

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 715 216 B9**

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.: **C22C 19/03** (2006.01)
C25D 1/00 (2006.01)
G04B 99/00 (2006.01)
G04D 3/00 (2006.01)

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(15) Information de correction:
Version corrigée no 1
Document entier

(21) Numéro de la demande: 000908/2019

(22) Date de dépôt: 12.07.2019

(43) Demande publiée: 31.01.2020

(30) Priorité: 17.07.2018 JP 2018-133920

(24) Brevet délivré: 28.04.2023

(45) Fascicule du brevet publié: 28.04.2023

(48) Correction publiée: 30.06.2023

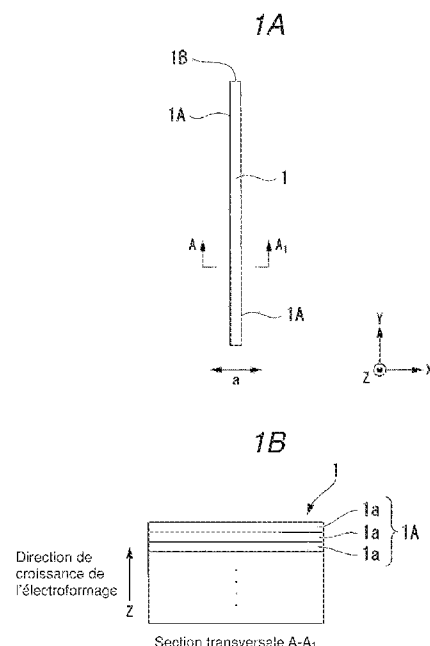
(73) Titulaire(s):
Seiko Instruments Inc., 8, Nakase 1-chome, Mihama-ku
Chiba-shi, Chiba (JP)

(72) Inventeur(s):
Matsuo Kishi, Chiba-shi, Chiba (JP)
Miei Takahama, Chiba-shi, Chiba (JP)

(74) Mandataire:
BOVARD SA Conseils en propriété intellectuelle,
Optingenstrasse 16
3013 Bern (CH)

(54) **Élément électroformé et pièce d'horlogerie.**

(57) L'objet de la présente invention est un élément électroformé par exemple pour une pièce d'assemblage telle qu'un ressort d'une pièce d'horlogerie, et une pièce d'horlogerie utilisant un tel élément. L'élément électroformé est composé d'un alliage nickel-fer constitué de nickel, de fer et d'impuretés inévitables, contenant du fer représentant 5 à 25% en masse, et possédant une partie grossièrement stratifiée (1A) dans laquelle une partie empilée (1a) ayant un gradient de teneur en fer dans la direction de l'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois. Selon un mode de réalisation préféré, la partie empilée (1a) est constituée de grains de cristal ayant un diamètre de grain moyen de 50 nm ou moins.



Description**ARRIÈRE-PLAN DE L'INVENTION****1. Domaine de l'invention**

[0001] La présente invention concerne un élément électroformé par un procédé d'électroplaquage et une pièce d'horlogerie utilisant ce procédé.

2. Description de l'art antérieur

[0002] De manière conventionnelle, une montre, qui est un petit engin de précision, particulièrement une montre mécanique, est équipée d'un grand nombre de petits composants tels que des engrenages et des ressorts.

[0003] Un petit composant de ce type est conventionnellement produit principalement par un procédé d'usinage tel que le découpage ou l'emboutissage; cependant, récemment, une méthode de production via une méthode d'électroformage a été adoptée, et ce parce qu'il y a un avantage à former un composant par la méthode d'électroformage en raison de leur plus petite tolérance dimensionnelle résultante par rapport à un composant formé par usinage. Par ailleurs, même une forme complexe peut également être formée précisément. En particulier, selon une technique appelée UVLIGA (selon la terminologie originelle allemande „Lithographie Galvanoformung Abformung“) dans laquelle la photolithographie et un procédé d'électroplaquage sont combinés, on peut produire un élément électroformé avec une très haute précision (voir, par exemple, JP-A-11-15126 (document de brevet 1)).

[0004] D'un autre côté, en tant que matériau largement utilisé pour les éléments électroformés, on connaît les corps électroformés en nickel; cependant, ce matériau possède de mauvaises propriétés de fluage et de relaxation des contraintes, et par conséquent, son usage pour former des composants tels que des ressorts a été considéré comme difficile.

[0005] Dans de telles circonstances, l'application d'un alliage composé de nickel et de fer présentant une excellente résistance au fluage et d'excellentes propriétés de résistance à la relaxation des contraintes à un élément électroformé a été tentée, et une technique pour améliorer les propriétés en optimisant la composition, la taille du grain de cristal, la dureté, etc. et en outre en effectuant un traitement thermique ou similaire est apparue (voir, par exemple, JP-A-2014-198897 (document de brevet 2)).

[0006] Cependant, afin d'améliorer la propriété de résistance au fluage et la propriété de résistance à la relaxation des contraintes par le composant électroformé de l'alliage nickel-fer, il est nécessaire d'augmenter la teneur en fer; cependant, lorsque la teneur en fer excède de 25%, le composant se trouve dans un état instable en tant que corps électroformé, et le problème est alors qu'il est difficile d'obtenir un corps électroformé dense et dur.

[0007] Ceci provient du fait qu'en plus de la détérioration de la stabilité d'une solution d'électroformage lors de la formation d'un corps électroformé, du fer est incorporé de manière stable dans une structure cubique à face centrée qui est un cristal de nickel comme une structure substituée par une teneur en fer d'environ 25%, mais lorsque la teneur en fer est augmentée pour atteindre 25% ou plus, la distorsion est augmentée et de plus, une phase maillée cubique centrée, qui est un type de structure de fer, est formée, et par conséquent, le problème qui survient est que la structure devient très instable en tant que corps électroformé, ce qui provoque une friabilité et une diminution de sa solidité structurelle.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0008] Un but de la présente demande de brevet est de fournir un élément électroformé ayant une haute précision et ayant également une excellente dureté et un excellent module de Young, et présentant également d'excellentes propriétés de résistance à la relaxation des contraintes, et également de fournir une pièce d'horlogerie utilisant l'élément électroformé comme pièce d'assemblage.

[0009] Un élément électroformé selon un aspect de la présente demande de brevet est défini par la revendication 1.

[0010] Dans l'élément électroformé selon l'aspect ci-dessus, il est préféré que la partie empilée soit constituée de grains de cristal ayant un diamètre de grain moyen de 50 nm ou moins lorsque ce dernier est mesuré par diffractométrie à rayons X.

[0011] Dans l'élément électroformé selon l'aspect ci-dessus, il est préféré que la forme de cristal du grain de cristal constituant la partie empilée soit une seule couche unique maillée cubique à face centrée, et un atome de nickel soit partiellement substitué par un atome de fer.

[0012] Dans l'élément électroformé selon l'aspect ci-dessus, il est préféré que le gradient de teneur en Fe dans la partie empilée soit réalisé par empilage des grains de cristal ayant différentes teneurs en Fe.

[0013] Il est préféré que l'élément électroformé soit selon la revendication 5.

[0014] Il est préféré que l'élément électroformé soit selon la revendication 6.

[0015] Dans l'élément électroformé selon l'aspect ci-dessus, il est préféré que la partie empilée ait une épaisseur de 500 nm ou plus, allant jusqu'à 10 µm ou moins.

[0016] Une pièce d'horlogerie selon un aspect de la présente demande de brevet comprend une pièce d'assemblage composée de l'élément électroformé selon l'un des points précédents.

[0017] Dans la pièce d'horlogerie selon cet aspect, il est préféré que la pièce d'assemblage soit un ressort.

[0018] La pièce d'horlogerie peut être selon la revendication 10.

[0019] Selon l'élément électroformé selon cet aspect, un composant est constitué d'un alliage nickel-fer contenant du Fe à 5 à 25% comme valeur moyenne et possède une partie grossièrement stratifiée dans laquelle une partie empilée ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction de l'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois, et par conséquent, a une excellente résistance au fluage et d'excellentes propriétés de résistance aux contraintes, et possède une haute précision, et ainsi d'excellentes propriétés d'élasticité peuvent également être obtenues.

[0020] Par conséquent, l'élément électroformé avec haute précision peut être appliqué à un ressort, et la précision d'un dispositif (par exemple, une pièce d'horlogerie ou similaire) utilisant le composant à haute précision est également améliorée. En outre, puisqu'il s'agit d'un élément électroformé, le degré de liberté donné en ce qui concerne la forme du composant est augmenté, et par conséquent, ceci contribue également à une réduction de taille d'un mécanisme ou d'une partie qui était difficile à réaliser à l'aide d'un matériau formé par usinage conventionnel.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0021]

Les figures 1A et 1B représentent un corps électroformé selon un premier mode de réalisation pour la présente invention, et la figure 1A est une vue latérale représentant la forme complète du corps électroformé; la figure 1B est une vue en coupe partiellement élargie prise le long de la ligne A-A₁ du corps électroformé.

Les figures 2A et 2B représentent une partie de la structure du corps électroformé dans une échelle agrandie, et la figure 2A est une vue agrandie représentant un schéma d'une partie empilée ayant un gradient de composition, et la figure 2B est une vue agrandie représentant un schéma d'une partie empilée ayant un gradient de composition en Fe constitué de grains de cristal ayant différentes compositions.

Les figures 3A à 3F représentent un exemple d'une méthode de production du corps électroformé, et la figure 3A est une vue en coupe représentant un état où une couche d'électrode est formée sur un substrat, la figure 3B est une vue en coupe représentant un état où une résine photorésistante est formée sur la couche d'électrode, la figure 3C est une vue en coupe représentant un état où un moule d'électroformage est formé en ouvrant une partie de la résine photosensible, la figure 3D est une vue en coupe représentant un état où un corps électroformé est formé dans le moule d'électroformage, la figure 3E est une vue en coupe représentant un état où la surface du corps électroformé est aplatie, et la figure 3F est une vue en coupe représentant un corps électroformé sorti du moule d'électroformage.

Les figures 4A et 4B représentent des vues visant à illustrer des détails d'un état où le processus d'électroformage utilisant le moule d'électroformage est en cours de réalisation; la figure 4A est une vue en coupe représentant le moule d'électroformage, et la figure 4B est une vue en coupe représentant l'état des ions de fer et des ions de nickel immédiatement avant leur dépôt alors que le processus d'électroformage est en cours.

Les figures 5A et 5B représentent des vues visant à illustrer des détails d'un état où le processus d'électroformage utilisant le moule d'électroformage est en cours de réalisation; la figure 5A est une vue en coupe représentant un état où une partie empilée ayant un gradient de composition en fer est formée dans le moule d'électroformage, et la figure 5B est une vue en coupe représentant un état après qu'un bain d'électroformage est remué ou secoué au milieu du processus de réalisation de l'électroformage.

La figure 6 est un graphique représentant un exemple des résultats de mesure d'une composition de Fe dans un corps électroformé de l'exemple 1 dans la direction de la profondeur depuis sa surface par un SEM („scanning electron microscope“, c'est-à-dire microscope électronique à balayage).

