



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 699 793 A2**

(51) Int. Cl.: **C23C 14/02** (2006.01)
A44C 27/00 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01678/08

(71) Requêteur:
Montres Rado S.A., Bielstrasse 43
2543 Lengnau b. Biel (CH)

(22) Date de dépôt: 23.10.2008

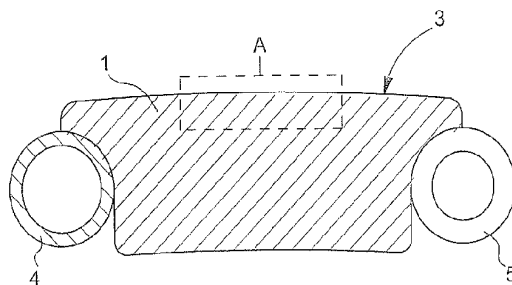
(72) Inventeur(s):
Christian Verdon, 1034 Boussens (CH)
Armin Guenstar, 3293 Dotzigen (CH)

(43) Demande publiée: 30.04.2010

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA, Rue des Sors 7
2074 Marin (CH)

(54) **ÉLÉMENT DÉCORATIF UTILISANT UN SUBSTRAT CÉRAMIQUE LÉGER ET DUR.**

(57) L'invention concerne l'utilisation de nitrure de silicium comme substrat (1) pour élément décoratif. Le substrat (1) est poli puis recouvert d'une couche de diamant polycristallin (3).



Description

Description de l'art antérieur

[0001] La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau céramique léger et dur comme substrat pour des éléments décoratifs, notamment pour l'habillage horloger, et en particulier pour réaliser des carrures de boîte de montre ou des maillons de bracelets.

[0002] Dans l'horlogerie, les métaux sont très largement utilisés pour réaliser des pièces d'habillage de montres-bracelets en raison de leurs propriétés très intéressantes: grande résistance mécanique, ténacité élevée, facilité de mise en œuvre et d'usinage etc. Cependant, même les métaux les plus durs comme le carbure de tungstène ou carbonitride de titane ne présentent pas une dureté suffisante pour empêcher toute rayure lors du port de la montre ou tout choc accidentel avec des matériaux très durs, comme par exemple le granité ou des poussières de silice contenues dans le béton.

[0003] C'est la raison pour laquelle les matériaux utilisés pour l'habillage comprennent souvent une couche de revêtement additionnelle très dure afin de résister aux rayures et empêcher ainsi une altération relativement rapide de l'aspect esthétique des pièces qu'elles constituent.

[0004] Il est ainsi connu de revêtir des métaux, même les métaux les plus durs comme le carbure de tungstène ou carbonitride de titane, d'un film mince de protection en céramique encore plus dure, comme par exemple décrit dans le document de brevet US4 517 217.

[0005] Afin d'obtenir les meilleures propriétés possibles en termes de dureté, la demanderesse a introduit une couche de revêtement en diamant, non seulement pour réaliser des verres de montre, comme décrit dans le document EP0 854 403, mais aussi comme de couche de revêtement d'un matériau d'habillage existant, comme dans le document EP0 844 539. La réalisation d'une telle couche de diamant est toutefois délicate à réaliser sur des substrats en métal dur fritte, qui comprennent généralement du cobalt comme liant, et dont la présence empêche la formation du diamant durant le procédé CVD. Ce processus nécessite donc le dépôt d'une couche de protection intermédiaire sur le substrat ou alors une attaque profonde de celui-ci qui est difficile à maîtriser; par ailleurs, ce matériau est difficile à mettre en forme et notamment difficile à usiner au moyen des procédés d'usinage classiques.

[0006] Ces limitations en termes de substrats et la difficulté d'usinage pour la fabrication de pièces d'habillage horloger ou de pièces de bijouterie, ayant des formes souvent complexes à réaliser, ont poussé à chercher des alternatives permettant d'obtenir des matériaux d'habillage dont les propriétés sont comparables non seulement termes de dureté, mais aussi en termes de qualité optique et/ou esthétique.

