



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
13.04.2016 Bulletin 2016/15

(51) Int Cl.:
C25D 7/00 (2006.01) **C25D 5/12** (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01) **C25D 5/50** (2006.01)
C25D 15/00 (2006.01) **C25D 3/12** (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **14188163.1**

(22) Date de dépôt: **08.10.2014**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Etats d'extension désignés:
BA ME

(71) Demandeur: **The Swatch Group Research and Development Ltd.**
2074 Marin (CH)

(72) Inventeurs:
• **Marlot Doerr, Agnès**
2000 Neuchâtel (CH)

• **Bourban, Stewes**
1589 Chabrey (CH)
• **Drieux, Brice**
24100 Bergerac (FR)

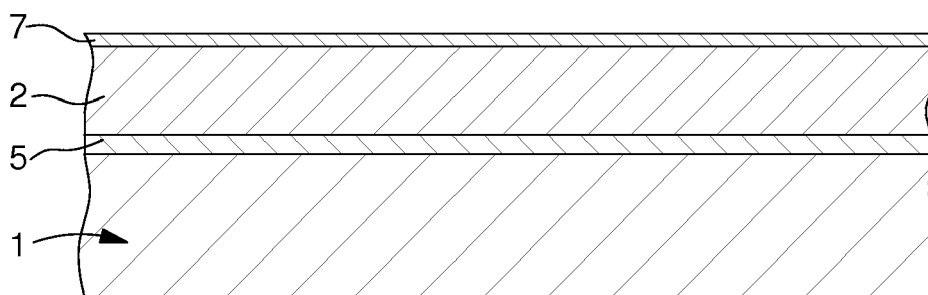
(74) Mandataire: **Ravenel, Thierry Gérard Louis et al**
ICB
Ingénieurs Conseils en Brevets SA
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **REVÊTEMENT COMPOSITE AUTO-LUBRIFIANT**

(57) L'invention a pour objet un revêtement solide composite autolubrifiant destiné notamment à une application aux mécanismes d'horlogerie caractérisé en ce

qu'il comprend des particules (3) de graphène et/ ou d'oxyde de graphène réparties dans une matrice (4) métallique.

Fig. 3



Description

[0001] L'invention se rapporte à un revêtement solide composite autolubrifiant notamment pour une application aux mécanismes d'horlogerie.

[0002] Dans les mécanismes d'horlogerie, nombreuses sont les pièces en mouvement et en contact avec frottement les unes avec les autres. Ces frottements doivent être réduits le plus possible car ils peuvent affecter la précision et/ou l'autonomie du mécanisme.

[0003] En effet, les frottements entraînent une usure des pièces, une augmentation de la consommation d'énergie pour déplacer les pièces et un ralentissement du mouvement.

[0004] Pour réduire ces frottements il est donc connu d'utiliser des lubrifiants liquides (huiles) ou pâteux (graisses). Ces lubrifiants sont utilisés parcimonieusement sur des zones bien définies et en quantités adaptées. Ce type de lubrifiant doit être capable de se glisser entre deux pièces pour minimiser le frottement ou doit être déposé au cours du montage. A contrario des capacités à se glisser entre deux pièces, il peut également s'échapper de l'espace où il a été déposé. Il est en outre très sensible aux conditions environnementales de température et d'humidité relative car sa viscosité évolue en fonction de celles-ci.

[0005] Donc on constate deux inconvénients :

- ces lubrifiants liquides ou visqueux se modifient dans le sens de la dégradation, par exemple en se chargeant de poussières ou en devenant plus visqueux ou en perdant de leurs capacités lubrifiantes par oxydation ;
- ce type de lubrifiant étant fluide ou pâteux, le mouvement des pièces tend à déplacer le lubrifiant de la zone des contacts vers une zone non soumise à frottement.

[0006] Il est donc nécessaire de procéder régulièrement à un entretien qui consiste à nettoyer les pièces en frottement et remplacer le lubrifiant usagé par un lubrifiant neuf aux endroits appropriés.

[0007] Ces lubrifiants sont constitués par un support liquide ou visqueux pouvant contenir des particules ayant des propriétés tribologiques tel le carbone. Le document WO2012/128714 décrit par exemple un liquide contenant du graphène. Le graphène a été isolé par André Geim en 2004. Il s'agit d'un cristal bidimensionnel de carbone dont l'empilement conduit au graphite. Il apparaît avoir des propriétés tribologiques intéressantes.