Les figures 7A et 7B représentent des résultats de mesure pour un corps électroformé de l'exemple 2, et la figure 7A est un graphique représentant un exemple de résultats de mesure d'une composition de Fe dans la direction de la profondeur depuis une surface du corps électroformé par un SEM, et la figure 7B est une image SEM représentant une direction de mesure dans une section transversale du corps électroformé.

Les figures 8A et 8B représentent les résultats de mesure pour un corps électroformé de l'exemple 3, et la figure 8A est un graphique représentant un exemple de résultats de mesure d'une composition de Fe dans la direction de la profondeur depuis une surface du corps électroformé par un SEM, et la figure 8B est une image SEM représentant une direction de mesure dans une section transversale du corps électroformé.

Les figures 9A et 9B représentent les résultats de mesure pour un corps électroformé selon un exemple conventionnel, et la figure 9A est un graphique représentant un exemple des résultats de mesure d'une composition de Fe dans

la direction de la profondeur depuis une surface du corps électroformé par un SEM, et la figure 9B est une image SEM représentant une direction de mesure dans une section transversale du corps électroformé.

DESCRIPTION DES MODES DE RÉALISATION

[0022] Ci-après, en montrant un exemple d'un corps électroformé (élément électroformé) selon est un premier mode de réalisation de la présente invention, on décrira la configuration de ce dernier en détail en se référant aux figures 1A à FIG. 2B. Au passage, on précisera que dans les dessins utilisés dans la description suivante, afin de faire en sorte que les parties respectives aient une taille reconnaissable, les parties respectives sont représentées en modifiant de manière appropriée leurs échelles de reproduction. Par conséquent, les tailles relatives des parties respectives ne sont pas limitées à celles représentées sur les dessins.

Élément électroformé

[0023] Un corps électroformé (élément électroformé) 1 de ce mode de réalisation est, par exemple, un corps en forme de plaque comme représenté sur la figure 1A, et il possède de préférence une composition contenant un pourcentage de Fe à 5 à 25% en termes de masse, le reste étant du Ni et des impuretés inévitables. Accessoirement, en tant qu'étant impureté inévitable, on pourra trouver du S qui est inévitablement introduit depuis le bain d'électroformage mentionné ci-dessous ; ce dernier peut être contenu dans une plage d'environ 0.005 à 0.2%.

[0024] Le corps électroformé 1 selon ce mode de réalisation est composé d'une partie grossièrement stratifiée 1A dans laquelle une partie empilée 1a ayant un gradient de teneur en fer dans la direction de son épaisseur (la direction verticale sur les figures 1B, 2A et 2B) est empilée de manière répétée plusieurs fois comme représenté dans la section transversale A-A₁ représentée sur la figure 1B, et une section transversale sur la figure 2A. Le corps électroformé 1 de l'état représenté sur la figure 1A possède, selon une vue en plan, une forme rectangulaire mince orientée verticalement, qui est composée d'un long côté 1A dans la direction de sa longueur, et un côté court 1B dans la direction de sa largeur, et lorsqu'une direction parallèle au côté court 1B est définie comme la direction X et la direction parallèle au côté long 1A est définie comme la direction Y, la direction Z est définie comme étant la direction de l'épaisseur du corps électroformé 1.

[0025] Le corps électroformé 1 selon ce mode de réalisation est une pièce à utiliser comme, par exemple, un ressort plat, et est utilisé de préférence de telle sorte que la direction dans laquelle une charge est censée agir est la direction indiquée par la flèche „a“, c'est-à-dire, une charge de flexion ou mécanique agit dans la direction $\pm X$.

[0026] Sur la figure 2A, un schéma de la partie empilée 1a constituant une structure du corps électroformé 1 est représenté, et sur la figure 2B, une structure transversale partielle agrandie détaillée de la partie empilée 1a est représentée.

[0027] La partie empilée 1a constituant le corps électroformé 1 est formée par la méthode d'électroformage mentionnée ci-dessous, et par conséquent, contrairement à un corps empilé via un film empilé uniforme constitué par un film à une seule couche ou similaire, à empiler par une méthode de déposition telle qu'une méthode de pulvérisation, un film est produit en déposant des grains de cristal dans des positions de déposition ou diverses positions dans la direction d'épaisseur, ce grâce à quoi le corps électroformé 1 est réalisé. Par conséquent, comme représenté sur la figure 2A, ce n'est pas que la partie empilée 1a est produite uniformément dans la direction de l'épaisseur du film (direction verticale) et la direction plane (direction horizontale) sur la figure 2A, mais que la partie empilée 1a est déposée, lors du processus de croissance, de manière à inclure certains déplacements de positions dans ces directions. Une représentation schématique d'un tel état est représentée sur la figure 2A, cependant, quand une pluralité de lignes de contour 1s représentant chacune schématiquement un contour d'un gradient de teneur en Fe est dessinée, la partie empilée 1a est formée de sorte que trois zones S1 qui peuvent être divisées de manière à réunir les lignes de contour 1s soient agencées côte à côte dans une première couche sur la figure 2A, et la partie empilée 1a en tant que deuxième couche est formée en empilant en outre deux zones différentes S1 agencées côte à côte sur celle-ci.

[0028] Sur la figure 2A, les parties vides dessinées comme interstices entre les zones S1 ne signifient pas qu'aucun grain de cristal n'est présent dans ces portions, mais signifient que des grains de cristal sont certes présents également dans ces portions, mais que ces grains de cristal déposés ayant une teneur en Fe qui ne rencontre pas la ligne de contour adjacente 1s, et par conséquent ces portions ne sont pas représentées en tant que zones S1. Par conséquent, la figure 2A représente seulement un état où des grains de cristal présents dans chaque zone S1 sont déposés en tant que partie empilée 1a de telle sorte que les lignes de contour 1s peuvent être dessinées, et est illustré comme une vue schématique représentant un état où la partie grossièrement stratifiée 1A est constituée en déposant une pluralité de celles-ci.

[0029] Selon ce mode de réalisation, l'épaisseur de la partie empilée 1a est d'environ 500 nm à 10 μm .

[0030] D'ailleurs, lorsque la limite supérieure et la limite inférieure de la plage numérique dans ce texte sont décrites en utilisant „à“, la plage peut inclure la limite supérieure et la limite inférieure à moins qu'autre chose ne soit spécifié. Par conséquent, les „500 nm à 10 μm “ signifient une plage de 500 nm ou plus et 10 μm ou moins.

[0031] La figure 2B est une vue en coupe partielle schématique représentant la structure du corps électroformé 1 selon une échelle encore plus agrandie. Le niveau de la teneur en Fe dans chaque zone délimitée par une ligne de séparation 1t dans une forme granulaire irrégulière est exprimé par le niveau de densité des lignes diagonales. Parmi les zones respectives, la zone avec la plus haute densité de lignes diagonales est le grain de cristal 1R ayant la plus haute teneur

en Fe, la zone avec la deuxième plus haute densité de lignes diagonales est le grain de cristal 1R ayant la deuxième plus haute teneur en Fe, la zone avec la troisième plus haute densité de lignes diagonales est le grain de cristal 1R ayant la troisième plus haute teneur en Fe, et la zone avec la quatrième plus haute densité de lignes diagonales correspond au grain de cristal 1R ayant la quatrième plus haute teneur en Fe.

[0032] Sur la figure 2B, pour des raisons de commodité et par convention, la couche composée des grains de cristal 1R ayant la plus haute concentration de Fe est définie comme étant la première couche de cristal 1b, la couche composée des grains de cristal 1R ayant la deuxième plus haute concentration de Fe est définie comme étant la deuxième couche de cristal 1c, la couche composée des grains de cristal 1R ayant la troisième plus haute concentration de Fe est définie comme étant la troisième couche de cristal 1d, et la couche composée des grains de cristal 1R ayant la quatrième plus haute concentration de Fe est définie comme étant la quatrième couche de cristal 1e, et un état est représenté où la partie empilée 1a est formée d'un assemblage de quatre types de couches de cristal.

[0033] Aussi sur la figure 2B, de la même manière que dans le cas de la figure 2A, ce n'est pas que les grains de cristal ne sont pas présents dans des zones vides à l'extérieur des zones respectives délimitées par les lignes de séparation 1t; les grains de cristal sont aussi présents dans ces zones vides, mais les lignes de séparation 1t et les lignes diagonales ne sont simplement pas représentées. Par conséquent, il peut également être dit que la figure 2A est une vue schématique représentant un état de la concentration de Fe seulement dans les zones respectives délimitées par les lignes de séparation 1t.

[0034] Du reste, sur la figure 2B, afin de simplifier la description, seulement quatre couches des couches de cristal de 1b à 1e sont dessinées, cependant, dans le corps électroformé actuel 1, la partie empilée 1a est constituée par davantage de couches de cristal. Le nombre de couches de cristal dans la partie empilée 1a sera décrit plus loin.

[0035] Dans ce mode de réalisation, une zone délimitée par la ligne de séparation 1t et ayant une concentration égale de Fe est considérée comme correspondant à un grain de cristal 1R. Comme pour la taille de ce grain de cristal 1R, par exemple, le diamètre de grain moyen est supposé être de 50 nm ou moins, plus spécifiquement, de 20 à 30 nm. D'ailleurs, par rapport à la taille spécifique du grain de cristal 1R, il a été confirmé que le diamètre de grain moyen est de 50 nm ou moins, plus spécifiquement, de 20 à 30 nm en soumettant des échantillons des exemples sous-mentionnés à une analyse par rayon X.

[0036] Comme décrit ci-dessus, le corps électroformé 1 de ce mode de réalisation possède la partie grossièrement stratifiée 1A dans laquelle la partie empilée 1a ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction de l'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois. Ensuite, chaque partie empilée 1a est composée d'une structure empilée formée par la première couche de cristal 1b composée des grains de cristal 1R ayant une concentration de Fe substantiellement égale, la deuxième couche de cristal 1c composée des grains de cristal 1R ayant une concentration de Fe substantiellement égale, la troisième couche de cristal 1d composée des grains de cristal 1R ayant une concentration de Fe substantiellement égale, et la quatrième couche de cristal 1e composée des grains de cristal 1R ayant une concentration de Fe substantiellement égale. D'ailleurs, le nombre de couches de cristal constituant chaque partie empilée 1a n'est pas spécifiquement de 4, mais d'un nombre arbitraire.

[0037] Comme exemple, l'épaisseur de la partie empilée 1a est d'environ 500 nm à 10 μ m, et par conséquent, en supposant que le diamètre moyen du grain de cristal est de 20 à 30 nm, la partie empilée 1a est formée de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de couches de cristal.