[0007] La zircone (ZrO_2) et l'alumine (oxyde d'aluminium, Al_2O_3) ont constitué d'excellents compromis entre la résistance mécanique, la dureté et l'esthétisme conféré par la transparence optique obtenue. Ces matériaux, dont la production s'effectue sans perte de matière importante, ont été privilégiés par la suite dans le domaine horloger en raison de la qualité résultante du processus de frittage, qui permet d'obtenir une forme voulue proche de la forme finale et ne nécessitant donc que peu ou pas d'opérations d'usinage complémentaires avant l'opération de polissage diamant. La «near net shape» obtenue en sortie du processus de frittage a permis de réduire sensiblement les coûts de fabrication de telles pièces d'habillage.

[0008] Cependant, la dureté n'est pas aussi élevée qu'avec une couche de diamant, et aucune alternative n'a été trouvée par ailleurs pour obtenir un revêtement de diamant avec un autre substrat que les métaux durs. Les matériaux de substitution ci-dessus se sont en effet révélés inefficaces en tant que substrat pour une couche de diamants; la zircone en raison de la mobilité de l'oxygène, et l'alumine en raison de sa trop grande fragilité pour une utilisation en tant que matériau pour élément décoratif, par exemple sur une pièce d'habillage horloger. D'une manière générale, les céramiques à base d'oxyde ne se prêtent pas bien au dépôt diamant en raison de l'affinité de l'oxygène pour le carbone.

[0009] Il existe par conséquent un besoin, notamment sur le segment du luxe, pour un matériau, destiné à des éléments décoratifs et/ou l'habillage horloger, utilisé comme substrat et destiné à être recouvert d'une couche en diamant polycristallin, de telle sorte que la dureté optimale soit toujours garantie sans toutefois porter atteinte à l'aspect décoratif conféré.

[0010] On connaît par ailleurs, dans le domaine de l'outillage industriel, des céramiques très dures obtenues par frittage pour des applications mécaniques et thermiques (soupapes, roulements à bille etc.). Dans ce cas cependant, les aspects esthétiques ne sont pas pertinents. La vocation d'un polissage n'est pas alors de donner un aspect miroir; ce polissage très coûteux vu la dureté du substrat à polir et l'épaisseur des croûtes de frittage à éliminer n'est effectué que lorsqu'il faut diminuer les frottements au niveau de la surface du substrat, qui est alors utilisé directement sans aucune couche de revêtement. La dureté des matériaux à usiner décourage plus généralement la transposition à un domaine dans lequel la précision d'usinage doit être très excellente vu la qualité de finition qui est requise. De même, s'il également connu de recouvrir ensuite ce type de matériau d'une couche mince de diamant, comme par exemple pour des outils de coupe, dans ce cas cependant les couches de diamant obtenues sont mates, rugueuses et irrégulières. Un polissage quelconque du substrat et/ou de la surface de revêtement en diamant serait contraire au but recherché pour améliorer la qualité de la coupe, ce pour quoi il est souhaitable d'augmenter au maximum les propriétés abrasives de la surface du matériau utilisé. De plus, la couleur des céramiques variables, ce qui a rendu impossible une quelconque transposition de telles céramiques en combinaison avec le diamant pour des éléments décoratifs, par exemple dans le domaine horloger.

Brève description de l'invention

[0011] Un but de la présente invention est de proposer un nouvel élément décoratif, par exemple un matériau pour habillage horloger, qui puisse être utilisé comme substrat pour une couche de protection en diamant polycristallin.

[0012] Un autre but de la présente invention est de proposer un nouvel élément décoratif, par exemple un matériau pour l'habillage, conférant un meilleur confort au porter à l'utilisateur de la montre.

[0013] Un but additionnel de l'invention est de proposer un nouvel élément décoratif, par exemple un matériau pour habillage horloger, dont la couleur est stable et reproductible et les aspects esthétiques sont améliorés.

[0014] Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation de nitrure de silicium (Si_3N_4) sélectionnée comme substrat parmi des matériaux céramiques pour l'habillage horloger, le substrat étant poli et recouvert d'une couche de diamant polycristallin.

[0015] L'amélioration du confort au porter des montres est permis grâce à la diminution du poids, sans toutefois que cette diminution ne porte atteinte à la ténacité des matériaux utilisés comparativement aux métaux. Au contraire, la meilleure ténacité du nitrure de silicium comparativement aux matériaux d'habillage classiques en rend une fissuration quasiment impossible à l'usage, même lors de chocs violents. Par ailleurs, le coefficient de dilatation thermique du nitrure de silicium, proche de celui du diamant, minimise les tensions internes du matériau obtenu.

