



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2003/06/12

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2003/12/14

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2011/08/02

(30) Priorité/Priority: 2002/06/14 (FR02 07336)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C22C 19/07* (2006.01),
B22F 1/00 (2006.01), *B22F 3/10* (2006.01),
B29C 45/00 (2006.01), *C22C 19/00* (2006.01),
C22C 19/03 (2006.01), *C22C 33/02* (2006.01),
F16N 15/00 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BRAILLARD, FREDERIC, FR;
MONS, CLAUDE, FR;
PERRUCHAUT, PHILIPPE, FR;
RIBOT, DIDIER, FR;
VIGNEAU, JOEL, FR

(73) Propriétaire/Owner:
SNECMA SERVICES, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : MATERIAU DENSE AUTOLUBRIFIANT A SEC; PIECE MECANIQUE EN LEDIT MATERIAU; PROCEDE
D'ELABORATION DUDIT MATERIAU

(54) Title: DENSE, DRY, SELF-LUBRICATING MATERIAL; MECHANICAL PART MADE OF THE SAID MATERIAL;
PROCEDURE FOR FABRICATING SUCH MATERIAL

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention a pour objet: - un matériau dense - densité ≥ 90 % - autolubrifiant à sec dans sa masse - coefficient de frottement $< 0,3$ -, constitué d'une matrice lui conférant une résistance mécanique adéquate - $R_m \geq 400$ MPa - dans un domaine de températures moyennes à élevées - $-300^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq 600^{\circ}\text{C}$ - ; ladite matrice renfermant, dans son volume; des particules de lubrifiant solide ; - les pièces mécaniques, réalisées en ledit matériau ; - un procédé d'élaboration dudit matériau.

ABREGE

La présente invention a pour objet :

- un matériau dense - densité ≥ 90 % - autolubrifiant à sec dans sa masse - coefficient de frottement $< 0,3$ -, constitué d'une matrice lui conférant une résistance mécanique adéquate - $R_m \geq 400$ MPa - dans un domaine de températures moyennes à élevées - $300^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq 600^{\circ}\text{C}$ - ; ladite matrice renfermant, dans son volume, des particules de lubrifiant solide ;
 - les pièces mécaniques, réalisées en ledit matériau ;
 - un procédé d'élaboration dudit matériau.

La présente invention a pour objet :

- un nouveau matériau, dense, autolubrifiant à sec, qui présente une résistance mécanique intéressante dans le domaine des températures moyennes à élevées ;

- 5 - les pièces mécaniques en ledit matériau ;
 - un procédé d'élaboration dudit matériau.

De nombreuses fonctions des turbomachines doivent être assurées par des produits de frottement à bas coefficient de frottement, dans des zones où la lubrification conventionnelle (qui combine porosité
10 du matériau en cause et emploi d'huile et/ou graisse) est impossible. Une bonne part de ces fonctions est à assurer par de petites pièces mécaniques de formes plus ou moins complexes (telles les douilles dans lesquelles tournent les pivots d'aubes à calage variable), soumises à de forts niveaux de température et de contrainte.

15 Les domaines de températures dites basses (moins de 300°C) font appel à des matériaux organiques et ceux de températures dites hautes (plus de 600°C) à des matériaux métalliques, principalement des bases cobalt (si les bas coefficients de dilatation sont secondaires) ou à des céramiques. Les domaines intermédiaires, de températures moyennes
20 à élevées, ne sont approchés que par des carbones, dont la fragilité limite très fortement l'emploi.

L'invention, présentement en cause, a été développée dans un tel contexte, pour proposer de petites pièces mécaniques, autolubrifiantes dans leur masse, à hautes caractéristiques mécaniques et bas coefficient
25 de dilatation thermique, capables de fonctionner à sec, dans un domaine de températures moyennes à élevées ($300^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq 600^{\circ}\text{C}$). Lesdites pièces mécaniques sont dites petites dans la mesure où leurs trois dimensions restent de l'ordre du centimètre, de quelques centimètres tout au plus. A la considération de cette précision, l'homme du métier
30 comprend que l'invention comble une lacune de la technologie existante à ce jour, technologie qui propose des procédés pour préparer des pièces mécaniques équivalentes mais respectivement de plus petite ou de plus grande taille.