[0038] Dans le corps électroformé 1 selon ce mode de réalisation, on souhaite que les formes de cristal des grains de cristal individuels 1R soient chacune une seule couche maillée cubique à face centrée, et une forme de cristal dans laquelle un atome de Ni est partiellement substitué par un atome de Fe. Dans l'alliage Ni-Fe, si la teneur en Fe se situe dans une plage de 5 à 25% de masse, le grain de cristal peut avoir une forme de cristal dans laquelle un atome Ni est partiellement substitué par un atome Fe, et dans un tel cas, le corps électroformé 1 pouvant présenter d'excellentes propriétés mécaniques comme décrit ci-dessous est obtenu.

[0039] Il est préféré que la teneur en Fe dans les grains de cristal individuels constituant la partie empilée 1a ait un gradient progressif, et également que les tailles des grains de cristal 1R dans la partie empilée 1a varient vers substantiellement une direction.

[0040] Par exemple, le diamètre de grain du grain de cristal 1R augmente tandis que la teneur en Fe diminue. En outre, lorsque la partie empilée 1a est formée, le diamètre de grain du grain de cristal 1R augmente selon une direction transversale (une direction verticale par rapport à une direction de croissance de la partie empilée 1a) alors que le processus d'empilement est en cours (dans la direction d'épaisseur).

[0041] Du reste, lorsque la teneur en Fe augmente dans le corps électroformé 1, le diamètre de grain du grain de cristal 1R tend à diminuer. Par conséquent, lorsque la teneur en Fe est basse, le diamètre de grain du grain de cristal 1R tend à augmenter. Par conséquent, une couche (des grains de cristal) ayant une haute teneur en Fe est nouvellement produite dans une partie où le diamètre de grain du grain de cristal 1R est grand, et le grain de cristal est produit pour devenir grand. Par conséquent, le grain de cristal 1R tend à devenir grand dans la direction de croissance de la couche. En outre, dans la direction d'épaisseur, la composition est contrôlée, et par conséquent, la taille du grain de cristal 1R augmente à peine dans la direction d'épaisseur le long de l'empilement, et tend à augmenter dans la direction transversale.

Procédé de fabrication du corps électroformé

[0042] Dans ce qui suit, on décrira un procédé pour la fabrication d'un corps électroformé configuré comme expliqué ci-dessus.

[0043] Lorsque le corps électroformé 1 est produit, il est important de déposer le corps électroformé ayant la composition mentionnée ci-dessus, et par conséquent, il est préféré d'ajuster et de mélanger la composition d'une solution d'électroformage, et d'effectuer l'électroformage afin de réaliser la composition.

[0044] Comme source de Ni, on peut utiliser du sulfate de nickel, du chlorure de nickel, du sulfamate de nickel, ou similaire, et comme source de Fe, on peut utiliser du sulfate ferreux, du chlorure ferreux, du sulfamate ferreux, ou similaire. En outre, comme solution tampon, de l'acide borique, de l'acide acétique, de l'acide citrique, ou similaire peuvent être ajoutés à la solution d'électroformage.

[0045] En outre, comme inhibiteur de noyau, un tensioactif tel qu'un tensioactif sulfate ou un tensioactif alkyl-sulfonate peuvent être ajoutés à la solution d'électroformage. En outre, comme brillanteur primaire, saccharine sodique, naphtalène sulfonate de sodium, ou la sulfonamide de p-toluène, et comme brillanteur secondaire, du butynediol, du formaldéhyde, ou similaire peuvent être ajoutés à la solution d'électroformage. En outre, un antioxydant tel que l'acide ascorbique ou de l'isoacide ascorbique ou un agent complexant tel que de l'acide malonique, de l'acide tartrique, ou de l'acide succinique peuvent être ajoutés à la solution d'électroformage.

[0046] Dans ce qui suit, des exemples préférés d'une composition de bain d'électroformage et des conditions d'électroformage selon ce mode de réalisation seront représentés, cependant; la composition du bain d'électroformage et les conditions d'électroformage peuvent être modifiées de manière appropriée selon les besoins dans une plage ne portant pas atteinte aux effets avantageux de la présente invention, c'est-à-dire, aussi longtemps que la composition du bain et les conditions provoquent le dépôt d'un corps électroformé contenant du Fe à 5 à 25%, le reste étant du Ni et des impuretés inévitables, et la présente invention n'est pas limitée aux exemples représentés ci-dessous.

[0047] Cependant, lorsque le corps électroformé 1 est produit comme décrit ci-dessous, il est nécessaire de mélanger la solution d'électroformage à chaque moment prédéterminé ou d'agiter, faire vibrer, ou tourner le moule d'électroformage plongé dans la solution d'électroformage à chaque moment prédéterminé tout en déposant des grains par électroformage pour produire le corps électroformé 1.

[0048] Lorsque le moule d'électroformage est tourné, une étape d'électroformage peut être effectuée en répétant une rotation à une fréquence de 10 tours/minute sur une période de 5 à 20 secondes, puis laisser reposer durant une période de repos d'environ 100 à 115 secondes.

Composition du bain d'électroformage

[0049]

sulfamate de nickel tétrahydrate:	200 to 300 g/L
chlorure de nickel hexahydrate:	2 to 10 g/L
sulfamate ferreux pentahydrate:	5 to 50 g/L
acide borique:	10 to 50 g/L
tensioactif:	0.1 to 10 g/L
brillanteur primaire:	1 to 15 g/L
brillanteur secondaire:	0.05 to 5 g/L
antioxydant:	0.1 to 10 g/L
pH:	2 to 4
température du bain:	40 to 60°C

Conditions d'électroformage

[0050]

densité de courant cathodique:	1 to 10 A/dm ²
--------------------------------	---------------------------

[0051] En effectuant l'étape d'électroformage utilisant des installations d'électroformage ayant un bain d'électroformage constitué comme décrit ci-dessus, le corps électroformé 1 peut être produit.

[0052] Accessoirement, dans ce mode de réalisation, on définit un pourcentage de soufre S compris entre 0.005 à 0.2%. Cependant, une source S selon ce mode de réalisation est comprise dans le sulfamate de nickel tétrahydrate, le sulfamate ferreux pentahydrate, le tensioactif et le brillanteur primaire dans la composition du bain d'électroformage mentionnée ci-dessus. Dans l'étape d'électroformage, des ions métalliques réagissent dans la cathode, déposant de cette manière un métal, cependant, à ce moment, des ions non-métalliques, les brillanteurs, etc. adhérant à la surface de la cathode sont incorporés les uns aux autres. Par conséquent, des éléments contenus dans la composition du bain tels que S, O et H qui sont généralement vus comme des impuretés inévitables provoquent un eutectoïde. C'est-à-dire, dans ce mode de réalisation, en ajustant la composition de tétrahydrate de sulfamate de nickel ou similaire décrite ci-dessus, la quantité de S peut être contrôlée.

[0053] En outre, S est une impureté, et il est préféré que son contenu soit aussi bas que possible du point de vue des propriétés de l'alliage; cependant, une réduction excessive peut augmenter le coût de l'électroformage, et par conséquent, dans ce mode de réalisation, le contenu est réglé pour se situer de préférence dans une plage de 0.005% à 0.2%.

[0054] Le corps électroformé selon ce mode de réalisation a la composition mentionnée ci-dessus, mais peut contenir d'autres traces d'éléments compris dans une plage ne portant pas atteinte aux effets avantageux de la présente invention.

[0055] Dans ce qui suit, on décrira une électrode pour l'électroformage à utiliser pour l'électroformage.

[0056] Les figures 3A à 3F sont des vues illustrant une étape de formation d'une électrode pour l'électroformage.

[0057] Premièrement, comme représenté sur la figure 3A, une électrode 3 destinée à devenir une cathode lors d'une étape d'électroformage est formée sur un substrat 2.

[0058] Pour le substrat, divers matériaux tels que l'acier inoxydable et le titane Ti autres que le silicium, le quartz et le saphir peuvent être utilisés. En tant que matériau pour l'électrode 3, du Cu, de l'Au, du Cr, du Ti, ou similaire peuvent être utilisés. D'ailleurs, lorsqu'un matériau métallique est adopté en tant que substrat 2, l'électrode 3 peut ne pas être formée. Dans un tel cas, le substrat 2 peut être fabriqué pour fonctionner en tant qu'électrode (cathode) pour l'électroformage.

[0059] L'épaisseur du substrat 2 est fixée de préférence entre 100 µm et 1 mm, de telle sorte que celui-ci peut se retrouver de façon autonome dans l'étape suivante. En outre, l'épaisseur de l'électrode 3 est fixée de préférence à 10 nm ou plus en vue d'assurer une conduction stable dans l'étape d'électroformage mentionnée ci-dessous et la résistance minimale. D'un autre côté, lorsque l'épaisseur de l'électrode 3 est trop épaisse, l'électrode peut être pelée en raison d'une action de contrainte ou il se peut que le dépôt prenne du temps, ce qui est problématique; par conséquent, l'épaisseur de l'électrode 3 est fixée de préférence à 10 µm ou moins.

[0060] La figure 3B est une vue illustrant une étape de formation d'une couche de résine photorésistante.

[0061] Comme représenté sur la figure 3B, une résine photosensible 4 est déposée sur l'électrode 3. La résine photosensible 4 peut être d'un type négatif ou d'un type positif et peut être déposée en utilisant un procédé de revêtement par centrifugation ou un procédé de revêtement par immersion. D'ailleurs, lorsqu'un film sec est utilisé comme résine photosensible, la résine photosensible 4 peut être déposée en utilisant un procédé de laminage.

[0062] L'épaisseur de la résine photosensible 4 est égale ou supérieure à l'épaisseur du corps électroformé 1 qui doit être formé lors d'une étape ultérieure.

[0063] Dans la description qui suit, on décrira un cas où la résine photosensible 4 est de type négatif.

[0064] La figure 3C est une vue illustrant une étape de développement.

[0065] Comme représenté sur la figure 3C, premièrement, la résine photosensible 4 est irradiée avec un rayon ultraviolet utilisant un photomasque (non représenté) ayant un motif de contour du corps électroformé 1 (voir la figure 3F) pour être formé dans l'étape suivante, faisant ainsi polymériser la résine photosensible 4 ailleurs que dans la partie où le matériau électroformé est à déposer dans une étape d'électroformage constituant l'étape suivante. Ensuite, la résine photosensible 4 (dans la partie dans laquelle le corps électroformé est à déposer) qui n'a pas polymérisé est supprimée, formant de cette manière un moule d'électroformage 7 ayant un motif P pour former une forme de contour du corps électroformé 1 (voir la figure 3F). Le motif P représenté sur le dessin inclut un renforcement 6 pour former la forme de contour du corps électroformé 1. De plus, bien que non représenté sur le dessin, il est supposé qu'une pluralité de motifs P décrits ci-dessus sont formés le long d'une direction matricielle dans le moule d'électroformage 7.

[0066] D'ailleurs, le procédé pour former le moule d'électroformage 7 selon ce mode de réalisation a été décrit en représentant l'étape de formation de l'électrode d'électroformage au moment de l'étape de développement, comme représenté sur les figures 3A à 3C, à titre d'exemple; cependant, la présente invention ne se limite pas à un tel cas, et un autre procédé connu peut être adopté en tant que procédé pour former le moule d'électroformage 7.

