

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

(11) **CH** **710708 B1**

(51) Int. Cl.: **C25D 11/26 (2006.01)**  
**G04B 37/22 (2006.01)**

**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**

(21) Numéro de la demande: 00176/15

(73) Titulaire(s):  
Officine Panerai AG, 22, Hinterbergstrasse  
6312 Steinhausen (CH)

(22) Date de dépôt: 11.02.2015

(43) Demande publiée: 15.08.2016

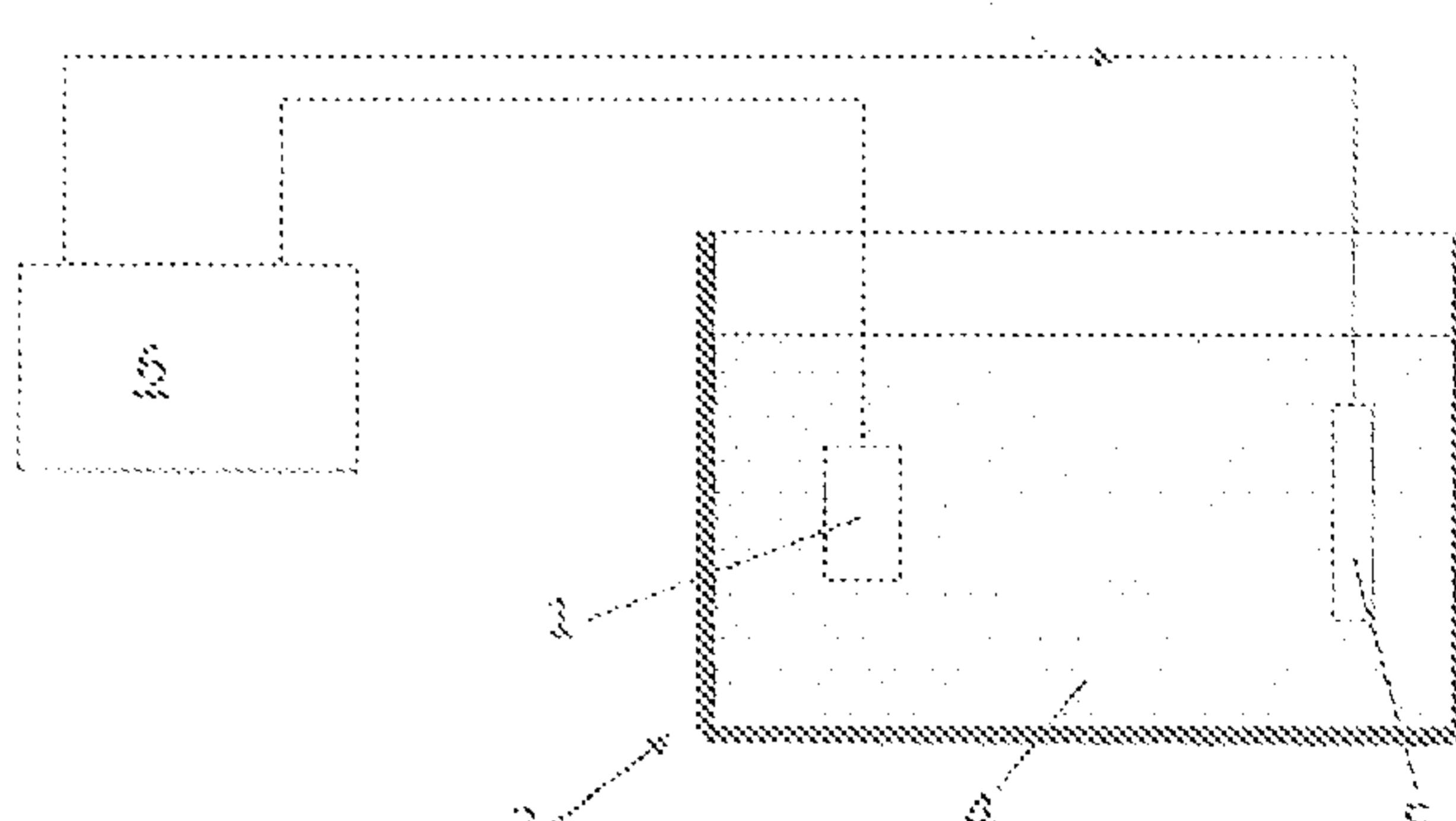
(72) Inventeur(s):  
Frédéric Dreyer-Gonzales, 1090 La Croix-sur-Lutry (CH)  
Arnaud Houriet, 2610 St-Imier (CH)

(24) Brevet délivré: 30.11.2020

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

**(54) Composant en titane-molybdène comprenant une couche de surface céramisée et procédé de céramisation.**

(57) L'invention concerne un composant (1) comprenant un substrat de titane-molybdène. Le substrat de titane-molybdène comporte un revêtement céramique constitué d'une couche d'oxyde de titane, dans lequel le substrat de titane-molybdène présente une dureté vickers moyenne de 400Hv et le revêtement céramique présente une dureté vickers comprise entre 1500Hv et 3000 Hv. L'invention concerne également un procédé de céramisation permettant de croître un revêtement céramique à la surface du composant, le procédé étant un procédé d'oxydation par micro-arc plasma.



**Description**

**Domaine technique**

**[0001]** La présente invention concerne un composant en alliage de titane-molybdène.. Elle concerne également un procédé de céramisation permettant d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier tribologiques, de ce composant.

**Etat de la technique**

**[0002]** Le molybdène permet d'obtenir des propriétés intéressantes lorsqu'il est utilisé comme élément d'alliage du titane. Ainsi les alliages de titane-molybdène sont fortement résistants. Par exemple, ils ne se corrodent pas à température élevée et présentent l'avantage d'être extrêmement malléables à froid.

**[0003]** Le molybdène associé au titane peut remplacer avantageusement des éléments graphites dans les applications à haute température. De plus, le disulfure de molybdène constitue un bon lubrifiant notamment à haute température.

**[0004]** Le molybdène est ainsi utilisé dans de nombreux domaines grâce à ses propriétés chimiques et mécaniques. Il est par exemple utilisé dans le domaine médical pour la fabrication de plaques employées en chirurgie, ou encore pour la conception d'implants dentaires.

**[0005]** Le molybdène est également utilisé dans l'aéronautique et dans l'industrie pétrolière comme catalyseur. Certaines parties d'avion et de missiles sont composées de molybdène. Le molybdène est aussi compris dans la composition de l'acier inoxydable utilisé dans le milieu marin pour sa forte résistance à la corrosion.

**[0006]** Les alliages de type titane-molybdène sont aussi destinés à l'industrie joaillière en particulier pour la conception de composants d'habillage horlogers haut de gamme et de composants de mouvements horlogers.

**[0007]** La demande EP1231299 décrit un revêtement multifonctionnel de protection d'alliages non ferreux. Ce revêtement est une couche solide, dure, et poreuse. Il est composé de céramique oxydée prenant la forme d'une matrice. Un composé fonctionnel est ensuite introduit dans les pores de cette matrice. Les composés fonctionnels sont choisis parmi une série de métaux et/ou de composés réfractaires. La couche de matrice en céramique oxydée est appliquée par une méthode d'oxydation électrolytique. Cette couche présente une adhérence élevée à la base. La porosité souhaitée de la couche d'oxyde est obtenue par le réglage des paramètres du procédé d'oxydation. Les composés fonctionnels sont ensuite introduits dans la structure poreuse de la matrice en céramique. Suite à l'introduction des composés fonctionnels, le revêtement composite est soumis à un traitement de finition. La surface développée de la structure poreuse de la couche de matrice crée un nouveau revêtement à haute résistance de cohésion. Cette surface présente une dureté et une résistance mécanique accrue, une certaine plasticité, ainsi qu'une résistance au contact de charges dynamiques et de vibrations.

