



(19)

(11)

EP 3 273 307 B1

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:

**30.04.2025 Bulletin 2025/18**

(21) Numéro de dépôt: **17157065.8**

(22) Date de dépôt: **21.02.2017**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

**G04B 1/16 (2006.01) G04B 13/02 (2006.01)**

**G04B 15/14 (2006.01) G04B 17/32 (2006.01)**

**G04B 43/00 (2006.01)**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

**G04B 1/16; G04B 13/02; G04B 15/14; G04B 17/32;**

**G04B 43/007**

## (54) PIÈCE POUR MOUVEMENT D'HORLOGERIE

BAUTEIL FÜR UHRWERK

PART FOR CLOCK MOVEMENT

(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**

(30) Priorité: **19.07.2016 EP 16180226**

**23.09.2016 EP 16190278**

(43) Date de publication de la demande:

**24.01.2018 Bulletin 2018/04**

(73) Titulaire: **Nivarox-FAR S.A.**

**2400 Le Locle (CH)**

(72) Inventeurs:

- **Fussinger, Alexandre**  
**2075 Wavre (CH)**

- **Charbon, Christian**

**2054 Chézard-St-Martin (CH)**

- **Verardo, Marco**

**2336 Les Bois (CH)**

(74) Mandataire: **ICB SA**

**Faubourg de l'Hôpital, 3**

**2001 Neuchâtel (CH)**

(56) Documents cités:

**EP-A1- 0 686 706 EP-A1- 1 237 058**

**EP-A1- 1 927 681 CH-A- 514 873**

**CH-A5- 681 370 CH-B5- 572 374**

**FR-A1- 2 015 873 FR-A1- 2 015 873**

**US-A- 3 683 616**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

**Description**Domaine de l'invention

**[0001]** L'invention se rapporte à une pièce pour mouvement d'horlogerie et notamment à un axe de pivotement amagnétique pour un mouvement d'horlogerie mécanique et plus particulièrement à un axe de balancier, une tige d'ancre et un pignon d'échappement amagnétiques.

Arrière-plan de l'invention

**[0002]** La fabrication d'un axe de pivotement horloger consiste, à partir d'une barre en acier trempable, à réaliser des opérations de décolletage pour définir différentes surfaces actives (portée, épaulement, pivots etc.) puis à soumettre l'axe décolleté à des opérations de traitement thermique comprenant au moins une trempe pour améliorer la dureté de l'axe et un ou plusieurs revenus pour en améliorer la ténacité. Les opérations de traitements thermiques sont suivies d'une opération de roulage des pivots des axes, opération consistant à polir les pivots pour les amener aux dimensions requises. Au cours de l'opération de roulage la dureté ainsi que la rugosité des pivots sont encore améliorées.

**[0003]** Les axes de pivotement, par exemple les axes de balancier, utilisés classiquement dans les mouvements d'horlogerie mécaniques sont réalisés dans des nuances d'aciers de décolletage qui sont généralement des aciers martensitiques au carbone incluant du plomb et des sulfures de manganèse pour améliorer leur usinabilité. Un acier de ce type désigné 20AP est typiquement utilisé pour ces applications.

**[0004]** Ce type de matériau a l'avantage d'être facilement usinable, en particulier d'être apte au décolletage et présente, après des traitements de trempe et de revenu, des propriétés mécaniques élevées très intéressantes pour la réalisation d'axes de pivotement horlogers. Ces aciers présentent en particulier après traitement thermique une dureté élevée, permettant d'obtenir une très bonne tenue aux chocs. Typiquement la dureté des pivots d'un axe réalisé en acier 20 AP peut atteindre une dureté dépassant les 700 HV après traitement thermique et roulage.

**[0005]** Bien que fournissant des propriétés mécaniques satisfaisantes pour les applications horlogères décrites ci-dessus, ce type de matériau présente l'inconvénient d'être magnétique et de pouvoir perturber la marche d'une montre après avoir été soumis à un champ magnétique, et ce notamment lorsque ce matériau est utilisé pour la réalisation d'un axe de balancier coopérant avec un balancier spiral en matériau ferromagnétique. Ce phénomène est bien connu de l'homme du métier. On notera également que ces aciers martensitiques sont également sensibles à la corrosion.

**[0006]** Des essais pour tenter de remédier à ces inconvénients ont été menés avec des aciers inoxydables

austénitiques qui présentent la particularité d'être amagnétiques c'est-à-dire du type paramagnétique ou diamagnétique ou antiferromagnétique. Toutefois, ces aciers austénitiques présentent une structure cristallographique ne permettant pas de les tremper et d'atteindre des duretés et donc des résistances aux chocs compatibles avec les exigences requises pour la réalisation d'axes de pivotement horlogers. Les axes obtenus présentent alors des marques ou des endommagements

5 sévères en cas de chocs qui vont avoir ensuite une influence négative sur la chronométrie du mouvement. Un moyen d'augmenter la dureté de ces aciers est l'écrouissage, toutefois cette opération de durcissement ne permet pas d'obtenir des duretés supérieures à 500 HV.  
10 15 Par conséquent, dans le cadre de pièces devant avoir des pivots présentant une grande résistance aux chocs, l'utilisation de ce type d'aciers reste limitée.

**[0007]** Une autre approche pour tenter de remédier à ces inconvénients est décrite dans la demande EP 2 757 423. Selon cette approche, les axes de pivotements sont réalisés en alliage de cobalt ou de nickel du type austénitique et présentent une surface externe durcie selon une certaine profondeur. Toutefois, de tels alliages peuvent s'avérer difficiles à usiner pour la fabrication d'axes 20 25 de pivotement. De plus, ils sont relativement coûteux en raison du prix élevé du nickel et du cobalt.

**[0008]** Les documents US 3 863 616 et FR 2 015 873 décrivent un axe de balancier réalisé en matériau amagnétique mais qui ne peut pas être recouvert d'une couche de nickel appliquée par galvanisation dans le but d'obtenir un composant amagnétique car une telle couche de nickel est magnétique.