[0067] Le moule d'électroformage 7 est fixé dans un dispositif d'électroformage (non représenté), et le corps électroformé 1 composé d'un alliage Ni-Fe est formé sur l'électrode 3 exposée telle que représentée sur la figure 3D.

[0068] Le dispositif d'électroformage possède un réservoir d'électroformage, dans lequel la solution d'électroformage mentionnée ci-dessus contenant des ions de Ni et des ions de Fe est stockée, et il comprend une anode plongée dans la

solution d'électroformage ainsi qu'une alimentation électrique connectée à la fois à l'anode et à l'électrode (cathode) 3 du moule d'électroformage 7 à travers un câblage électrique.

[0069] Après que le moule d'électroformage 7 est plongé dans la solution d'électroformage en étant fixé à un gabarit (non représenté), l'alimentation électrique est activée, et une tension est appliquée entre l'anode et la cathode. Ainsi, des ions de Ni et des ions de Fe de la solution d'électroformage se déplacent vers la cathode, et sont déposés en tant qu'alliage Ni-Fe sur la surface de la cathode 3, et en outre, l'alliage est réalisé de manière à former un corps métallique stratifié 10.

[0070] Sur la figure 4A, une structure élargie du moule d'électroformage 7 est représentée, et sur la figure 4B, un état où le moule d'électroformage 7 est plongé dans la solution d'électroformage et les ions de Ni et les ions de Fe dans la solution d'électroformage sont présents autour du renforcement 6 est représenté schématiquement. Sur la figure 4B, les cercles blancs indiquent des ions de Ni 8, et les cercles hachurés indiquent des ions de Fe 9. Dans l'état représenté sur la figure 4B, les ions de Ni 8 et les ions de Fe 9 sont substantiellement dispersés de manière égale à l'intérieur du renforcement 6.

[0071] Lorsque l'alimentation électrique est activée et qu'une tension est appliquée entre l'anode et l'électrode (cathode) 3 comme décrit ci-dessus dans cet état du système, les ions de Ni 8 et les ions de Fe 9 sont déposés sur la surface de l'électrode 3, et une partie empilée 1a composée d'un alliage Ni-Fe est déposée; cependant, les ions de Fe 9 sont déposés de préférence sur les ions de Ni 8, et par conséquent, des grains de cristal 1R ayant une haute concentration de Fe sont déposés dans la partie empilée 1a. Lorsque la déposition est en mesure de s'effectuer, les ions de Fe présents à l'intérieur du renforcement 6 diminuent graduellement, et par conséquent, des grains de cristal 1R ayant une concentration de Fe graduellement réduite sont déposés lors du procédé de déposition. Par conséquent, dans la partie empilée 1a, un gradient de concentration de Fe est formée dans la direction de son épaisseur.

[0072] Un état où les ions de Fe 9 ont diminué dans le renforcement 6 en continuant l'électroformage est représenté sur la figure 5A. Dans l'état représenté sur la figure 5A, seulement une couche de la partie empilée 1a ayant une concentration de gradient de Fe est formée sur la surface de l'électrode 3 dans le renforcement 6.

[0073] Après que le processus de déposition continue tout en restant dans l'état mentionné ci-dessus pour une période prédéterminée, par exemple, pendant environ 100 à 120 secondes, une opération de mélange de la solution d'électroformage, ou de rotation ou d'agitation du moule d'électroformage 7 est effectuée dans la solution d'électroformage au niveau de chaque gabarit.

[0074] Lorsque le moule d'électroformage 7 est actionné en rotation, il est préférable d'effectuer l'opération de rotation à une vitesse d'environ 10 tours/minute pendant une période d'environ 5 à 30 secondes.

[0075] Par n'importe laquelle de ces opérations, la solution d'électroformage présente dans le renforcement 6 est remplacée par une solution d'électroformage ayant une concentration en ion moyenne présente autour du moule d'électroformage 7. Cet état est représenté sur la figure 5B.

[0076] Dans l'état représenté sur la figure 5A, une couche de cristal 1b ayant une haute concentration de Fe est déposée dans un état initial sur l'électrode 3, et ensuite, des couches de cristal 1c, 1d et 1e ayant une concentration de Fe qui diminue graduellement sont déposées séquentiellement. Lorsque l'état est changé à un état représenté sur la figure 5B en effectuant un mélange de la solution d'électroformage ou une rotation du moule d'électroformage 7, la couche de cristal 1b ayant une haute concentration de Fe est déposée dans l'état initial à nouveau à partir de ce moment-là, et les couches de cristal 1c, 1d et 1e ayant une concentration de Fe qui diminue graduellement sont déposées séquentiellement ensuite.

[0077] En agissant de cette manière, on forme une partie grossièrement stratifiée 1A dans laquelle la partie empilée 1a ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction d'épaisseur est empilée de manière répétée.

[0078] Comme différence de concentration de Fe dans la partie empilée 1a, par rapport à une concentration intermédiaire de Fe qui est la valeur intermédiaire entre la couche de cristal ayant la concentration maximale de Fe et la couche de cristal ayant la concentration de Fe la plus basse, il est préféré que la concentration en Fe varie dans une plage de différence de concentration de $\pm 15\%$ ou plus de la concentration intermédiaire et de $\pm 50\%$ ou moins de la concentration intermédiaire.

[0079] En outre, même si la concentration se situe dans cette plage, il est souhaitable que la concentration se situe dans une plage de concentration s'écartant de $\pm 20\%$ à $\pm 45\%$ par rapport à la concentration intermédiaire, et de manière encore plus souhaitable dans une plage de concentration s'écartant de $\pm 22\%$ à $\pm 41\%$ par rapport à la concentration intermédiaire.

[0080] En effectuant de manière répétée la déposition pendant environ 100 à 120 secondes, et une rotation du moule d'électroformage 7 (ou le mélange de la solution d'électroformage ou l'agitation du moule d'électroformage 7), on peut former un corps métallique stratifié 10 ayant une partie grossièrement stratifiée 1A avec une épaisseur prédéterminée, dans lequel la partie empilée 1a ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction de l'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois.

[0081] Lorsque l'électroformage est effectué à la densité de courant cathodique mentionnée ci-dessus en utilisant la solution d'électroformage mentionnée ci-dessus, l'empilement peut être effectué selon un cycle de répétition dans lequel l'épaisseur de la partie empilée 1a est fixée à environ 1 à 2 μm sous les conditions dans lesquelles l'épaisseur de la résine photosensible est de 100 à 300 μm , et la largeur intérieure de l'ouverture est de 50 à 100 μm .

[0082] Un corps métallique stratifié 10 ayant une épaisseur égale à ou supérieure à l'épaisseur du renforcement 6 est déposé. C'est-à-dire, la profondeur du renforcement 6 est égale à l'épaisseur du corps électroformé 1, et par conséquent,

l'alliage Ni-Fe peut croître jusqu'à ce qu'au moins le renforcement 6 du moule d'électroformage 7 soit complètement comblé par le corps métallique stratifié 10. Cependant, lorsqu'une étape de prépolissage et de polissage représentée sur la figure 3E est omise lors de l'étape suivante, le corps métallique stratifié 10 est déposé de telle sorte que l'épaisseur du corps métallique stratifié 10 soit la même que l'épaisseur du corps électroformé 1.

[0083] La figure 3E est une vue illustrant une étape de prépolissage et de polissage. Le corps métallique stratifié 10 obtenu dans l'étape d'électroformage mentionnée ci-dessus est abrasé de manière à avoir la même épaisseur que le corps électroformé 1, et sa surface est polie et finie pour avoir une surface avec fini miroir.

[0084] De manière spécifique, après que le moule d'électroformage 7 dans lequel le corps métallique stratifié 10 est formé est sorti du réservoir d'électroformage, le corps métallique stratifié 10 est abrasé avec le moule d'électroformage 7 de manière à avoir la même dimension d'épaisseur que le corps électroformé 1. Dans ce mode de réalisation, le prépolissage est effectué de telle sorte que la partie de surface du corps métallique stratifié 10 formée au-dessus de la surface du moule d'électroformage 7 est supprimée (de telle sorte que seul le corps électroformé 1 formé dans le renforcement 6 reste).

[0085] La figure 3F est une vue illustrant l'étape d'extraction du corps électroformé.

[0086] Dans l'étape d'extraction du corps électroformé, le corps électroformé est extrait en retirant le substrat 2, l'électrode 3, et la résine photosensible 4; cependant, un tel procédé de retrait ou de suppression n'est pas particulièrement limité, et ces membres peuvent être supprimés par, par exemple, gravage. En outre, un procédé pour extraire le corps électroformé 1 en appliquant une force physique peut être employé. En faisant cela, le corps électroformé 1 composé d'un alliage désiré de Ni-Fe peut être obtenu.

[0087] En outre, les structures cristallines peuvent être égalisées en soumettant ce corps électroformé 1 à un traitement thermique à 250°C pendant environ 3 heures.

[0088] Selon le corps électroformé 1 produit par le procédé mentionné ci-dessus, un corps électroformé 1 est obtenu, qui possède une forme de plaque représentée sur la figure 1A, et dans lequel une pluralité de parties empilées 1a sont empilées dans la direction de l'épaisseur comme représenté sur la figure 1B, c'est-à-dire dans la direction de croissance de l'électroformage, et chaque partie empilée 1a possède un gradient de concentration en Fe.

[0089] Selon ce corps électroformé 1, le corps électroformé est composé d'un alliage Ni-Fe contenant du Fe à 5 à 25%, et par conséquent, on peut obtenir un corps électroformé ayant d'excellentes propriétés mécaniques telles que la limite élastique est d'environ 1500 MPa ou plus, et dont le module d'Young est de 150 GPa ou plus, et qui présente d'excellentes propriétés d'élasticité.

[0090] En outre, lorsque le renforcement 6 formé dans la résine photosensible 4 est réalisé par séchage UV et par gravure à l'acide, le traitement peut être effectué avec une plus haute précision comparé à un usinage général, et par conséquent, le corps électroformé 1 obtenu est formé avec une haute précision dimensionnelle.

[0091] Il a été révélé dans la description de JP-A-2014-198897 par le titulaire de la présente demande de brevet que selon le corps électroformé 1 d'un alliage Ni-Fe ayant la composition mentionnée ci-dessus, les excellentes propriétés mécaniques mentionnées ci-dessus sont démontrées, et il a été prouvé que l'excellent module d'Young, la dureté en Vickers, etc. pour une pièce d'assemblage telle qu'un composant de pièce d'horlogerie peuvent être obtenus. Par exemple, pour un corps électroformé 1 d'un alliage Ni-Fe ayant la composition mentionnée ci-dessus, une dureté de Vickers (Hv) de 580 ou plus, de préférence d'environ 620 à 630 peut être obtenue, et un corps électroformé ayant une limite élastique d'environ 1400 MPa ou plus et un module d'Young d'environ 150 à 170 GPa peut être obtenu.