**[0008]** Le document US20100252241 décrit un composant d'échange thermique revêtu de céramique. Le procédé de fabrication de l'élément de céramique est obtenu par la création d'un revêtement en oxyde métallique poreux sur une surface en aluminium du composant d'échange thermique. Ce revêtement est obtenu par dépôt électrochimique d'un oxyde métallique sur la surface d'aluminium et par la superposition d'un agent de neutralisation sur les oxydes métalliques des revêtements en céramique.

**[0009]** La demande US20070068647 concerne un procédé de production d'un implant médical à base d'un alliage de titane. La fabrication est effectuée par coulée de l'alliage dans un moule dont la forme correspond à l'implant à produire. L'invention prévoit l'usage de titane mis sous pression isostatique, puis trempé. Cette invention concerne un implant médical composé d'un alliage à base de titane. Elle permet de combiner les avantages que procure le titane, en particulier ses fortes propriétés mécaniques, ainsi que la facilité d'utilisation dans un procédé de moulage. L'invention permet également de produire des implants complexes, comme par exemple des parties de fémur ou des prothèses de hanche qu'il est économiquement impossible d'obtenir par des procédés de forgeage classique.

**[0010]** La demande EP1695676 décrit un procédé permettant de verser un alliage de titane-molybdène dans un moule afin d'obtenir un implant dont la forme correspond au moule utilisé. Le moule subit une pression isostatique à chaud, et est ensuite soumis à un processus de refroidissement. L'alliage de titane molybdène comprend 7,5 à 25% de molybdène et des grains de taille moyenne de trois millimètres.

**[0011]** Les alliages de titane-molybdène possèdent des qualités mécaniques et chimiques intéressantes. Ces alliages présentent cependant une certaine fragilité, notamment face à l'usure et aux chocs. En effet, les contraintes mécaniques et environnementales opposées aux composants en titane-molybdène, telles que les frottements, influent sur la rapidité de l'usure à laquelle ces composants sont soumis.

**[0012]** Les premiers documents suscités se réfèrent au procédé classique de céramisation par oxydation, permettant de solidifier des alliages de métaux non ferreux. Cependant, le procédé de céramisation évoqué dans ces documents est effectué sur un alliage non ferreux autre que le titane-molybdène. De plus, le revêtement céramique évoqué est formé sur un composant aux seules fins de favoriser un procédé d'échange thermique. Les autres documents suscités évoquent des composants en titane, voire en alliage de titane-molybdène et démontrent les qualités révélées par un tel alliage, telle que sa malléabilité lors d'un procédé de moulage par exemple. Malgré les qualités mécaniques et chimiques conférées à

l'alliage titane-molybdène, il présente une résistance à la corrosion et à l'usure perfectible. aucun des documents évoqués ne décrit de moyens permettant de bien résoudre ce problème.

[0013] Pour pallier ces différents inconvénients, l'invention prévoit différents moyens techniques.

#### Bref résumé de l'invention

[0014] Tout d'abord, un premier objet de l'invention consiste à prévoir un composant présentant une grande résistance face à un environnement corrosif.

[0015] Un autre objet de l'invention consiste à prévoir un composant montrant une forte résistance à l'usure.

[0016] Enfin un autre objet de l'invention consiste à prévoir un composant possédant des propriétés mécaniques et chimiques avantageuses pour des applications dans des domaines très variés, et notamment dans l'horlogerie.

[0017] Pour ce faire, l'invention prévoit un composant comprenant un substrat de titane-molybdène traité à l'aide d'un procédé d'oxydation par micro-arcs plasma permettant d'obtenir un revêtement céramique à la surface dudit substrat.

[0018] Une telle composition permet au composant en titane-molybdène d'être doté de propriétés exceptionnelles. La couche céramisée présente en effet une forte résistance à la corrosion ainsi que de très bonnes propriétés mécaniques. De plus, en cas de violents chocs sur la couche céramisée, le titane mis à nu présentera une bonne résistance à l'usure et à la corrosion pour un métal.

[0019] Selon une telle configuration, le revêtement céramique situé à la surface du substrat a une épaisseur comprise entre 20 et 150 micromètres.

[0020] Selon une première variante, le substrat comporte une ou plusieurs zones sélectionnées parmi des trous, des taraudages et des filetages. L'intérieur de ces zones sélectionnées parmi les trous, les taraudages et les filetages du composant est également céramisé avec une épaisseur réduite.

[0021] Selon l'invention, le revêtement céramique comporte une dureté comprise entre 1500Hv et 3000Hv, dépendant de paramètre de céramisation et de la densité de la couche céramisée.

[0022] De manière avantageuse, le substrat de titane-molybdène présente une dureté moyenne de 400Hv.

[0023] Selon un mode de réalisation avantageux, le revêtement céramique résiste à un essai de dix chutes sur lit de graviers à une hauteur de 40 centimètres du composant, selon les normes ISO 23160 : 2011.

[0024] Selon un autre mode de réalisation avantageux, le revêtement céramique montre un état de surface comportant de légères altérations après 36 heures d'un test conforme à la norme ISO 23160 : 2011.

[0025] De manière avantageuse, l'alliage de titane-molybdène est adapté à la fabrication de plaques de petites tailles soumises à des contraintes environnementales ou mécaniques.

[0026] Egalement de manière avantageuse, le composant constitue un composant d'habillage horloger ou de mouvement horloger, ou d'implant dentaire, ou de lunetterie, ou encore d'instrument d'écriture.

[0027] L'invention prévoit également un procédé de céramisation permettant de croître un revêtement céramique à la surface d'un substrat comprenant un substrat de titane-molybdène. Le procédé est un procédé d'oxydation par micro-arcs plasma comprenant les étapes suivantes:

l'immersion du substrat à revêtir dans un bain électrolytique composé d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin, le substrat formant l'une des électrodes; et

l'application d'un courant comprenant des pulses de courant positifs et négatifs alternant avec une fréquence comprise entre 10 Hz et 10000 Hz.

[0028] Selon un premier mode de réalisation, la densité de courant des pulses de courant est comprise entre 2 et 200 A/dm<sup>2</sup> de manière à appliquer une tension entre le composant et la cathode, de l'ordre de 100 volts à 1000 volts.

[0029] Une tension comprise entre 100 volts et 1000 volts présente l'avantage de créer un plasma électrolytique nécessaire à la formation du revêtement sur le composant.

[0030] Selon un autre mode de réalisation, les pulses de courant sont séparés par un temps mort où aucun courant n'est appliqué.

[0031] Selon encore un autre mode de réalisation, la durée du temps mort est de préférence d'environ 10% de la durée totale du pulse de courant.

[0032] Ainsi la durée du temps mort est telle que la tension chute à zéro. Par exemple, chacun des pulses de courant positif et négatif peut présenter une amplitude maximale suivie d'une décroissance du courant jusqu'à une valeur nulle.

[0033] De manière avantageuse, la tension moyenne minimale est ajustée de façon à être comprise entre 0 et 99,9% de la tension maximale.

[0034] Selon une variante de réalisation, une préparation de surface comprenant une étape de nettoyage et de dégraissage est effectuée.

[0035] Selon encore une autre variante de réalisation, une étape de micro-sablage est effectuée consécutivement à la croissance de la couche afin d'éliminer partiellement la partie superficielle poreuse.

[0036] De manière avantageuse, les composants comportant une ou plusieurs zones sélectionnées parmi des trous, des filetages et des taraudages, font l'objet d'une première étape de céramisation.

[0037] Egalement de manière avantageuse, les composants font ensuite l'objet d'une céramisation forte.

#### Brève description des figures

[0038] Tous les détails de réalisation sont donnés dans la description qui suit, complétée par les figures 1 à 5B, présentées uniquement à des fins d'exemples non limitatifs, et dans lesquelles:

la figure 1 est une vue schématique d'une installation d'électrolyse;

la figure 2 est une vue en coupe du composant comportant un revêtement céramique formé par le procédé d'oxydation par micro-arcs plasma;

les figures 3A, 3B et 3C représentent différentes vues d'un revêtement formé par le procédé d'oxydation selon l'invention;

la figure 4 illustre un boîtier de montre; et

les figures 5A et 5B représentent la couche obtenue sur le composant en titane-molybdène par le procédé d'oxydation par micro-arcs plasma.