**[0009]** EP 1 237 058 décrit un mouvement horloger comprenant une génératrice avec des masses aimantées, entourée de parties d'ébauche non magnétiques recouvertes d'un revêtement non magnétique, tel qu'un alliage de nickel et de phosphore, utilisé ici pour ses propriétés amagnétiques.

**[0010]** EP 1 927 681 décrit dans son art antérieur 40 l'utilisation d'un dépôt de nickel chimique avec de sphères d'alumine sur des composants horlogers pour améliorer la lubrification.

Résumé de l'invention

**[0011]** Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients cités précédemment en proposant un axe de pivotement permettant à la fois de limiter la sensibilité 50 aux champs magnétiques et d'obtenir des propriétés mécaniques permettant de répondre aux exigences de résistance aux chocs dans le domaine horloger.

**[0012]** L'invention a encore pour but de fournir un axe de pivotement amagnétique qui puisse être fabriqué de manière simple et économique.

**[0013]** A cet effet, l'invention se rapporte à un axe de pivotement pour mouvement horloger comportant au moins un pivot en un premier matériau métallique amagnétique à au moins une de ses extrémités afin de limiter

sa sensibilité aux champs magnétiques, au moins la surface externe dudit pivot étant recouverte d'une première couche d'un second matériau choisi parmi le groupe comprenant NiB et NiP chimiques.

**[0014]** Selon l'invention, au moins ladite première couche du second matériau est recouverte au moins partiellement d'une deuxième couche d'un troisième matériau choisi parmi le groupe comprenant l'or, l'argent, le cuivre et leurs alliages.

**[0015]** Par conséquent, l'axe de pivotement selon l'invention permet de cumuler les avantages d'une faible sensibilité aux champs magnétiques, et au moins dans les zones de contrainte principales, d'une excellente tenue aux chocs. De ce fait, l'axe de pivotement selon l'invention ne présente, en cas de choc, aucune marque ni aucun endommagement sévère susceptible de nuire à la chronométrie du mouvement.

**[0016]** En outre, les axes selon l'invention présentent une meilleure résistance mécanique, des propriétés tribologiques améliorées, mais aussi une meilleure résistance chimique vis-à-vis des lubrifiants traditionnellement utilisés pour la lubrification des axes.

**[0017]** Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention :

- la première couche du second matériau présente une épaisseur comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement entre 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  ;
- la première couche du second matériau présente une dureté de préférence supérieure à 400 HV, plus préférentiellement supérieure à 500 HV ;
- la première couche du second matériau est par exemple une couche de NiP chimique, c'est-à-dire obtenue par dépôt chimique ;
- la deuxième couche du troisième matériau présente une épaisseur comprise entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 0.5  $\mu\text{m}$  ;
- la deuxième couche du troisième matériau est de préférence une couche à base d'or déposée par voie galvanique.

**[0018]** De plus, l'invention se rapporte à un mouvement d'horlogerie comprenant un axe de pivotement tel que défini ci-dessus, et en particulier un axe de balancier, une tige d'ancre et/ou un pignon d'échappement comprenant un axe tel que défini ci-dessus.

**[0019]** Enfin, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un axe de pivotement tel que défini ci-dessus comportant les étapes suivantes :

- a) former une axe de pivotement comportant au moins un pivot en un premier matériau métallique amagnétique à au moins une de ses extrémités pour limiter sa sensibilité aux champs magnétiques;
- b) déposer une première couche d'un second matériau au moins sur la surface externe dudit pivot, ledit second matériau étant choisi parmi le groupe comprenant NiB et NiP chimiques, et

c) déposer au moins partiellement sur la première couche du second matériau une deuxième couche d'un troisième matériau choisi parmi le groupe comprenant l'or, l'argent, le cuivre et leurs alliages.

**[0020]** Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention :

- la première couche du second matériau est déposée selon l'étape b) présente une épaisseur comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement entre 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ ;
- le second matériau est le NiP et l'étape b) consiste en un dépôt de NiP selon un procédé de dépôt de nickel chimique à partir d'hypophosphite ;
- la deuxième couche du troisième matériau est déposée selon l'étape c) pour présenter une épaisseur comprise entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 0.5  $\mu\text{m}$  ;
- le troisième matériau est de l'or et l'étape c) consiste en un dépôt galvanique d'or.

#### Description sommaire des dessins

**[0021]** D'autres particularités et avantages ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une représentation d'un axe de pivotement selon l'invention ; et
- la figure 2 est une coupe partielle d'un pivot d'axe de balancier selon l'invention.

#### Description détaillée des modes de réalisation préférés

**[0022]** Dans la présente description, le terme matériau « amagnétique » signifie un matériau paramagnétique ou diamagnétique ou antiferromagnétique, dont la perméabilité magnétique est inférieure ou égale à 1.01.

**[0023]** Un alliage d'un élément est un alliage contenant au moins 50% en poids dudit élément.

**[0024]** L'invention se rapporte à une pièce pour mouvement d'horlogerie et notamment à un axe de pivotement amagnétique pour un mouvement d'horlogerie mécanique.

**[0025]** L'invention sera décrite ci-après dans le cadre d'une application à un axe de balancier amagnétique 1. Bien évidemment, d'autres types d'axes de pivotement horlogers sont envisageables comme par exemple des axes de mobiles horlogers, typiquement des pignons d'échappement, ou encore des tiges d'ancre. Les pièces de ce type présentent au niveau du corps des diamètres inférieurs de préférence à 2 mm, et des pivots de diamètre inférieur de préférence à 0.2 mm, avec une précision de quelques microns.

