

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

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

2 615 529

②1 N° d'enregistrement national :

88 04434

⑤1 Int Cl⁴ : C 21 D 9/00; C 25 D 3/48, 3/12; C 22 C 9/00,
19/00, 33/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 5 avril 1988.

③0 Priorité : CA. 7 avril 1987, n° 534.009.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 25 novembre 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INCO LIMITED.* — CA.

⑦2 Inventeur(s) : James Alexander Evert Bell.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Martin, Schimpf,
Warcoin et Ahner.

⑤4 Article revêtu ayant une base faite d'un métal ayant subi un durcissement structural et procédé pour sa production.

⑤7 L'invention concerne une structure comprenant une base
faite d'un alliage ayant subi un durcissement par vieillissement,
dont au moins une partie de la surface porte une couche d'un
métal précieux tel que l'or, contenant des quantités de nickel
diminuant progressivement à partir de la surface intérieure de
la couche de métal précieux, pour que la surface extérieure
contienne environ 1 % à environ 10 % de nickel; un procédé
pour sa production est également décrit.

R 2 615 529 - A1

L'invention concerne un article revêtu ayant une base faite d'un métal ayant subi un durcissement par vieillissement et un procédé pour sa production. Plus particulièrement, l'invention concerne des articles, éléments ou structures faits d'un métal ayant subi un dur-
5 cissement par vieillissement et portant sur leur surface un revêtement d'un métal précieux résistant à l'usure, tel que l'or, le platine ou le palladium, ainsi qu'un procédé pour leur production.

L'invention constitue une amélioration d'un procédé et d'un produit décrits par Manfred Dreher dans le brevet GB n° 934 559
10 publié le 21 août 1963. Pour simplifier, ci-après ce brevet est appelé brevet Dreher. Le brevet Dreher expose le problème que vise à résoudre l'invention ainsi qu'une solution partielle de celui-ci. Le brevet Dreher propose de former un article à partir d'un alliage sus-
ceptible de durcissement par vieillissement, alors que l'article est
15 soumis à un traitement de mise en solution ou d'adoucissement. L'article formé, prêt par ailleurs à subir un traitement thermique de durcissement par vieillissement, est ensuite doublé d'or ou d'un al-
liage d'or. L'article doublé ainsi formé est ensuite soumis à un
20 traitement de durcissement approprié à l'alliage particulier constituant le substrat, à une température entre 325°C et 600°C et pendant une durée de 0,5 à 20 heures. Le brevet Dreher indique que ce procédé fournit des composants ayant d'excellentes propriétés
mécaniques avec une protection maximale contre la corrosion.

La demanderesse vise à atteindre le même but que le brevet
25 Dreher mais de plus à produire un article, composant ou similaire fini dans lequel le métal précieux de la surface est allié de façon contrôlée pour que l'accroissement de la résistance à l'usure puisse être obtenu sans effet nuisible notable sur le caractère du métal
précieux à la surface de l'objet. La difficulté du procédé du brevet
30 Dreher est que, bien que l'interdiffusion des éléments de l'alliage constituant le substrat à durcissement par vieillissement et de la cou-
che de recouvrement d'or ou d'un autre métal précieux ait été comprise, aucune mesure d'ajustement, permettant à l'homme de l'art de
35 produire de façon fiable un article dont la surface de métal précieux possède des caractéristiques reproductibles de dureté ou de

résistance à l'usure ainsi que de résistance à la corrosion, de propriétés électriques et d'autres caractéristiques d'un métal précieux, n'est mentionnée.

Un but de l'invention est d'améliorer le procédé et le
5 produit décrits dans le brevet Dreher et de fournir un article fait d'un substrat en alliage à durcissement par vieillissement dont la surface est revêtue d'un métal précieux ayant des caractéristiques contrôlées.

L'invention concerne un procédé dont le premier stade est
10 semblable à celui décrit par le brevet Dreher, c'est-à-dire consiste à former, de façon appropriée, un article, composant, etc. (que l'on appelle de façon générale une structure) à partir d'un alliage susceptible de durcissement structural dans la gamme d'environ 300°C à 600°C pendant environ 0,01 à environ 3 heures.

