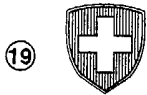


CH 692 151 A5



**CONFÉDÉRATION SUISSE**  
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ **CH 692 151 A5**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: C 23 C 028/00  
G 04 B 037/22  
C 25 D 005/34

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

⑫ **FASCICULE DU BREVET A5**

|  |   |
|--|---|
| <p>⑲ Numéro de la demande: 02461/97</p> <p>⑳ Date de dépôt: 23.10.1997</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 28.02.2002</p> <p>④⑤ Fascicule du brevet publiée le: 28.02.2002</p> | <p>⑦③ Titulaire(s):<br/>Surfaces SYNERGIE, 8, rue de la Batheuse,<br/>25120 Maiche (FR)</p> <p>⑦② Inventeur(s):<br/>Michel Bouix, 7, rue de la Source Prolongée,<br/>25620 Mamirolle (FR)<br/>André-Marie Degout, 5, chemin des Ecureils,<br/>25260 Nancray (FR)</p> <p>⑦④ Mandataire:<br/>ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,<br/>Rue des Sors 7, 2074 Marin (CH)</p> |
|--|---|

⑤④ **Procédé de dépôt d'un revêtement sur un objet, en particulier un objet d'habillage d'un mouvement horloger.**

⑤⑦ Procédé de dépôt d'un revêtement sur un objet, en particulier un objet d'habillage d'un mouvement horloger tel un boîtier ou un bracelet, comprenant les étapes suivantes: - décapage ionique de la surface de l'objet; - dépôt d'un métal par PVD; - dépôt d'une couche PVD d'un matériau dur, notamment du carbonitride de titane ou de zirconium; - dépôt d'une couche métallique d'accrochage PVD. Ce procédé de dépôt est caractérisé par le fait qu'il comporte ensuite les étapes suivantes: - traitement thermique de relaxation sous une atmosphère d'azote hydrogénée; - activation de la couche métallique d'accrochage par immersion de l'objet dans une solution acide; - dépôt d'un plaquage or supérieur à 23 carats dans un bain galvanique. Finalement, le dépôt d'une couche superficielle de mise en couleur formée d'un alliage d'or peut être également prévu.



CH 692 151 A5

## Description

La présente invention concerne un procédé de dépôt d'un revêtement sur un objet, en particulier pour l'habillage d'un mouvement horloger, tel un boîtier ou un élément de bracelet. Plus particulièrement, la présente invention concerne des objets comprenant un revêtement en «plaqué or». L'appellation «plaqué or» est déterminée par certaines législations nationales, notamment en ce qui concerne l'épaisseur de la couche de revêtement en or. Suivant les pays, les normes imposent des épaisseurs minimales de 3 à 10  $\mu\text{m}$  selon les types de produit. Dans la majorité des cas, une épaisseur minimale comprise entre 3 et 6  $\mu\text{m}$  est suffisante pour justifier l'appellation «plaqué or».

Il est connu du brevet EP 0 258 283 B1 un procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement décoratif résistant à l'usure. Le texte de ce brevet est incorporé par référence dans la présente description.

Le document EP 0 258 283 B1 décrit un procédé consistant à appliquer sur un objet une couche de nitrure de titane, puis à déposer par un procédé sous vide ou procédé en phase gazeuse une fine couche d'or, puis finalement à effectuer un dépôt galvanique de ce même métal. La couche de base est formée d'un matériau choisit parmi un groupe donné, en particulier le titane ou le zirconium, associé à un autre élément parmi un deuxième groupe, en particulier le carbone et/ou l'azote. Le but premier est d'avoir une couche de base en matériau dur et selon un but secondaire d'avoir une couche de base dure présentant une couleur sensiblement semblable à la couleur de l'or. Dans une seconde phase de ce procédé, on effectue un décapage ionique intense et on dépose, simultanément, une fine couche métallique en or ou en alliage d'or. Cette couche a de préférence une épaisseur comprise entre 0,01 et 1  $\mu\text{m}$ . Ensuite, sur la fine couche métallique est déposée par un procédé galvanique une couche finale en or pur ou en alliage d'or à carats élevés.

Concernant la couche finale déposée par un procédé galvanique, il est mentionné que son épaisseur est comprise de préférence entre 0,1 et 30  $\mu\text{m}$ . Toutefois, il est mentionné que le dépôt galvanique a pour but premier de donner à la surface de l'objet exactement la couleur désirée, notamment la teinte exacte d'or souhaitée. Dans l'exemple donné à la colonne 6, page 4, du document exposé présentement, l'épaisseur du revêtement final par dépôt galvanique présente une épaisseur de seulement 0,3  $\mu\text{m}$  d'alliage d'or à 22 carats présentant une couleur correspondant à la norme 2N18.