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

[0039] L'invention prévoit un composant 1 comprenant un substrat 7 constitué d'un alliage de titane-molybdène (par exemple de type TiMo15). Le substrat 7 est traité à l'aide d'un procédé d'oxydation par micro-arcs plasma permettant d'obtenir un revêtement 2 céramique à la surface du substrat 7 en titane-molybdène.

[0040] Le tableau 1 permet de comparer les propriétés mécaniques de l'alliage en titane-molybdène TiMo15 avec celles d'un alliage de titane conventionnel et acier inoxydable type 316 L.

Implant Material	ASTM Spec.	UTS (MPa)	0.2% YS (MPa)	Elong. In 50 mm (%)
Ti-15Mo*	F 2066	724	552	12
Ti-Grade 4*	F67	550	483	15
316L stainless	F139	490	190	40

Tableau 1

[0041] Le tableau 2 démontre l'excellente résistance à la corrosion du titane-molybdène. Les essais comparatifs concernent la vitesse de corrosion en mm/an d'un titane Grade 2 et d'un titane type TiMo 15 immersés dans différentes solutions acides et basiques.

[0042] Le tableau 3 présente la composition chimique d'un alliage TiMo15 typique (par exemple l'alliage Erigan, Zapp).

	Boiling 5% HCl	Boiling 10% HCl	Boiling 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Boiling 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Boiling 40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(60°C) 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(80°C) 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Ti Grade 2	27.9	76.5	43.2	144.8	>228.6	3.76	12.42
Ti-15Mo	0.18	1.52	0.18	0.76	25.4	0.02	2.41

**Tableau 2**

[0043]

		Material Chemical composition (Mass-%) (min-max)									
Brand Name	norms	C	Fe	O	H	N	Al	V	Mo	Nb	Ti
TiMo15	ASTM F2066.1SO 5832-14	0.10	0.20	0.0150	0.05	-	-	14.0 16.0-		bal	

**Tableau 3**

[0044] La figure 2 est une illustration en coupe du composant 1 selon l'invention. Ce composant 1 comporte un revêtement 2 formé par le procédé d'oxydation en micro-arcs plasma. Le revêtement 2 comprend une couche 21 dure de céramique épaisse obtenue par transformation du substrat et formant environ deux tiers de l'épaisseur totale du revêtement 2. Une couche 22 externe poreuse en croissance sur le substrat constitue environ un tiers de l'épaisseur totale du revêtement 2. Par exemple, pour une croissance de 30 micromètres en surépaisseur, environ 66 micromètres de substrat de base sont transformés.

[0045] Le revêtement 2 est formé par la matière substrat 7 transformée pendant le procédé d'oxydation. Le revêtement 2 s'étend par croissance au-delà de la surface 8 initiale du composant 1. Une surépaisseur est créée par rapport à la surface 8 initiale du composant 1 par la croissance du revêtement 2.

[0046] La couche céramisée présente d'excellentes propriétés face à la corrosion ainsi que face à l'usure. Les bonnes propriétés mécaniques favorisent également la tenue de la couche, notamment lors de chocs ou de sollicitations à hautes contraintes mécaniques.

[0047] L'épaisseur du revêtement 2 s'élève d'une à plusieurs dizaines de micromètres dans les trous et filetages et à quelques centaines de micromètres sur les surfaces sensiblement lisses et homogènes. L'importance de l'épaisseur de la couche du revêtement 2 a une incidence sur l'épaisseur de la couche fonctionnelle. Un rapport 1/3 - 2/3 est observé entre la couche poreuse 22 (1/3) et la couche dense 21 (2/3). Plus l'épaisseur de la couche du revêtement 2 est conséquente, plus l'épaisseur de la couche dense 21 est importante. La majeure partie de la couche poreuse est par ailleurs éliminée lors de l'étape de micro-sablage.

[0048] Le revêtement 2 ainsi obtenu a une dureté pouvant s'élever à 3000Hv. Ce revêtement 2 présente par conséquent une excellente résistance à l'usure, aux chocs et à la corrosion. Le revêtement 2 comporte de plus une coloration correspondante à la coloration naturelle de l'oxyde de titane (gris pigeon).

[0049] La figure 2 montre une vue en coupe du composant 1 avec le revêtement 2 formé par le procédé de céramisation.

[0050] Les composants 1 traités par le procédé d'oxydation par micro-arcs plasma peuvent être des composants de mouvement de montres mécaniques soumis à des contraintes mécaniques, ou des composants d'habillage de montres soumis à des contraintes agressives environnementales, telles que l'usure, l'humidité, etc. Ces composants 1 peuvent également appartenir à des objets de lunetterie ou encore d'écriture.

[0051] Le procédé de céramisation ou procédé d'oxydation par micro-arcs est effectué par traitement électrolytique. La figure 1 représente un exemple de réalisation d'une installation pour traitement électrolytique.

[0052] Selon la figure 1, l'installation comporte une cuve 3 contenant un bain 4 électrolytique. Une cathode 5, ainsi qu'une anode correspondante au composant 1 à revêtir sont plongées dans un électrolyte 4. Cette installation comporte également un bloc 6 d'alimentation en courant apte à générer un courant 31 alternatif.

[0053] Le procédé de céramisation ou procédé d'oxydation par micro-arcs plasma comprend différentes étapes. La première étape consiste, selon un mode de réalisation, à immerger le composant 1 à revêtir dans l'électrolyte 4. Ensuite le courant 31 alternatif est généré afin d'appliquer une tension entre le composant 1, et la cathode 5.

[0054] Selon ce mode de réalisation, l'électrolyte 4 peut comprendre une solution aqueuse composée d'hydroxyde de métal alcalin tel que le potassium ou le sodium, et d'un sel oxyacide d'un métal alcalin. L'électrolyte 4 est typiquement maintenu à une température comprise entre 10°C et 55°C.

[0055] Le courant appliqué comprend des pulses de courant positifs et négatifs, alternant entre une fréquence comprise entre 10 et 10 000 Hertz. La densité de courant des pulses de courant est comprise entre 2 et 200 A/dm<sup>2</sup> afin d'appliquer une tension entre le composant 1 et la cathode 5 de l'ordre de 100 à 1000 volts. Une tension de cet ordre permet de créer un plasma électrolytique qui est nécessaire à la formation du revêtement 2 sur le substrat 7.

[0056] Selon une autre variante de réalisation, les pulses de courant peuvent également être séparées par un temps mort, durant lequel aucun courant n'est appliqué. La durée du temps mort est d'environ 10% de la durée totale du-pulse de courant, soit d'une durée telle que la tension chute à zéro. Par exemple, chacun des pulses de courant positif et négatif peut présenter une amplitude maximale, suivie d'une décroissance de courant jusqu'à une valeur nulle. Par conséquent,

la tension à émettre est cyclée entre une tension minimale („baseline“) et une tension maximale („ceiling line“). La tension minimale est préféablement ajustée entre une tension comprise entre 0 et 99,9% du pic maximum de la tension plafond. La tension de base (par exemple 30% de la tension plafond) permettra de favoriser la formation de micro-arcs électriques visibles à l'oeil nu, alors qu'une tension de base plus conséquente (par exemple 60% de la tension plafond), permettra de favoriser la création d'un plasma continu, également visible à l'oeil nu (relatif à la perception rétinienne de 0,1 à 0,2 secondes). L'influence du choix des tensions moyennes minimales de base par rapport à la tension maximale et donc du type de micro-arcs obtenus permet de maîtriser une couche plus ou moins dense et homogène. La densification de la couche est également fonction de la fréquence d'alternance entre les courants anodiques et cathodiques. En effet, la croissance de la couche nanoporeuse a lieu sous courant anodique alors que sous courant cathodique la densification des nanoporosités est observée.