L'alliage est à l'état hyperefforté (ou adouci) et la
15 structure ainsi formée est à l'état adouci non durci. L'invention envisage le dépôt, sur la structure ainsi réalisée, d'une première couche ou couche interne de nickel ou de cobalt et d'une seconde couche ou couche externe d'un métal précieux choisi parmi l'or, le
20 platine, le palladium et les alliages riches en ces éléments. Dans le cas où l'alliage susceptible de durcissement structural contient plus de 90 % de nickel et/ou de cobalt, la première couche ou couche interne de nickel ou de cobalt peut être supprimée. La couche de métal précieux a une épaisseur adaptée au caractère de l'alliage sus-
25 ceptible de durcissement par vieillissement de la structure. Cette corrélation est telle, qu'après le durcissement par vieillissement de la structure portant le dépôt extérieur de métal précieux, il se produit une interdiffusion d'une certaine quantité de nickel ou de cobalt dans le métal précieux diminuant de la surface intérieure à
30 la surface extérieure, de façon à ce que, à la surface extérieure du métal précieux, le nickel et/ou le cobalt soient présents dans la gamme d'environ 1 % à environ 10 % en poids efficace pour durcir le métal précieux mais n'en modifiant essentiellement pas le caractère. Pour simplifier, l'invention est décrite de façon plus détaillée
35 relativement à l'utilisation de l'or comme surface extérieure de la

structure et du nickel comme couche intermédiaire ou de base sur laquelle l'or est déposé.

Une couche intermédiaire de nickel (ou de cobalt) entre une couche extérieure d'or et une base sous-jacente d'alliage susceptible de durcissement par vieillissement, qui n'est pas riche en nickel, forme un écran s'opposant à la diffusion des éléments de l'alliage sous-jacent dans l'or. Des éléments, tels que le fer et le cuivre, peuvent former des produits de corrosion nuisibles dans l'or en l'absence de la couche d'arrêt. Ces produits de corrosion nuisent au brillant de l'article composite et donnent des résultats inférieurs lorsqu'on l'utilise comme contact électrique.

L'invention envisage également la structure produite selon le procédé de l'invention, qui consiste en une structure façonnée ayant une base faite d'un métal ayant subi un durcissement par vieillissement et d'une surface d'un métal précieux recouvrant au moins une partie de la structure, ce métal précieux ayant une teneur en nickel et/ou cobalt qui varie entre la surface la plus proche de la base et la surface extérieure, pour que la surface extérieure du métal précieux contienne environ 1 à environ 10 % au total de nickel et de cobalt et que la teneur totale en nickel et cobalt s'accroisse vers l'intérieur. Cette structure définie résulte de l'interdiffusion du nickel ou du cobalt avec le métal précieux lors du traitement de durcissement structural, le nickel et/ou le cobalt provenant soit de l'alliage susceptible de durcissement par vieillissement lui-même soit d'un dépôt intermédiaire de nickel ou de cobalt.

Certains alliages à base de nickel susceptibles de durcissement par vieillissement décrits dans le brevet Dreher, qui sont utiles dans la pratique de l'invention et que l'on peut façonner en un état mis en solution ou adouci pour fournir une structure, figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

	Alliage du substrat					Gamme de durcissement °C	Temps de durcissement h
	% Cu	% Be	% Si	% Mn	% Ni		
5	98-98,3	1,7-2,0				325	1-4
	95		5	-		500	8-20
	94		6	-		600	4-16
	94,8-93,3		3,5-5	1,7		400	20
	Complément		2-5	1-2		350-400	12
	90		2,75	7,65		400	1
10	Complément		0,5-0,7		1,7-2,1	400-470	1/2-2
	Complément		0,8-1,0		3,2-4,0	400-470	1/2-2

D'autres alliages de cuivre-béryllium susceptibles de durcissement par vieillissement utiles pour les structures de l'invention figurent dans le tableau II.