[0016] La demanderesse a également constaté avec surprise que la couverture par une couche de diamant polycristallin du substrat Si_3N_4 en permettait une meilleure fixation et reproductibilité de la couleur qui n'est pas garantie avec le substrat nu en sortie du processus de frittage.

[0017] Des exemples de mise en œuvre de l'invention sont indiqués dans la description et illustrés au moyen des figures annexées, dans lesquelles:

la fig. 1 montre illustre une vue en coupe de pièce d'habillage pour bracelet utilisant le matériau selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention;

les fig. 2A, 2B, 2C illustrent un agrandissement selon le cadre A en pointillés de la fig. 1, respectivement après frittage, après substitution d'une couche de carbure de silicium et enfin après recouvrement d'une couche de diamant.

Description détaillée

[0018] Le nitrure de silicium possède des propriétés physiques très intéressantes en termes de densité (3.25), de dureté (14.5GPa, soit près de 1500 Vickers, correspondant à des kg/mm²) et de ténacité (8 MPa m^{1/2}) qui en font un matériau de choix pour des paliers, des roulements à bille ainsi que des soupapes. Par ailleurs, son faible coefficient de dilatation de $2.0 \cdot 10^{-6}$ par Kelvin sur une plage de 20 à 500 degrés Celsius est intéressant pour un dépôt de diamant dont les coefficients de dilatation sont comparables; une telle combinaison est souvent employée sur des outils de coupe en raison de la dureté obtenue.

[0019] La dureté du Si_3N_4 justifie à elle seule son emploi comme couche de protection sur des pièces dont on peut garantir l'inrayabilité; sa très faible densité, comparable à celle de l'aluminium, et qui n'altère pas pour autant sa ténacité, et donc sa résistance intrinsèque aux chocs, en font de plus un candidat potentiel pour des objets portés dont on cherche à minimiser le poids, cette fois non plus en tant que couche de protection, mais en tant que substrat. Ce compromis de dureté, ténacité et légèreté exceptionnel n'est toutefois pas sans prix, car l'usinage d'un matériau aussi dur est évidemment particulièrement difficile. L'obtention de la forme désirée après frittage requiert la mise en œuvre d'une machine sophistiquée permettant de supprimer une croûte de frittage de l'ordre de 0,5 mm. D'autre part, deux inconvénients majeurs, à savoir la reproductibilité de la couleur de la céramique obtenue, oscillant entre le gris clair et le gris foncé, ainsi que l'absence d'effet miroir du matériau lorsqu'il est recouvert de diamant ont conduit à renoncer à son usage notamment dans le milieu horloger où la finition est très importante pour obtenir une couche de revêtement uniforme et garantir ainsi l'esthétique des pièces, telles que par exemple la carrure du boîtier ou des maillons du bracelet.

[0020] Selon l'invention, on introduit un procédé de fabrication pour matériau d'habillage horloger exempt de ces limitations connues et qui comprend tout d'abord une étape de frittage pour obtenir la forme souhaitée en nitrure de silicium, puis l'ablation d'une croûte de frittage, qui est en général de 0,5 mm. Par ailleurs une étape de polissage intensif est effectuée immédiatement après l'ablation de la croûte de frittage afin de procurer un bel effet miroir au substrat, de telle sorte que la rugosité moyenne arithmétique de sa surface (R_{rms} , rms signifiant mean root square) soit typiquement inférieure à 1 micromètre, et de préférence inférieure à 500 nanomètres, afin d'éviter au maximum tout effet d'irisation lors de la réflexion de la lumière.

[0021] Selon une variante préférentielle de l'invention, ces étapes d'ablation et de polissage intensif sont suivies d'une transformation de la surface du substrat Si_3N_4 obtenu en carbure de silicium (SiC). En effet, cette couche intermédiaire de substrat favorise l'adhérence d'une couche de diamant, dont la croissance sur la surface de carbure de silicium obtenue peut être réalisée par exemple par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou toute autre méthode de dépôt connue de

l'homme du métier; similairement la transformation de la surface de nitrure de silicium en carbure de silicium peut être obtenue par exemple par plasma, mais aussi par d'autres méthodes connues de l'homme du métier.

