(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 762 856**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **98 05522**

(51) Int Cl[6] : **C 23 C 28/00,** C 23 C 30/00, C 22 C 14/00, 16/00 // C 23 F 15/00, B 44 C 1/00, C 25 D 3/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 30.04.98.

(30) **Priorité :** 30.04.97 US 00846301.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 06.11.98 Bulletin 98/45.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *MASCO CORPORATION* — US.

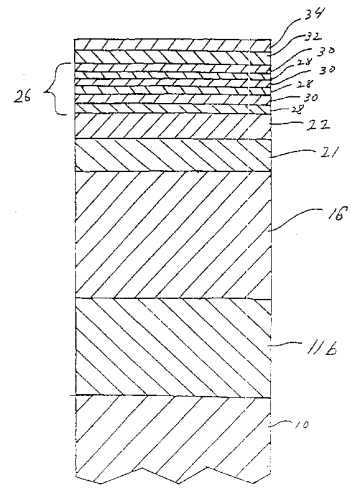
(72) **Inventeur(s) :** WELTY RICHARD P, PETERSEN JOHN H, JONTE PATRICK et TRENDELMAN CARL W.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** REGIMBEAU.

(54) ARTICLE REVETU.

(57) La présente invention concerne un article (10) revêtu d'un revêtement multicouches comprenant une couche (11) de cuivre, une couche (13) de nickel, une couche (21) de chrome, une couche métallique réfractaire, de préférence une couche de zirconium, une couche en sandwich (26) constituée de couches alternées d'un composé métallique réfractaire et d'un métal réfractaire, une couche de composé métallique réfractaire, de préférence une couche de nitrure de zirconium, et une couche d'oxyde métallique réfractaire ou une couche constituée des produits de la réaction de métal réfractaire, d'oxygène et d'azote. Le revêtement donne la couleur du laiton poli à l'article et procure aussi une protection contre l'abrasion, une protection contre la corrosion et une résistance améliorée aux acides.



FR 2 762 856 - A1

ARTICLE REVETU

La présente invention concerne des articles, en particulier des articles en laiton ou en zinc, portant un revêtement protecteur et décoratif multicouches.

Il est actuellement pratique courante, pour divers articles en laiton ou en zinc tels que des robinets, des cache-robinet, des boutons de portes, des poignées de portes, des cache-entrée de portes, et analogues, d'abord de meuler et de polir la surface de l'article jusqu'à un brillant élevé et ensuite d'appliquer un revêtement organique protecteur, par exemple constitué de résines acryliques, d'uréthane, époxy, et analogues, sur cette surface polie. Ce système a pour inconvénient que l'opération de meulage et de polissage, en particulier si l'article a une forme complexe, demande beaucoup de travail. Egalement, les revêtements organiques connus ne sont pas toujours aussi durables qu'on le souhaiterait, et sont susceptibles d'être attaqués par des acides. Il serait par conséquent très avantageux si des articles en laiton ou en zinc, ou même d'autres articles métalliques, pouvaient être munis d'un revêtement offrant à l'article l'aspect du laiton fortement poli, offrant une résistance à l'usure et une protection contre la corrosion, et offrant aussi une résistance améliorée aux acides. La présente invention propose un tel revêtement.

La présente invention concerne un article tel qu'un article plastique, céramique ou métallique, de préférence un article métallique, ayant un revêtement multicouches déposé sur au moins une partie de sa surface. Plus particulièrement, elle concerne un article ou substrat, en particulier un article métallique, par exemple en acier inoxydable, en aluminium, en laiton ou en zinc, sur la surface duquel sont déposées de multiples couches métalliques superposées de certains types spécifiques de métaux ou de composés métalliques. Le revêtement est décoratif et procure aussi une résistance à la corrosion, une résistance à l'usure et une meilleure résistance aux acides. Le revêtement donne l'aspect d'un laiton fortement poli, c'est-à-dire qu'il a une nuance de couleur laitonnée. Ainsi, une surface d'article portant le revêtement ressemble à une surface de laiton fortement poli.

Dans un mode de réalisation, une première couche déposée directement sur la surface du substrat est constituée de cuivre. La couche de cuivre peut être constituée d'une seule couche ou peut être constituée d'une couche de cuivre double, par exemple une couche de cuivre alcalin et une couche de cuivre acide. Au-dessus de la couche de cuivre se trouve une couche constituée de nickel. La couche de nickel peut être monolithique ou peut être constituée de deux couches différentes de nickel, telles que, par exemple, une couche de nickel semi-brillant déposée sur la

surface de la couche de cuivre et une couche de nickel brillant superposée sur la couche de nickel semi-brillant. Au-dessus de la couche de nickel se trouve une couche constituée de chrome. Au-dessus de la couche de chrome se trouve une couche constituée d'un métal ou d'un alliage métallique réfractaire non précieux tel que le zirconium, le titane, le hafnium, le tantale, ou un alliage de zirconium/titane, de préférence le zirconium, le titane, ou un alliage de zirconium/titane. Au-dessus de la couche de métal réfractaire ou d'alliage métallique réfractaire se trouve une couche en sandwich constituée d'une pluralité de couches alternées d'un composé métallique réfractaire non précieux ou d'un composé d'alliage métallique réfractaire non précieux et d'un métal ou d'un alliage métallique réfractaire non précieux. Au-dessus de la couche en sandwich est disposée une couche constituée de composé de zirconium, de composé de titane, de composé de hafnium, de composé de tantale ou de composé d'alliage de zirconium/titane, de préférence de composé de titane, de composé de zirconium ou de composé d'alliage de zirconium/titane tel que le nitrure de zirconium. Au-dessus de la couche constituée de composé de zirconium, de composé de titane ou de composé d'alliage de zirconium/titane se trouve une couche supérieure constituée (i) d'oxyde de zirconium, d'oxyde de titane ou d'oxyde d'alliage de zirconium/titane, ou (ii) de produits de la réaction de métal ou d'alliage métallique réfractaire non précieux tel que le zirconium, le titane, un alliage de zirconium/titane, le hafnium, et analogues, d'oxygène, et d'azote.

Les couches de cuivre, de nickel et de chrome sont de préférence appliquées par placage électrolytique. Les couches de métal réfractaire tel que le zirconium, de composé métallique réfractaire tel qu'un composé du zirconium, et d'oxyde de zirconium, d'oxyde de titane, ou d'oxyde d'alliage de zirconium/titane, sont appliquées par métallisation sous vide, par exemple par déposition en phase vapeur par procédé physique ou chimique.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, prise en relation avec les dessins joints, dans lesquels :

la figure 1 est une vue en coupe transversale, qui n'est pas à l'échelle, d'une partie du substrat portant le revêtement multicouches déposé sur sa surface ; et

la figure 2 est une vue similaire à celle de la figure 1, d'un autre mode de réalisation de la présente invention, illustrant une couche de nickel double.