TABLEAU II

	Alliage	Durcissement	
		Température, °C	Temps h
	98,5-99,3 Cu, 0,1-0,15 Be, 0,6-1,0 Cr	454-510	2 à 3
	98-98,5 Cu, 0,25-0,50 Be, 1,4-1,6 Ni	443-455	2
20	96,5-97,5 Cu, 0,25-0,50 Be, 1,4-1,7 Co, 0,9-1,1 Ag	449-499	2
	96,2-97,2 Cu, 0,4-0,7 Be, 2,35-2,70 Co	454-482	2 à 3
	95-98 Cu, 1-1,2 Be, 0,4-0,8 Sn, 1,5-2,25 Zn	344	4 à 5
	97,5-98,2 Cu, 1,6-1,8 Be, 0,2-0,6 Ni + Co	302-344	2 à 3
	97-98 Cu, 1,8-2,05 Be, 0,2-0,6 Ni + Co	302-344	2 à 3
	97-98 Cu, 2-2,5 Be, 0,35-0,65 Co	344	3
25	96,5-97 Cu, 2,6-2,85 Be, 0,35-0,65 Co	344	3

Un autre type d'alliages à base de cuivre susceptible de durcissement structural, durci selon le mécanisme de décomposition spinodale et utile dans la pratique de l'invention contient environ 4 à 15 % d'étain, 3,5 à 50 % de nickel, le reste étant essentiellement du cuivre. De tels alliages peuvent être soumis à un durcissement structural dans la gamme d'environ 300°C à environ 450°C. D'autres alliages utiles à base de cuivre susceptibles de durcissement par vieillissement sont décrits dans le brevet US n° 4 016 010 (Cu/Ni/Al) et dans le brevet US n° 4 606 889 (Cu/Ti/Be). Par

exemple, le brevet US n° 4 016 010 indique que des alliages à base de cuivre contenant 10 à 30 % de nickel et 1 à 5 % d'aluminium peuvent être soumis à un durcissement par vieillissement dans la gamme de 250 à 650°C pendant des durées de 0,5 heure à 24 heures. L'homme de l'art notera, qu'en général, avec les alliages susceptibles de durcissement par vieillissement, on utilise des durées plus brèves avec des températures plus élevées et inversement. Certains alliages de nickel susceptibles de durcissement structural peuvent également être utiles dans l'invention, en particulier lorsqu'ils ne sont que partiellement soumis à un durcissement structural dans le bas de la gamme des températures de durcissement structural. Les compositions nominales de plusieurs de ces alliages à base de nickel figurent dans le tableau III.

TABLEAU III

Ni	Cu	Cr	Al	Ti	Fe	Vieillissement	
						Température, °C	Temps, h
96,5	-	-	4,4	0,6	0,3	483-593	2-24
66,5	29,5	-	2,7	0,6	1,0	483-593	2-24
79,5	-	15,5	3,2	0,6	1,0	590-760	2-24

Un autre type de matériau pour substrat utile dans l'invention est l'acier maraging dont la composition contient moins de 0,03 % de carbone, environ 18,5 % de nickel, environ 7 % de cobalt, environ 4,5 % de molybdène, environ 0,2 % de titane, environ 0,003 % de bore, le complément étant du fer. Ce type de matériau est adouci par recuit à environ 815°C ou plus et refroidissement dans l'air. Après formation d'un objet, l'acier maraging est ensuite durci par chauffage à environ 480°C pendant environ 3 heures. Les compositions en pourcentages pondéraux d'autres alliages à base de fer, que l'on peut soumettre à un durcissement structural à des températures dans la gamme d'environ 455°C à environ 595°C, après les avoir amenés à l'état austénitique ou hypertrempé, figurent dans le tableau IV.

		<u>TABLEAU IV</u>			
<u>Alliage</u>	<u>Inox W</u>	<u>17-4 PH</u>	<u>17-7 PH</u>	<u>PH 15-7 Mo</u>	
	Ni	7	4	7,1	7
	Cr	17	16,5	17	15
5	Mn	1 max	1 max	1 max	1 max
	Si	1 max	1 max	1 max	1 max
	C	0,08 max	0,07 max	0,09 max	0,09 max
	Al	0,4	-	1	1
	Ti	1,2	-	-	-
	Cu	-	4	-	-
10	Nb + Ta	-	0,3	-	-
	Mo	-	-	-	2,5
	Fe	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.

On donne de façon classique ou non au matériau du substrat, qu'il soit à base de cuivre, de nickel ou de fer, la forme de la structure désirée. Ce façonnage peut être effectué par travail à chaud et/ou à froid, y compris, entre autres, par forgeage, extrusion, étirage, filage, perçage, usinage, pliage, etc. Egalement, la finition superficielle peut être effectuée de façon appropriée quelconque, par exemple par usinage, brossage, polissage, projection d'abrasif, ponçage et similaires. Il est cependant important que la structure obtenue selon l'invention ait une surface propre dépourvue d'abrasif, de poussière, de graisse, etc, de façon à recevoir un dépôt adhérent de nickel.