**[0057]** Par conséquent, le choix de privilégier une intensité minimale de tension par rapport à une tension maximale permet de maîtriser le résultat, soit la densité et l'homogénéité plus ou moins prononcée de la couche du revêtement 2 céramique. La densification de la couche est en effet consécutive à la fréquence d'alternance entre les courants anodiques et cathodiques.

**[0058]** La vitesse de croissance du revêtement 2 dépend donc du type de fréquence et de la nature du pulse émis. Plus particulièrement, la vitesse de croissance dépend du passage entre un courant cathodique et anodique et de l'amplitude du courant. Par exemple, la vitesse de croissance du revêtement 2 peut être de 1 micromètre par minute, pour une tension appliquée de 100 à 400 volts et une fréquence de l'ordre de 1000 hertz. L'épaisseur du revêtement 2 ainsi obtenu peut varier entre une épaisseur de dizaines de micromètres de manière homogène sur la pièce, pour autant que le posage utilisé pour maintenir le composant soit adapté et ne modifie pas la formation de micro-arcs, et une épaisseur d'une centaine de micromètres. Le procédé d'oxydation par micro-arcs plasma est décrit par exemple dans le document WO03083181.

**[0059]** L'intensité du procédé de céramisation varie en fonction du substrat 7 à revêtir. Ainsi, la céramisation d'un substrat 7 comprenant des zones de filetage, de taraudage et des trous, est dite fine. Ce type de céramisation engendre un revêtement 2 d'une épaisseur de quelques micromètres (par exemple d'une épaisseur entre 1 et 100 micromètres ou encore entre 10 et 50 micromètres) permettant de densifier et de durcir les zones hétérogènes. En effet, il est avantageux que les zones comportant une structuration particulièrement fine, soient revêtues d'un revêtement 2 moins épais que sur le reste de la surface du composant 1.

**[0060]** Ainsi, selon une variante du procédé d'oxydation par micro-arcs plasma, il permet d'obtenir dans un premier temps un revêtement 2 sur les zones à structuration fine.

**[0061]** Ensuite, la céramisation est avantageusement poursuivie par une céramisation dite forte. Dans ce dernier cas, la couche du revêtement 2 s'étend de plusieurs dizaines à centaines de micromètres. Les zones à structuration fine sont protégées par des joints afin de former le revêtement 2 sur le reste du composant 1. Les joints utilisés pour masquer les zones à structuration fine peuvent être constitués de silicone ou tout autre moyen de protection résistant au traitement d'oxydation par micro-arcs plasma et pouvant être éliminé à la fin du procédé. Ce joint a pour effet de créer un effet sélectif et d'éviter toute croissance d'oxydation par micro-arcs sur les zones protégées par le joint en silicone. En effet, une céramisation trop forte sur des zones filetées par exemple, risquerait d'éroder le filetage.

**[0062]** Une préparation de surface est nécessaire avant la mise en oeuvre du procédé de céramisation. Les substrats 7 doivent être nettoyés et dégraissés à l'eau bouillante, ou préparés par l'utilisation d'un nettoyant alcalin tel qu'une solution de nettoyant PARCO (produit de Henkel Surface Technologies, division de Henkel Corporation, Madison Heights, Michigan). Après nettoyage, la pièce est rincée à l'eau distillée.

**[0063]** Les composants 1 qui ont été soumis au procédé d'oxydation par micro-arcs plasma comportent une couche oxydée de céramique permettant d'obtenir différents avantages. Ces avantages sont une dureté élevée comprise entre 1500 et 3000 Hv (dureté Vickers), une résistance forte à l'usure, aux chocs et à la corrosion, ainsi qu'une coloration naturelle de l'oxyde du substrat 7 en titane-molybdène. Un tel procédé permet de plus d'obtenir une adhésion parfaite entre le revêtement 2 céramique et le substrat 7. En effet la couche de céramique n'est pas projetée sur le substrat 7 mais est en partie obtenue par extension du substrat 7. Enfin, un tel procédé permet de revêtir les parties internes des composants 1 d'un revêtement 2 céramique. Ce procédé engendre enfin un faible coefficient de friction entre les pièces respectivement traitées, ce qui permet de pouvoir envisager des pivotements sans lubrifiant.

**[0064]** Les figures 3A à 3C permettent d'observer l'état de surface du revêtement suite au procédé de céramisation, en l'espèce sur un composant d'habillage horloger. La figure 3A montre un état de surface rugueux. La figure 3B est une coupe transversale de la couche de revêtement 2 obtenue par croissance. La figure 3C représente la surface du revêtement après tribofinition type micro-sablage.

**[0065]** La figure 4 représente à titre d'exemple, un boîtier de montre sur lequel le procédé d'oxydation par micro-arcs a été effectué. Le revêtement 2 a été formé sur différentes parties de la boîte de montre, telles que la carrure 91, les cornes 92, le levier 93, et le cache-couronne 94, ainsi que sur la lunette 95, et la couronne 96.

**[0066]** Les figures 5A et 5B représentent le revêtement 2 obtenu sur un substrat 7 de titane-molybdène. La couche de revêtement 2 n'a ici pas fait l'objet d'une tribofinition et présente par conséquent une rugosité de surface plus élevée que sur une pièce ayant subi un micro-sablage.

**[0067]** Une étape de tribofinition de type micro-sablage est préférentiellement effectuée suite au procédé de céramisation. Cette étape permet, tel que l'illustre les figures 3A à 3C, d'obtenir un état de surface optimum et dépourvu des derniers micromètres de la couche 22 poreuse de céramique.

**[0068]** Le revêtement 2 céramique obtenu par un tel procédé comporte une couche dense et uniforme, d'une épaisseur comprise entre 20 et 50 micromètres.

**[0069]** Le revêtement 2 céramique en surface de substrat 7 présente une couche de dureté s'élevant à une moyenne de 2800 à 3000 Hv. La dureté et la solidité du revêtement 2 céramique sont rapportées par une série de tests.

**[0070]** Le test à l'usure vise tout d'abord à évaluer la résistance d'un composant 1 comportant un revêtement 2 de céramisation face à des billes céramiques. Pour ce faire, l'échantillon est mélangé à 2 kilos de billes de céramiques d'un diamètre de 3 millimètres, un demi-litre d'eau et à 10 centimètres cube de mouillant, pendant 36 heures. La vitesse de rotation est de 46 tours par minute.

**[0071]** Après 6 heures de test, l'échantillon présente des surfaces brillantes. Aucune évolution n'est constatée à l'issue des 36 heures de test. L'échantillon est par conséquent fortement résistant à l'usure.

**[0072]** Le second test est dit „rayures fines“. Il consiste à placer l'échantillon ainsi que 5 à 15 feutres et 10 grammes de poudre de verre „Bremor BR650“ dans une chambre d'un diamètre de 80 millimètres et de 60 millimètres de hauteur comprenant des parois en buvard. Celle-ci est mise en rotation durant 24 heures à une vitesse de 90trs/min. Le test de rayures fines permet de démontrer une excellente résistance du revêtement 2 céramique aux rayures.

**[0073]** Le revêtement 2 céramique fait également l'objet d'un test de chute sur lit de graviers. Ce test effectué conformément à la norme ISO 23160 : 2011 consiste à faire chuter l'échantillon sur un lit de 8 centimètres sur 500 centimètres carrés de chips céramiques de 3 millimètres de diamètre, de 12 millimètres de longueur et d'une dureté de 800 à 1000 Hv. La chute est effectuée d'une hauteur de 40 centimètres. Le boîtier de montre à tester est chargé avec une masselotte représentant le poids du mouvement mécanique normalement intégré dans la tête de montre. Suite à une dizaine de chutes sur lit de graviers et céramiques, de très faibles impacts sont constatés au niveau des arrêtes des composants. La carrière présente par conséquent une excellente résistance aux chocs et impacts sur lit de graviers.