[0022] Le recouvrement par une fine couche de diamant polycristallin, typiquement entre 5 et 8 micromètres, n'altère pas le bel effet miroir et permet parallèlement de stabiliser la couleur perçue du nitrure de silicium, qui apparaît d'un gris foncé homogène. Tout effet d'irisation est du reste fortement diminué pour une couche dont l'épaisseur est supérieure à quelques micromètres.

[0023] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le procédé de fabrication pour matériau d'habillage selon l'invention comprend de plus au moins une étape de Hot Isostatic Pressing (aussi connue sous l'acronyme de HIP) pour augmenter la densité du substrat en Si_3N_4 et lui conférer une porosité résiduelle inférieure à 0.5%.

[0024] On peut ainsi obtenir un matériau pour élément décoratif, comme par exemple destiné à l'habillage horloger, présentant une forme non plane et une dureté de l'ordre de 10 000 Vickers, qui peut donc être employé pour notamment l'habillage de carrures et de maillons de bracelets. Les pièces réalisées avec ce matériau sont beaucoup plus légères que celles employées traditionnellement dans l'horlogerie, comme l'alumine et la zircone; par ailleurs le recouvrement par du diamant polycristallin selon l'invention permet d'améliorer l'esthétique des pièces réalisées. Par ailleurs, les propriétés hypoallergéniques de la céramique Si_3N_4 sont nettement meilleures que celles de métaux durs qui contiennent généralement du cobalt ou du nickel, fortement allergènes. Ceci participe à l'amélioration du confort au porter, et constitue par conséquent une amélioration additionnelle par rapport aux matériaux connus.

[0025] La fig. 1 montre une vue en coupe d'un maillon de bracelet selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, comprenant des tiges ou barrettes 4 de fixation à ses extrémités. Le maillon fini comprend un substrat 1 en nitrure de silicium et une couche de revêtement en diamant polycristallin 3.

[0026] La fig. 2A montre un agrandissement selon le cadre en pointillés A visible sur la fig. 1 du maillon du bracelet après l'opération de frittage pour l'obtention de la céramique, mais avant l'opération de transformation de la surface de nitrure de silicium 1 en carbure de silicium 1. Le nitrure de silicium ne permettant pas, contrairement à la zircone par exemple, d'obtenir une «near net shape», il est nécessaire, pour obtenir des contours nets et précis de la pièce à usiner, de procéder à une ablation d'une croûte de frittage 1', dont l'épaisseur d'environ 0,5 mm est indiquée par la cote 6.

[0027] La fig. 2B montre la surface de la pièce après ablation de la croûte de frittage 1', représentée en pointillés, et transformation de en carbure de silicium (SiC). Comme déjà indiqué plus haut, le film en carbure de silicium 2 est utilisé ici en raison de ses meilleures propriétés d'adhérence avec la couche de diamant CVD déposée.

[0028] La fig. 2C montre précisément une vue en coupe du substrat en nitrure de silicium 1 et de la couche de revêtement en diamant polycristallin 3 avec la fine couche intercalaire en carbure de silicium 2. Lorsque l'épaisseur de la couche de diamant dépasse quelques micromètres, typiquement 5 micromètres, des propriétés d'homogénéité de la couleur de nitrure de silicium d'un gris très foncé ont été obtenues. Par ailleurs, malgré le coût de fabrication élevé des pièces réalisées avec ce substrat céramique et le revêtement en diamant, cette solution présente un avantage esthétique conféré par les propriétés de réflexion isotropes du revêtement en diamant polycristallin et la conservation de l'effet miroir conféré au substrat 1 après l'étape de polissage intensif pour lisser sa surface. Selon un mode de réalisation alternatif, la couche de diamant déposée peut être de type choux-fleur, avec une topographie très régulière et peu abrasive de telle sorte qu'un polissage final puisse être éventuellement facilement exécuté sur la couche de diamant CVD 3; le choix de ce type de structure pour la couche de diamant 3 se fait toutefois au détriment de sa dureté. L'épaisseur de la couche de diamant CVD déposée est indiquée par la cote 7, qui est fortement grossie par rapport à la croûte de frittage 1' représentée sur la fig. 2A.