Lesdites pièces mécaniques (second objet de l'invention
35 présentement revendiquée), de par le matériau les constituant (ledit matériau constituant lui, le premier objet de l'invention présentement

revendiquée), présentent un compromis très intéressant de bonne tenue mécanique à chaud et d'un faible coefficient de frottement, qui peut être maintenu dans le temps (dans la mesure où la couche de surface autolubrifiante est renouvelée en cours de fonctionnement, dans la mesure où le matériau est autolubrifiant dans sa masse). La surface desdites pièces comporte suffisamment d'éléments lubrifiants et la proportion desdits éléments lubrifiants est avantageusement homogène dans le volume desdites pièces.

Le matériau original en cause, les semi-produits et produits (pièces mécaniques, ci-dessus) en ledit matériau sont avantageusement obtenus par des techniques de métallurgie des poudres. Leur procédé d'obtention, mis en oeuvre par les inventeurs, constitue le dernier objet de l'invention présentement revendiquée.

Le nouveau matériau de l'invention est un matériau :

- dense : sa densité est supérieure ou égale à 90 % ; c'est-à-dire, en d'autres termes, sa porosité résiduelle est au maximum de 10 % ;
- autolubrifiant à sec dans sa masse : il présente un coefficient de frottement inférieur à 0,3 ;
- qui présente, dans le domaine des températures moyennes à élevées : de 300 à 600°C, une bonne résistance mécanique : $R_m \geq 400$ MPa (ladite résistance mécanique étant définie de façon classique, familière à l'homme de l'art, comme la limite de rupture statique) ;
- constitué d'une matrice, apte à lui conférer la bonne résistance mécanique indiquée ci-dessus, dans le volume de laquelle on trouve des particules de lubrifiant solide, aptes à conférer audit matériau ses propriétés lubrifiantes à sec. Lesdites particules sont, selon une variante avantageuse, uniformément réparties dans ledit volume.

La porosité résiduelle du matériau, qui résulte de son procédé d'élaboration (voir plus loin) est faible (≤ 10 %), voire quasi nulle, dans la mesure où l'on vise, pour ledit matériau, une bonne résistance mécanique et où aucun effet réservoir d'huile ou de graisse n'est recherché.

Ledit matériau a un coefficient de dilatation thermique bas, généralement inférieur à $12 \cdot 10^{-6}$, compatible avec son utilisation dans le domaine intermédiaire de température ($300^\circ\text{C} \leq \theta \leq 600^\circ\text{C}$).

Le lubrifiant solide intervenant (il n'est pas exclu du cadre de l'invention de faire intervenir au moins deux types de lubrifiant solide) est évidemment stable aux températures d'élaboration et d'utilisation du matériau. Il doit rester intègre, apte à exercer son action lubrifiante et
5 notamment ne pas réagir avec la matrice au sein de laquelle il intervient. Il consiste avantageusement en du nitrure de bore ou du graphite.

Il doit par ailleurs intervenir sous une forme compatible avec le procédé d'élaboration du matériau. Il peut ainsi intervenir pré-conditionné, pré-aggloméré, pré-allié...

10 Au sein du matériau de l'invention, les particules de lubrifiant solide ont généralement un diamètre équivalent (il peut s'agir de particules sphériques ou anguleuses) compris entre 5 et 100 μm .

Lesdites particules de lubrifiant solide interviennent avantageusement isolées.

15 Il ne saurait toutefois être exclu d'en trouver, regroupées, en petites colonies. Lesdites colonies doivent bien évidemment rester petites, pour respecter l'homogénéité du matériau. De telles petites colonies sont susceptibles de présenter un diamètre équivalent d'au plus 200 μm . L'homme du métier comprend aisément l'intérêt qu'il y a à optimiser la
20 mise œuvre du procédé d'élaboration du matériau de l'invention, pour minimiser, éviter la formation de ces colonies ou agglomérats.

