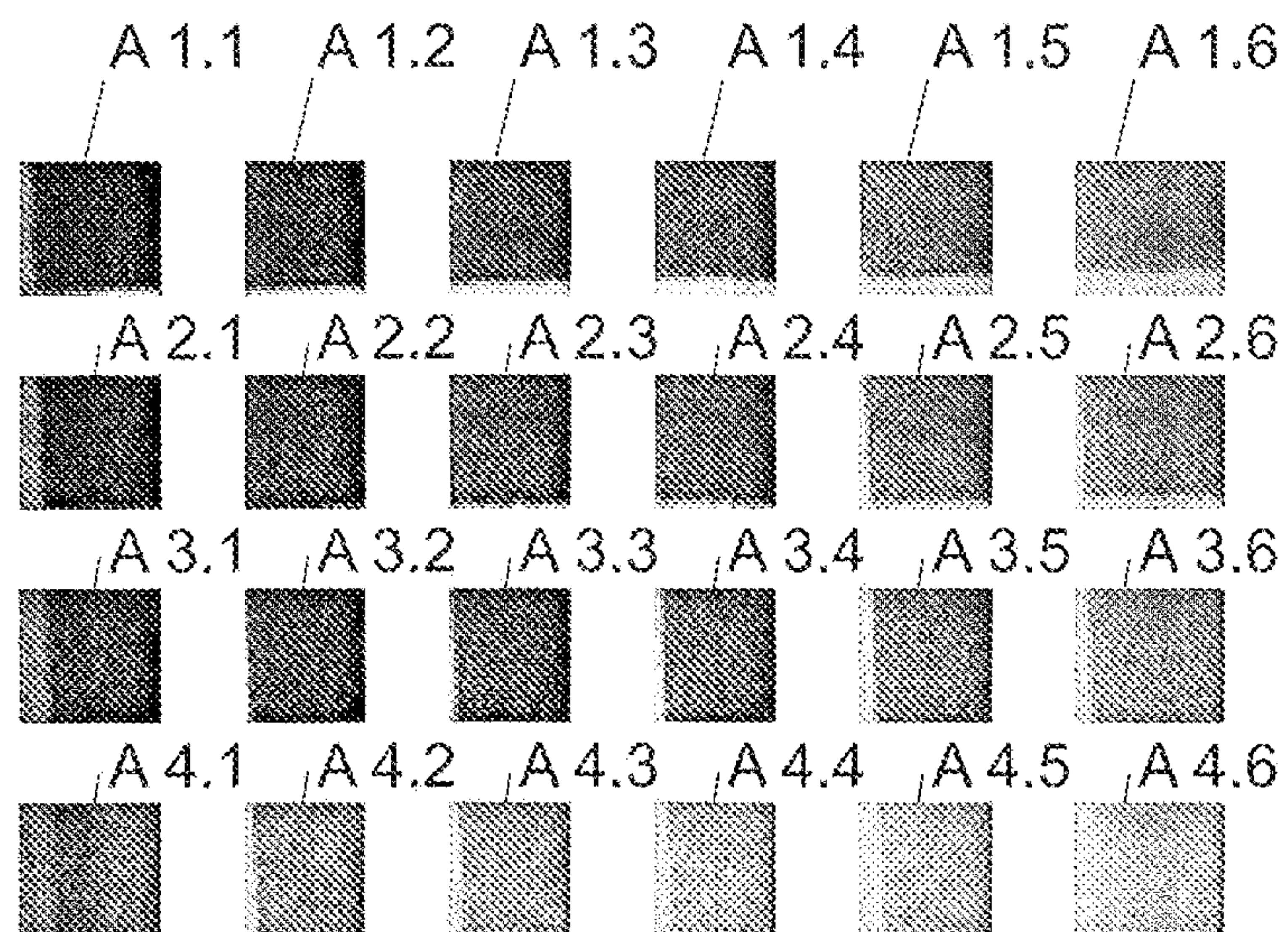


Fig. 13