On va maintenant décrire le mode de réalisation préféré de la présente invention.

L'article ou substrat 10 peut être constitué de n'importe quel matériau pouvant être plaqué, tel qu'une matière plastique, une céramique, un métal ou un alliage métallique. Dans un mode de réalisation, il s'agit d'un métal ou d'un alliage métallique pouvant être plaqué, tel que le cuivre, l'acier, le laiton, le zinc, l'aluminium, les alliages de nickel, et analogues. Dans un mode de réalisation préféré, le substrat est du laiton ou du zinc.

Une couche ou des couches de cuivre 11 sont déposées sur au moins une partie de la surface d'article 10, par exemple par des procédés de placage électrolytiques classiques et bien connus. Les procédés de placage électrolytique de cuivre et les bains de placage électrolytique de cuivre sont classiques et bien connus dans la technique. Ils comprennent le placage électrolytique de cuivre acide et de cuivre alcalin. Ils sont décrits, entre autres, dans les brevets US N° 3 725 220, 3 769 179, 3 923 613, 4 242 181 et 4 877 450, dont les descriptions sont incorporées ici à titre de référence.

La couche de cuivre préférée 11 est choisie parmi le cuivre alcalin et le cuivre acide. La couche de cuivre peut être monolithique et être constituée d'un type de cuivre tel que le cuivre alcalin 11a ou le cuivre acide 11b, ou elle peut comprendre deux couches de cuivre différentes telles qu'une couche constituée de cuivre alcalin 11a et une couche constituée de cuivre acide 11b.

L'épaisseur de la couche de cuivre est généralement située dans la plage allant d'au moins 2,54 µm (100 millionièmes de pouce), de préférence d'environ 3,81 µm (150 millionièmes de pouce), à environ 88,9 µm (3500 millionièmes de pouce), de préférence environ 50,8 µm (2000 millionièmes de pouce).

Quand une couche de cuivre double est présente et constituée, par exemple, d'une couche de cuivre alcalin et d'une couche de cuivre acide, l'épaisseur de la couche de cuivre alcalin est généralement d'au moins environ 1,27 µm (50 millionièmes de pouce), de préférence d'au moins environ 1,905 µm (75 millionièmes de pouce). La limite supérieure de l'épaisseur n'est généralement pas déterminante. En général, l'épaisseur ne devrait pas dépasser environ 38,1 µm (1500 millionièmes de pouce), de préférence environ 25,4 µm (1000 millionièmes de pouce). L'épaisseur de la couche de cuivre acide est généralement d'au moins environ 1,27 µm (50 millionièmes de pouce), de préférence d'au moins environ 1,905 µm (75 millionièmes de pouce). La limite supérieure de l'épaisseur n'est généralement pas déterminante. En général, l'épaisseur ne devrait pas dépasser environ 38,1 µm (1500 millionièmes de pouce), de préférence environ 25,4 µm (1000 millionièmes de pouce).

La couche de nickel 13 peut être déposée sur la surface de la couche de cuivre 11 par des procédés de placage électrolytique classiques et bien connus. Ces procédés comprennent l'utilisation d'un bain de placage électrolytique classique tel que, par exemple, un bain de Watts, à titre de solution de placage. De façon caractéristique, ces bains contiennent du sulfate de nickel, du chlorure de nickel, et de l'acide borique dissous dans de l'eau. On peut aussi utiliser toutes les solutions de placage à base de chlorures, sulfamates et fluoroborates. Ces bains peuvent éventuellement comprendre un certain nombre de composés bien connus et classiquement utilisés, tels que des agents nivelants, des lustrants, et analogues. Pour produire une couche de nickel à brillant miroir, au moins un lustrant de la classe I et au moins un lustrant de la classe II sont ajoutés à la solution de placage. Les lustrants de classe I sont des composés organiques qui contiennent du soufre. Les lustrants de classe II sont des composés organiques qui ne contiennent pas de soufre. Les lustrants de classe II peuvent aussi produire un nivelage et, lorsqu'ils sont ajoutés au bain de placage sans les lustrants de classe I soufrés, ils conduisent à des dépôts de nickel semi-brillant. Ces lustrants de classe I comprennent les acides alkyl-naphtalène- et –benzène-sulfoniques, les acides benzène- et naphtalène-di- et –tri-sulfoniques, les benzène- et naphtalène-sulfonamides, et les sulfonamides tels que la saccharine, les vinyl- et allyl-sulfonamides et les acides sulfoniques. Les lustrants de classe II sont généralement des matériaux organiques insaturés tels que, par exemple, les alcools acétyléniques ou éthyléniques, les alcools acétyléniques éthoxylés et propoxylés, les coumarines, et les aldéhydes. Ces lustrants de classe I et de classe II sont bien connus de l'homme du métier et sont facilement disponibles dans le commerce. Ils sont décrits, entre autres, dans le brevet US N° 4 421 611, incorporé ici à titre de référence.

La couche de nickel peut être constituée d'une couche monolithique, par exemple en nickel semi-brillant ou en nickel brillant, ou bien il peut s'agir d'une couche double contenant deux couches différentes de nickel, par exemple une couche constituée de nickel semi-brillant et une couche constituée de nickel brillant. L'épaisseur de la couche de nickel est généralement située dans la plage allant d'environ 2,54 µm (100 millionièmes de pouce), de préférence d'environ 3,81 µm (150 millionièmes de pouce), à environ 88,9 µm (3500 millionièmes de pouce).

Dans un mode de réalisation tel qu'illustré sur la figure 2, la couche de nickel 13 est une couche de nickel double et est constituée de deux couches différentes de nickel 14 et 16. La couche 14 est constituée de nickel semi-brillant tandis que la couche 16 est constituée de nickel brillant. Ce dépôt de nickel double

offre une meilleure protection contre la corrosion au substrat sous-jacent. Le placage sans soufre semi-brillant 14 est déposé par des procédés de placage électrolytique classiques directement sur la surface du substrat 10. Le substrat 10 contenant la couche de nickel semi-brillant 14 est ensuite placé dans un bain de placage au nickel brillant et la couche de nickel brillant 16 est déposée sur la couche de nickel semi-brillant 14.