[0092] En plus de ces excellentes propriétés mécaniques, le corps électroformé 1 de ce mode de réalisation possède une excellente dureté, et une excellente limite élastique et, de manière stable, un excellent Module d'Young. Par conséquent, un tel élément ainsi réalisé est particulièrement excellent pour un emploi en tant que matériau de ressort sur lequel une charge agit dans la direction de la flèche „a“ représentée sur la figure 1A, c'est-à-dire dans une direction parallèle aux couches de la partie empilée 1a.

[0093] Par exemple, le corps électroformé 1 ayant une dureté à un niveau compris entre 670 et 720 Hv, une limite élastique à un niveau compris entre 1500 et 1700 MPa, et un module d'Young à un niveau de 170 MPa, et ayant une excellente propriété d'élasticité peut être obtenu.

[0094] Par rapport à l'alliage Ni-Fe constituant le corps électroformé 1, lorsque la teneur en Fe excède 25%, l'alliage devient friable, et par conséquent, en considérant une variation possible pour la teneur en Fe, la limite supérieure à considérer est substantiellement fixée à environ 15 à 20%.

[0095] Les excellentes propriétés mécaniques révélées précédemment par le titulaire de la présente demande de brevet dans la description de JP-A-2014-198897 sont des propriétés mécaniques obtenues dans l'alliage Ni-Fe réalisé pour contenir du Fe à environ 25% de masse.

[0096] Dans le corps électroformé 1 de ce mode de réalisation, l'inclusion de la partie grossièrement stratifiée 1A dans laquelle la partie empilée 1a ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction de l'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois agit effectivement, et même si la teneur en Fe est réglée à environ 10 à 17%, sur le corps électroformé 1 qui n'est pas inférieur à un alliage Ni-Fe ayant une teneur en Fe d'environ 25%, peut aussi faire preuve de manière stable d'excellentes propriétés mécaniques à un haut niveau comme décrit ci-dessus peuvent être obtenues.

[0097] Selon le corps électroformé 1 de ce mode de réalisation, comparé à un élément électroformé Ni conventionnel ou similaire, le risque de grossissement des grains de cristal est supprimé, et les propriétés mécaniques telles qu'un module d'Young et une limite élastique sont améliorés comme décrit ci-dessus, et par conséquent, une technique pour produire un petit composant avec une haute précision peut aussi être appliquée à un ressort comme pièce d'assemblage d'une pièce d'horlogerie, et la précision d'un appareil (par exemple, une pièce d'horlogerie ou similaire) en utilisant le composant de haute précision est également améliorée. Cette technique peut être appliquée à un ressort tel qu'un levier de couplage de chronographe en tant que pièce d'assemblage pour une pièce d'horlogerie.

[0098] En outre, puisqu'une étape d'électroformage utilisant la résine photosensible 4 décrite ci-dessus est adoptée dans le procédé pour produire le corps électroformé 1, le degré de liberté dans le choix la forme du composant est augmenté, et par conséquent, un mécanisme qui ne pourrait pas être réalisé avec un composant usiné conventionnel peut être réalisé; ceci contribue à une réduction possible de taille du mécanisme, et contribue aussi à une réduction de taille d'un produit tel qu'une pièce d'horlogerie utilisant des petits mécanismes.

[0099] Au passage, on précisera qu'un corps électroformé 1 du mode de réalisation précédemment décrit peut également présenter les mêmes propriétés avantageuses même si la structure ne consiste pas intégralement en la partie grossièrement stratifiée 1A dans laquelle la partie empilée 1a est déposée.

[0100] Par exemple, même si des grains de cristal qui ne peuvent pas être représentés comme constituant la partie empilée 1a sont partiellement contenus comme illustré sur la figure 2A, si la partie grossièrement stratifiée 1A dans laquelle la partie empilée 1a est déposée est contenue dans la structure, un corps électroformé capable de réaliser l'objet de la présente invention peut être formé.

[0101] Comme exemple, il est souhaité d'inclure la partie grossièrement stratifiée 1A dans laquelle la partie empilée 1a est déposée sur 50% de volume ou plus de la structure.

EXEMPLES

[0102] Dans ce qui suit, on décrira la présente invention plus en détail au moyen d'exemples; cependant, la présente invention ne se limite pas aux conditions utilisées dans les exemples suivants.

[0103] Un moule d'électroformage a été formé selon le procédé représenté sur les figures 3A à 3C. Lors de la formation du moule d'électroformage, un substrat Si ayant une épaisseur de 525 μm a été adopté comme substrat et Au a été adopté comme électrode.

[0104] Ensuite, en utilisant le moule d'électroformage obtenu, un corps électroformé dans une forme de plaque de 10 cm^2 composée d'un alliage Ni-Fe a été produit par un dispositif d'électroformage incluant un bain d'électroformage.

Composition du bain d'électroformage, pH et température du bain

[0105] Comme composition du bain d'électroformage, la composition suivante a été utilisée.

[0106] sulfamate de nickel tétrahydrate: 200 à 300 g/L, chlorure de nickel hexahydrate: 2 à 10 g/L, sulfamate ferreux pentahydrate: 5 à 50 g/L, acide borique: 10 à 50 g/L, tensioactif: 0.1 à 10 g/L, brillanteur primaire: 1 à 15 g/L, brillanteur secondaire: 0.05 à 5 g/L, et antioxydant: 0.1 à 10 g/L; pH: 2 à 4; température du bain 40 à 60°C

Conditions d'électroformage

[0107] Les corps électroformés des exemples 1 à 3 ont été produits en répétant une opération d'autorisation d'un courant électrique à circuler à une densité de courant cathodique de 4 A/dm^2 (45 $\mu\text{m}/\text{heure}$) pour 115 secondes et en effectuant ci-après une rotation (vitesse de rotation de gabarit: 10 tours/minute) pour 5 secondes.

[0108] Comme corps électroformé d'un exemple conventionnel, un échantillon dans une forme telle qu'une plaque ayant une épaisseur d'environ 150 μm a été produite en autorisant un courant électrique à circuler de manière continue à une densité de courant cathodique de 4 A/dm^2 (45 $\mu\text{m}/\text{heure}$) pendant 3 heures et 30 minutes.

[0109] Par rapport aux échantillons des exemples 1 à 3 et l'échantillon de l'exemple conventionnel, une section transversale a été découpée de chaque échantillon selon une forme de plaque, et une analyse de composants a été effectuée dans la direction d'épaisseur de plaque par un SEM (microscopie électronique à balayage).

[0110] Les résultats de l'analyse de l'exemple 1 sont représentés sur la figure 6, les résultats de l'analyse de l'exemple 2 sont représentés sur les figures 7A et 7B, les résultats de l'analyse de l'exemple 3 sont représentés sur les figures 8A et 8B, et les résultats de l'analyse de l'exemple conventionnel 1 sont représentés sur les figures 9A et 9B.

[0111] D'ailleurs, sur la figure 7B, la direction d'analyse de la section transversale de l'échantillon de l'exemple 2 est représentée, sur la figure 8B, la direction d'analyse de la section transversale de l'échantillon de l'exemple 3 est représentée, et sur la figure 9B, la direction d'analyse de la section transversale de l'échantillon de l'exemple conventionnel est représentée.

[0112] L'échantillon de l'exemple 1 est un échantillon qui est un alliage Ni-Fe et a une composition aspirant à une composition du bain d'électroformage ayant une concentration en Fe de 5.3% de masse, l'échantillon de l'exemple 2 est un

échantillon qui est un alliage Ni-Fe et a une composition du bain d'électroformage visant une concentration en Fe de 9.6% de masse, et l'échantillon de l'exemple 3 est un échantillon qui est un alliage Ni-Fe et a une composition du bain d'électroformage visant une concentration en Fe de 14.9% de masse. L'échantillon de l'exemple conventionnel 1 est un échantillon qui est un alliage Ni-Fe et a une composition du bain d'électroformage visant une concentration en Fe de 17% de masse.

[0113] Selon les résultats de l'analyse de la teneur en Fe dans la direction d'épaisseur obtenus des échantillons des exemples 1 à 3, on a trouvé qu'une augmentation et une diminution de la teneur en Fe sont répétées de manière substantiellement périodique avec l'avancement de la profondeur de mesure.

[0114] Par conséquent, on trouve que les échantillons des exemples 1 à 3 ont tous une partie grossièrement stratifiée dans laquelle une partie empilée ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction de l'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois.

[0115] Aussi dans l'exemple conventionnel 1, une augmentation et une diminution de la concentration de Fe ont été constatées, cependant, la périodicité était floue, et la différence entre des concentrations hautes et basses était plus petite dans les exemples 1 à 3.

[0116] Par conséquent, par rapport aux exemples 1 à 3, afin de vérifier la variation de la teneur en Fe, les valeurs numériques de la concentration maximale de Fe et la plus basse concentration de Fe ont été mesurées, et une concentration intermédiaire qui est sa valeur intermédiaire a été déterminée par un calcul, et par rapport à chacun des exemples 1 à 3, dans quelle mesure la plage de variation se trouve par rapport à la valeur intermédiaire de la concentration en Fe a été mesurée.

[0117] Dans les résultats de mesure de l'exemple 1, la concentration maximale de Fe est de 6.6% de masse lorsque la profondeur est de 6.6 μm , et la plus basse concentration de Fe est de 4.2% de masse lorsque la profondeur est de 3.6 μm .

[0118] A partir de ces résultats, la concentration intermédiaire de l'exemple 1 est de 5.4% de masse, et la concentration de Fe tombe dans la plage de 5.4% de masse $\pm$ 1.2% de masse.

[0119] Dans les résultats de mesure de l'exemple 2, la concentration maximale de Fe est de 13.4% de masse lorsque la profondeur est de 7.6 μm , et la plus basse concentration de Fe est de 5.6% de masse lorsque la profondeur est de 5.0 μm .

[0120] A partir de ces résultats, la concentration intermédiaire de l'exemple 2 est de 9.5% de masse et la concentration de Fe tombe dans la plage de 9.5% de masse $\pm$ 3.9% de masse.

[0121] Dans les résultats de mesure de l'exemple 3, la concentration maximale de Fe est de 16.2% de masse lorsque la profondeur est de 4.0 μm , et la plus basse concentration de Fe est de 8.4% de masse lorsque la profondeur est de 6.5 μm .

[0122] A partir de ces résultats, la concentration intermédiaire de l'exemple 3 est de 12.3% de masse et la concentration de Fe tombe dans la plage de 12.3% de masse $\pm$ 3.9% de masse.

[0123] Ensuite, un ratio entre le niveau de variation de chaque exemple par rapport à la valeur de la concentration intermédiaire de chaque exemple a été déterminé par un calcul.

[0124] La variation de 1.2% de masse de l'exemple 1 correspond à 22% de la concentration intermédiaire.

[0125] La variation de 3.9% de masse de l'exemple 2 correspond à 41% de la concentration intermédiaire.