**[0026]** En se référant à la figure 1 on peut voir un axe de balancier 1 selon l'invention qui comporte une pluralité de

sections 2 de diamètres différents, formées de préférence par décolletage ou toute autre technique d'usinage par enlèvement de copeaux, et définissant classiquement des portées 2a et des épaulements 2b arrangeés entre deux portions d'extrémité définissant deux pivots 3. Ces pivots sont destinés à venir chacun pivoter dans un palier, typiquement dans un orifice d'une pierre ou rubis.

**[0027]** Avec le magnétisme induit par les objets rencontrés au quotidien, il est important de limiter la sensibilité de l'axe de balancier 1 sous peine d'influencer la marche de la pièce d'horlogerie dans laquelle il est incorporé.

**[0028]** Ainsi, le pivot 3 est réalisé en un premier matériau 4 métallique amagnétique afin de limiter de manière avantageuse sa sensibilité aux champs magnétiques.

**[0029]** De préférence, le premier matériau 4 métallique amagnétique est choisi parmi le groupe comprenant un acier du type austénitique, de préférence inoxydable, un alliage de cobalt du type austénitique, un alliage de nickel du type austénitique, un alliage de titane amagnétique, un alliage d'aluminium amagnétique, un laiton (Cu-Zn) ou un laiton spécial (Cu-Zn avec Al et/ou Si et/ou Mn), un cuivre-béryllium, un bronze (Cu-Sn), un bronze à l'aluminium, un cuivre-aluminium (comprenant optionnellement Ni et/ou Fe), un cuivre-nickel, un Maillechort (Cu-Ni-Zn), un cuivre-nickel-étain, un cuivre-nickel-silicium, un cuivre-nickel-phosphore, un cuivre-titan, les proportions des différents éléments des alliages étant choisies pour leur conférer des propriétés amagnétiques ainsi qu'une bonne usinabilité.

**[0030]** Par exemple, l'acier austénitique est un acier austénitique inox HIS (High Interstitial Steels), tel que l'acier Cr-Mn-N P2000 de Energietechnik Essen GmbH.

**[0031]** L'alliage de cobalt du type austénitique peut comprendre au moins 39% de cobalt, typiquement un alliage connu sous le nom « Phynox » ou la désignation DIN K13C20N16Fe15D7 ayant typiquement 39% de Co, 19% de Cr, 15% de Ni et 6% de Mo, 1.5% de Mn, 18% de Fe et le solde d'additifs.

**[0032]** L'alliage de nickel de type austénitique peut comprendre au moins 33% de nickel typiquement un alliage connu sous la désignation MP35N® ayant typiquement 35% de Ni 20% de Cr, 10% de Mo, 33% de Co et le solde d'additifs.

**[0033]** L'alliage de titane comprend de préférence au moins 85% de titane.

**[0034]** Les laitons peuvent comprendre les alliages CuZn39Pb3, CuZn37Pb2, ou CuZn37.

**[0035]** Les laitons spéciaux peuvent comprendre les alliages CuZn37Mn3Al2PbSi, CuZn23Al3Co ou CuZn23Al6Mn4Fe3Pb.

**[0036]** Les maillechorts peuvent comprendre les alliages CuNi25Zn11Pb1Mn, CuNi7Zn39Pb3Mn2 ou CuNi18Zn19Pb1.

**[0037]** Les bronzes peuvent comprendre les alliages CuSn9 ou CuSn6.

**[0038]** Les bronzes à l'aluminium peuvent comprendre

les alliages CuAl9 ou CuAl9Fe5Ni5.

**[0039]** Les alliages cuivre-nickel peuvent comprendre l'alliage CuNi30.

**[0040]** Les alliages cuivre-nickel-étain peuvent comprendre les alliages CuNi15Sn8, CuNi9Sn6 ou CuNi7.5Sn5 (commercialisé par exemple sous la dénomination Declafor).

**[0041]** Les alliages cuivre-titan peuvent comprendre l'alliage CuTi3Fe.

**[0042]** Les alliages cuivre-nickel-silicium peuvent comprendre l'alliage CuNi3Si.

**[0043]** Les alliages cuivre-nickel-phosphore peuvent comprendre l'alliage CuNi1P.

**[0044]** Les alliages cuivre-béryllium peuvent comprendre les alliages CuBe2Pb ou CuBe2.

**[0045]** Les valeurs de composition sont indiquées en pourcentage massique. Les éléments sans indication de valeur de composition sont soit le reste (majoritaire) soit des éléments pour lesquels le pourcentage dans la composition est inférieur à 1% en poids.

**[0046]** L'alliage de cuivre amagnétique peut être également un alliage ayant pour composition massique entre 14.5% et 15.5% de Ni, entre 7.5% et 8.5% de Sn, au maximum 0.02% de Pb et le reste de Cu. Un tel alliage est commercialisé sous la marque Toughmet® par la société Materion.

**[0047]** Bien évidemment, d'autres alliages amagnétiques sont envisageables dès lors que la proportion de leurs constituants leur confère des propriétés amagnétiques ainsi qu'une bonne usinabilité.

**[0048]** Le premier matériau métallique amagnétique présente généralement une dureté inférieure à 600 HV.

**[0049]** Comme le montre la figure 2, au moins la surface externe dudit pivot 3 est recouverte d'une première couche 5 d'un second matériau choisi parmi le groupe comprenant Ni, NiB et NiP, afin d'offrir, de manière avantageuse, notamment des propriétés mécaniques au niveau de ladite surface externe permettant d'obtenir la tenue aux chocs recherchée.

**[0050]** Dans le second matériau, le taux de phosphore peut être compris de préférence entre 0% (on a alors du Ni pur) et 15%. De préférence, le taux de phosphore dans le second matériau NiP peut être un taux moyen compris entre 6% et 9%, ou un taux élevé compris entre 9% et 12%. Il est bien évident toutefois que le second matériau NiP peut comprendre un taux bas de phosphore.

**[0051]** Dans le second matériau, le taux de bore peut être compris de préférence entre 0% (on a alors du Ni pur) et 8%. De préférence, le taux de bore dans le second matériau NiB peut être un taux moyen compris entre 4% et 5%.