**[0074]** Le revêtement 2 céramique est enfin soumis au test de sueur synthétique conforme aux normes NIHS 96-50 et ISO 3160-2. Les pièces testées sont placées sur un support imbibé de sueur dans un environnement de 40 degrés et d'une humidité relative de 95 à 100%, durant une durée de 6 jours. Après 6 jours de tests, des piqûres de corrosion sont visibles sur les zones testées de titane dépourvu de revêtement céramique. Par conséquent, le revêtement 2 céramique permet de créer une couche de protection du substrat 7 titane-molybdène. Aucune corrosion n'est visible sur les zones de la carrière revêtues d'une couche céramisée.

### Numéros de référence employés sur les figures

**[0075]**

- 1 composant
- 2 revêtement
- 21 couche dure
- 22 couche externe poreuse
- 3 cuve
- 31 courant alternatif
- 4 bain électrolytique
- 5 cathode
- 6 bloc d'alimentation en courant
- 7 substrat de titane-molybdène
- 8 surface initiale
- 9 boîtier de montre
- 91 carrière
- 92 cornes
- 93 levier
- 94 cache-couronne
- 95 lunette
- 96 couronne

### Revendications

1. Composant (1) comprenant un substrat (7) de titane-molybdène, caractérisé en ce que ledit substrat (7) de titane-molybdène comporte un revêtement (2) céramique constitué d'une couche d'oxyde de titane, dans lequel le revêtement (2) céramique présente une dureté vickers comprise entre 1500Hv et 3000 Hv et a une épaisseur comprise entre 20 et 150 micromètres.

2. Composant (1) selon la revendication 1,  
dans lequel le substrat (7) comporte une ou plusieurs zones sélectionnées parmi des trous, des taraudages et des filetages, et dans lequel le revêtement (2) céramique situé à l'intérieur de ces zones sélectionnées parmi les trous, les taraudages et les filetages, a une épaisseur comprise entre 1 et 100 micromètres, et préférablement entre 10 et 50 micromètres.
3. Composant (1) selon l'une des revendications 1 ou 2,  
dans lequel le substrat (7) de titane-molybdène présente une dureté vickers moyenne de 400Hv.
4. Composant (1) selon l'une des revendications 1 à 3,  
dans lequel le revêtement (2) céramique résiste à un essai de dix chutes sur lit de gravier à une hauteur de 40 cm du composant (1) selon les normes ISO 23160 : 2011.
5. Composant (1) selon l'une des revendications 1 à 4,  
dans lequel le revêtement (2) céramique montre un état de surface comportant de légères altérations après 36 heures d'un test conforme à la norme ISO 23160 : 2011.
6. Composant (1) selon l'une des revendications 1 à 5, constituant un composant d'habillage horloger ou de mouvement horloger, ou d'implant dentaire, ou de lunetterie, ou d'instrument d'écriture.
7. Procédé de production d'un composant (1) par céramisation permettant de faire croître un revêtement (2) céramique à la surface d'un substrat (7) de titane-molybdène, caractérisé en ce que le procédé est un procédé d'oxydation par micro-arcs plasma comprenant les étapes suivantes:  
immersion du substrat (7) à revêtir dans un bain électrolytique (4) composé d'une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin, le substrat (7) formant l'une des électrodes; et  
application d'un courant comprenant des pulses de courants positifs et négatifs alternant avec une fréquence comprise entre 10 Hz et 10000 Hz, où la densité de courant des pulses de courant est comprise entre 2 et 200 A/dm<sup>2</sup> de manière à appliquer une tension entre le substrat (7) et la cathode (5), de l'ordre de 100 V à 1000 V.
8. Procédé de céramisation selon la revendication 7,  
dans lequel les pulses de courant sont séparés par un temps mort où aucun courant n'est appliqué.
9. Procédé de céramisation, selon la revendication 8,  
dans lequel la durée du temps mort est d'environ 10% de la durée totale du pulse de courant.
10. Procédé de céramisation selon l'une des revendications 7 à 9, dans lequel la tension moyenne minimale est ajustée de façon à être comprise entre 0 et 99,9% de la tension maximale.
11. Procédé de céramisation selon l'une des revendications 7 à 10, dans lequel une préparation de surface du substrat (7) comprenant une étape de nettoyage et de dégraissage est effectuée.
12. Procédé de céramisation selon l'une des revendications 7 à 11, dans lequel une étape de tribofinition par micro-sablage est effectuée.
13. Procédé de céramisation selon l'une des revendications 7 à 12, dans lequel le substrat (7) comportant une ou plusieurs zones sélectionnées parmi des trous, des filetages et des taraudages fait l'objet d'une première étape de céramisation.
14. Procédé de céramisation selon la revendication 13,  
dans lequel les zones sélectionnées parmi des trous, des filetages et des taraudages sont protégées après la première étape et dans lequel le substrat (7) fait ensuite l'objet d'une seconde étape de céramisation.