[0126] La variation de 3.9% de masse de l'exemple 3 correspond à 31% de la concentration intermédiaire.

[0127] D'un autre côté, dans les résultats de mesure de l'exemple conventionnel 1, la concentration maximale en Fe est de 18.5% de masse lorsque la profondeur est de 6.5 μm , et la plus basse concentration en Fe est de 15.5% de masse lorsque la profondeur est de 0.2 μm .

[0128] A partir de ces résultats, la concentration intermédiaire de l'exemple conventionnel 1 est de 17.0% de masse, et la concentration en Fe tombe dans la plage des 17.0% de masse $\pm$ 1.5% de masse.

[0129] La variation de 1.5% de masse de l'exemple conventionnel 1 correspond à 9% de la concentration intermédiaire.

[0130] Lors de la comparaison des résultats de calcul des exemples 1 à 3 avec les résultats de calcul de l'exemple conventionnel 1, on a trouvé que par rapport à la concentration intermédiaire, qui est une valeur intermédiaire entre la concentration maximale de Fe et la plus basse concentration de Fe dans une structure ayant une partie grossièrement stratifiée dans laquelle une partie empilée ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction d'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois selon la présente invention, la composition en Fe varie, de préférence, dans une plage de différence de concentration de $\pm 15\%$ ou plus de la concentration intermédiaire et de $\pm 50\%$ ou moins de la concentration intermédiaire.

[0131] Même si elle se trouve dans cette plage, il est souhaitable que la concentration se situe dans une plage s'écartant de $\pm 20\%$ à $\pm 45\%$ par rapport à la concentration intermédiaire, et de manière plus souhaitable dans une plage de concentration s'écartant de $\pm 22\%$ à $\pm 41\%$ par rapport à la concentration intermédiaire.

[0132] Par rapport aux échantillons des exemples 1 à 3 et à l'échantillon de l'exemple conventionnel, les résultats de mesure de la dureté (Hv), du module d'Young (GPa), et la limite élastique sont représentés dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1**[0133]**

Propriétés		Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple conventionnel 1
Composition de Fe	(masse%)	5.3	9.6	14.9	16.7
Dureté (Hv)	(kg/mm ²)	720	685	674	634
Module d'Young	(GPa)	172	174	170	176
Limite élastique	(MPa)	1412	1729	1756	1437

[0134] Comme représenté dans le tableau 1, les corps électroformés des exemples 1, 2 et 3 ont démontré d'excellentes propriétés mécaniques égales ou meilleures que celles du corps électroformé de l'exemple conventionnel. En particulier, lorsque la teneur en Fe dans l'alliage Ni-Fe est augmentée, d'excellentes valeurs sont obtenues pour le module d'Young et la limite élastique, cependant, on a trouvé que tandis que Fe est contenu à 16.7% de masse dans l'exemple conventionnel, dans l'exemple 1, même si la teneur en Fe est de 5.3% de masse, un module d'Young et une limite élastique équivalents sont toujours obtenus. Dans les exemples 2 et 3, bien que la teneur en Fe soit plus basse que dans l'exemple conventionnel, le corps électroformé selon l'invention fait preuve d'une limite élastique plus élevée, et une excellente valeur d'une classe de 1700 MPa a pu être obtenue.

[0135] De ces résultats, il a été trouvé que selon un corps électroformé ayant une partie grossièrement stratifiée dans laquelle une partie empilée ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction de l'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois comme dans les exemples de cette demande de brevet, même si la teneur en Fe est plus basse que pour un élément conventionnel, d'excellentes propriétés mécaniques sont toujours obtenues.

[0136] Ensuite, une pluralité d'échantillons ont été produits en utilisant des bains d'électroformage visant des compositions similaires à celles des exemples 1, 2 et 3 et l'exemple conventionnel sous les mêmes conditions de fabrication que celles des exemples 1, 2 et 3 et sous les mêmes conditions de fabrication que celles de l'exemple conventionnel, et les résultats de mesure de la dureté (Hv), le module d'Young (GPa), et la limite élastique sont représentés dans les tableaux 2 à 4 suivants.

Tableau 2**[0137]**

Propriétés		Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8
Composition de Fe	(masse%)	6.3	9.4	9.7	9.7	9.0
Dureté (Hv)	(kg/mm ²)	728	692	704	692	695
Module d'Young	(GPa)	180	176	170	180	175
Limite élastique	(MPa)	1550	1742	1621	1700	1694

Tableau 3**[0138]**

Propriétés		Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple 12	Exemple 13
Composition de Fe	(masse%)	14.1	14.1	14.3	13.8	17.9
Dureté (Hv)	(kg/mm ²)	670	675	674	674	666
Module d'Young	(GPa)	172	170	169	169	171
Limite élastique	(MPa)	1774	1704	1683	1683	1677

Tableau 4

[0139]

Propriétés		Exemple 14	Exemple conventionnel 2	Exemple conventionnel 3	Exemple conventionnel 4	Exemple conventionnel 5
Composition de Fe	(masse%)	17.3	16.0	17.0	16.2	17.4
Dureté (Hv)	(kg/mm ²)	663	637	638	638	648
Module d'Young	(GPa)	167	176	175	175	176
Limite élastique	(MPa)	1654	1501	1572	1572	1567

[0140] Les exemples 4 à 14 ont montré la même tendance que les exemples 1 à 3, et les exemples conventionnels 2 à 5 ont montré la même tendance que l'exemple conventionnel 1.

[0141] De ces résultats, dans les exemples 4 à 12, bien que la teneur en Fe soit inférieure aux exemples conventionnels, une plus haute limite élastique a été démontrée, et une excellente valeur d'une classe de 1700 MPa a pu être obtenue.

[0142] De ces résultats, on a trouvé que pour un corps électroformé ayant une partie grossièrement stratifiée dans laquelle une partie empilée ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction d'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois comme dans les exemples de cette demande, même si la teneur en Fe est plus basse que pour un élément conventionnel, d'excellentes propriétés mécaniques sont toujours obtenues.

[0143] En outre, par rapport aux échantillons des exemples 1 à 14, les diamètres moyens de grain de cristal des grains de cristal constituant la partie empilée ont été mesurés par diffractométrie à rayons X et sont tombés dans la plage de 20 à 30 nm dans tous les échantillons.

Revendications

1. Élément électroformé, composé d'un alliage nickel-fer constitué de nickel, de fer et d'impuretés inévitables, dont la teneur massique en Fe est de 5 à 25%, et possédant une partie grossièrement stratifiée (1A) dans laquelle une partie empilée (1a) ayant un gradient de teneur en Fe dans la direction de l'épaisseur est empilée de manière répétée plusieurs fois.
2. Élément électroformé selon la revendication 1, dans lequel la partie empilée (1a) est constituée de grains de cristal ayant un diamètre de grain moyen de 50 nm ou moins lorsque ce dernier est mesuré par diffractométrie à rayons X.
3. Élément électroformé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la forme de cristal du grain de cristal constituant la partie empilée (1a) est une couche unique maillée cubique à face centrée, et un atome de nickel est partiellement substitué par un atome de fer.
4. Élément électroformé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le gradient de teneur en Fe dans la partie empilée (1a) est réalisé par empilage des grains de cristal présentant différents teneurs en Fe.
5. Élément électroformé selon la revendication 4, dans lequel les tailles des grains de cristal dans la partie empilée (1a) sont modifiées substantiellement selon une direction en diminuant dans la partie empilée (1a) lorsque la teneur en Fe augmente.
6. Élément électroformé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel, dans le gradient de teneur en Fe dans la partie empilée (1a), la teneur en Fe varie dans une plage de différence de concentration de $\pm 15\%$ ou plus d'une concentration intermédiaire et de $\pm 50\%$ ou moins de la concentration intermédiaire, qui est constituée par la valeur intermédiaire entre la concentration maximale de Fe et la plus basse concentration de Fe.
7. Élément électroformé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la partie empilée (1a) possède une épaisseur allant de 500 nm ou plus à 10 μm ou moins.
8. Pièce d'horlogerie, comprenant une pièce d'assemblage composée de l'élément électroformé selon l'une des revendications 1 à 7.
9. Pièce d'horlogerie selon la revendication 8, dans laquelle la pièce d'assemblage est un ressort.
10. Pièce d'horlogerie selon la revendication 8 ou 9, dans laquelle une charge mécanique agit sur l'élément électroformé, une direction substantiellement parallèle à des couches constituant la partie empilée (1a) étant réglée dans la direction de la charge mécanique.