**[0052]** En outre, un traitement thermique peut être réalisé entre les étapes b) et c) et/ou après l'étape c). Par exemple, lorsque le second matériau est du NiB, ou du NiP à taux moyen ou élevé de phosphore, la première couche du second matériau NiB ou NiP peut être de manière avantageuse durcie par traitement thermique.

**[0053]** La première couche du second matériau pré-

sente une dureté de préférence supérieure à 400 HV, plus préférentiellement supérieure à 500 HV.

**[0054]** D'une manière particulièrement avantageuse, la première couche du second matériau en Ni ou NiP non durcie présente une dureté de préférence supérieure à 500 HV, mais inférieure à 600 HV, c'est-à-dire de préférence comprise entre 500 HV et 550 HV. D'une manière surprenante et inattendue, l'axe de pivotement selon l'invention présente une excellente tenue aux chocs bien que la couche du second matériau puisse présenter une dureté (HV) inférieure à celle du premier matériau.

**[0055]** Lorsqu'elle est durcie par traitement thermique, la première couche du second matériau en NiP peut présenter une dureté comprise entre 900 HV et 1000 HV.

**[0056]** La première couche du second matériau en NiB non durcie présente une dureté de préférence supérieure à 500 HV, et peut présenter une dureté supérieure à 1000 HV lorsqu'elle est durcie par traitement thermique.

**[0057]** D'une manière avantageuse, la première couche du second matériau peut présenter une épaisseur comprise entre 0.5 µm et 10 µm, de préférence entre 1 µm et 5 µm, et plus préférentiellement entre 1 µm et 2 µm.

**[0058]** De préférence, la première couche du second matériau est une couche de NiP, et plus particulièrement une couche de NiP chimique, c'est-à-dire déposée par voie chimique.

**[0059]** Dans une autre variante de réalisation, la première couche du second matériau est une couche de NiB, et plus particulièrement une couche de NiB chimique, c'est-à-dire déposée par voie chimique.

**[0060]** Selon l'invention, au moins la première couche 5 du second matériau est recouverte au moins partiellement d'une deuxième couche 6 d'un troisième matériau choisi parmi le groupe comprenant l'or, l'argent, le cuivre, utilisé sous forme pure ou sous forme d'alliage. Ladite deuxième couche 6 est d'épaisseur inférieure à celle de la première couche 5. D'une manière avantageuse, la deuxième couche 6 du troisième matériau peut présenter une épaisseur comprise entre 0.1 µm et 1 µm, de préférence entre 0.1 µm et 0.5 µm.

**[0061]** De préférence, le troisième matériau est de l'or 24 carats, avec quelques traces possibles d'autres éléments. Par exemple, on utilise de l'or à 99.7-99.8% et 0.02-0.03% de Ni ou Co.

**[0062]** Sont particulièrement préférées les combinaisons associant :

- un alliage cuivre-béryllium, et plus particulièrement CuBe2Pb, comme premier matériau métallique amagnétique, recouvert d'une couche de NiP chimique comme première couche 5 du second matériau, elle-même recouverte d'une couche d'or comme deuxième couche 6 du troisième matériau
- un alliage cuivre-nickel-étain, et plus particulièrement le Declafor ou le Toughmet®, comme premier matériau métallique amagnétique, recouvert d'une

couche de NiP chimique comme première couche 5 du second matériau, elle-même recouverte d'une couche d'or comme deuxième couche 6 du troisième matériau

5

- un acier inoxydable, et plus particulièrement, un acier Inox HIS, comme premier matériau métallique amagnétique, recouvert d'une couche de NiP chimique comme première couche 5 du second matériau, elle-même recouverte d'une couche d'or comme deuxième couche 6 du troisième matériau.

**[0063]** Par conséquent, au moins la surface externe du pivot est durcie c'est-à-dire que le reste de l'axe, peut rester peu ou pas modifié sans modification notable des propriétés mécaniques de l'axe de balancier 1. Ce durcissement sélectif des pivots 3 de l'axe de balancier 1 permet de cumuler les avantages comme la faible sensibilité aux champs magnétiques et des propriétés mécaniques permettant d'obtenir une très bonne tenue aux chocs, dans les zones de contrainte principales. En outre, la deuxième couche du troisième matériau, de moindre épaisseur, constitue la couche externe du pivot de l'invention, et forme une couche de protection. Plus particulièrement, la deuxième couche du troisième matériau permet de rendre la surface du pivot de l'invention chimiquement inerte et de limiter la dégradation de la première couche du deuxième matériau par l'action du frottement avec les pierres et/ou par réaction chimique avec le lubrifiant utilisé.

**[0064]** Afin d'améliorer la tenue de la première couche du second matériau, l'axe de pivotement peut comprendre au moins une sous-couche d'adhésion déposée entre le premier matériau et la première couche du second matériau. Par exemple, dans le cas notamment d'un axe de pivotement en matériau de type acier inox HIS, une sous-couche d'or et/ou une sous-couche de nickel galvanique peu(ven)t être prévue(s) sous la première couche du second matériau.

**[0065]** L'invention se rapporte également au procédé de fabrication d'un axe de balancier comme expliqué ci-dessus. Le procédé comporte avantageusement selon l'invention les étapes suivantes :

45

- a) former, de préférence par décolletage ou toute autre technique d'usinage par enlèvement de copeaux, un axe de balancier 1 comportant au moins un pivot 3 en un premier matériau métallique amagnétique à chacune de ses extrémités, pour limiter sa sensibilité aux champs magnétiques;
- 50 b) déposer une première couche 5 d'un second matériau au moins sur la surface externe dudit pivot 3, ledit second matériau étant choisi parmi le groupe comprenant NiB et NiP chimiques afin d'améliorer les propriétés mécaniques des pivots pour obtenir une résistance aux chocs appropriée au moins au niveau des zones de contraintes principales ; et
- 55 c) déposer au moins partiellement sur la première

couche 5 du second matériau une deuxième couche 6 d'un troisième matériau choisi parmi le groupe comprenant l'or, l'argent, le cuivre et leurs alliages.