L'épaisseur de la couche de nickel semi-brillant et de la couche de nickel brillant est une épaisseur efficace pour offrir une meilleure protection contre la corrosion. En général, l'épaisseur de la couche de nickel semi-brillant est au moins d'environ 1,27 µm (50 millionièmes de pouce), de préférence d'au moins environ 2,54 µm (100 millionièmes de pouce), et mieux encore d'au moins 3,81 µm (150 millionièmes de pouce). La limite supérieure n'est généralement pas déterminante et est gouvernée par des considérations secondaires telles que le coût. En général, l'épaisseur ne devrait toutefois pas dépasser environ 38,1 µm (1500 millionièmes de pouce), de préférence environ 25,4 µm (1000 millionièmes de pouce), et mieux encore environ 19,05 µm (750 millionièmes de pouce). La couche de nickel brillant 16 a généralement une épaisseur d'au moins d'environ 1,27 µm (50 millionièmes de pouce), de préférence d'au moins environ 3,175 µm (125 millionièmes de pouce), et mieux encore d'au moins environ 6,35 µm (250 millionièmes de pouce). La limite supérieure de l'épaisseur de la couche de nickel brillant n'est pas déterminante et est généralement commandée par des considérations secondaires telles que le coût. En général, l'épaisseur ne devrait toutefois pas dépasser environ 63,5 µm (2500 millionièmes de pouce), de préférence environ 50,8 µm (2000 millionièmes de pouce), et mieux encore environ 38,1 µm (1500 millionièmes de pouce). La couche de nickel brillant 16 sert aussi de couche nivelante qui a tendance à recouvrir ou remplir les imperfections du substrat.

Disposée au-dessus de la couche de nickel 13, de préférence au-dessus de la couche de nickel brillant 16, se trouve une couche 21 constituée de chrome. La couche de chrome 21 peut être déposée sur la couche 16 par des techniques de chromage électrolytique classiques et bien connues. Ces techniques, conjointement avec divers bains de chromage, sont décrites par Brassard, "Decorative Electroplating – A Process in Transition", Metal Finishing, pages 105 à 108, juin 1988 ; Zaki, "Chromium Plating", PF Directory, pages 146 à 160 ; et dans les brevets US N° 4 460 438, 4 234 396 et 4 093 522, toutes ces publications étant incorporées ici à titre de référence.

Les bains de chromage sont bien connus et sont disponibles dans le commerce. Un bain de chromage caractéristique contient de l'acide chromique ou ses sels, et un ion catalyseur tel qu'un ion sulfate ou fluorure. Les ions catalyseurs peuvent être fournis par l'acide sulfurique ou ses sels et l'acide fluorosilicique. Les bains peuvent fonctionner à une température d'environ 44 à 47°C (112 à 116°F). De façon caractéristique, lors du chromage, une densité de courant d'environ 13,9 ampères par mètre carré (150 ampères par pied carré), à environ 5 à 9 volts, est utilisée.

La couche de chrome a généralement une épaisseur d'au moins environ 0,0508 µm (2 millionièmes de pouce), de préférence d'au moins environ 0,127 µm (5 millionièmes de pouce), et mieux encore d'au moins environ 0,2032 µm (8 millionièmes de pouce). En général, la limite supérieure de l'épaisseur n'est pas déterminante et est déterminée par des considérations secondaires telles que le coût. Toutefois, l'épaisseur de la couche de chrome ne devrait généralement pas dépasser environ 1,524 µm (60 millionièmes de pouce), de préférence environ 1,27 µm (50 millionièmes de pouce) et mieux encore environ 1,016 µm (40 millionièmes de pouce).

Disposée au-dessus de la couche de chrome 21 se trouve une couche 22 constituée d'un métal ou d'un alliage métallique réfractaire non précieux tel que le hafnium, le tantale, le zirconium, le titane ou un alliage de zirconium/titane, de préférence le zirconium, le titane ou un alliage de zirconium/titane, et mieux encore le zirconium.

La couche 22 est déposée sur la couche 21 par des techniques classiques et bien connues, y compris une métallisation sous vide telle qu'une évaporation par arc cathodique (CAE) ou une pulvérisation cathodique, et analogue. Des techniques et équipements de pulvérisation cathodique sont décrits, entre autres, par J. Vossen et W. Kern, "Thin Film Processes II", Academic Press, 1991 ; R. Boxman et al., "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology", Noyes Pub., 1995 ; et dans les brevets US N° 4 162 954 et 4 591 418, toutes ces publications étant incorporées ici à titre de référence.

En bref, dans le procédé de déposition par pulvérisation cathodique, un métal réfractaire cible (tel que le titane ou le zirconium), qui est la cathode, et le substrat, sont placés dans une chambre à vide. L'air dans la chambre est évacué pour produire des conditions de vide dans la chambre. Un gaz inerte, tel que l'argon, est introduit dans la chambre. Les particules de gaz sont ionisées et sont accélérées vers la cible pour déloger des atomes de titane ou de zirconium. Le matériau cible délogé

est ensuite, de façon caractéristique, déposé sous la forme d'un film de revêtement sur le substrat.

Dans l'évaporation par arc cathodique, un arc électrique, de façon caractéristique de plusieurs centaines d'ampères, frappe la surface d'une cathode métallique, par exemple en zirconium ou en titane. L'arc vaporise le matériau de cathode, qui se condense ensuite sur les substrats en formant un revêtement.

La couche 22 a une épaisseur qui est généralement d'au moins environ 0,00635 µm (0,25 millionième de pouce), de préférence d'au moins environ 0,0127 µm (0,5 millionième de pouce), et mieux encore d'au moins environ 0,0254 µm (1 millionième de pouce). La limite supérieure de l'épaisseur n'est pas déterminante et dépend généralement de considérations telles que le coût. En général, l'épaisseur de la couche 22 ne devrait toutefois pas dépasser environ 1,27 µm (50 millionièmes de pouce), de préférence environ 0,381 µm (15 millionièmes de pouce), et mieux encore environ 0,254 µm (10 millionièmes de pouce).

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, la couche 22 est constituée de titane, de zirconium ou d'un alliage de zirconium/titane, de préférence de zirconium, et est déposée par métallisation sous vide, comme par déposition en phase vapeur par procédé physique, par exemple par pulvérisation cathodique ou évaporation par arc cathodique.

Une couche en sandwich 26 constituée de couches alternées d'un composé métallique réfractaire non précieux ou d'un composé d'alliage métallique réfractaire non précieux 28 et d'un métal réfractaire non précieux ou d'un alliage métallique réfractaire non précieux 30 est déposée au-dessus de la couche de métal réfractaire ou d'alliage métallique réfractaire 22, par exemple en zirconium ou en alliage de zirconium/titane. Une telle structure est illustrée sur les figures 1 et 2 où "22" représente la couche de métal réfractaire ou d'alliage métallique réfractaire, de préférence en zirconium ou en alliage de zirconium/titane, "26" représente la couche en sandwich, "28" représente une couche de composé métallique réfractaire non précieux ou une couche de composé d'alliage métallique réfractaire non précieux, et 30 représente une couche de métal réfractaire non précieux ou une couche d'alliage métallique réfractaire non précieux.

Les métaux réfractaires non précieux et les alliages métalliques réfractaires non précieux constituant les couches 30 comprennent le hafnium, le tantale, le titane, le zirconium, les alliages de zirconium/titane, les alliages de zirconium/hafnium, et analogues, de préférence le zirconium, le titane et les alliages de zirconium/titane, et mieux encore le zirconium.