La demanderesse a établi qu'il est avantageux de réaliser un dépôt de nickel sur la structure par dépôt électrolytique. Bien que d'autres modes de réalisation d'un dépôt de nickel, tels que le dépôt chimique, la pulvérisation, le bombardement ionique, etc, soient envisagés dans l'invention, le dépôt électrolytique s'est révélé être un procédé facile et fiable de réalisation d'un dépôt de nickel essentiellement dépourvu de résidus organiques, de soufre et de phases à bas point de fusion. Le dépôt électrolytique de nickel nécessaire sur tous les substrats, à l'exception de ceux contenant au moins 90 % de nickel, est effectué selon des opérations standard avec des bains de type Watts, chlorure, fluoborate et sulfamate, tels que ceux décrits dans Electroplating Engineering Handbook, Graham, Van Nostrand-Reinhold, 3ème édition, 1971, pages 247 et 248.

Des bains appropriés de dépôt de cobalt que l'on peut utiliser au lieu des bains de dépôt de nickel sont mentionnés comme bains (a) à (d), page 190, de Modern Electroplating, A.G. Gray, J. Wiley & Sons, NY, Chapman & Hall Limited, Londres, 1953. Un autre mode de

5 réalisation d'un dépôt de nickel sur un alliage susceptible de durcissement par vieillissement consiste, dans un stade initial de travail, à plaquer une feuille de nickel sur l'alliage susceptible de durcissement par vieillissement, puis de travailler à chaud le matériau composite de façon à former une liaison métallurgique entre l'al-

10 liage susceptible de durcissement par vieillissement et le nickel. La structure désirée est ensuite façonnée à partir du matériau composite uni. Ce procédé d'obtention d'un substrat à surface de nickel a pour inconvénient que les bords coupés ou cisailés sont dépourvus de nickel. Cependant, souvent, ces bords n'ont pas une

15 très grande utilité dans la structure.

Dans la plupart des cas, il n'y a pas de limite supérieure à l'épaisseur du revêtement ou dépôt de nickel sur une structure, à l'exception de la limite que peut imposer la faisabilité, par exemple environ 40 micromètres lorsque le nickel est formé par dépôt

20 électrolytique. Il est important que le nickel sur la surface de la structure ait une épaisseur d'au moins environ 0,3 micromètre et, de façon avantageuse, une épaisseur dans la gamme de 1 à 10 micromètres. Comme précédemment mentionné, la couche de nickel (ou de cobalt) agit comme un revêtement arrêtant la diffusion des éléments

25 indésirables de la base dans l'or. Lorsque l'article composite produit ayant une base en alliage de cuivre est utilisé comme contact électrique, la couche de nickel doit être maintenue suffisamment épaisse pour éviter que les atomes du substrat migrent à la surface de l'or tout en apportant simultanément des atomes de

30 nickel pour la diffusion assurant le durcissement de l'or. En même temps, la couche de nickel doit être suffisamment mince tout en remplissant ces deux rôles afin de réduire au minimum la résistance électrique de la structure composite.

Dans la mise en pratique de l'invention, il est important

35 que les dépôts d'or et de nickel soient dépourvus de quantités

nuisibles de matières organiques ou autres susceptibles de se décomposer et de former des clouques lors du durcissement par vieillissement. L'or, sur la surface de nickel de la base est de façon avantageuse déposé par électrolyse sous forme d'or pur à mille millièmes

5 (24 carats) à partir d'un bain de dépôt électrolytique dans des conditions permettant d'obtenir un dépôt pur. Cependant, il n'est pas nécessaire dans l'invention que l'or soit pur à 100 %. Selon l'invention, le terme "or" comprend non seulement l'or pur mais également les alliages jaunes et les alliages jaune rougeâtre qui

10 peuvent contenir de l'argent, du cuivre, du nickel, un métal du groupe du platine et leurs combinaisons. L'or contenant jusqu'à environ 8 % à 10 % en poids de nickel conserve une couleur or équivalant à la couleur d'un alliage or-argent-cuivre contenant de 583 à 750 millièmes d'or (14 à 18 carats). Cependant, si l'on forme

15 un revêtement d'alliage, il faut tenir compte, dans les 8 à 10 % de nickel précités, de la quantité de nickel qui apparaît par diffusion à la surface de la structure revêtue d'or après le durcissement par vieillissement.