**[0066]** D'une manière préférée, la première couche 5 du second matériau est déposée selon l'étape b) pour présenter une épaisseur comprise entre 0.5  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement entre 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ .

**[0067]** Avantageusement, l'étape b) de dépôt de la première couche 5 du second matériau peut être réalisée selon un procédé choisi parmi le groupe comprenant les dépôts PVD, CVD, ALD, galvanique et chimique, et de préférence chimique.

**[0068]** Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le second matériau est du NiP et l'étape de dépôt de la couche 5 de NiP est réalisée selon un procédé de dépôt de nickel chimique à partir d'hypophosphite.

**[0069]** Les différents paramètres de dépôt de nickel chimique à partir d'hypophosphite à prendre en compte, tels que la teneur en phosphore dans le dépôt, le pH, la température, ou la composition du bain de nickelage sont connus de l'homme du métier. On se référera par exemple à la publication de Y. Ben Amor et al., Dépôt chimique de nickel, synthèse bibliographique, Matériaux & Techniques 102, 101 (2014). Toutefois, on précisera que l'on utilise de préférence des bains commerciaux à taux moyens (6-9%) et à taux élevés (9-12%) de phosphore. Il est bien évident toutefois que des bains à taux bas de phosphore ou de nickel pur peuvent aussi être utilisés.

**[0070]** Selon un autre mode de réalisation, le second matériau est du NiB et l'étape de dépôt de la couche 5 de NiB est réalisée selon un procédé de dépôt de nickel chimique à partir de composés de bore.

**[0071]** D'une manière préférée, la deuxième couche 6 du troisième matériau est déposée sur la première couche 5 pour présenter une épaisseur comprise entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 0.5  $\mu\text{m}$ .

**[0072]** Avantageusement, l'étape c) de dépôt de la deuxième couche 6 du troisième matériau est réalisée selon un procédé choisi parmi le groupe comprenant les dépôts PVD (sputtering, évaporation ou autre), CVD, et galvanique. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le troisième matériau est de l'or et l'étape de dépôt de la couche 6 d'or est réalisée par voie galvanique. Ces procédés sont connus de l'homme du métier et ne nécessitent pas de description détaillée.

**[0073]** Lorsque le second matériau est du NiB ou du NiP, de préférence à taux moyen ou élevé de phosphore, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre, entre les étapes b) et c) et/ou après l'étape de dépôt c), une étape d) de traitement thermique. Un tel traitement thermique permet d'obtenir une première couche 5 du second matériau présentant une dureté comprise de préférence entre 900 HV et 1000 HV. De préférence, l'étape d) de traitement thermique est réalisée après l'étape c). Une étape de traitement thermique du premier matériau peut également être prévue avant l'étape a) ou

l'étape b).

**[0074]** Le procédé de dépôt de nickel chimique est particulièrement avantageux en ce qu'il permet d'obtenir un dépôt conforme et ne présentant pas d'effet de pointe.

5 Il est ainsi possible de prévoir la dimension de l'axe de pivotement décolleté pour obtenir la géométrie voulue après recouvrement par la couche du second matériau.

**[0075]** Le procédé de dépôt de nickel chimique présente également l'avantage de pouvoir être appliqué en vrac.

**[0076]** Afin d'améliorer la tenue de la première couche du second matériau, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre, avant l'étape de dépôt b), une étape e) d'application d'au moins une sous-couche d'adhésion

15 sur le premier matériau. Par exemple, dans le cas notamment d'un axe de pivotement en matériau de type acier inox HIS, il est possible d'appliquer une sous-couche d'or et/ou une sous-couche de nickel galvanique avant le dépôt de nickel par voie chimique.

**[0077]** L'axe de pivotement selon l'invention peut comprendre des pivots traités selon l'invention en appliquant les étapes b) et c) aux seuls pivots, la deuxième couche 6 du troisième matériau revêtant partiellement ou complètement le pivot en appliquant l'étape c) sur une partie ou sur la totalité de la surface du pivot.

**[0078]** L'axe de pivotement selon l'invention peut également être réalisé entièrement en un premier matériau métallique amagnétique, sa surface externe pouvant être recouverte entièrement d'une première couche du

30 second matériau en appliquant l'étape b) sur la totalité des surfaces de l'axe de pivotement, puis ladite première couche du second matériau étant ensuite partiellement ou entièrement recouverte d'une deuxième couche d'un troisième matériau choisi parmi le groupe comprenant l'or, l'argent, le cuivre, le platine, le rhodium, le palladium et leurs alliages, en appliquant l'étape c) sur une partie ou sur la totalité des surfaces de l'axe de pivotement.

**[0079]** D'une manière connue, les pivots 3 peuvent être roulés ou polis avant ou après l'étape de dépôt b), afin d'atteindre les dimensions et l'état de surface finaux désirés pour les pivots 3.

**[0080]** L'axe de pivotement selon l'invention cumule les avantages d'une faible sensibilité aux champs magnétiques, et au moins dans les zones de contrainte 45 principales, d'une excellente tenue aux chocs. De ce fait, l'axe de pivotement selon l'invention ne présente, en cas de choc, aucune marque ni aucun endommagement sévère susceptible de nuire à la chronométrie du mouvement.

**[0081]** En outre, les axes selon l'invention présentent une meilleure résistance mécanique, de meilleures propriétés tribologiques, mais aussi une meilleure résistance chimique vis-à-vis des lubrifiants traditionnellement utilisés pour la lubrification des axes.