FIG. 1A

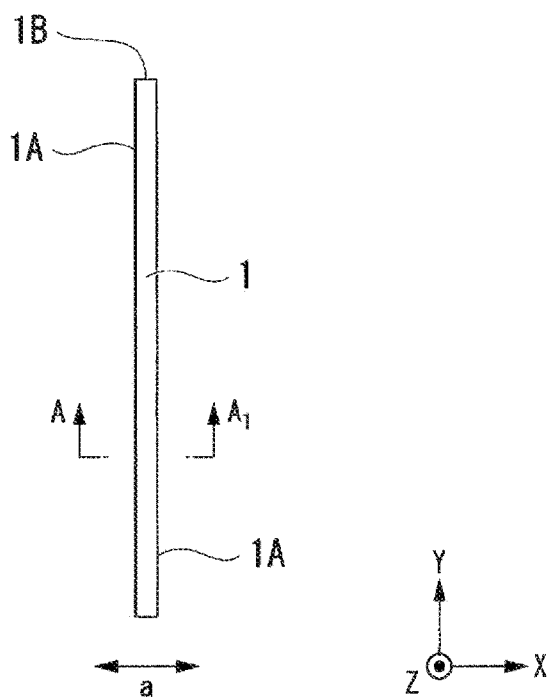


FIG. 1B

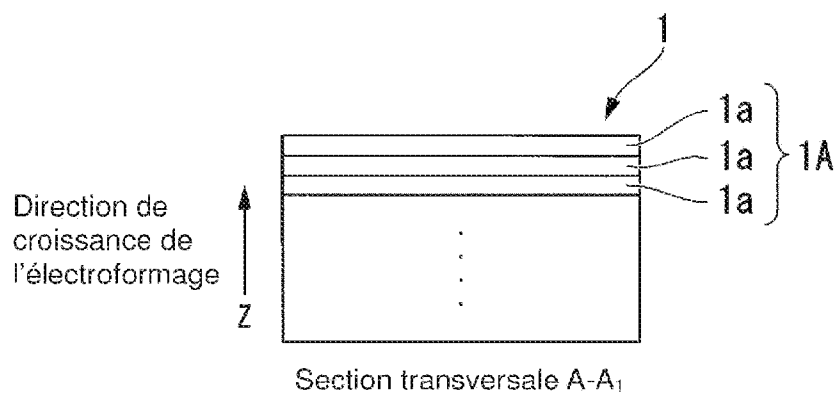


FIG. 2A

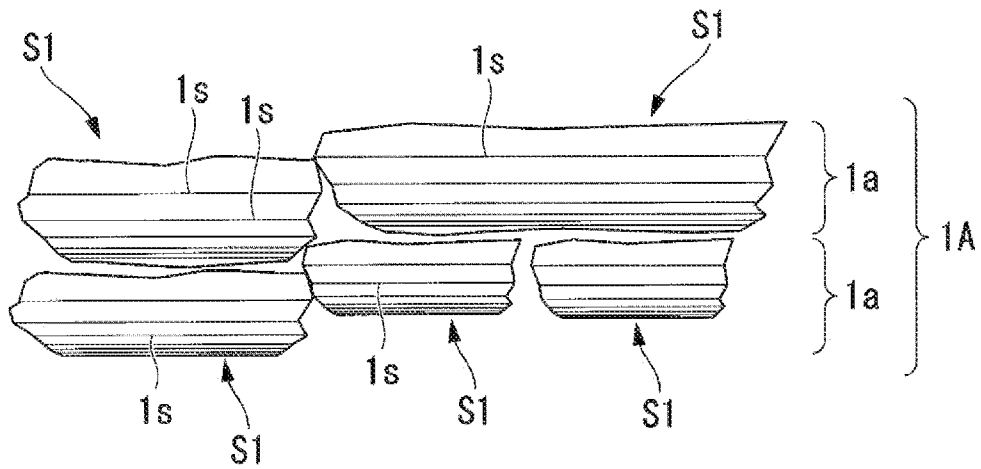


FIG. 2B

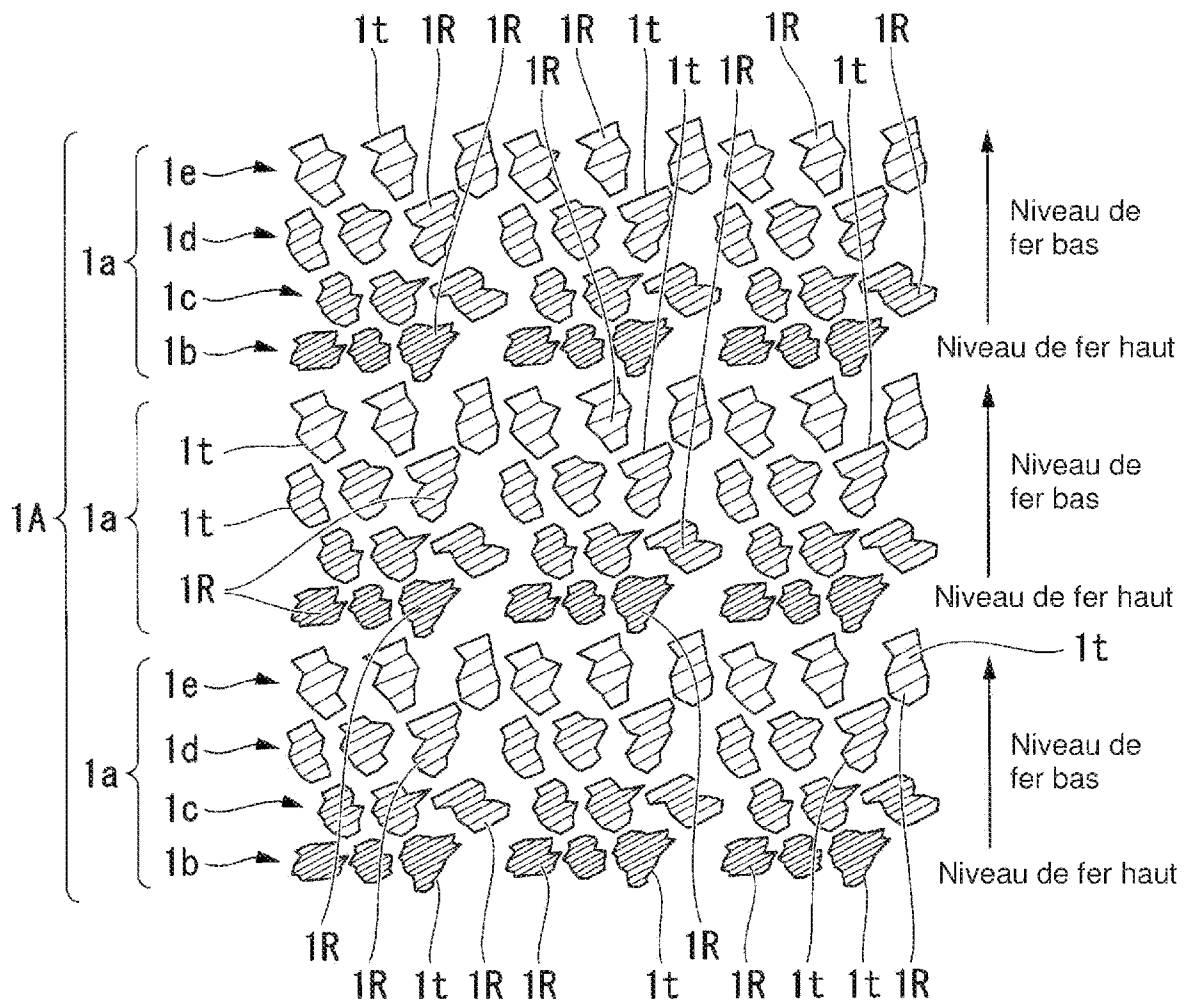


FIG. 3A

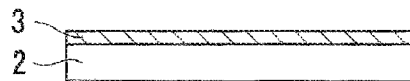


FIG. 3B

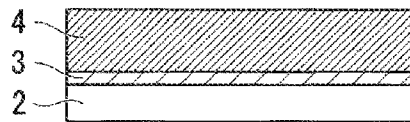


FIG. 3C

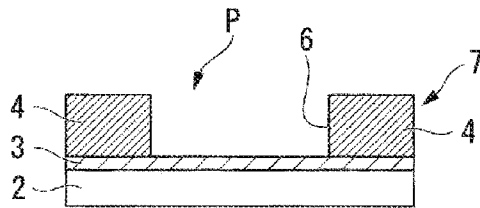


FIG. 3D

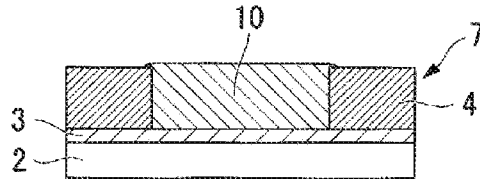


FIG. 3E

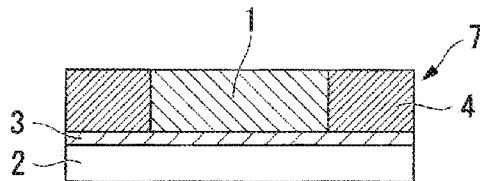


FIG. 3F

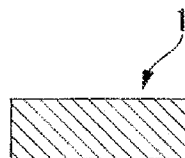


FIG. 4A

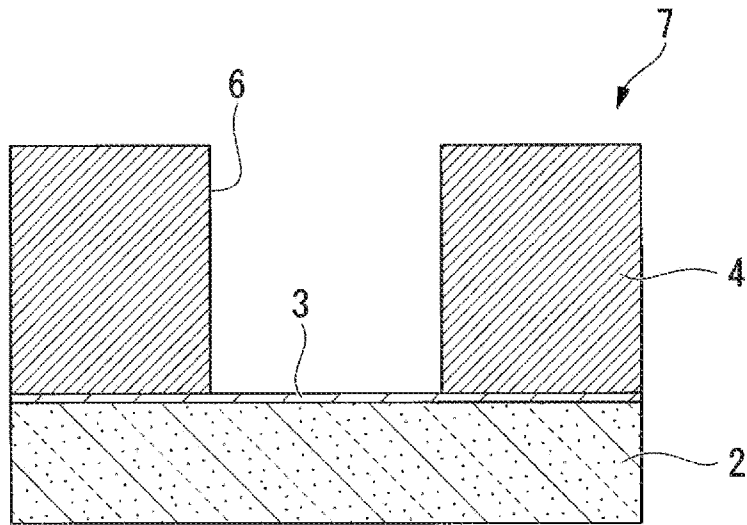