Les composés métalliques réfractaires non précieux et les composés d'alliages métalliques réfractaires non précieux constituant les couches 28 comprennent les composés de hafnium, les composés de tantale, les composés de titane, les composés de zirconium, et les composés d'alliage de zirconium/titane, de préférence les composés de titane, les composés de zirconium, ou les composés d'alliages de zirconium/titane, et mieux encore les composés de zirconium. Ces composés sont choisis parmi les nitrures, les carbures et les carbonitrures, les nitrures étant préférés. Ainsi, le composé de titane est choisi parmi le nitrure de titane, le carbure de titane et le carbonitrure de titane, le nitrure de titane étant préféré. Le composé de zirconium est choisi parmi le nitrure de zirconium, le carbure de zirconium et le carbonitrure de zirconium, le nitrure de zirconium étant préféré.

La couche en sandwich 26 a généralement une épaisseur moyenne d'environ 0,0508 µm (2 millionièmes de pouce) à environ 1,016 µm (40 millionièmes de pouce), de préférence d'environ 0,1016 µm (4 millionièmes de pouce) à environ 0,889 µm (35 millionièmes de pouce), et mieux encore d'environ 0,1524 µm (6 millionièmes de pouce) à environ 0,762 µm (30 millionièmes de pouce).

Chacune des couches 28 et 30 a généralement une épaisseur d'au moins environ 0,000254 µm (0,01 millionième de pouce), de préférence d'au moins environ 0,00635 µm (0,25 millionième de pouce), et mieux encore d'au moins environ 0,0127 µm (0,5 millionième de pouce). En général, l'épaisseur des couches 28 et 30 ne devrait pas dépasser environ 0,381 µm (15 millionièmes de pouce), de préférence environ 0,254 µm (10 millionièmes de pouce) et mieux encore environ 0,127 µm (5 millionièmes de pouce).

Un procédé de formation de la couche en sandwich 26 consiste à utiliser une pulvérisation cathodique ou une évaporation par arc cathodique pour déposer une couche 30 de métal réfractaire non précieux, tel que le zirconium ou le titane, suivie par une pulvérisation cathodique ionique ou une évaporation par arc cathodique réactive pour déposer une couche 28 de nitrure métallique réfractaire non précieux, tel que le nitrure de zirconium ou le nitrure de titane.

De préférence, le débit d'écoulement de l'azote gazeux est varié (pulsé) pendant la métallisation sous vide, par exemple par pulvérisation cathodique réactive, entre zéro (aucun azote gazeux n'est introduit ou une quantité réduite est introduite) et l'introduction d'azote en une quantité souhaitée pour former des

couches alternées multiples de métal 30 et de nitrure métallique 28 dans la couche en sandwich 26.

Le nombre de couches alternées de métal réfractaire 30 et de composé métallique réfractaire 28 dans la couche en sandwich 26 est généralement d'au moins environ 2, de préférence d'au moins environ 4 et mieux encore d'au moins environ 6. En général, le nombre de couches alternées de métal réfractaire 30 et de composé métallique réfractaire 28 dans la couche en sandwich 26 ne devrait pas dépasser environ 50, de préférence environ 40, et mieux encore environ 30.

Dans un mode de réalisation de l'invention, comme l'illustrent les figures 1 et 2, la couche métallisée sous vide sur la couche en sandwich 26 est une couche 32 constituée d'un composé métallique réfractaire non précieux ou d'un composé d'alliage métallique réfractaire non précieux, de préférence d'un nitrure, d'un carbure ou d'un carbonitrure, et mieux encore d'un nitrure.

La couche 32 est constituée d'un composé de hafnium, d'un composé de tantale, d'un composé de titane, d'un composé d'alliage de zirconium/titane, ou d'un composé de zirconium, de préférence d'un composé de titane, d'un composé d'alliage de zirconium/titane, ou d'un composé de zirconium, et mieux encore d'un composé de zirconium. Le composé de titane est choisi parmi le nitrure de titane, le carbure de titane, et le carbonitrure de titane, le nitrure de titane étant préféré. Le composé de zirconium est choisi parmi le nitrure de zirconium, le carbonitrure de zirconium, et le carbure de zirconium, le nitrure de zirconium étant préféré.

La couche 32 offre une résistance à l'usure et à l'abrasion et la couleur ou l'aspect souhaité, comme, par exemple, celui du laiton poli. La couche 32 est déposée sur la couche 26 par l'une quelconque des techniques de métallisation sous vide bien connues et classiques, telles que, par exemple, la pulvérisation cathodique réactive et l'évaporation par arc cathodique réactive.

L'évaporation par arc cathodique réactive et la pulvérisation cathodique réactive sont généralement similaires à la pulvérisation cathodique et à l'évaporation par arc cathodique ordinaires, sauf qu'un gaz réactif est introduit dans la chambre et réagit avec le matériau cible délogé. Ainsi, dans le cas où la couche 32 est constituée de nitrure de zirconium, la cathode est constituée de zirconium et le gaz réactif introduit dans la chambre est de l'azote. En commandant la quantité d'azote disponible pour réagir avec le zirconium, on peut ajuster la couleur du nitrure de zirconium de façon qu'elle soit similaire à celle des diverses teintes du laiton.

La couche 32 a une épaisseur au moins efficace pour offrir une résistance à l'abrasion. En général, cette épaisseur est d'au moins 0,00254 µm (0,1

millionième de pouce), de préférence d'au moins 0,0254 µm (1 millionième de pouce), et mieux encore d'au moins 0,0508 µm (2 millionièmes de pouce). La limite supérieure de l'épaisseur n'est généralement pas déterminante et dépend de considérations secondaires telles que le coût. En général, l'épaisseur ne devrait pas dépasser environ 0,762 µm (30 millionièmes de pouce), de préférence environ 0,635 µm (25 millionièmes de pouce), et mieux encore environ 0,508 µm (20 millionièmes de pouce).

Le nitrure de zirconium est un matériau de revêtement préféré puisqu'il offre la meilleure ressemblance avec l'aspect du laiton poli.

Dans un mode de réalisation de l'invention, une couche 34 constituée des produits de la réaction d'un métal ou d'un alliage métallique réfractaire non précieux, de gaz oxygéné tel que l'oxygène, et d'azote, est déposée sur la couche 32. Les métaux utilisables dans la mise en pratique de cette invention sont ceux qui sont capables de former à la fois un oxyde métallique et un nitrure métallique dans des conditions convenables, par exemple, au moyen d'un gaz réactif constitué d'oxygène et d'azote. Les métaux peuvent être, par exemple, le tantale, le hafnium, le zirconium, un alliage de zirconium/titane, et le titane, de préférence le titane, un alliage de zirconium/titane et le zirconium, et mieux encore le zirconium.