**CH 710 708 B1**

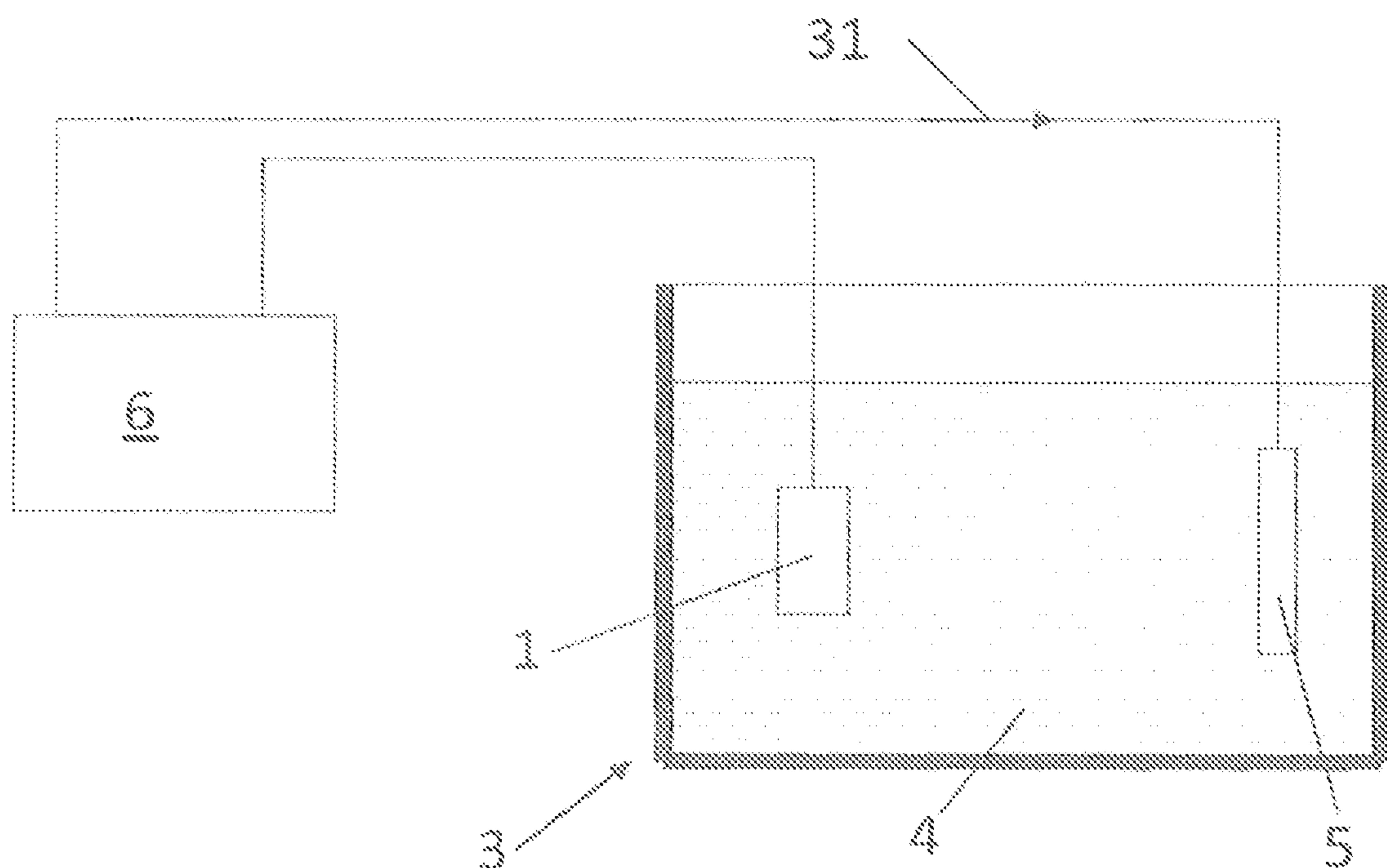


Fig. 1

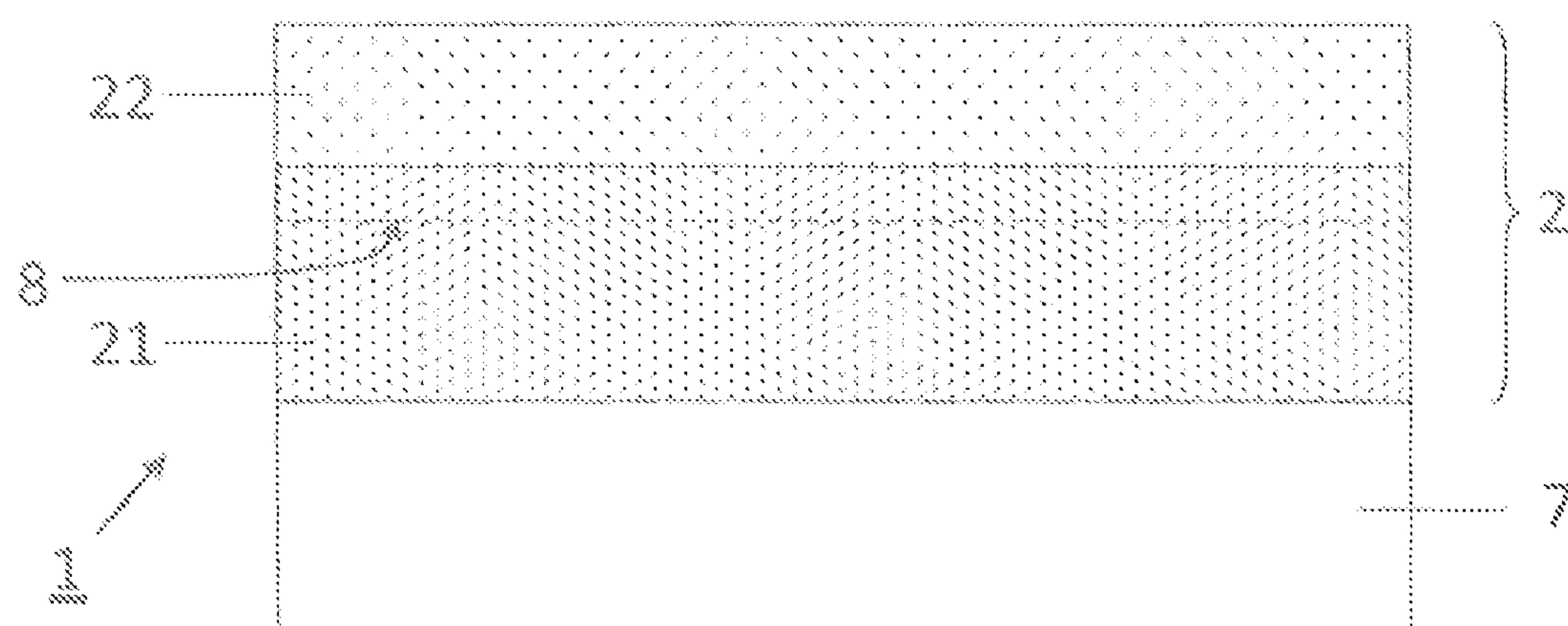


Fig. 2