[0008] En parallèle des lubrifiants liquides ou visqueux, on connaît des revêtements à sec réduisant les frottements. Ces revêtements sont solidaires de la pièce à protéger et présentent moins de risque de perte ou de dégradation chimique. Par ailleurs ces revêtements sont moins sensibles aux conditions environnementales. On connaît par exemple des revêtements à base de nano-

tubes de carbone dispersés dans une matrice en Nickel. De tels revêtements sont par exemple décrits dans le document US-A- 2008 1323475.

[0009] Dans le document WO2013/150028 le métal de revêtement est de l'or mais ce revêtement est issu d'un bain qui contient un pourcentage de Cadmium largement supérieur au pourcentage admis par les directives européennes ce qui pose problème.

[0010] Le graphite est également utilisé comme agent anti-usure dans des revêtements composites électro-déposés.

[0011] La difficulté pour les pièces d'horlogerie est que les besoins sont très différents des besoins du domaine de la mécanique générale notamment car l'épaisseur du revêtement doit être limitée du fait des faibles dimensions des composants horlogers. Les revêtements recherchés doivent donc être minces et très efficaces.

[0012] A cet effet, l'invention a pour objet un revêtement solide composite métal ayant des propriétés autolubrifiantes, caractérisé en ce qu'il comprend des particules de graphène et/ou d'oxyde de graphène réparties dans une matrice métallique.

[0013] L'invention sera bien comprise à l'aide de la description ci-après faite à titre d'exemple non limitatif en regard du dessin qui représente :

FIG 1 : coupe schématique du substrat revêtu du composite métal graphène.

FIG 2 : Variation de l'amplitude relative d'un mécanisme d'horlogerie avec un revêtement selon l'invention (a) et sans revêtement (b) par rapport à un mécanisme d'horlogerie lubrifié avec de l'huile.

FIG 3 : coupe d'un support revêtu avec en supplément une couche d'or.

[0014] En se reportant au dessin, on voit une coupe d'un support 1 provenant d'un mécanisme d'horlogerie revêtu d'un revêtement solide 2 composite métallique autolubrifiant selon l'invention.

[0015] Ce revêtement 2 comprend des particules 3 de graphène et/ou d'oxyde de graphène réparties dans une matrice 4 métallique.

[0016] De préférence, on utilise des particules 3 de graphène ou d'oxyde de graphène qui sont sous la forme de fibres ou de flocons (agrégats de fibres ou de particules).

[0017] L'épaisseur de ce revêtement est généralement comprise entre 0.2 micron et 20 microns mais de préférence elle est comprise entre 0.5 micron et 2 microns.

[0018] Dans certains cas, avant de procéder au dépôt du revêtement, on dépose sur le support 1 une couche d'accroche 5. Cette couche est par exemple formée de nickel ou de chrome or ou d'or.

[0019] Le dépôt du revêtement est fait par électrodéposition si la pièce à revêtir est conductrice. S'il s'agit d'une pièce non conductrice, on procédera à un dépôt

purement chimique par exemple par un procédé dit « electroless » faisant appel à un agent oxydant (le ou les cations métalliques), un agent réducteur et un catalyseur.

[0020] Pour le procédé d'électrodéposition, on utilise un bain contenant des ions métalliques et des particules de graphène et/ou d'oxyde de graphène, dans lequel plonge l'objet à revêtir, ce dernier formant la cathode dans un montage traditionnel de dépôt électrochimique dans un bain.

[0021] En plus des particules de graphène et/ou d'oxyde de graphène, ce bain peut contenir d'autres types de particules 6 telles que des particules d'alumine, de nitrure de bore, de carbure de tungstène, de diamant, de bisulfure de molybdène, de PTFE et/ou de silicium sous forme pure, de carbure, de nitrure ou d'oxyde, voire des gouttelettes d'huile (ex. huile fluorée) encapsulées, y compris un mélange de ces dernières.

[0022] Les ions métalliques peuvent le cas échéant être liés à des agents complexants bien connus des procédés électrochimiques comme le cyanure dans le cas d'un bain d'or. Le pH du bain pourra être adapté avec des agents tampons à une valeur fixée en fonction de la chimie du bain, par exemple avec de l'acide borique dans un bain de nickel tamponné à des pH acides.