Les produits de la réaction du métal ou de l'alliage métallique, de l'oxygène, et de l'azote, sont généralement constitués de l'oxyde de métal ou d'alliage métallique, du nitrure de métal ou d'alliage métallique, et de l'oxynitrure de métal ou d'alliage métallique. Ainsi, par exemple, les produits de la réaction de zirconium, d'oxygène et d'azote comprennent l'oxyde de zirconium, le nitrure de zirconium et l'oxynitrure de zirconium. Ces oxydes métalliques et nitrures métalliques, y compris l'oxyde de zirconium et les alliages de nitrure de zirconium, ainsi que leur préparation et leur déposition, sont classiques et bien connus, et sont décrits, entre autres, dans le brevet US N° 5 367 285, dont la description est incorporée ici à titre de référence.

La couche 34 peut être déposée par des techniques de métallisation sous vide bien connues et classiques, y compris la pulvérisation cathodique et l'évaporation par arc cathodique réactives.

Dans un autre mode de réalisation, au lieu que la couche 34 soit constituée des produits de la réaction d'un métal réfractaire ou d'un alliage métallique réfractaire, d'oxygène, et d'azote, elle est constituée d'oxyde métallique réfractaire non précieux ou d'oxyde d'alliage métallique réfractaire non précieux. Les oxydes métalliques réfractaires et les oxydes d'alliage métallique réfractaire

constituant la couche 34 comprennent, mais sans s'y limiter, l'oxyde de hafnium, l'oxyde de tantale, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane, et l'oxyde d'alliage de zirconium/titane, de préférence l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, et l'oxyde d'alliage de zirconium/titane, et mieux encore l'oxyde de zirconium. Ces oxydes, ainsi que leur préparation, sont classiques et bien connus.

La couche 34 contenant (i) les produits de la réaction de métal réfractaire non précieux ou d'alliage métallique réfractaire non précieux, d'oxygène et d'azote, ou (ii) de l'oxyde métallique réfractaire non précieux ou de l'oxyde d'alliage métallique réfractaire non précieux, a généralement une épaisseur au moins efficace pour offrir une résistance améliorée aux acides. En général, cette épaisseur est d'au moins environ 0,00127 µm (5 centièmes de millionième de pouce), de préférence d'au moins environ 0,00254 µm (un dixième de millionième de pouce), et mieux encore d'au moins environ 0,00381 µm (0,15 millionième de pouce). En général, l'épaisseur de la couche 34 ne devrait pas être supérieure à environ 0,127 µm (5 millionièmes de pouce), de préférence à environ 0,0508 µm (2 millionièmes de pouce), et mieux encore à environ 0,0254 µm (1 millionième de pouce).

Dans un autre mode de réalisation de la présente invention, les couches déposées par métallisation sous vide sont appliquées sur au moins une couche de nickel qui est disposée au-dessus d'au moins une couche de cuivre. Ce mode de réalisation est similaire à celui décrit ci-dessus en relation avec les figures 1 et 2, sauf que la couche de chrome 21 est absente. Ainsi, une couche de cuivre monolithique ou double est disposée sur au moins une partie de la surface du substrat, une couche de nickel monolithique ou double est déposée par placage électrolytique sur la couche de cuivre, une couche de métal ou d'alliage métallique réfractaire non précieux est déposée par métallisation sous vide sur la couche de nickel, et une couche en sandwich constituée d'une pluralité de couches alternées de composé métallique réfractaire non précieux ou de composé d'alliage métallique réfractaire non précieux et d'un métal ou d'un alliage métallique réfractaire non précieux est déposée par métallisation sous vide sur la couche de métal ou d'alliage métallique réfractaire non précieux. Au-dessus de la couche en sandwich est disposée, par métallisation sous vide, un composé métallique réfractaire non précieux ou un composé d'alliage métallique réfractaire non précieux. Au-dessus de cette couche est déposée par métallisation sous vide une couche constituée (i) d'un oxyde métallique réfractaire non précieux ou d'un oxyde d'alliage métallique réfractaire non précieux ou (ii) de produits de la réaction de métal réfractaire non précieux ou d'alliage métallique réfractaire non précieux, d'oxygène et d'azote.

Dans encore un autre mode de réalisation de la présente invention, les couches déposées par métallisation sous vide sont appliquées sur au moins une couche de cuivre qui est appliquée, par exemple par placage électrolytique, directement sur une partie de la surface du substrat. La couche de cuivre, comme dans les modes de réalisation précédents, peut être un cuivre alcalin, un cuivre acide, ou être une couche de cuivre double constituée d'une couche de cuivre alcalin et d'une couche de cuivre acide. Les couches déposées par métallisation sous vide sont les mêmes que dans les modes de réalisation précédents et comprennent un métal ou un alliage métallique réfractaire non précieux disposé au-dessus de la couche de cuivre et une couche en sandwich constituée d'une pluralité de couches alternées de composé d'alliage métallique réfractaire non précieux ou de composé d'alliage métallique réfractaire non précieux et d'un métal ou d'un alliage métallique réfractaire non précieux, disposée sur le métal ou l'alliage réfractaire non précieux. Au-dessus de la couche en sandwich est déposée par métallisation sous vide une couche constituée d'un composé de métal réfractaire non précieux ou d'un composé d'alliage métallique réfractaire non précieux. Au-dessus de cette couche se trouve une couche constituée (i) d'un oxyde métallique réfractaire non précieux ou d'un oxyde d'alliage métallique réfractaire non précieux ou (ii) d'une couche constituée de produits de la réaction de métal ou d'alliage métallique réfractaire non précieux, d'oxygène et d'azote.

Afin que la présente invention puisse être plus facilement comprise, on propose l'exemple suivant. L'exemple est illustratif et l'invention ne s'y limite pas.

Exemple 1

Des robinets en laiton sont placés dans un bain de dégraissage au trempé classique contenant les savons, détergents, défloculants et analogues classiques et bien connus, qui est maintenu à un pH de 8,9 à 9,2 et à une température de 63 à 93°C (145 à 200°F) pendant 10 minutes. Puis les robinets en laiton sont placés dans un bain de dégraissage alcalin ultrasonique classique. Le bain de dégraissage ultrasonique a un pH de 8,9 à 9,2, est maintenu à une température d'environ 71 à 82°C (160 à 180°F), et contient les savons, détergents, défloculants et analogues classiques et bien connus. Après le dégraissage ultrasonique, les robinets sont rincés et placées dans un bain de dégraissage électrolytique alcalin classique pendant environ 50 secondes. Le bain de dégraissage électrolytique est maintenu à une température d'environ 60 à 82°C (140 à 180°F), à un pH d'environ 10,5 à 11,5, et contient des détergents standards et classiques. Puis les robinets sont rincés et

placés dans un bain activateur à l'acide classique pendant environ 20 secondes. Le bain activateur à l'acide a un pH d'environ 2,0 à 3,0, est à la température ambiante, et contient un sel d'acide à base de fluorure de sodium.