La couche d'or, sur la surface de nickel de la base, est de

20 façon avantageuse formée par dépôt électrolytique à partir d'un bain de type cyanure. Ces bains sont généralement des spécialités. Cependant, les types généraux des bains de cyanure et les conditions opératoires figurent dans des sources bibliographiques standard telles que Electroplating Engineering Handbook (3ème édition) ibid,

25 page 242, et dans les références 1, 2, 29, 30, 31, 32 et 33 mentionnées page 255 de cet ouvrage. Selon l'invention, on peut également réaliser des couches d'or d'épaisseur requise autrement que par dépôt électrolytique, sous réserve bien sûr que la qualité de l'adhésion de la couche d'or au nickel soit au moins équivalente

30 à celle obtenue par dépôt électrolytique. Comme le sait l'homme de l'art, la qualité de l'adhésion d'un dépôt électrolytique dépend dans une grande mesure du soin pris à la préparation et au nettoyage de la surface de la base à revêtir. A cet égard, il est recommandé à toute personne désirant mettre en pratique l'invention de consulter

35 le chapitre 3 de l'Electroplating Engineering Handbook précité

intitulé Metal Surface Preparation and Cleaning.

On dépose une couche de métal précieux, de façon avantageuse d'or, sur la surface de nickel de la structure formée en un état prêt au durcissement par vieillissement. L'épaisseur de la couche de métal précieux dépend des conditions de durcissement par vieillissement et se situe généralement dans la gamme d'environ 0,1 ou 0,2 à environ 2,5 micromètres. Il n'est pas impossible d'utiliser des couches de métal précieux plus épaisses. Cependant, des dépôts d'épaisseur supérieure à 2,5 micromètres sont généralement inéconomi-
 5 ques. Selon l'invention, l'épaisseur de la couche extérieure de métal précieux sur la structure formée augmente lorsque le paramètre combiné temps-température du durcissement par vieillissement augmente. En ce qui concerne particulièrement l'or avec des épaisseurs spécifiques de la couche de 0,3 et 0,6 micromètre, les vieillissements avec les
 10 paramètres combinés de temps-température indiqués dans le tableau V sont équivalents en ce qui concerne l'interdiffusion de l'or et du nickel.

TABLEAU V

Température, °C	Temps (minutes)	
	(0,3)*	(0,6)*
450	4	15
400	24	82
375	50	196
350	110	-

* épaisseur d'or en micromètres

Les paramètres combinés de température-temps indiqués dans le tableau V sont suffisants pour produire une surface contenant environ 2 % de nickel dans un revêtement d'or ayant l'épaisseur indiquée. Il faut noter la latitude considérable de la correspondance entre les propriétés de durcissement par vieillissement du
 25 métal de base désiré et les épaisseurs d'or utilisables.

Bien que l'on préfère selon l'invention disposer de la structure de base susceptible de durcissement par vieillissement à l'état entièrement façonné et prêt au durcissement par vieillissement avant le dépôt de l'or, on peut, selon l'invention, travailler la structure composite, c'est-à-dire la base en alliage susceptible de durcissement par vieillissement, une couche intérieure de nickel et une
 30

couche extérieure d'or pour lui donner la configuration finale. La structure composite peut donc être travaillée à froid par forgeage, étirage, emboutissage, frappe et similaires avant d'effectuer le durcissement structural. Il faut prendre garde, en particulier avec
5 les alliages, comme les alliages à base de cuivre, durcis par décomposition spinodale, au fait que le travail à froid, après hypertrempe ou adoucissement et trempe ou refroidissement rapide, peut modifier la cinétique de la réaction de décomposition spinodale. Généralement, cette modification de la cinétique par le
10 travail à froid résiduel entraîne une accélération de la décomposition spinodale à une température donnée et se produit, que le travail à froid soit effectué avant ou après le revêtement.