Les particules de lubrifiant solide interviennent généralement à un taux compris entre 1 et 30 % en volume du matériau en cause. Elles interviennent bien évidemment en une quantité nécessaire (≥ 1 % en
25 volume) à l'obtention de l'effet escompté (pour conférer des propriétés autolubrifiantes au matériau) mais aussi en une quantité raisonnable (≤ 30 %) pour ne pas affecter de façon drastique les propriétés mécaniques du matériau. On a parlé de l'obtention d'un compromis : tenue mécanique à chaud/faible coefficient de frottement.

30 Lesdites particules de lubrifiant solide interviennent avantageusement à un taux compris entre 10 et 20 % en volume.

La matrice du matériau de l'invention consiste avantageusement en un acier ou un super-alliage métallique, plus particulièrement en :

- un acier inoxydable martensitique (par exemple de type
35 Z5CNU17 ou 17-4PH),

- un alliage à base de cobalt (par exemple de type KC20WN ou KC25NW, HS25, HS31),

- du nickel (Ni) ou un alliage à base de nickel (par exemple de type NiCr, NK17CDAT (Astroloy)).

5 Ladite matrice, comme déjà indiqué, garantit les propriétés de résistance mécanique du matériau.

Le matériau de l'invention consiste avantageusement :

- en un acier inoxydable martensitique (par exemple, des types précisés ci-dessus) renfermant des particules de nitrure de bore ;

10 - en un alliage à base de cobalt (par exemple des types précisés ci-dessus) renfermant des particules de nitrure de bore et/ou de graphite (on a vu ci-dessus que l'intervention de plusieurs types de lubrifiant solide au sein d'une même matrice n'est pas exclue) ;

15 - en du nickel ou un alliage à base de nickel (par exemple, des types précisés ci-dessus) renfermant des particules de graphite.

Le matériau de l'invention est susceptible d'être obtenu par des techniques de métallurgie des poudres. On précise ci-après un procédé d'élaboration dudit matériau qui repose sur de telles techniques.

20 Selon son deuxième objet, la présente invention concerne des pièces métalliques, de forme plus ou moins complexe, en ledit nouveau matériau de l'invention. Il est en effet possible (voir plus loin) d'obtenir, avec ledit matériau, des pièces de forme complexe.

25 Les pièces mécaniques de l'invention peuvent notamment consister en des douilles, des rotules, des pivots... Elles peuvent notamment plus précisément consister en des douilles, aptes, à recevoir des pivots d'aubes à calage variable, à fonctionner dans un compresseur haute pression (en atmosphère sèche, à température élevée, d'environ 400°C).

30 On en vient maintenant au troisième objet de la présente invention, à un procédé d'élaboration du nouveau matériau dense, autolubrifiant dans sa masse, qui présente une bonne résistance mécanique entre 300 et 600°C.

35 Ledit procédé peut être du type moulage par injection de matières métalliques pulvérulentes ("Metal Injection Moulding" dit MIM). En tout état de cause, les matières premières, constitutives de la matrice

et des particules de lubrifiant solide, interviennent à l'état de poudres, en mélange avec un liant organique.

Ledit procédé comprend :

- la réalisation d'un mélange intime : d'une poudre, précurseur de la matrice, de particules de lubrifiant, et d'un liant organique ;
- le moulage dudit mélange intime par pressage ou injection dans un moule ;
- l'extraction de l'ébauche moulée dudit moule ;
- le déliantage de ladite ébauche ;
- la densification par frittage de ladite ébauche déliantée.

Les poudres intervenantes peuvent avoir des morphologies sphériques ou anguleuses, suivant leur mode d'élaboration, de telle sorte qu'elles facilitent la rétention de forme et la densification, lors des étapes ultérieures du procédé. Il peut s'agir de poudres pré-alliées ou non... Ainsi, lorsque le graphite intervient à titre de lubrifiant, il est obligatoirement pré-aggloméré de façon à bien se mélanger à la poudre précurseur de la matrice et au liant.