Puis les robinets sont rincés et placés dans un bain de cuivrage acide standard et classique pendant environ 14 minutes. Le bain de cuivrage acide contient du sulfate de cuivre, de l'acide sulfurique, et des traces de chlorure. Le bain est maintenu à environ 27°C (80°F). Une couche de cuivre ayant une épaisseur moyenne d'environ 10,16 µm (400 millionièmes de pouce) est déposée sur les robinets.

Les robinets contenant la couche de cuivre sont ensuite rincés et placés dans un bain de placage au nickel brillant pendant environ 12 minutes. Le bain de nickel brillant est généralement un bain classique qui est maintenu à une température d'environ 54 à 66°C (130 à 150°F), à un pH d'environ 4,0 à 4,8, qui contient du $NiSO_4$, du $NiCl_2$, de l'acide borique, et des lustrants. Une couche de nickel brillant ayant une épaisseur moyenne d'environ 10,16 µm (400 millionièmes de pouce) est déposée sur la couche de cuivre. Les robinets plaqués de cuivre et de nickel brillant sont rincés trois fois et ensuite sont placés dans un bain de placage au chrome hexavalent classique, disponible dans le commerce, utilisant un équipement classique de chromage, pendant environ 7 minutes. Le bain de chrome hexavalent est un bain classique et bien connu qui contient environ 263 g/l (32 onces par gallon) d'acide chromique. Le bain contient aussi les additifs de chromage classiques et bien connus. Le bain est maintenu à une température d'environ 44 à 47°C (112 à 116°F), et utilise un catalyseur mixte au sulfate/fluorure. Le rapport de l'acide chromique au sulfate est d'environ 200/1. Une couche de chrome d'environ 0,254 µm (10 millionièmes de pouce) est déposée sur la surface de la couche de nickel brillant. Les robinets sont soigneusement rincés dans de l'eau déminéralisée et ensuite séchés. Les robinets chromés sont placés dans un récipient de placage par évaporation par arc cathodique. Le récipient est généralement une enceinte cylindrique contenant une chambre à vide qui est adaptée pour être évacuée au moyen de pompes. Une source d'argon gazeux est connectée à la chambre par une vanne pouvant être ajustée pour faire varier le débit d'écoulement d'argon dans la chambre. De plus, une source d'azote gazeux est connectée à la chambre par une vanne pouvant être ajustée pour faire varier le débit d'écoulement d'azote dans la chambre.

Une cathode cylindrique est montée au centre de la chambre et connectée à des sorties négatives d'une source d'énergie en courant continu variable.

Le côté positif de la source d'énergie est connecté à la paroi de la chambre. Le matériau de cathode comprend du zirconium.

Les robinets plaqués sont montés sur des broches, 16 d'entre elles étant montées sur un anneau autour de l'extérieur de la cathode. La totalité de l'anneau tourne autour de la cathode tandis que chaque broche tourne aussi autour de son propre axe, conduisant à ce que l'on appelle un mouvement planétaire qui procure une exposition uniforme à la cathode des multiples robinets montés autour de chaque broche. L'anneau tourne, de façon caractéristique, à plusieurs t/min, tandis que chaque broche réalise plusieurs tours par révolution de l'anneau. Les broches sont électriquement isolées de la chambre et munies de contacts rotatifs de façon qu'une tension de polarisation puisse être appliquée aux substrats pendant le revêtement.

La chambre à vide est évacuée à une pression d'environ 5×10^{-3} mbar et chauffée à environ 150°C.

Les robinets électroplaqués sont ensuite soumis à un dégraissage par plasma d'arc à polarisation élevée dans lequel une tension de polarisation (négative) d'environ 500 volts est appliquée aux robinets électroplaqués tandis qu'un arc d'environ 500 ampères frappe la cathode en continu. La durée du dégraissage est d'environ cinq minutes.

De l'argon gazeux est introduit à un débit suffisant pour maintenir une pression d'environ 3×10^{-2} mbar. Une couche de zirconium ayant une épaisseur moyenne d'environ 0,1016 µm (4 millionièmes de pouce) est déposée sur les robinets chromés en un laps de temps de trois minutes. Le procédé de déposition par arc cathodique comprend l'application d'une énergie en courant continu à la cathode pour obtenir une circulation de courant d'environ 500 A, l'introduction d'argon gazeux dans le récipient pour maintenir la pression dans le récipient à environ 1×10^{-2} mbar, et la rotation des robinets selon un mouvement planétaire décrit ci-dessus.

Après déposition de la couche de zirconium, la couche en sandwich est appliquée sur la couche de zirconium. Un courant d'azote est périodiquement introduit dans la chambre à vide tandis que la décharge en arc se poursuit à environ 500 ampères. Le débit d'écoulement d'azote est pulsé, c'est-à-dire qu'il change périodiquement entre un débit d'écoulement maximal, suffisant pour faire réagir complètement les atomes de zirconium arrivant sur le substrat afin qu'ils forment du nitrure de zirconium, et un débit d'écoulement minimal égal à zéro ou à une quelconque valeur inférieure insuffisante pour réagir complètement avec tout le

zirconium. La période de l'impulsion du courant d'azote est de 1 à 2 minutes (30 secondes à 1 minutes de marche, puis arrêt). La durée totale de la déposition pulsée est d'environ 15 minutes, conduisant à un empilement en sandwich de 10 à 15 couches ayant chacune une épaisseur d'environ 0,0254 µm (1 millionième de pouce) à 0,0381 µm (1,5 millionièmes de pouce). Le matériau déposé dans la couche de sandwich alterne entre du nitrure de zirconium ayant complètement réagi et du zirconium métallique (ou du ZrN sous-stoechiométrique avec une teneur en azote bien plus faible).

Après déposition de la couche en sandwich, le débit d'écoulement d'azote est laissé à sa valeur maximale (suffisante pour former du nitrure de zirconium ayant complètement réagi) pendant une durée de 5 à 10 minutes pour former une "couche colorée" plus épaisse au sommet de la couche en sandwich. Après déposition de cette couche de nitrure de zirconium, un courant additionnel d'oxygène, d'environ 0,1 normolitre par minute, est introduit pendant une durée de 30 secondes à 1 minute, tandis que les débits d'écoulement d'azote et d'argon sont maintenus à leurs valeurs précédentes. Une mince couche de produits réactionnels mixtes est formée (oxynitrure de zirconium), avec une épaisseur d'environ 0,00508 µm (0,2 millionième de pouce) à 0,0127 µm (0,5 millionième de pouce). L'arc est éteint à la fin de cette dernière période de déposition, la chambre à vide est aérée et les substrats revêtus sont retirés.