**CH 710 708 B1**

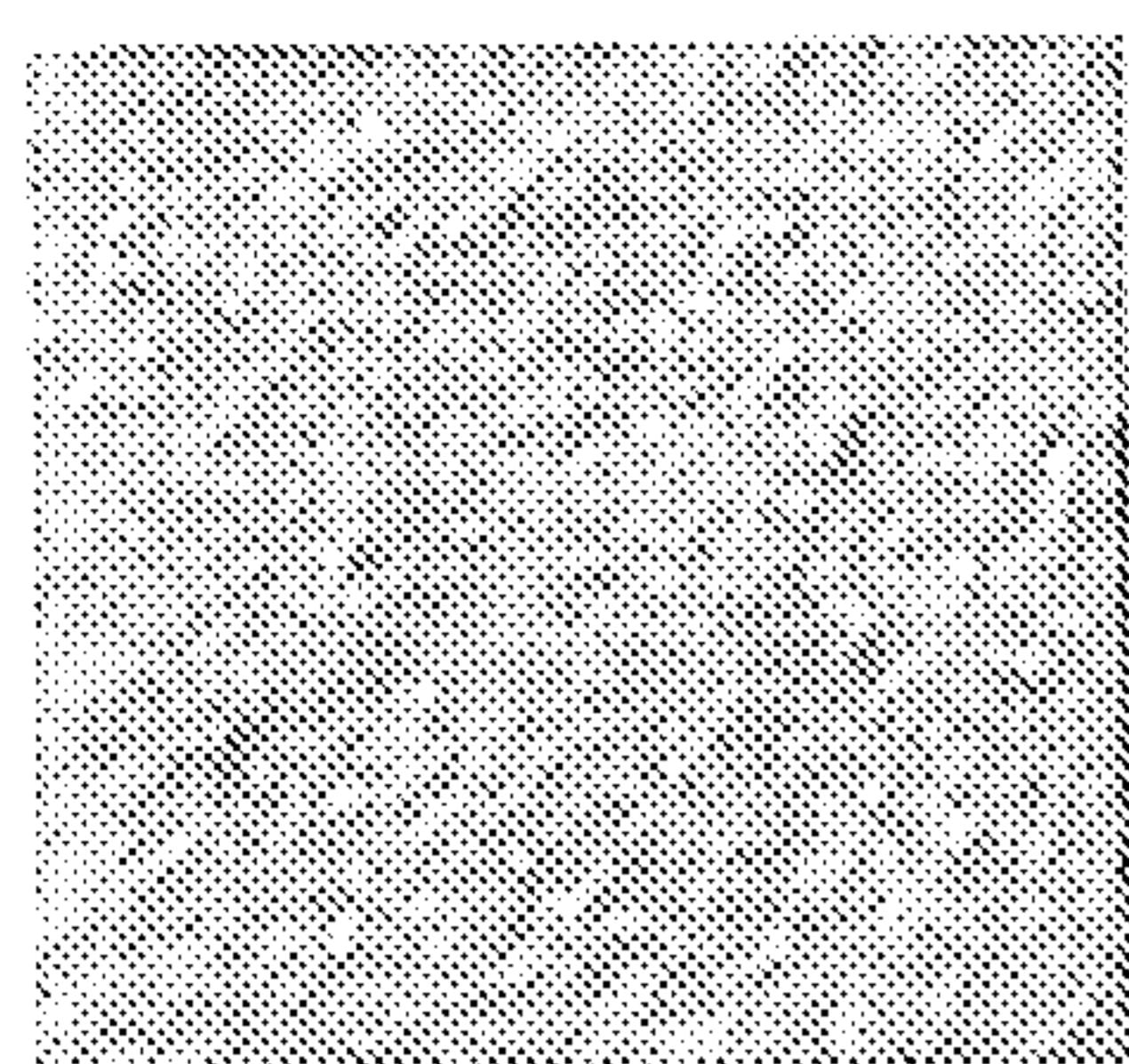


Fig. 3a

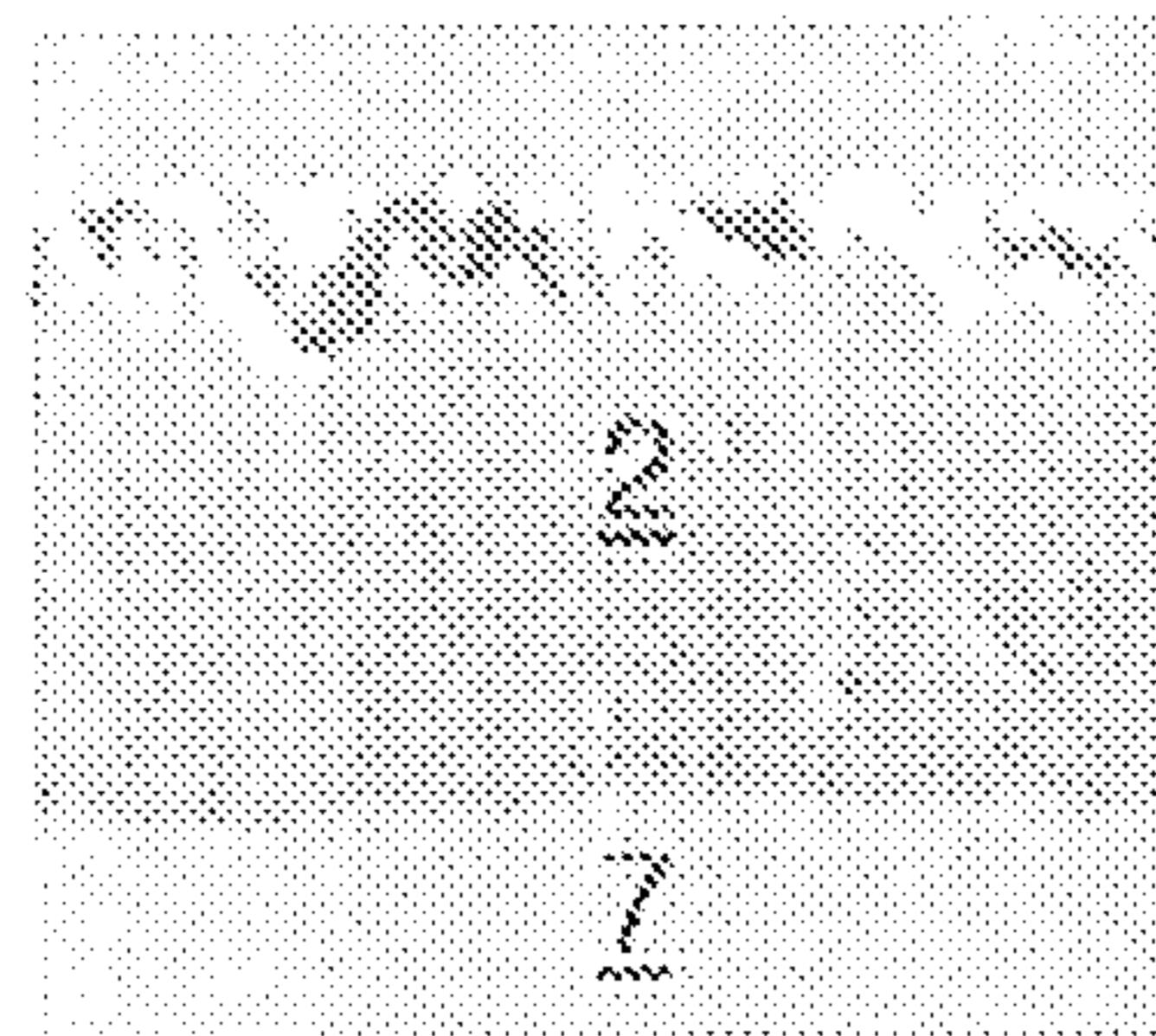


Fig. 3b

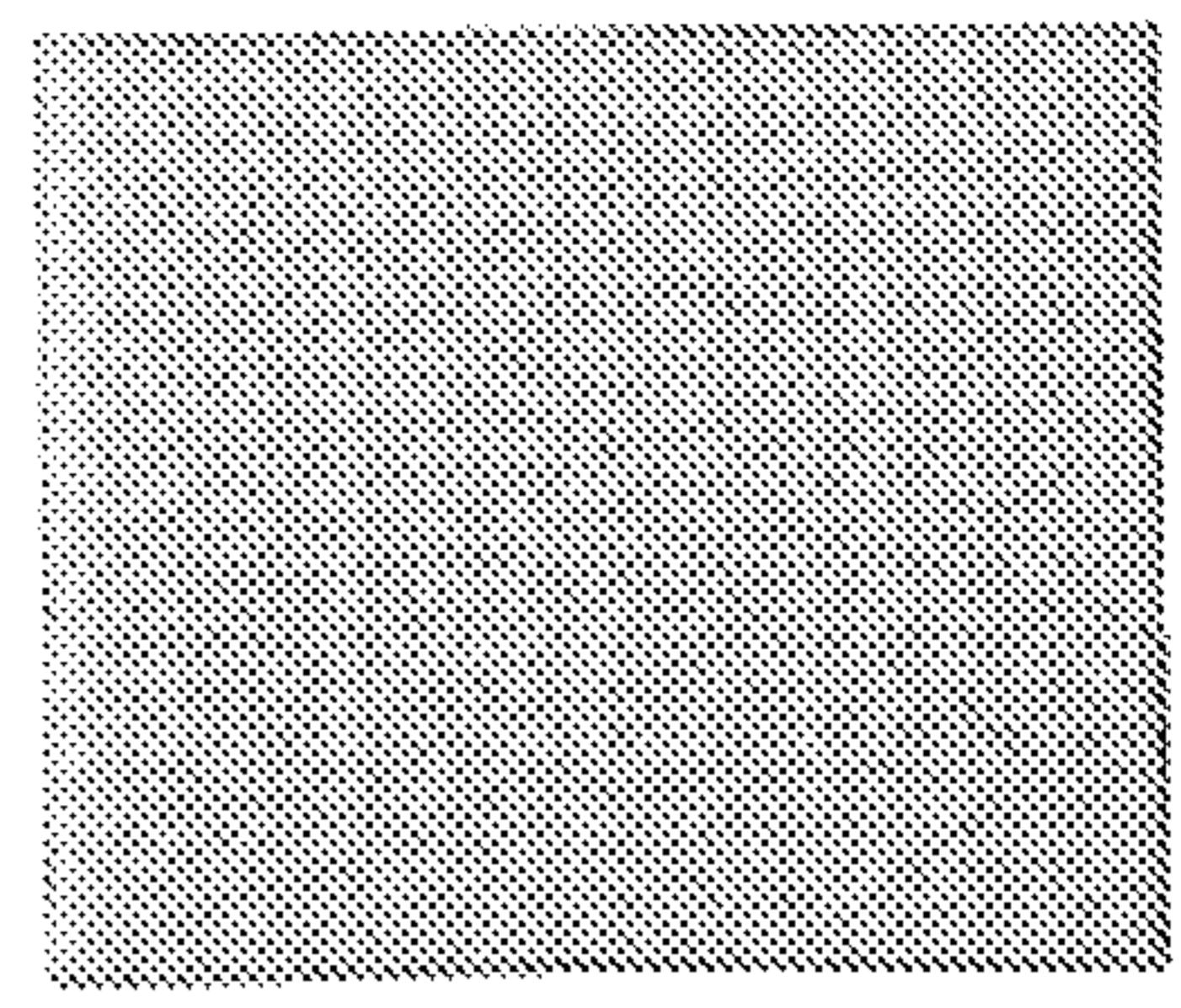