[0029] On peut ainsi réaliser des pièces exposées régulièrement à des forces de friction ou sujettes à des chocs ayant une surface de la meilleure dureté possible, ainsi que d'une légèreté jamais constatée jusqu'alors, et ce tout en préservant l'esthétisme des pièces réalisées. L'utilisation du substrat et du revêtement de l'invention pour des maillons de bracelet ou pour la fabrication d'une carrure est indiqué à titre d'exemple sans vocation limitative; l'homme du métier comprendra toutefois aisément qu'une application à d'autres types de pièces à vocation décorative ayant les mêmes contraintes d'usage est aussi envisageable, comme par exemple des stylos, des briquets, des coques de téléphones portables, etc.

Revendications

1. Élément décoratif comprenant du nitrure de silicium (Si_3N_4) utilisé comme substrat (1), ledit substrat (1) étant poli et recouvert d'une couche de diamant polycristallin (3).
2. Élément décoratif selon la revendication 1, la rugosité moyenne arithmétique (R_{rms}) de la surface dudit substrat étant inférieure à 1 micromètre.
3. Élément décoratif selon l'une des revendications précédentes, l'épaisseur (7) de ladite couche de diamant polycristallin (3) étant d'au moins 5 micromètres.
4. Élément décoratif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une forme non plane.

CH 699 793 A2

5. Élément décoratif selon l'une des revendications précédentes, comprenant de plus une fine couche intercalaire en carbure de silicium (2).
6. Élément décoratif selon l'une des revendications précédentes, ledit élément étant utilisé comme matériau d'habillage horloger.
7. Procédé de fabrication pour élément décoratif, comprenant les étapes de:
 - frittage d'une céramique en nitrure de silicium;
 - suppression d'une croûte de frittage (1') d'une épaisseur (6) d'au moins 0,5 mm;
 - polissage intensif de la surface de ladite céramique en nitrure de silicium;
 - transformation de la surface du substrat obtenu en carbure de silicium (2);
 - croissance d'une couche de diamant polycristallin sur la surface de carbure de silicium (2) obtenue.
8. Procédé de fabrication pour élément décoratif selon la revendication 7, comprenant de plus au moins une étape de Hot Isostatic Pressing (HIP) pour augmenter la densité du substrat (1) en Si₃N₄.

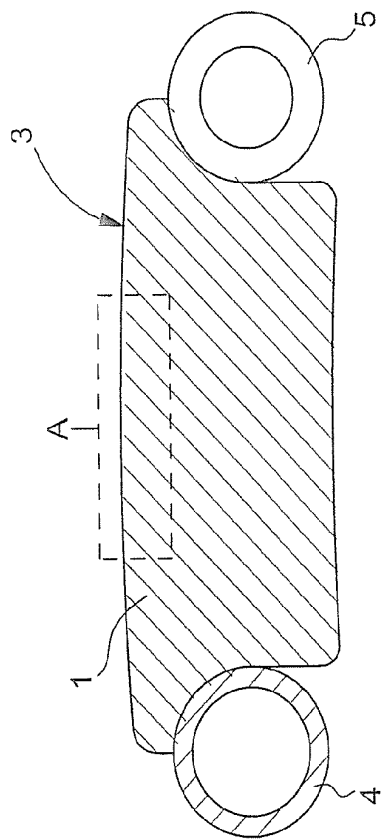


Fig. 1

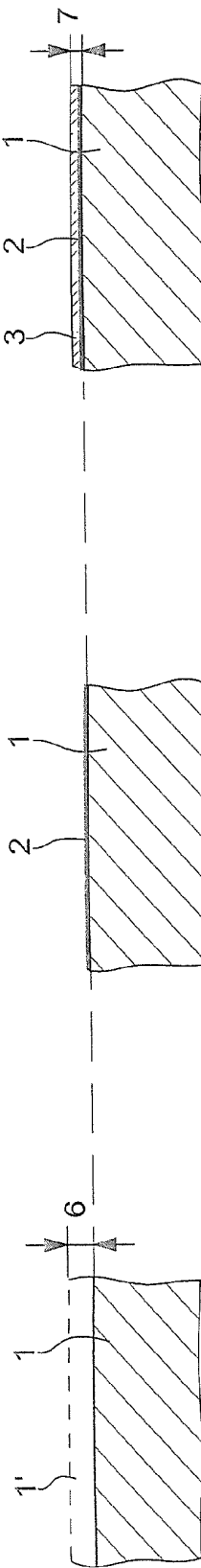


Fig. 2A

Fig. 2B

Fig. 2C