[0023] Le cas échéant, le bain peut également contenir des additifs bien connus des procédés électrochimiques tels que par exemple, des agents nivelants, brillanturs et réducteurs de tension.

[0024] Pour une bonne répartition des particules dans le bain, ce dernier peut contenir également des agents tensio-actifs qui se lient aux particules susmentionnées, les entourent et empêchent leur agglomération en solution.

[0025] Pour éviter la sédimentation des particules et favoriser un dépôt régulier et homogène, le bain sera soumis à une agitation mécanique et/ou de type ultrasonique afin de répartir au mieux les différents composants.

[0026] Si un procédé chimique de dépôt est utilisé (sur pièces non conductrices), le revêtement composite est formé selon les mêmes principes : ajout des particules 3 et 6 dans le bain avec surfactant et co-dépôt des particules 3 et 6 avec le métal 4 sur l'objet à revêtir, avec agitation mécanique et/ou ultrasonique du bain.

[0027] Le métal déposé peut être du métal pur tel que le nickel pur ou un alliage de métal tel le nickel avec du phosphore ou un alliage de cuivre, étain et zinc (bronze). Le choix du matériau métallique dépend du résultat annexé souhaité. Par exemple le nickel phosphore permettra d'obtenir un revêtement ayant des propriétés magnétiques et le bronze permettra d'obtenir un revêtement décoratif. On peut déposer également avec le graphène ou l'oxyde de graphène des ions d'or et/ou de cuivre pour réaliser un revêtement avec une matrice de base en or ou en or-cuivre. D'autres ions métalliques pour réaliser cette matrice de base peuvent encore être utilisés par exemple des ions de métaux nobles comme des ions de palladium ou de platine.

[0028] Par exemple, les particules de graphène ou d'oxyde de graphène peuvent se co-déposer au nickel et au phosphore dans un bain contenant des ions nickel (II) et de l'acide phosphoreux. Un autre exemple serait la co-déposition du graphène ou de l'oxyde de graphène en présence d'ions d'or et de cuivre.

[0029] On notera que si de l'oxyde de graphène est utilisé dans le bain, il peut être co-réduit lors du procédé électrochimique de dépôt et peut se transformer en oxyde de graphène réduit.

[0030] Si d'autres particules 6 sont contenues dans le bain, celles-ci sont co-déposées en même temps que les particules de graphène ou d'oxyde de graphène 3 dans la matrice métallique 4.

[0031] Après le dépôt de ces divers composants, il est possible de procéder à un traitement thermique de recuit pour améliorer l'homogénéité de la couche déposée et/ou optimiser les propriétés mécaniques comme, par exemple la dureté.

[0032] Egalement après le dépôt du revêtement 2, il est possible de procéder à un polissage doux du revêtement afin de diminuer sa rugosité.

[0033] Egalement un dépôt 7 d'or d'une épaisseur de 5 à 100 nm (nanomètre) pourra se faire par un procédé galvanique ou autres méthodes (dépôt en phase vapeur ou par pulvérisation cathodique) par-dessus le revêtement déposé par électrochimie ou dépôt electroless et après polissage (voir FIG. 3).

[0034] Cette fine couche 7 d'or est soumise aux forces de frottement qui engendrent une pénétration superficielle de l'or dans la matrice métallique contenant le graphène et/ou l'oxyde de graphène.

[0035] Un tel revêtement solide n'est pas envisageable avec du graphène pur notamment en raison du coût de la matière et d'une trop faible épaisseur.

[0036] La solution choisie permet de combiner les effets du graphène avec le métal et les autres composants. On peut choisir un revêtement ayant la propriété de réduire fortement les frottements en augmentant le taux de graphène ou obtenir une surface plus dure donc limitant l'usure en ajoutant au graphène des particules dures choisies parmi l'ensemble comprenant l'alumine, le diamant, le nitrure de bore, le carbure de tungstène, y compris un mélange de ces dernières.

[0037] L'intérêt est donc de combiner dans une matrice métallique d'un métal ou alliage particulier des particules ou des amas de graphène accessoirement combinés avec d'autres particules inorganiques ou organiques afin de répondre à chaque besoin spécifique. Il ne s'agit pas d'une combinaison chimique mais de la présence de diverses particules réparties dans la matrice métallique.