Fig. 3c

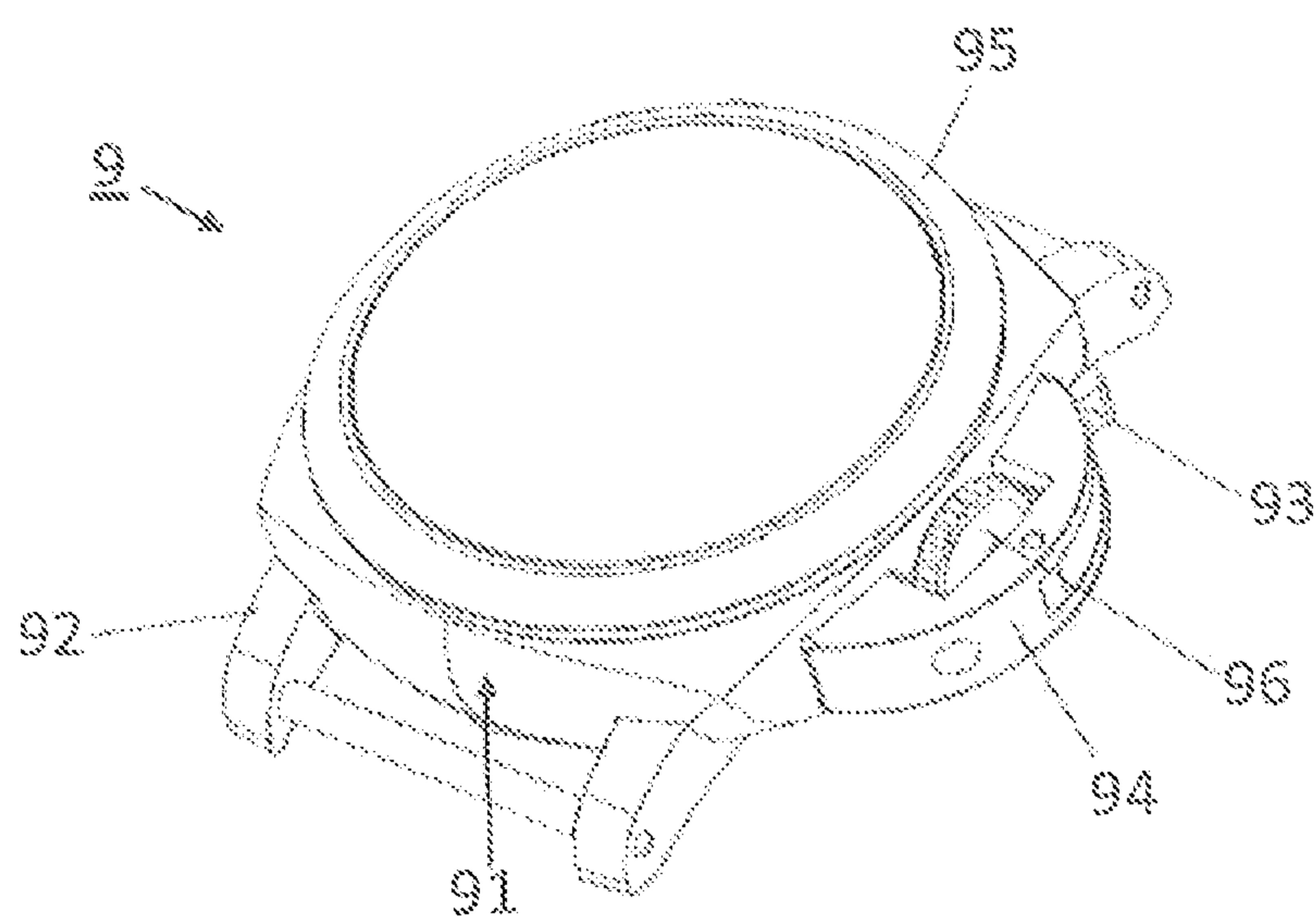


Fig. 4



Fig. 5a

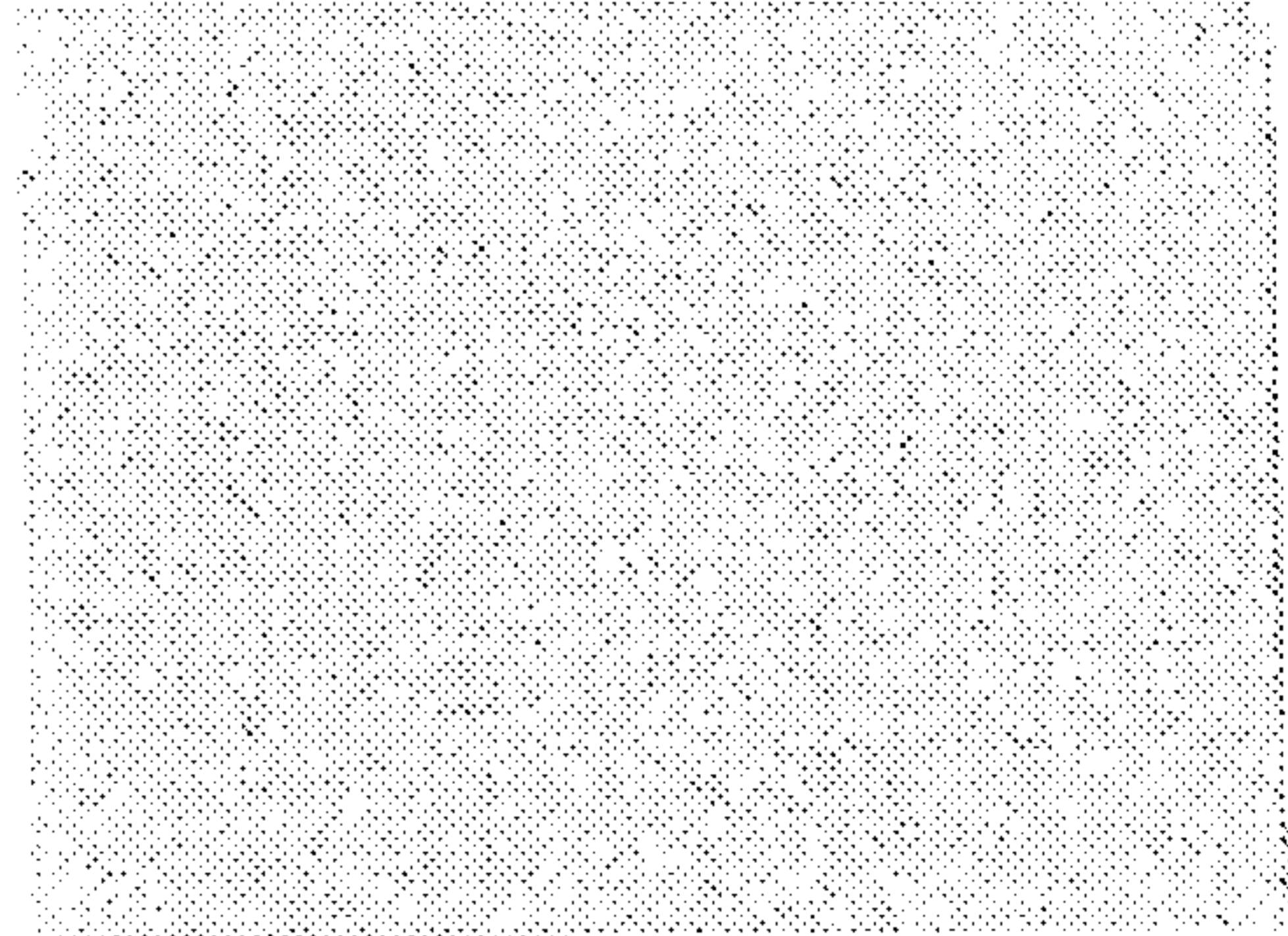


Fig. 5b