## Revendications

1. Axe de pivotement (1) pour mouvement horloger comportant au moins un pivot (3) en un premier matériau (4) métallique amagnétique à au moins une de ses extrémités afin de limiter sa sensibilité aux champs magnétiques, **caractérisé en ce que** au moins la surface externe dudit pivot (3) est recouverte d'une première couche (5) d'un second matériau constitué de NiB chimique ou de NiP chimique présentant une épaisseur comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ , et **en ce que** au moins la première couche (5) du second matériau est recouverte au moins partiellement d'une deuxième couche (6) d'un troisième matériau choisi parmi le groupe comprenant l'or, l'argent, le cuivre et leurs alliages, la deuxième couche (6) du troisième matériau présentant une épaisseur comprise entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 0.5  $\mu\text{m}$ .

2. Axe de pivotement (1) selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** est réalisé en un premier matériau métallique amagnétique afin de limiter sa sensibilité aux champs magnétiques, **en ce que** sa surface externe est recouverte d'une première couche d'un second matériau constitué de NiB chimique ou de NiP chimique présentant une épaisseur comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ , et **en ce que** la première couche du second matériau est recouverte au moins partiellement d'une deuxième couche d'un troisième matériau choisi parmi le groupe comprenant l'or, l'argent, le cuivre et leurs alliages, la deuxième couche (6) du troisième matériau présentant une épaisseur comprise entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 0.5  $\mu\text{m}$ .

3. Axe de pivotement (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le premier matériau (4) métallique amagnétique est choisi parmi le groupe comprenant un acier du type austénitique, un alliage de cobalt du type austénitique, un alliage de nickel du type austénitique, un alliage de titane, un alliage d'aluminium, un laiton à base de cuivre et de zinc, un cuivre-béryllium, un Maillechort, un bronze, un bronze à l'aluminium, un cuivre-aluminium, un cuivre-nickel, un cuivre-nickel-étain, un cuivre-nickel-silicium, un cuivre-nickel-phosphore, un cuivre-titanate.

4. Axe de pivotement (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le premier matériau (4) métallique amagnétique présente une dureté inférieure à 600 HV.

5. Axe de pivotement (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche (5) du second matériau présente une dureté supérieure à 400 HV, de préférence supérieure à 500 HV.

6. Axe de pivotement (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le premier matériau (4) métallique amagnétique est un alliage cuivre-béryllium, **en ce que** ladite première couche (5) du second matériau est une couche de NiP chimique, et **en ce que** ladite deuxième couche (6) du troisième matériau est une couche d'or.

7. Axe de pivotement (1) selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le premier matériau (4) métallique amagnétique est un alliage cuivre-nickel-étain, **en ce que** ladite première couche (5) du second matériau est une couche de NiP chimique, et **en ce que** ladite deuxième couche (6) du troisième matériau est une couche d'or.

8. Axe de pivotement (1) selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le premier matériau (4) métallique amagnétique est un acier inoxydable, **en ce que** ladite première couche (5) du second matériau est une couche de NiP chimique, et **en ce que** ladite deuxième couche (6) du troisième matériau est une couche d'or.

9. Mouvement pour pièce d'horlogerie, **caractérisé en ce qu'il** comprend un axe de pivotement (1) selon l'une des revendications précédentes.

10. Mouvement pour pièce d'horlogerie **caractérisé en ce qu'il** comprend un axe de balancier (1), une tige d'ancre et/ou un pignon d'échappement comprenant un axe selon l'une des revendications 1 à 8.

11. Procédé de fabrication d'un axe de pivotement (1) pour mouvement horloger comportant les étapes suivantes :

- former un axe de pivotement (1) comportant au moins un pivot (3) en un premier matériau (4) métallique amagnétique à au moins une de ses extrémités pour limiter sa sensibilité aux champs magnétiques ;
- déposer une première couche (5) d'un second matériau au moins sur la surface externe dudit pivot (3) par voie chimique, ledit second matériau constitué de NiB ou de NiP d'une épaisseur comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ , et
- déposer au moins partiellement sur la première couche (5) du second matériau une deuxième couche (6) d'un troisième matériau choisi parmi le groupe comprenant l'or, l'argent, le cuivre et leurs alliages, d'une épaisseur comprise entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 0.5  $\mu\text{m}$ ,

entre 0,1 µm et 0,5 µm.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** l'étape b) de dépôt de la première couche (5) du second matériau est réalisée selon un procédé choisi parmi le groupe comprenant les dépôts PVD, CVD, ALD, galvanique et chimique. 5

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le second matériau est du NiP et **en ce que** l'étape de dépôt de la couche (5) de NiP est réalisée selon un procédé de dépôt de nickel chimique à partir d'hypophosphite. 10

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, **caractérisé en ce que** l'étape c) de dépôt de la deuxième couche (6) du troisième matériau est réalisée selon un procédé choisi parmi le groupe comprenant les dépôts PVD, CVD, et galvanique. 15

15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que ludit procédé comprend en outre, entre les étapes b) et c) et/ou après l'étape c), une étape d) de traitement thermique. 20

#### Patentansprüche

1. Schwenkachse (1) für ein Uhrwerk, die mindestens einen Zapfen (3) aus einem ersten nichtmagnetischen metallischen Material (4) an mindestens einem seiner Enden umfasst, um seine Empfindlichkeit gegenüber Magnetfeldern zu begrenzen, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens die äußere Oberfläche des Zapfens (3) mit einer ersten Schicht (5) aus einem zweiten Material aus chemischem NiB oder chemischem NiP mit einer Dicke zwischen 1 µm und 5 µm, vorzugsweise zwischen 1 µm und 2 µm, bedeckt ist und dass mindestens die erste Schicht (5) aus dem zweiten Material mindestens teilweise mit einer zweiten Schicht (6) aus einem dritten Material bedeckt ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Gold, Silber, Kupfer und deren Legierungen umfasst, wobei die zweite Schicht (6) aus dem dritten Material eine Dicke zwischen 0,1 µm und 1 µm, vorzugsweise zwischen 0,1 µm und 0,5 µm. 30