FIG. 4B

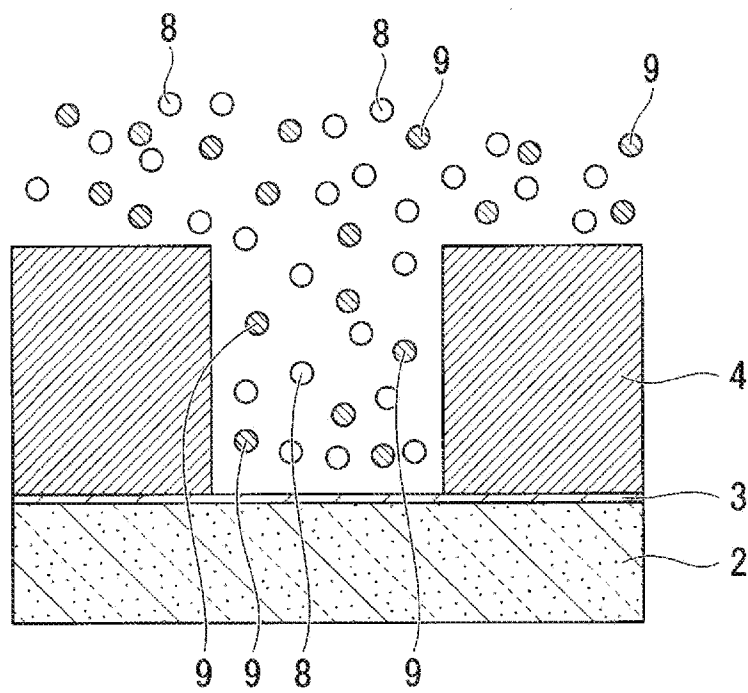


FIG. 5A

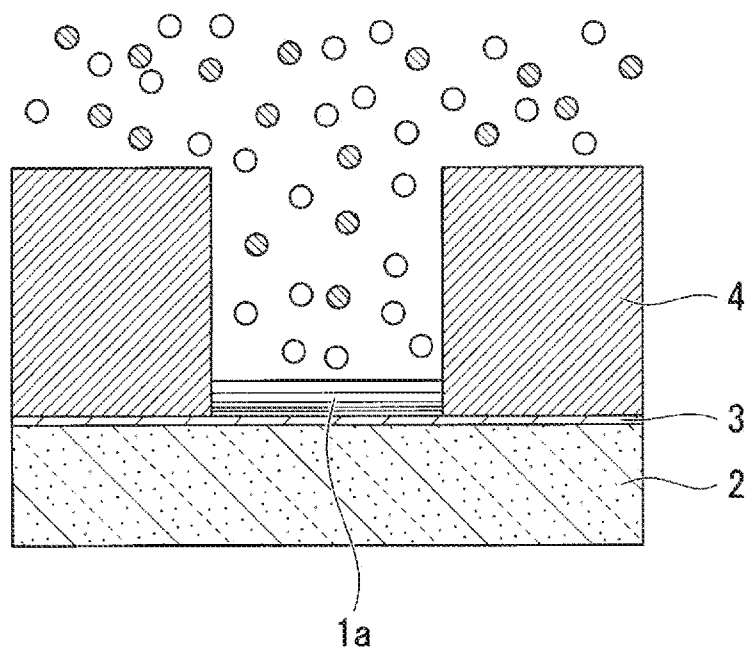


FIG. 5B

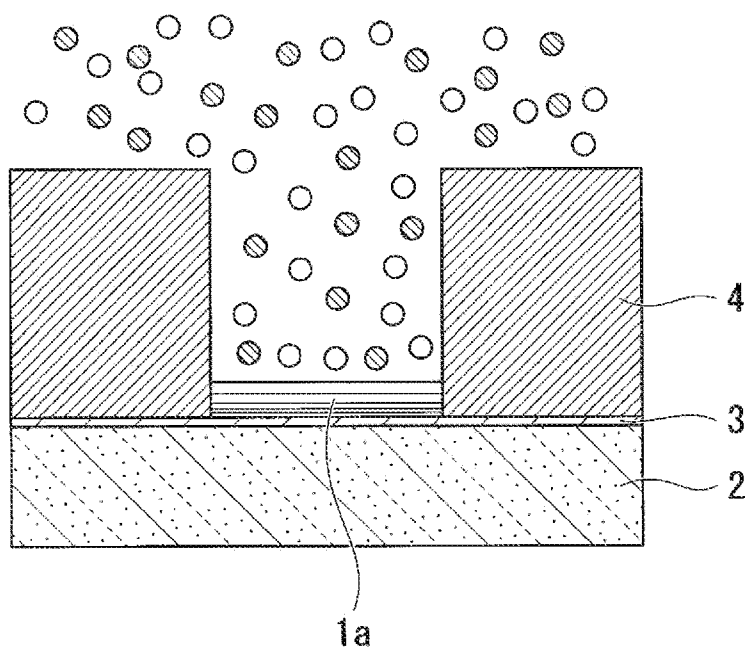


FIG. 6

Exemple 1

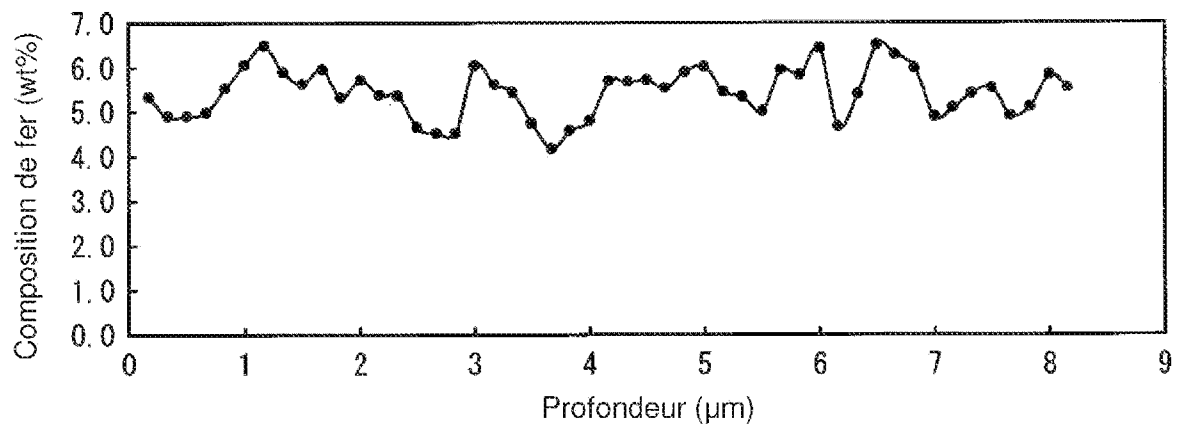


FIG. 7A

Exemple 2

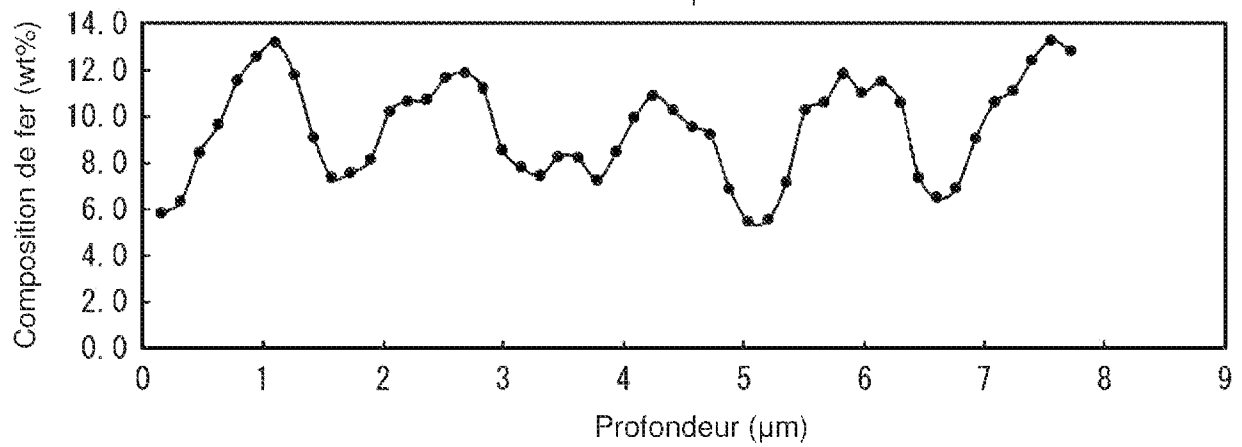


FIG. 7B

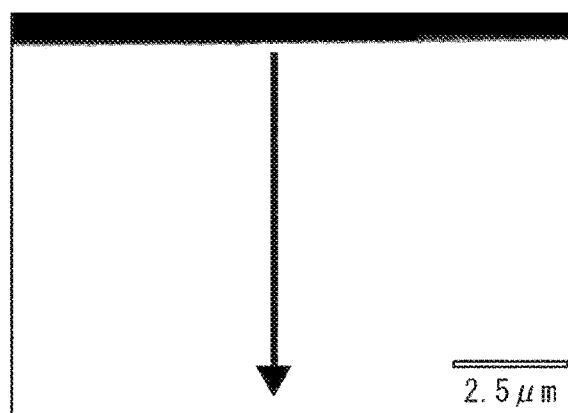


FIG. 8A

Exemple 2

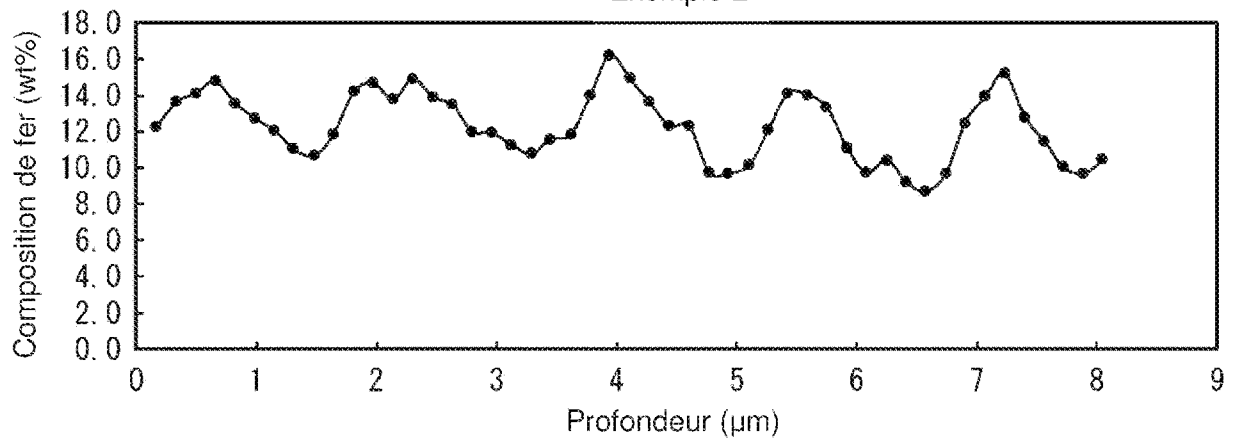
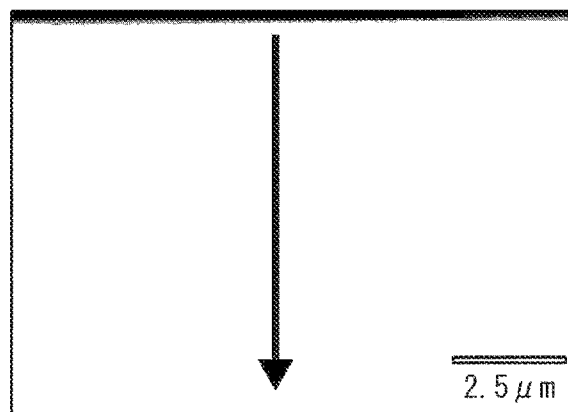
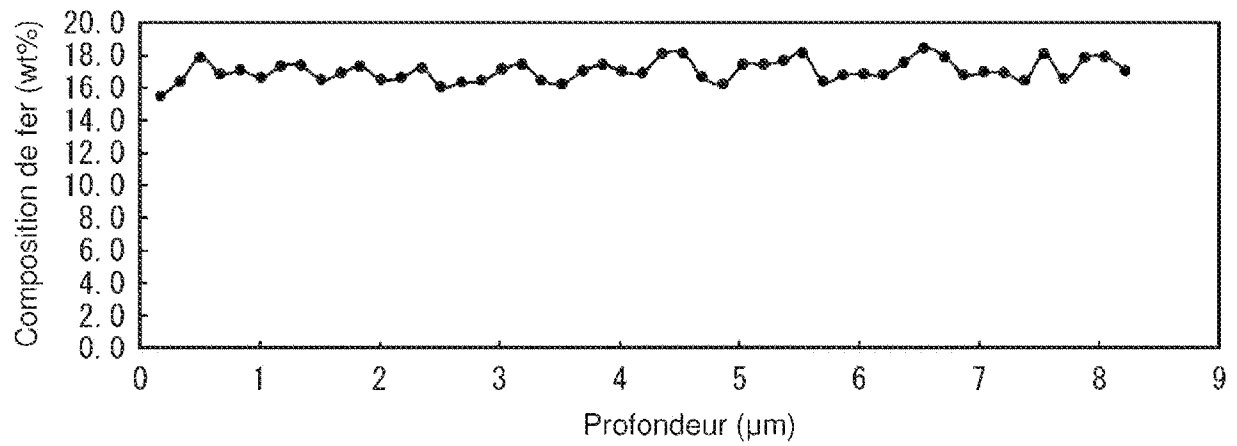
*FIG. 8B*

FIG. 9A

Exemple conventionnel 2

*FIG. 9B*