[0038] En outre le revêtement est solidaire de la pièce d'horlogerie ce qui est une garantie de longévité et de meilleure résistance aux conditions environnementales

[0039] On peut limiter le dépôt du revêtement aux zones qui subissent le frottement, le reste de la pièce pouvant être masqué lors du dépôt.

[0040] Comme exemple de la présente invention, il

peut être décrit des revêtements composites comprenant une matrice métallique en nickel dans laquelle sont dispersés des agglomérats de graphène ou d'oxyde de graphène.

EXEMPLE 1

[0041] Les revêtements sont produits à partir d'un bain comprenant de 150 à 600g/L de sulfate de nickel, de 4g/L à 40g/L de chlorure de nickel, de 30 g/L à 50 g/L d'acide borique et de 0.5 g/L à 5g/L d'oxyde de graphène sous forme de poudre. Le pH du bain est compris entre 3 et 4 et la température du bain maintenue entre 50 et 70°C. Les revêtements sont déposés directement sur des pièces horlogères en appliquant une densité de courant de 1 à 20 A/dm².

EXEMPLE 2

[0042] Un autre exemple est celui de revêtements obtenus à partir d'un bain comprenant de 60 à 150 g/L de nickel sous forme de nickel sulfate, de 5g/L à 30g/L d'acide phosphoreux, de 30 g/L à 50g/L d'acide borique et de 0.1 g/L à 5g/L d'oxyde de graphène sous forme de poudre. A un pH compris entre 1 et 2, des revêtements composites à base de nickel phosphore et d'oxyde de graphène peuvent être obtenus en appliquant une densité de courant entre 0.5 et 10 A/dm² et plus particulièrement entre 1 et 5 A/dm². Des revêtements ainsi formés aboutissent aux performances comme celles décrites sur la figue 2 (courbe (a)) à des épaisseurs comprises entre 0.5 et 5 microns.

[0043] Si on examine la figure 2, on voit les variations d'amplitude relative d'oscillation d'un balancier d'un mouvement d'horlogerie sur une durée de 24 heures.

[0044] La courbe (a) correspond au rapport en pourcentage entre la valeur d'amplitude d'oscillation du balancier d'un mouvement standard avec une roue d'échappement pourvue d'un revêtement selon l'invention divisé par la valeur d'amplitude d'oscillation du balancier du même type de mouvement pourvu d'un échappement (dents de la roue d'échappement et palettes d'ancre) lubrifié selon l'art antérieur.

[0045] La courbe (b) correspond au rapport en pourcentage entre la valeur d'amplitude d'oscillation d'un balancier avec une roue d'échappement et des palettes d'ancre sans revêtement et non lubrifié divisé par la valeur d'amplitude d'oscillation de l'échappement (dents de la roue d'échappement et palettes d'ancre) lubrifié selon l'art antérieur.

[0046] On comprend que la capacité de réduire les frottements du revêtement selon l'invention est équivalente à la lubrification liquide utilisée antérieurement (courbe (a)). La courbe (b) montre que sans lubrifiant on a une réduction de l'amplitude d'oscillation du balancier.

Revendications

1. Revêtement solide composite autolubrifiant destiné notamment à une application aux mécanismes d'horlogerie **caractérisé en ce qu'il** comprend des particules (3) de graphène et/ ou d'oxyde de graphène réparties dans une matrice (4) métallique.
2. Revêtement solide composite autolubrifiant selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le graphène et/ou l'oxyde de graphène est sous forme de fibres, de particules ou d'agréats.
3. Revêtement solide composite autolubrifiant selon la revendication 1 ou 2 **caractérisé en ce que** l'oxyde de graphène est de l'oxyde de graphène réduit.
4. Revêtement solide composite autolubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** le graphène et/ou l'oxyde de graphène est associé à des ions métalliques provenant d'un métal pur ou d'un alliage métallique.
5. Revêtement solide composite autolubrifiant selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce que** le revêtement solide a subi un traitement thermique de recuit.
6. Revêtement solide composite autolubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** le revêtement présente une surface polie ou rodée.
7. Revêtement solide composite autolubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 **caractérisé en ce que** le revêtement est recouvert d'une pellicule 7 d'or de 5 à 100 nm.
8. Revêtement solide composite autolubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 **caractérisé en ce que** l'épaisseur du revêtement est comprise en 0.2 micron et 20 microns.
9. Revêtement solide composite autolubrifiant selon la revendication 8 **caractérisé en ce que** l'épaisseur du revêtement est comprise en 0.5 micron et 2 microns.
10. Revêtement solide composite autolubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 **caractérisé en ce qu'une** couche (5) d'accroche est déposée préalablement à la formation du revêtement.
11. Revêtement solide composite autolubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 **caractérisé en ce que** le revêtement est déposé par voie électrochimique ou chimique (electroless), les constituants du revêtement étant en suspension dans le