De fait, plusieurs essais effectués dans le cadre de la présente invention ont montré que le procédé décrit dans le brevet EP 0 258 283 B1 ne permet pas, tel que décrit, d'obtenir des couches galvaniques présentant une épaisseur de plusieurs micromètres. En effet, les tensions internes et superficielles des différentes couches déposées selon le procédé décrit dans ce document sont trop importantes pour permettre le dépôt d'une couche galvanique épaisse si l'on souhaite un revêtement de qualité,

notamment un revêtement adhérent correctement et ne présentant pas, après une certaine durée d'utilisation, des craquellements ou des problèmes d'exfoliation de ce revêtement ou d'une des couches le formant. Des essais ont montré que le dépôt galvanique d'une couche d'alliage d'or à 22 carats déposée directement après la formation d'une fine couche métallique en or par un procédé de dépôt sous vide ou en phase gazeuse (PVD), tel que proposé dans le brevet cité ici, ne permet pas d'obtenir un revêtement de qualité avec une couche galvanique épaisse, notamment une couche galvanique supérieure à 3  $\mu\text{m}$ .

Un but de la présente invention est de fournir un tel procédé de dépôt d'un revêtement comprenant également une couche en matériau dur et une couche externe formée d'un métal précieux, ce revêtement présentant une qualité supérieure, une bonne résistance à l'usure et à la corrosion, et une très bonne longévité.

Un autre but de la présente invention est de fournir un tel procédé de dépôt d'une couche externe formée d'un métal précieux, déposé sur une couche interne formée d'un matériau dur, qui présente une épaisseur de plusieurs micromètres, notamment une épaisseur d'au moins 3  $\mu\text{m}$  de manière à permettre d'obtenir des revêtements décoratifs avec une épaisseur en or ou en alliage d'or suffisante pour pouvoir recevoir l'appellation «plaqué or» telle que définie dans des normes spécifiques régissant cette appellation.

A cet effet, la présente invention concerne un procédé de dépôt d'un revêtement sur un objet, en particulier un objet d'habillage horloger, qui comprend les étapes suivantes:

- A) décapage ionique de la surface dudit objet destinée à recevoir ledit revêtement,
- B) dépôt intermédiaire d'un métal par une technique de dépôt en phase gazeuse (PVD);
- C) dépôt d'une couche d'un matériau dur par une technique de dépôt en phase gazeuse (PVD); ledit métal déposé préalablement formant une interface entre cette couche et ladite surface dudit objet;
- D) dépôt d'une couche métallique d'accrochage par une technique de dépôt en phase gazeuse (PVD); ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte ensuite les étapes suivantes:
- E) traitement thermique de relaxation sous une atmosphère d'azote hydrogénée;
- F) activation de la couche métallique d'accrochage par immersion dudit objet dans une solution acide;
- G) dépôt d'un plaquage or supérieur à 23 carats dans un bain galvanique.

Il résulte des trois étapes caractérisant le procédé selon l'invention que les contraintes internes du revêtement multicouches PVD, notamment les tensions aux interfaces des couches PVD dues aux différents paramètres physiques et chimiques caractérisant ces diverses couches, sont fortement diminuées de telle sorte que le dépôt dudit plaquage or peut présenter une épaisseur relativement importante, c'est-à-dire de plusieurs micromètres tout en présentant une très bonne adhérence audit objet recouvert des couches PVD.

En effet, en l'absence notamment de l'étape E)

essentielle à la présente invention, dès que la couche galvanique devient trop épaisse, des problèmes de craquellement ou d'exfoliation interviennent. Par contre, grâce au procédé selon l'invention, les couches déposées par PVD sont relaxées ou détendues. Ainsi, les tensions internes et superficielles de l'objet revêtu des couches PVD sont diminuées relativement à l'art antérieur. Ainsi, il est possible de déposer dans de bonnes conditions la couche galvanique en métal précieux et en particulier d'effectuer un dépôt d'une couche relativement épaisse pour satisfaire aux diverses normes nationales révisant l'appellation «plaqué or».

Dans le cas d'un dépôt d'une couche galvanique épaisse, il a été montré dans le cadre de la présente invention qu'il est préférable de déposer une couche d'or supérieur à 23 carats.

Diverses étapes supplémentaires ou caractéristiques particulières des étapes mentionnées ci-avant sont données dans les revendications secondaires 2 à 12 telles que déposées. Ces revendications 2 à 12 forment autant de variantes de mise en œuvre du procédé selon l'invention tel que décrit ci-avant et revendiqué à la revendication indépendante 1.