2. Schwenkachse (1) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie aus einem ersten nichtmagnetischen metallischen Material hergestellt ist, um ihre Empfindlichkeit gegenüber Magnetfeldern zu begrenzen, dass ihre äußere Oberfläche mit einer ersten Schicht aus einem zweiten Material aus chemischem NiB oder chemischem NiP mit einer Dicke zwischen 1 µm und 5 µm, vorzugsweise zwischen 1 µm und 2 µm, bedeckt ist und dass die erste Schicht aus dem zweiten Material mindestens teilweise mit 35

einer zweiten Schicht aus einem dritten Material bedeckt ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Gold, Silber, Kupfer und deren Legierungen umfasst, wobei die zweite Schicht (6) aus dem dritten Material eine Dicke zwischen 0,1 µm und 1 µm, vorzugsweise zwischen 0,1 µm und 0,5 µm aufweist. 5

3. Schwenkachse (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste nichtmagnetische metallische Material (4) aus der Gruppe ausgewählt ist, die einen austenitischen Stahl, eine austenitische Kobaltlegierung, eine austenitische Nickellegierung, eine Titanlegierung, eine Aluminiumlegierung, Messing auf Kupfer- und Zinkbasis, Kupfer-Beryllium, Neusilber, Bronze, Aluminiumbronze, Kupfer-Aluminium, Kupfer-Nickel, Kupfer-Nickel-Zinn, Kupfer-Nickel-Silizium, Kupfer-Nickel-Phosphor und Kupfer-Titan umfasst. 10

4. Schwenkachse (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste nichtmagnetische metallische Material (4) eine Härte von weniger als 600 HV, aufweist. 20

5. Schwenkachse (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Schicht (5) aus dem zweiten Material eine Härte von mehr als 400 HV, vorzugsweise mehr als 500 HV, aufweist. 25

6. Schwenkachse (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste nichtmagnetische metallische Material (4) eine Kupfer-Beryllium-Legierung ist, dass die erste Schicht (5) aus dem zweiten Material eine chemische NiP-Schicht ist, und dass die zweite Schicht (6) aus dem dritten Material eine Goldschicht ist. 30

7. Schwenkachse (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste nichtmagnetische metallische Material (4) eine Kupfer-Nickel-Zinn-Legierung ist, dass die erste Schicht (5) aus dem zweiten Material eine chemische NiP-Schicht ist, und dass die zweite Schicht (6) aus dem dritten Material eine Goldschicht ist. 35

8. Schwenkachse (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste nichtmagnetische metallische Material (4) ein Edelstahl ist, dass die erste Schicht (5) aus dem zweiten Material eine chemische NiP-Schicht ist, und dass die zweite Schicht (6) aus dem dritten Material eine Goldschicht ist. 40

9. Uhrwerk für eine Uhr, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Schwenkachse (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfasst. 55

10. Uhrwerk für eine Uhr, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Unruhwelle (1), eine Ankerwelle und/oder einen Hemmungstrieb umfasst, der eine Achse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 umfasst.

11. Verfahren zum Herstellen einer Schwenkachse (1) für ein Uhrwerk, umfassend die folgende Schritte:

a) Bilden einer Schwenkachse (1), die mindestens einen Zapfen (3) aus einem ersten nicht-magnetischen metallischen Material (4) an mindestens einem ihrer Enden umfasst, um ihre Empfindlichkeit gegenüber Magnetfeldern zu begrenzen;

b) chemisches Aufbringen einer ersten Schicht (5) aus einem zweiten Material mindestens auf der äußeren Oberfläche des Zapfens (3), wobei das zweite Material aus NiB oder NiP mit einer Dicke zwischen 1 µm und 5 µm, vorzugsweise zwischen 1 µm und 2 µm, besteht, und

c) Aufbringen einer zweiten Schicht (6) aus einem dritten Material, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Gold, Silber, Kupfer und deren Legierungen umfasst, mit einer Dicke zwischen 0,1 µm und 1 µm, vorzugsweise zwischen 0,1 µm und 0,5 µm, mindestens teilweise auf der ersten Schicht (5) aus dem zweiten Material.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt b) des Aufbringens der ersten Schicht (5) aus dem zweiten Material gemäß einem Verfahren durchgeführt wird, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die die PVD-, die CVD-, die ALD-, die galvanische sowie die chemische Abscheidung umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Material NiP ist und dass der Schritt des Aufbringens der NiP-Schicht (5) gemäß einem Verfahren zum chemischen Abscheiden von Nickel aus Hypophosphit durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt c) des Abscheidens der zweiten Schicht (6) aus dem dritten Material gemäß einem Verfahren durchgeführt wird, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die die PVD-, die CVD- sowie die galvanische Abscheidung umfasst.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren ferner zwischen den Schritten b) und c) und/oder nach Schritt c) einen Schritt d) der Wärmebehandlung umfasst.

## Claims

1. Pivot arbor (1) for a timepiece movement comprising at least one pivot (3) made of a first non-magnetic metal material (4) at least one of the ends thereof in order to limit the sensitivity thereof to magnetic fields, **characterised in that** at least the outer surface of said pivot (3) is coated with a first layer (5) of a second material, made of chemical NiB or chemical NiP, having a thickness comprised between 1 µm and 5 µm, and preferentially between 1 µm and 2 µm, and **in that** at least the first layer (5) of the second material is at least partially coated with a second layer (6) of a third material selected from the group comprising gold, silver, copper, and their alloys, the second layer (6) of the third material having a thickness comprised between 0.1 µm and 1 µm, preferably between 0.1 µm and 0.5 µm.

5 20 25 30 35 40 45 50 55

2. Pivot arbor (1) according to claim 1, **characterized in that** said pivot arbor is made of a first non-magnetic metal material in order to limit the sensitivity thereof to magnetic fields, **in that** the outer surface thereof is coated with a first layer of a second material, made of chemical NiB or chemical NiP, having a thickness comprised between 1 µm and 5 µm, and preferentially between 1 µm and 2 µm, and **in that** the first layer of second material is at least partially coated with a second layer of a third material selected from the group comprising gold, silver, copper, and their alloys, the second layer (6) of the third material having a thickness comprised between 0.1 µm and 1 µm, preferably between 0.1 µm and 0.5 µm.