bain.

12. Revêtement composite autolubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre des particules choisies parmi l'ensemble comprenant l'alumine, le diamant, le nitrure de bore, le carbure de tungstène, le silicium sous forme pur, de carbure, de nitrure ou d'oxyde, y compris un mélange de ces dernières.
13. Revêtement composite autolubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre des particules choisies parmi l'ensemble comprenant le titane, le bisulfite de molybdène, et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) y compris un mélange de ces dernières.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

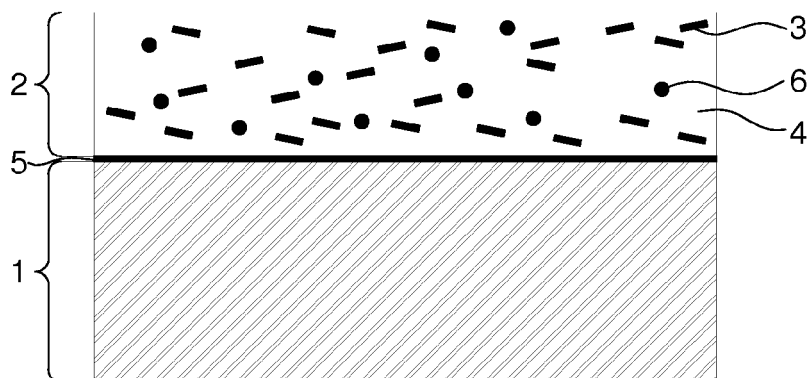


Fig. 2

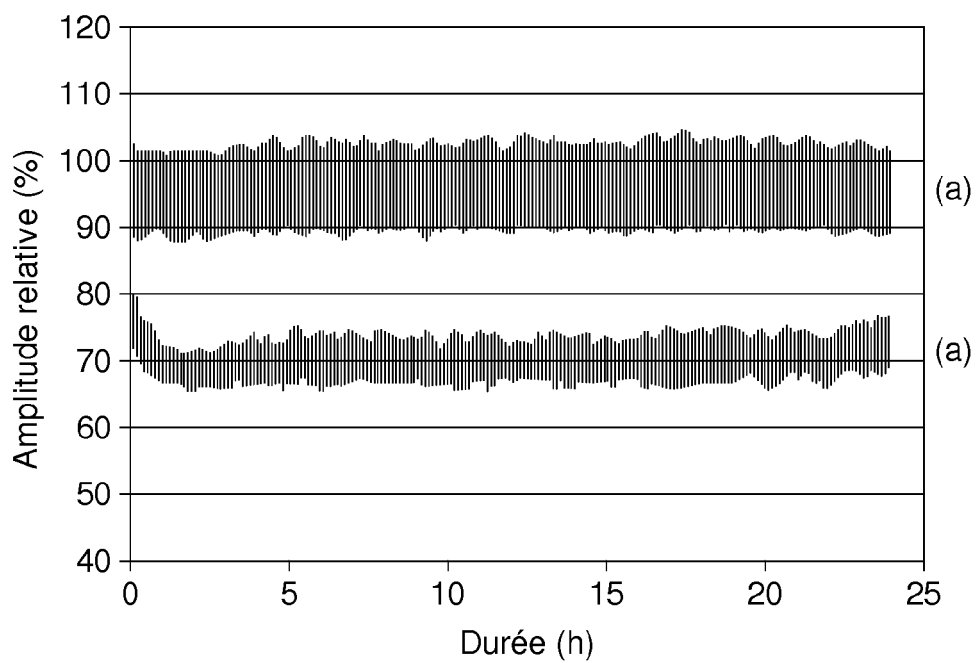
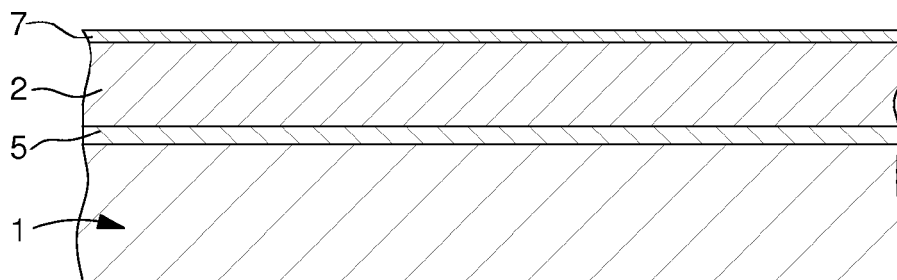