Dans la mise en pratique de l'invention, il est avantageux d'utiliser un alliage à base de cuivre durcissable par précipitation
15 ou durcissable par décomposition spinodale susceptible de recevoir un traitement thermique dans la gamme d'environ 325 à 500°C. Des exemples sont présentés ci-après.

EXEMPLE I

On soumet à une mise en solution une ébauche en alliage de
20 cuivre à 1,9 % de Be et 0,1 % de Co à environ 760°C pendant environ 2 heures. On trempe ensuite cette ébauche à l'eau et on la travaille à froid pour lui donner la forme d'un connecteur électrique. Ensuite, on revêt par électrolyse l'objet ainsi travaillé avec environ 0,2 micromètre de nickel et 0,3 micromètre d'or. On effectue
25 ensuite un vieillissement structural à 375°C pendant environ 60 minutes. Après refroidissement, on constate que l'objet revêtu a les caractéristiques mécaniques optimales de l'alliage de cuivre-béryllium ayant subi un durcissement par vieillissement, et une surface d'or résistant à l'usure contenant environ 3 % de nickel.

EXEMPLE II

On reprend le mode opératoire de l'exemple I en utilisant
une ébauche d'alliage de cuivre à 0,5 % de Be et 2,5 % de Co, si ce n'est que l'on effectue la mise en solution à environ 925°C. On revêt de 0,6 micromètre d'or et on effectue un durcissement par vieil-
35 lissement pendant 2 heures à 400°C. A nouveau, la base est à l'état

de durcissement par vieillissement optimal et la surface d'or contient environ 4 % de nickel pour conférer des caractéristiques importantes de résistance à l'usure.

EXEMPLE III

5 On travaille à chaud une ébauche faite d'alliage de cuivre à 9 % de Ni et 6 % de Sn, on la soumet à une hypertrempe à environ 800°C, on la trempe et on la travaille à froid. On revêt la structure ainsi produite d'environ 3 micromètres de nickel et on dépose sur le nickel 0,6 micromètre d'or. Après vieillissement
10 structural à 400°C pendant 2 heures, la structure a une base faite d'alliage complètement durci et une surface d'or résistant à l'usure contenant environ 4 % de nickel.

Il existe de nombreux autres alliages de cuivre susceptibles de durcissement par précipitation ou de durcissement par
15 décomposition spinodale, y compris des alliages Cu-Ni-Al et des alliages Cu-Ti-Be. On soumet tous ces alliages à une hypertrempe à environ 800 à 950°C, à une trempe à l'eau et à un durcissement par vieillissement entre 300 et 500°C pendant quelques minutes à 24 heures. Dans tous les cas, les alliages peuvent être revêtus de 1 à
20 10 micromètres de Ni et d'une épaisseur d'Or choisie entre 0,1 et 2,5 micromètres, de façon à ce que, après vieillissement structural du matériau, on obtienne dans la surface d'or la composition désirée avec plus d'environ 1 % et moins de 10 % de Ni.

EXEMPLE IV

25 On soumet à une hypertrempe une ébauche faite d'un acier maraging essentiellement dépourvu de carbone contenant 18,5 % de nickel, environ 7 % de cobalt, environ 4,5 % de molybdène, environ 0,2 % de titane, environ 0,003 % de bore, le complément étant du fer, à environ 900°C après travail à chaud et travail à froid, puis
30 on refroidit dans l'air à la température ambiante. On applique à la structure ainsi formée un revêtement électrolytique d'environ 6 micromètres de nickel et de 1,5 micromètre d'or. Après vieillissement structural à 480°C pendant environ 2 heures, l'acier maraging est à l'état durci et l'or contient à sa surface une
35 quantité de nickel efficace pour qu'il résiste à l'usure.

EXEMPLE V

On forme, sur une ébauche faite d'un alliage de nickel susceptible de durcissement structural, contenant principalement 4,4 % d'aluminium et 0,6 % de titane, un dépôt électrolytique d'or ayant une épaisseur d'environ 2 micromètres. Après durcissement par vieillissement à environ 500°C pendant 3 heures, la dureté de la base en nickel est considérablement accrue par rapport au matériau non traité et l'or contient à sa surface une quantité de nickel efficace pour accroître sa résistance à l'usure.