Bien que certains modes de réalisation de l'invention aient été décrits à des fins d'illustration, on doit comprendre qu'il peut y avoir divers modes de réalisation et modifications à l'intérieur du cadre général de l'invention tel qu'il est défini dans les revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Article (10), caractérisé en ce qu'il a, sur au moins une partie de sa surface, un revêtement multicouches comprenant :

au moins une couche (11) constituée de cuivre ;

au moins une couche (13) constituée de nickel ;

une couche (21) constituée de chrome ;

une couche (22) constituée de zirconium, de titane ou d'alliage de zirconium/titane ;

une couche (26) en sandwich constituée d'une pluralité de couches alternées constituées de composé de zirconium, de composé de titane ou de composé d'alliage de zirconium/titane (28) et de zirconium, de titane ou d'alliage de zirconium/titane (30) ;

une couche (32) constituée de composé de zirconium, de composé de titane ou de composé d'alliage de zirconium/titane ; et

une couche (34) constituée d'oxyde de zirconium, d'oxyde de titane, ou d'oxyde d'alliage de zirconium/titane.

2. Article (10) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche de cuivre est choisie parmi le cuivre acide et le cuivre alcalin.

3. Article (10) selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit cuivre est du cuivre alcalin (11a).

4. Article (10) selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit cuivre est du cuivre acide (11b).

5. Article (10) selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite couche de cuivre (11) au nombre d'au moins une est constituée d'une couche de cuivre double constituée de cuivre acide (11b) et de cuivre alcalin (11a).

6. Article (10) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit nickel est choisi parmi le nickel semi-brillant (14) et le nickel brillant (16).

7. Article (10) selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit nickel est du nickel brillant (16).

8. Article (10) selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit nickel est du nickel semi-brillant (14).

9. Article (10) selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite couche de nickel (13) au nombre d'au moins une est constituée d'une couche de nickel double constituée de nickel semi-brillant (14) et de nickel brillant (16).

10. Article (10) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé du zirconium, composé du titane ou composé d'alliage de zirconium/titane est du nitrure de zirconium, du nitrure de titane ou du nitrure d'alliage de zirconium/titane.

11. Article (10) selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit nickel est choisi parmi le nickel semi-brillant (14) et le nickel brillant (16).

12. Article (10) selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit nickel est du nickel semi-brillant.

13. Article (10) selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit nickel est du nickel brillant (16).

14. Article (10) selon la revendication 11, caractérisé en ce que ladite couche de nickel (13) au nombre d'au moins une est constituée d'une couche de nickel double constituée de nickel semi-brillant(14) et de nickel brillant (16).

15. Article (10) selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit composé du zirconium, composé du titane ou composé d'alliage de zirconium/titane est du nitrure de zirconium, du nitrure de titane ou du nitrure d'alliage de zirconium/titane.

16. Article (10) selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit composé du zirconium, composé du titane ou composé d'alliage de zirconium/titane est du nitrure de zirconium, du nitrure de titane ou du nitrure d'alliage de zirconium/titane.

17. Article (10) selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit composé du zirconium, composé du titane ou composé d'alliage de zirconium/titane est choisi parmi le nitrure de zirconium, le nitrure de titane ou le nitrure d'alliage de zirconium/titane.

18. Article, caractérisé en ce qu'il a, sur au moins une partie de sa surface, un revêtement multicouches comprenant :

au moins une couche (11) constituée de cuivre ;

au moins une couche (13) constituée de nickel ;

une couche (21) constituée de chrome ;

une couche (22) constituée de zirconium, de titane ou d'alliage de zirconium/titane ;

une couche (26) en sandwich constituée d'une pluralité de couches alternées constituées de composé de zirconium, de composé de titane ou de composé d'alliage de zirconium/titane (28) et de zirconium, de titane ou d'alliage de zirconium/titane (30) ;

une couche (32) constituée de composé de zirconium, de composé de titane ou de composé d'alliage de zirconium/titane ; et

une couche (34) constituée de produits de la réaction de zirconium, de titane ou d'alliage de zirconium/titane, d'oxygène, et d'azote.

19. Article (10) selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit cuivre est choisi parmi le cuivre alcalin (11a) et le cuivre acide (11b).

20. Article (10) selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit cuivre est du cuivre alcalin (11a).

21. Article (10) selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit cuivre est du cuivre acide (11b).

22. Article (10) selon la revendication 19, caractérisé en ce que ladite couche de cuivre (11) au nombre d'au moins une est constituée d'une couche de cuivre double constituée de cuivre acide (11b) et de cuivre alcalin (11a).

23. Article (10) selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit nickel est choisi parmi le nickel semi-brillant (14) et le nickel brillant (16).

24. Article (10) selon la revendication 23, caractérisé en ce que ledit nickel est du nickel brillant (16).

25. Article (10) selon la revendication 23, caractérisé en ce que ledit nickel est du nickel semi-brillant (14).

26. Article (10) selon la revendication 23, caractérisé en ce que ladite couche de nickel (13) au nombre d'au moins une est constituée d'une couche de nickel double constituée de nickel semi-brillant (14) et de nickel brillant (16).

27. Article (10) selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit composé de zirconium, composé de titane ou composé d'alliage de zirconium/titane est du nitrure de zirconium, du nitrure de titane ou du nitrure d'alliage de zirconium/titane.

28. Article (10) selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit nickel est choisi parmi le nickel semi-brillant (14) et le nickel brillant (16).

29. Article selon la revendication 28, caractérisé en ce que ledit nickel est du nickel semi-brillant (14).

30. Article (10) selon la revendication 28, caractérisé en ce que ledit nickel est du nickel brillant (16).

31. Article (10) selon la revendication 28, caractérisé en ce que ladite couche de nickel (13) au nombre d'au moins une est constituée d'une couche de nickel double constituée de nickel brillant (16) et de nickel semi-brillant (14).

32. Article (10) selon la revendication 28, caractérisé en ce que ledit composé de zirconium, composé de titane ou composé d'alliage de zirconium/titane est du nitrure de zirconium, du nitrure de titane ou du nitrure d'alliage de titane/zirconium.

33. Article (10) selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit composé de zirconium, composé de titane ou composé d'alliage de zirconium/titane est un composé de zirconium ou un composé d'alliage de titane/zirconium.

34. Article (10) selon la revendication 33, caractérisé en ce que ledit composé de zirconium ou composé d'alliage de zirconium/titane est un composé de zirconium.

35. Article (10) selon la revendication 34, caractérisé en ce que ledit composé de zirconium est du nitrure de zirconium.