Fig. 3





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 14 18 8163

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	CN 101 192 045 A (SEIKO EPSON CORP [JP]) 4 juin 2008 (2008-06-04) * figures 5A, 5B * * page 3, ligne 20-26 * * page 8, ligne 25-29 * * page 10, ligne 18-42 *	1,2,4,5,7-9,11	INV. C25D7/00 C25D5/12 C25D5/48 C25D5/50 C25D15/00
X	WO 2014/141071 A1 (UCCIARDELLO NADIA [IT]; GUARINO STEFANO [IT]; TAGLIAFERRI VINCENZO [IT]) 18 septembre 2014 (2014-09-18) * abrégé * * revendication 1 * * page 2, ligne 5-13 * * page 3, ligne 37 - page 4, ligne 9 * * page 6, ligne 31 - page 7, ligne 4 *	1-4,8,10,11	ADD. C25D3/12 C25D3/56
X	EP 2 280 095 A2 (DOERKEN EWALD AG [DE]) 2 février 2011 (2011-02-02) * abrégé * * revendication 1 * * figure 1 * * alinéas [0033] - [0038], [0064] *	1,2,4,6,8,9,11-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C25D
X	DE 10 2008 030988 A1 (SIEMENS AG [DE]) 31 décembre 2009 (2009-12-31) * abrégé * * revendications 1-3, 6 *	1,2,4,11-13	
X	WO 2006/063468 A1 (INTEGRAN TECHNOLOGIES INC [CA]) 22 juin 2006 (2006-06-22) * abrégé * * page 13, ligne 14-28 *	1,2,4,11-13	
X	CN 1 786 292 A (UNIV ZHEJIANG [CN]) 14 juin 2006 (2006-06-14) * page 1, ligne 23-34 *	1,2,4,11	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 26 mars 2015	Examineur Lange, Ronny
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 14 18 8163

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26-03-2015

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 101192045 A	04-06-2008	CN 101192045 A	04-06-2008
		JP 2008157912 A	10-07-2008
-----	-----	-----	-----
WO 2014141071 A1	18-09-2014	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
EP 2280095 A2	02-02-2011	DE 102009035660 A1	03-02-2011
		EP 2280095 A2	02-02-2011
		US 2011024299 A1	03-02-2011
-----	-----	-----	-----
DE 102008030988 A1	31-12-2009	CA 2729310 A1	30-12-2009
		CN 102077423 A	25-05-2011
		DE 102008030988 A1	31-12-2009
		EP 2294656 A1	16-03-2011
		JP 2011527487 A	27-10-2011
		US 2011100825 A1	05-05-2011
		WO 2009156386 A1	30-12-2009
-----	-----	-----	-----
WO 2006063468 A1	22-06-2006	BR PI0519535 A2	17-02-2009
		CA 2562988 A1	22-06-2006
		EP 1732755 A1	20-12-2006
		EP 2261028 A2	15-12-2010
		KR 20070090250 A	05-09-2007
		US 2007281176 A1	06-12-2007
		US 2008107805 A1	08-05-2008
		US 2010028714 A1	04-02-2010
		US 2011014488 A1	20-01-2011
		US 2011143159 A1	16-06-2011
		US 2012121923 A1	17-05-2012
		WO 2006063468 A1	22-06-2006
-----	-----	-----	-----
CN 1786292 A	14-06-2006	AUCUN	
-----	-----	-----	-----

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2012128714 A [0007]
- US 20081323475 A [0008]
- WO 2013150028 A [0009]