A titre d'exemple uniquement, on décrira ci-après un mode de mise en œuvre d'un procédé de dépôt d'un revêtement d'un objet répondant aux normes de l'appellation «plaqué or», notamment en ce qui concerne l'épaisseur minimum de la couche d'or et la quantité d'or requise dans cette couche.

#### I. Préparation du substrat

Afin d'éliminer les résidus organiques présents à la surface du substrat ou de l'objet destiné à recevoir un revêtement en or, et afin d'assurer une bonne adhérence de ce revêtement sur ladite surface, on immerge l'objet dans une solution alcaline à base de soude et de phosphate, puis on effectue un double rinçage en eau dure et en eau déminéralisée. Enfin, il est prévu un séchage en présence d'air chaud.

#### II. Dépôt sous vide ou en phase gazeuse

Une fois l'objet apporté dans l'enceinte de dépôt sous vide, au moins la surface sur laquelle est prévue le revêtement en or est chauffée par rayonnement jusqu'à une température comprise environ entre 200 et 240°C. Cette étape de chauffage permet d'assurer une bonne homogénéité de température de la surface dudit objet, ce qui est avantageux pour les étapes de dépôts ultérieurs.

Pour garantir une excellente adhérence des couches PVD, on procède premièrement à un décapage ionique de la surface de l'objet à l'aide d'un gaz d'argon amené dans un état de plasma par application d'une tension constante de polarisation d'environ 1100 volts, l'objet ou un support de cet objet formant la cathode de manière à ce que les ions d'argon bombardent ladite surface. Ce décapage ionique est effectué pendant 5 à 8 minutes de préférence.

Ensuite, il est prévu de déposer un métal, notamment un métal pur de titane ou de zirconium. Le

dépôt de ce métal se fait sous une tension constante de polarisation comprise environ entre 100 et 130 volts avec un débit d'argon de 240 cm<sup>3</sup> par minute (volume mesuré dans les conditions standard) pendant environ 7 à 8 minutes. Le dépôt de ce métal pur forme un film ou une couche mince de transition capable d'absorber au moins en partie les contraintes internes générées par la différence de coefficient de dilatation entre la surface de l'objet et la couche de matériau dur déposée ultérieurement, à savoir le dépôt PVD d'une couche de carbonitride de titane ou de zirconium qui présente une couleur proche de la couleur standard NIHS 2N.

Le dépôt de la couche de carbonitride de titane ou de zirconium est réalisée notamment avec une tension de polarisation constante appliquée audit objet et comprise environ entre 120 et 150 volts, avec un débit d'azote de 36 cm<sup>3</sup> par minute (volume mesuré dans les conditions standard) et pendant environ 27 à 40 minutes. On notera que ces conditions particulières forment un mode de mise en œuvre particulier nullement limitatif. En cas de dépôt du carbonitride de titane, le métal pur déposé antérieurement est de préférence du titane, alors que dans le cas d'un dépôt d'une couche de carbonitride de zirconium, le dépôt du métal pur est du zirconium.

Finalement, un dernier dépôt PVD d'or est effectué. Ce dépôt d'or PVD forme une couche métallique d'accrochage pour le dépôt ultérieur de la couche d'or galvanique. Cette dernière couche PVD est formée d'un alliage d'or et présente notamment une épaisseur comprise environ entre 0,1 et 0,2 µm. Le dépôt est réalisé notamment avec une tension de polarisation constante appliquée à l'objet traité, cette tension de polarisation étant comprise environ entre 20 et 50 volts.

#### III. Traitement thermique

Selon l'invention et pour réduire les tensions internes aux couches PVD déposées ci-avant, en particulier pour diminuer les gradients de certains paramètres physiques aux interfaces ou en d'autres termes pour relaxer ou détendre les couches ou films PVD, il est prévu un traitement thermique permettant ainsi d'augmenter considérablement l'adhérence d'un dépôt galvanique ultérieur. Pour ce faire, l'objet recouvert des couches PVD décrites ci-avant est apporté dans un four dans lequel est prévu une atmosphère d'azote hydrogénée. Ce traitement thermique est effectué de préférence pendant au moins une heure, notamment 1 h 30, à une température comprise environ entre 510 et 550°C.

Ce traitement thermique permet d'engager l'étape de dépôt galvanique suivante sur un objet ou un substrat recouvert de couches PVD ayant des contraintes internes et superficielles très limitées.

#### IV. Dépôt galvanique

Avant le plaquage or proprement dit, il est prévu premièrement un dégraissage chimique par immersion de l'objet dans une solution alcaline à base de soude, de phosphate et de métrasilicates pendant

environ 5 à 10 minutes, cette solution ayant notamment une température d'environ 35 à 45°C.