La poudre intervenant est précurseur de la matrice, elle garantit les propriétés de résistance mécanique de l'ensemble. Ses grains présentent avantageusement un diamètre équivalent compris entre 20 et 70 μm . Il s'agit avantageusement, comme indiqué précédemment, de grains d'acier, de nickel ou d'un super-alliage à base de nickel ou de cobalt.

Les particules de lubrifiant solide apportent les propriétés lubrifiantes. Elles interviennent généralement au taux indiqué en amont (1 à 30 % en volume du volume total : poudre + particules). Lesdites particules peuvent notamment comprendre des grains de nitrure de bore et/ou des grains de graphite enrobés de métal. Elles peuvent notamment comprendre des grains de nitrure de bore, dont le diamètre équivalent est compris entre 5 et 30 μm et/ou des grains de graphite enrobés dont le diamètre équivalent est compris entre 30 et 90 μm . L'enrobage intervenant est évidemment compatible avec la matrice au sein de laquelle on vise à incorporer les grains de lubrifiant, solide.

Le liant organique intervenant est classique, par exemple du type cire + polymère (polypropylène, notamment).

Le mélange intime des poudre, particules et liant est avantageusement élaboré de la manière suivante :

- mélange desdites poudre et particules (préalablement mélangées entre elles, à froid) et dudit liant à une température comprise entre 150 et 200°C. A cette température, ledit liant doit présenter une viscosité adéquate ;
- refroidissement dudit mélange jusqu'à solidification ;
- broyage dudit mélange solidifié.

Le mélange intime réalisé - avantageusement obtenu sous forme de broyat - est alors moulé à la forme désirée. On peut mettre en oeuvre un pressage ou une injection dans un moule adéquat, qui reproduit la forme désirée à une échelle supérieure à 1 (pour compenser le retrait lors des étapes ultérieures de densification). Ledit moule comporte avantageusement une double enveloppe, qui permet de chauffer ou de refroidir le mélange moulé, ce afin de simplifier le remplissage dudit moule, la prise en consistance du liant et/ou le démoulage. Cette étape de moulage permet d'obtenir la géométrie de pièce souhaitée. En fait, on peut viser l'obtention directe d'une telle pièce ("produit fini"), l'obtention d'un demi-produit (à usiner par la suite) ou celle d'un brut de matériau...

L'opération de moulage est avantageusement mise en oeuvre par injection (notamment par "métal injection molding"), par exemple dans les conditions ci-après : à une température comprise entre 150 et 200°C, pendant 15 à 60 s.

Cette opération de moulage est classiquement suivie des opérations de démoulage et de déliantage.

Le déliantage est évidemment adapté à la nature du liant en cause. Il est avantageusement mis en oeuvre en deux étapes. Selon cette variante avantageuse, il comprend successivement :

- un premier traitement par voie chimique, qui vise à extraire le liant de l'ébauche obtenue par démoulage, à créer en son sein un réseau de microcanaux... Un tel premier traitement par voie chimique peut faire intervenir l'hexane (solvant du liant) en phase liquide, puis en phase vapeur ;

- un second traitement par voie thermique, qui complète et finalise le déliantage amorcé par voie chimique. Ledit second traitement

par voie thermique est généralement mis en oeuvre entre 110 et 450°C (avec avantageusement une vitesse de montée en température lente) sous protection gazeuse adéquate (en atmosphère réductrice : hydrogène, par exemple). Ledit second traitement par voie thermique, qui finalise le
5 déliantage, est avantageusement poursuivi pour préfrITTER l'ébauche. Les températures de préfrittage sont généralement comprises entre 500 et 1 200°C. En mettant en oeuvre un tel préfrittage, on confère à l'ébauche une ossature. Le traitement thermique peut ainsi comporter plusieurs cycles, durer de 10 à 50 heures. En tout état de cause, il est adapté à la
10 nature du matériau en cause et à l'épaisseur de l'ébauche.