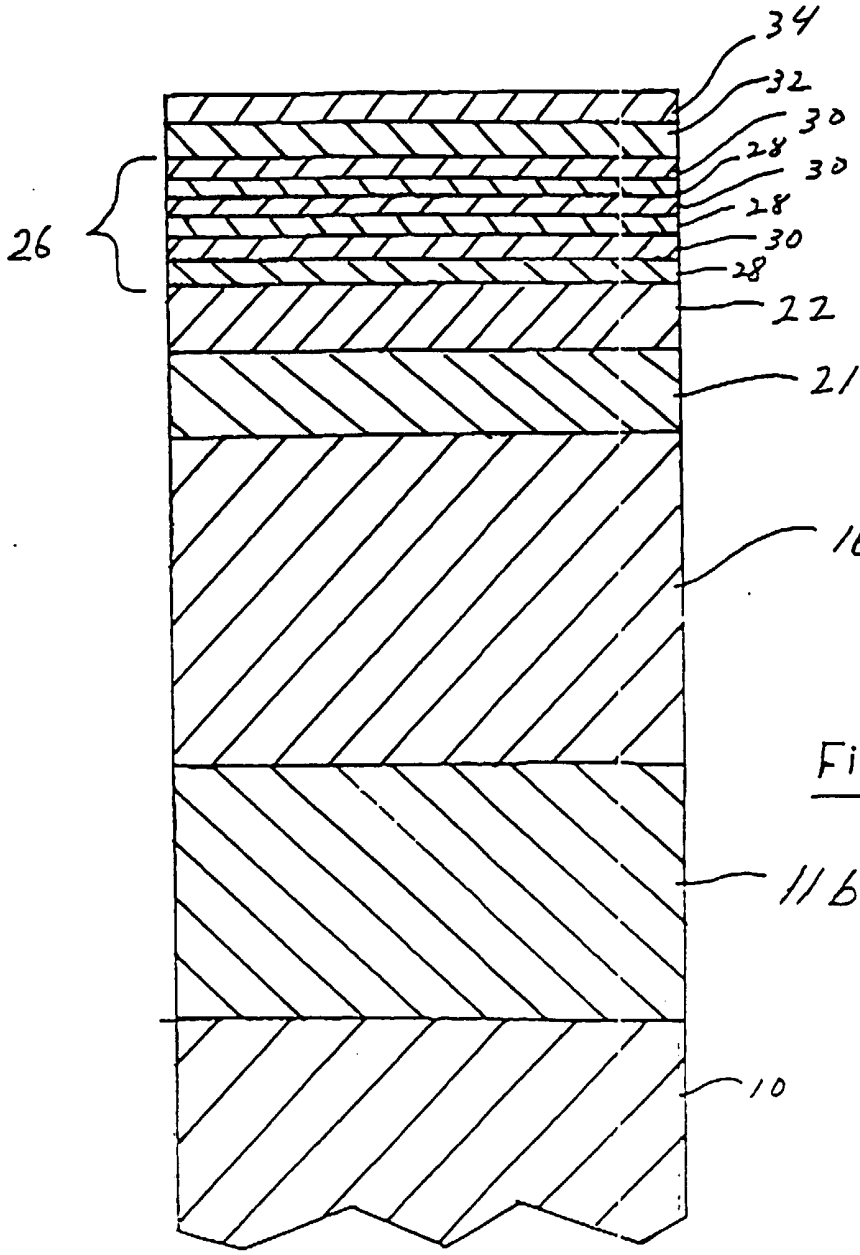


Fig-1

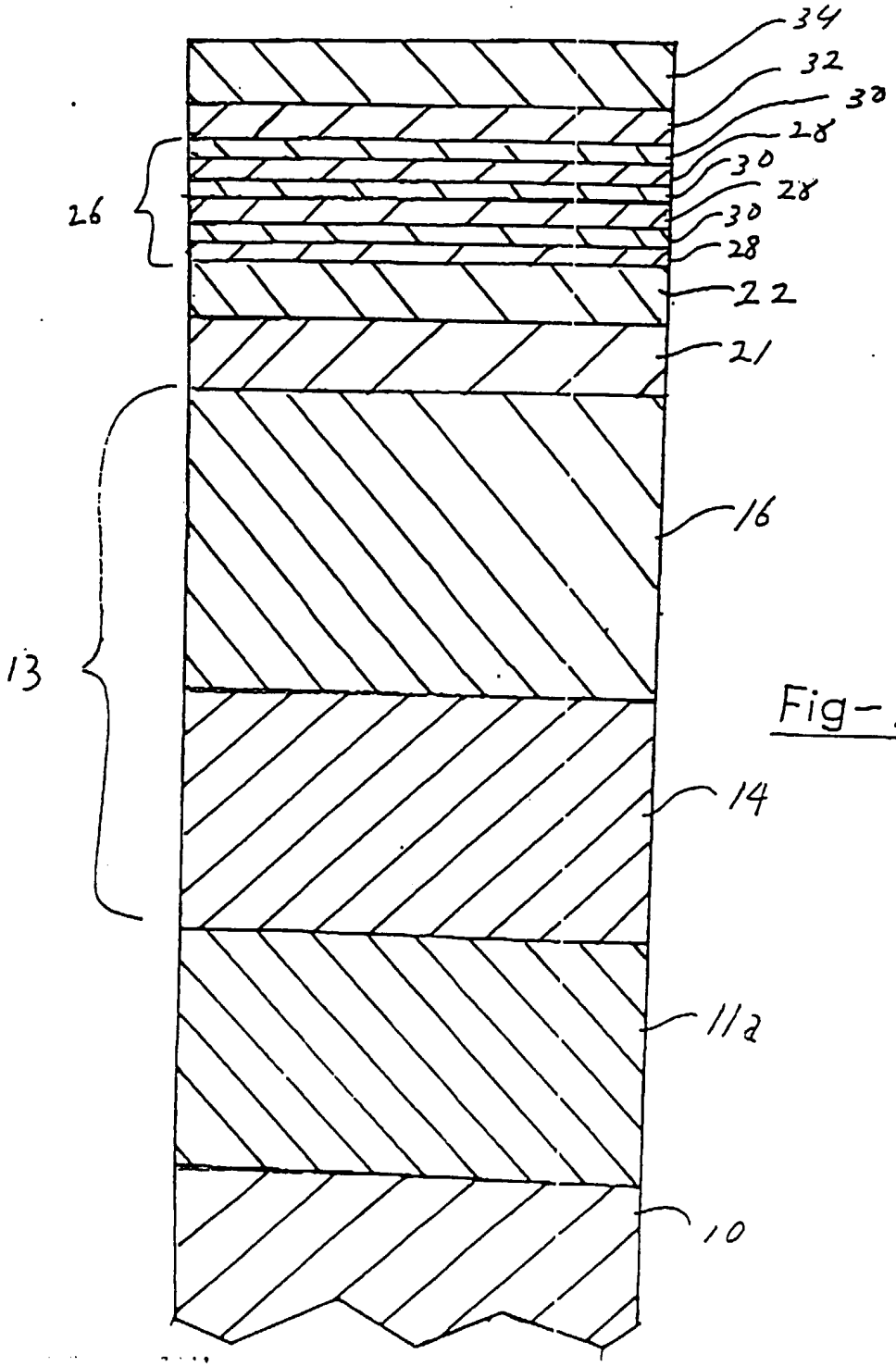


Fig-2