Ce dégraissage chimique est suivi par un dégraissage électrolytique dans une solution alcaline également à base de soude, de phosphate et de métasilicates, avec agitation. Ce dégraissage électrolytique est effectué notamment pendant 1 à 3 minutes et la solution alcaline présente une température d'environ 35 à 45°C.

Suite aux dégraissages chimique et électrolytique susmentionnés, il est prévu une activation de l'objet, à savoir de la dernière couche d'or PVD, par une immersion de l'objet dans une solution acide; ceci notamment pendant environ 1 minute et à température ambiante.

Suite à ces étapes préliminaires, il est prévu un plaquage or dans un bain galvanique. De préférence, il est prévu un dépôt d'or galvanique d'une épaisseur de 3 à 10 µm d'or supérieur à 23 carats. La température du bain galvanique est comprise notamment environ entre 50 et 65°C. La dureté de cette couche galvanique épaisse est d'environ 165 à 240 HV.

Suite au dépôt galvanique épais d'or de plus de 23 carats, il est prévu le dépôt d'une couche superficielle de mise en couleur formée d'un alliage d'or, notamment d'un alliage d'or à environ 22 ou 23 carats. L'épaisseur de cette couche superficielle est inférieure ou sensiblement égale à 1 µm. De préférence, la dureté de cette couche superficielle est comprise sensiblement entre 200 et 240 HV. Le poids spécifique en or est sensiblement de 17.3 g/cm<sup>3</sup>. La température du bain galvanique pour le dépôt de cette couche superficielle de mise en couleur est notamment comprise environ entre 22 et 65°C.

L'homme du métier comprendra que, sans sortir de la présente invention, il est possible de déposer des revêtements d'un métal précieux autre que l'or.

## Revendications

1. Procédé de dépôt d'un revêtement sur un objet, en particulier un objet d'habillage d'un mouvement horloger, qui comprend les étapes suivantes:

A) décapage ionique de la surface dudit objet destinée à recevoir ledit revêtement,

B) dépôt intermédiaire d'un métal par une technique de dépôt en phase gazeuse;

C) dépôt d'une couche d'un matériau dur par une technique de dépôt en phase gazeuse, ledit métal dépose préalablement formant un interface entre cette couche et ladite surface dudit objet;

D) dépôt d'une couche métallique d'accrochage par une technique de dépôt en phase gazeuse; ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte ensuite les étapes suivantes:

E) traitement thermique de relaxation sous une atmosphère d'azote hydrogénée;

F) activation de la couche métallique d'accrochage par immersion dudit objet dans une solution acide;

G) dépôt d'un plaquage or supérieur à 23 carats dans un bain galvanique.

2. Procédé de dépôt selon la revendication 1, ca-

ractérisé en ce que ledit objet est dégraissé dans une solution alcaline lors d'une étape initiale.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit objet est chauffé à une température comprise environ entre 200 et 240 degrés celsius avant ladite étape B) ou avant ladite étape A).

4. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit décapage ionique est effectué pendant environ 5 à 8 minutes avec une tension de polarisation d'un plasma d'argon d'environ 1100 volts.

5. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit métal déposé lors de ladite étape B) est formé par du titane ou du zirconium sensiblement pur, cette couche étant déposée par pulvérisation cathodique, une tension de polarisation comprise environ entre 100 et 130 volts étant appliquée audit objet.

6. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit matériau dur est du carbonitride de titane ou de zirconium, ce matériau dur étant déposé par pulvérisation cathodique avec une tension de polarisation dudit objet comprise environ entre 120 et 150 volts.

7. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche d'accrochage est à base d'or et présente une épaisseur comprise environ entre 0.1 et 0.2 µm, une tension de polarisation comprise environ entre 20 et 50 volts étant appliquée audit objet.

8. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit traitement thermique est effectué sur une durée d'au moins une heure dans une enceinte de traitement thermique avec une température située environ entre 510 et 550 degrés celsius.

9. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est prévu un dégraissage chimique et/ou électrolytique entre les étapes E) et F).

10. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit plaquage or est constitué d'or sensiblement pur et présente une épaisseur d'au moins 3 µm.

11. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite étape G) est suivie par l'étape:

H) dépôt d'une couche superficielle de mise en couleur et formée d'un alliage comprenant en majeure partie de l'or.

12. Procédé de dépôt selon la revendication 11, caractérisé en ce que ladite couche superficielle est en or à environ 22 ou 23 carats, l'épaisseur de cette couche superficielle étant inférieure ou sensiblement égale à 1 µm.