La dernière étape consiste à densifier complètement ou partiellement l'ébauche déliantée. On a vu que le matériau final peut en effet présenter une porosité résiduelle jusqu'à 10 %. Le cycle de frittage est adapté au matériau en cause et est contrôlé par des vitesses de
15 montée et de descente en température, des temps de palier et une température seuil. La gamme de température de frittage s'étend généralement de 1 100 à 1 500°C, plus fréquemment de 1 100 à 1 350°C. Ledit frittage est mis en oeuvre sous vide ou sous faible pression partielle d'un gaz protecteur adéquat (argon ou hydrogène, par exemple).

20 Le procédé décrit ci-dessus peut tout à fait s'analyser comme un procédé par analogie. De façon tout à fait surprenante, il a permis d'obtenir un nouveau matériau très performant qui allie densité conséquente et caractère autolubrifiant, dans une gamme de température intéressante.

25 Ledit procédé peut être complété, comme déjà indiqué, par une étape d'usinage de la structure dense, autolubrifiante obtenue. Il peut également être complété par au moins un traitement thermique supplémentaire destiné à durcir ladite structure. Lesdits usinage et traitement thermique supplémentaires peuvent être cumulés.

30 On se propose maintenant d'illustrer, de façon nullement limitative, les différents aspects de l'invention (produit, procédé) par :

- la figure annexée ;
- l'exemple ci-après.

35 Ladite figure est un cliché d'une coupe d'un matériau de l'invention référencé 1 (l'échelle est indiquée sur le cliché). On y voit, au sein de la matrice, référencée 2, (acier inoxydable martensitique), la

répartition homogène des particules de lubrifiant solide, référencées 3 (BN). Ledit matériau a été obtenu comme précisé dans l'exemple ci-après.

Exemple

5 Dans une première étape, on a mélangé intimement deux poudres métalliques :

- une poudre d'acier Z5CNU17, intervenant à raison de 85 % en volume, présentant une granulométrie moyenne d'environ 50 μm ;
- 10 - des particules de nitrure de bore, intervenant à raison de 15 % en volume, présentant une granulométrie moyenne d'environ 30 μm .

On a ensuite ajouté audit mélange intime un liant organique constitué de cire et de polypropylène. Le liant intervient à raison de 30 % en volume (pour 70 % en volume du mélange de poudres). On génère un second mélange intime. Il est chauffé à 180°C de façon à acquérir un état pâteux et à être parfaitement homogène.

Il est ensuite refroidi, découpé puis finalement broyé pour générer un granulat.

20 Le granulat obtenu est introduit dans la machine à injecter et chauffé à 180°C.

Le mélange ainsi chauffé est alors injecté dans la cavité d'un moule métallique présentant une forme adéquate.

Après 1 min, ledit moule est ouvert et la pièce moulée est extraite.

Le déliantage est mis en œuvre en deux étapes. On fait agir chimiquement de l'hexane, dans une première étape, jusqu'à élimination quasi complète de la cire. Dans une seconde étape, on pyrolyse le polypropylène dans une atmosphère d'hydrogène. La température est montée lentement puis maintenue à 400°C pendant 2 heures.

Après ce palier à 400°C, ladite température est montée lentement jusqu'à 900°C. Elle est maintenue à cette valeur pendant 10 minutes pour préfrITTER la pièce démoulée. Ce cycle de préfrittage dure en fait 32 heures.

35 Ladite pièce préfrittée est refroidie puis retraitée thermiquement : à 1200°C, pendant 2 h, pour frittage (densification).

Sur la figure 1, on voit nettement en noir les particules de nitrure de bore dispersées dans la matrice en acier (plus claire). Lesdites particules présentent un diamètre équivalent de 20 à 100 μm . Il est évident que les particules initiales de 20 μm de diamètre se sont parfois regroupées pour former de petites colonies.