3. Pivot arbor (1) according to any of the preceding claims, **characterized in that** the first non-magnetic metal material (4) is chosen from the group comprising an austenitic steel, an austenitic cobalt alloy, an austenitic nickel alloy, a titanium alloy, an aluminium alloy, a copper and zinc-based brass, a copper-beryllium, a nickel silver, a bronze, an aluminium bronze, a copper-aluminium, a copper-nickel, a copper-nickel-tin, a copper-nickel-silicon, a copper-nickel-phosphorus, a copper-titanium.

4. Pivot arbor (1) according to any of the preceding claims, **characterized in that** the first non-magnetic metal material (4) has a hardness of less than 600 HV.

5. Pivot arbor (1) according to any of the preceding claims, **characterized in that** said first layer (5) of second material has a hardness of more than 400 HV, preferably more than 500 HV.

6. Pivot arbor (1) according to any of the preceding claims, **characterized in that** the first non-magnetic

metal material (4) is a copper-beryllium alloy, **in that** said first layer (5) of second material is a chemical NiP layer, and **in that** said second layer (6) of third material is a gold layer. 5

7. Pivot arbor (1) according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the first non-magnetic metal material (4) is a copper-nickel-tin alloy, **in that** said first layer (5) of second material is a chemical NiP layer, and **in that** said second layer (6) of third material is a gold layer. 10

8. Pivot arbor (1) according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** the first non-magnetic metal material (4) is a stainless steel, **in that** said first layer (5) of second material is a chemical NiP layer, and **in that** said second layer (6) of third material is a gold layer. 15

9. Movement for a timepiece **characterized in that** the movement comprises a pivot arbor (1) according to any of the preceding claims. 20

10. Movement for a timepiece **characterized in that** the movement comprises a balance staff, a pallet staff and/or an escape pinion comprising a pivot arbor (1) according to any of claims 1 to 8. 25

11. Method for fabricating a pivot arbor (1) for a time-piece movement comprising the following steps: 30

a) forming a pivot arbor (1) comprising at least one pivot (3) made of a first non-magnetic metal material (4) at one of the ends thereof in order to limit the sensitivity thereof to magnetic fields; 35

b) depositing a first layer (5) of a second material on at least the outer surface of said pivot (3) by chemical deposition, said second material being made of NiB or NiP, to have a thickness comprised between 1  $\mu\text{m}$  and 5  $\mu\text{m}$ , and preferentially between 1  $\mu\text{m}$  and 2  $\mu\text{m}$ , and 40

c) at least partially depositing on the first layer (5) of second material a second layer (6) of a third material selected from the group comprising gold, silver, copper and their alloys, to have a thickness comprised between 0.1  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$ , preferably between 0.1  $\mu\text{m}$  and 0.5  $\mu\text{m}$ . 45

12. Method according to claim 11, **characterized in that** step b) of depositing the first layer (5) of second material is achieved by a method selected from the group comprising PVD, CVD, ALD, electroplating and chemical deposition. 50

13. Method according to claim 12, **characterized in that** the second material is NiP and **in that** the step of depositing the NiP layer (5) is produced by a process of chemical nickel deposition from hypophosphite. 55

Fig. 1

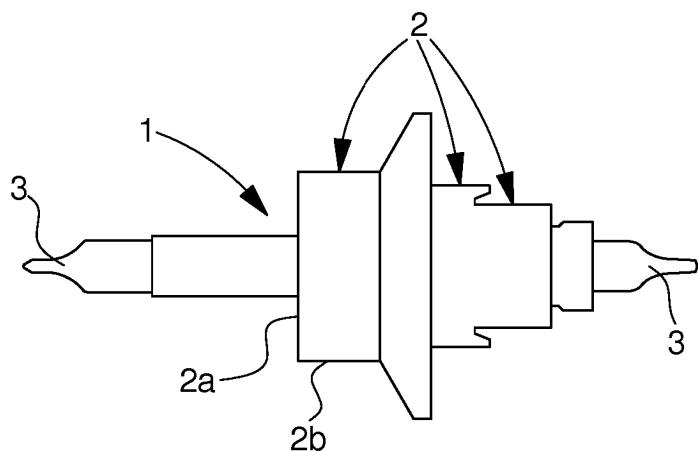
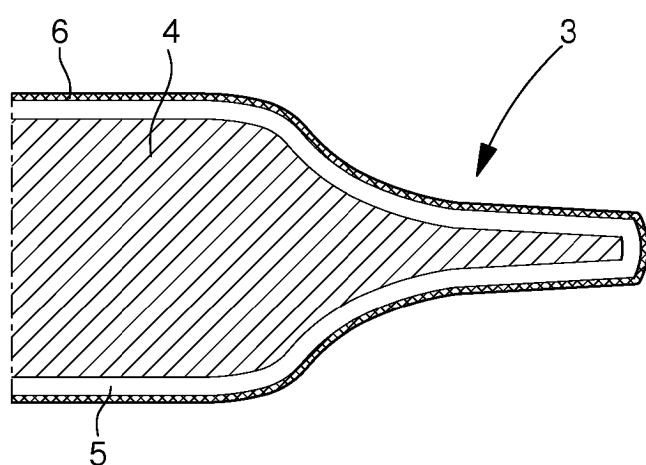


Fig. 2



**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**

- EP 2757423 A [0007]
- US 3863616 A [0008]
- FR 2015873 [0008]
- EP 1237058 A [0009]
- EP 1927681 A [0010]

**Littérature non-brevet citée dans la description**

- **Y. BEN AMOR et al.** *Dépôt chimique de nickel, synthèse bibliographique, Matériaux & Techniques*, 2014, vol. 102, 101 [0069]