Bien que des modes de réalisation spécifiques de l'invention aient été illustrés et décrits ici, il est évident pour l'homme de l'art que des modifications peuvent être apportées à l'invention sans qu'elle sorte de son cadre et que certaines caractéristiques de l'invention peuvent parfois être utilisées de façon avantageuse indépendamment des autres.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour produire un article durcissable par vieillissement ayant à sa surface une couche de métal précieux choisi parmi l'or et les métaux du groupe du platine, consistant à :

5 a) se pourvoir, en un état convenant durcissable par vieillissement, d'une structure à surface de nickel et/ou de cobalt ayant une base faite d'un alliage durcissable par vieillissement dans le domaine de 300 à environ 600°C ;

10 b) déposer, sur au moins une partie de la surface de ladite structure, une couche du métal précieux dont l'épaisseur est adaptée à la durée et à la température du durcissement par vieillissement pour que, après durcissement structural, le métal précieux ait une teneur superficielle totale en nickel et cobalt d'environ 1 % à environ 15 10 % en poids efficace pour accroître la résistance à l'usure de la couche de métal précieux ; et

c) effectuer ensuite le durcissement par vieillissement de cette structure comprenant cette base et cette couche de métal précieux afin d'effectuer :

20 1) l'interdiffusion du métal précieux et du nickel pour accroître à la fois l'adhésion de la couche de métal précieux à la base et la résistance à l'usure du métal précieux, sans altérer les qualités propres au métal précieux ; et

2) le durcissement de l'alliage de base.

25 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal précieux est l'or.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'or est sous forme d'une couche épaisse d'environ 0,1 à environ 2,5 micromètres.

30 4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la surface de nickel et/ou de cobalt sur l'article est un dépôt électrolytique.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la surface de nickel et/ou de cobalt sur la structure a une épaisseur d'environ 1 à environ 10 micromètres.

35 6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit alliage susceptible de durcissement par vieillissement est un

alliage à base de cuivre.

7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit alliage susceptible de durcissement par vieillissement est un alliage à base de fer.

5 8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit alliage susceptible de durcissement par vieillissement est un alliage à base de nickel.

9. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'alliage à base de cuivre est susceptible de durcissement par vieillissement dans la gamme des températures de 300° à environ 600°C pendant environ 0,1 à environ 3 heures.

10 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'alliage à base de cuivre susceptible de durcissement par vieillissement est choisi dans le groupe des alliages à base de cuivre susceptibles de durcissement par précipitation et les alliages à base de cuivre susceptibles de durcissement selon le mécanisme de décomposition spinodale.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit alliage à base de cuivre susceptible de durcissement par vieillissement est un alliage de cuivre-béryllium.

12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'alliage à base de cuivre susceptible de durcissement par vieillissement est un alliage de cuivre-nickel-étain pouvant être durci selon le mécanisme de décomposition.

25 13. Structure composite comprenant une base faite d'un alliage susceptible de durcissement par vieillissement, dont au moins une partie de la surface porte une couche d'un métal du groupe de l'or, du platine et du palladium, cette couche étant métallurgiquement liée à l'alliage ayant subi un durcissement par vieillissement et contenant 30 un métal du groupe du nickel et du cobalt en des quantités diminuant de la limite intérieure de la couche à une quantité dans la gamme d'environ 1 % à environ 10 % en poids à la surface extérieure de la couche, cette quantité à la surface extérieure étant efficace pour accroître la résistance à l'usure du métal précieux.

35 14. Structure composite selon la revendication 13, dans

laquelle une couche de métal du groupe constitué par le cobalt et le nickel est située entre la base d'alliage ayant subi un durcissement par vieillissement et la couche de métal du groupe de l'or, du platine et du palladium.

5 15. Structure composite selon la revendication 13, dans laquelle le métal de la couche est l'or.

 16. Structure composite selon la revendication 16, dans laquelle la couche d'or est épaisse d'environ 0,1 à environ 2,5 micromètres.

10 17. Structure composite selon la revendication 13, dans laquelle l'alliage ayant subi un durcissement par vieillissement est un alliage à base de cuivre.

 18. Structure composite selon la revendication 17, dans laquelle l'alliage à base de cuivre ayant subi un durcissement par vieillissement est un alliage durci par précipitation.

15 19. Structure composite selon la revendication 17, dans laquelle l'alliage à base de cuivre à durcissement par vieillissement est un alliage durci par décomposition spinodale.