REVENDICATIONS

1. Matériau autolubrifiant à sec dans sa masse, constitué d'une matrice renfermant, dans son volume, des particules de lubrifiant solide, caractérisé en ce qu'il consiste en :

- un acier inoxydable martensitique renfermant, à titre de particules de lubrifiant solide, des particules de nitrure de bore ; ou
 - un alliage à base de cobalt renfermant, à titre de particules de lubrifiant solide, des particules de nitrure de bore et/ou de graphite ; ou
 - du nickel ou un alliage à base de nickel renfermant, à titre de particules de lubrifiant solide, des particules de graphite ;
- lesdites particules de lubrifiant solide ayant un diamètre équivalent compris entre 5 et 100 μm , et intervenant à raison de 1 à 30 % en volume ; et

ledit matériau présentant une densité $\geq 90\%$, un coefficient de frottement $< 0,3$, une résistance mécanique $R_m \geq 400\text{ MPa}$, dans un domaine de températures θ moyennes à élevées supérieures ou égales à 300°C et inférieures ou égales à 600°C .

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en :

- un alliage à base de cobalt renfermant des particules de nitrure de bore et/ou de graphite.

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que lesdites particules de lubrifiant solide interviennent à raison de 10 à 20 % en volume.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, obtenu par des techniques de métallurgie des poudres.

5. Pièce mécanique, caractérisée en ce qu'elle est réalisée en un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

6. Pièce mécanique selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle consiste en une douille, une rotule ou un pivot.

7. Procédé d'élaboration d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend :

- la réalisation d'un mélange intime d'une poudre, précurseur de la matrice, de particules de lubrifiant, et d'un liant organique ; ladite

poudre, précurseur de la matrice, étant constituée de grains dont le diamètre équivalent est compris entre 20 et 70 μm ; lesdites particules de lubrifiant, comprenant des grains de nitrure de bore, dont le diamètre équivalent est compris entre 5 et 30 μm et/ou lesdites particules de
5 lubrifiant, comprenant des grains de graphite enrobés de métal, dont le diamètre équivalent est compris entre 30 et 90 μm ;

- le moulage dudit mélange intime par pressage ou injection dans un moule ;

- l'extraction de l'ébauche moulée dudit moule ;

10 - le déliantage de ladite ébauche ; et

- la densification par frittage de ladite ébauche déliantée.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit mélange intime de la poudre, des particules et du liant est obtenu en trois étapes :

15 - mélange desdites poudre, particules et dudit liant à une température comprise entre 150 et 200°C ;

- refroidissement dudit mélange jusqu'à solidification ; et

- broyage dudit mélange solidifié.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que
20 ledit moulage est mis en oeuvre par injection.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit moulage est mis en oeuvre par injection à une température comprise entre 150 et 200°C, pendant 15 à 60 s.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que ledit déliantage comprend un premier traitement par
25 voie chimique suivi d'un second traitement par voie thermique.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit second traitement par voie thermique est poursuivi pour préfracter ladite ébauche.

30 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que ledit déliantage comprend un premier traitement par voie chimique qui fait intervenir l'hexane en phase liquide puis en phase vapeur.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit déliantage comprend un second traitement par voie thermique mis en oeuvre, sous protection gazeuse adéquate, entre 110 et 450°C.

5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisé en ce que la densification par frittage est mise en oeuvre sous vide ou sous faible pression partielle d'un gaz protecteur adéquat, entre 1100 et 1500°C.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre :

10 - l'usinage de ladite ébauche déliantée densifiée .

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre :

- au moins un traitement thermique supplémentaire destiné à durcir ladite ébauche déliantée densifiée, éventuellement usinée.

15

Application number / numéro de demande: 2431580

Figures: 1

Pages: _____

Unscannable items
received with this application
(Request original documents in File Prep. Section on the 10th floor)

Documents reçu avec cette demande ne pouvant être balayés
(Commander les documents originaux dans la section de préparation des dossiers au
10^{ème} étage)