

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 12.07.99.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.01.01 Bulletin 01/03.

56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71) Demandeur(s) : *RENAULT — FR.*

72) Inventeur(s) : *WOYDT MATHIAS, CRIQUI
BERNARD, DESPLANCHES GERARD et LINNEMANN
TOM.*

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : *CASALONGA ET JOSSE.*

54) **PIECE MECANIQUE DE FRICTION RECOUVERTE D'UN REVETEMENT TRIBOACTIF A BASE DE BRONZES
D'OXYDES METALLIQUES.**

57) La présente invention concerne des pièces mécaniques de friction pour moteurs à combustion interne portant un revêtement anti-usure à base d'au moins un bronze d'un oxyde métallique choisi parmi

M_xWO_3 ,
 $M_xV_2O_5$, et
 M_xMoO_3 ,

où M est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition et les éléments des terres rares et $0,33 < x < 1$.



**Pièce mécanique de friction recouverte d'un revêtement
triboactif à base de bronzes d'oxydes métalliques**

La présente invention concerne des pièces mécaniques de friction pour moteurs à combustion interne lubrifiés par un fluide, portant un revêtement anti-usure à base de bronzes d'oxyde métallique et leurs procédés de fabrication.

5

La lubrification des moteurs de véhicules automobiles par des lubrifiants traditionnels à base d'huiles minérales contenant une fraction importante d'additifs (anti-usure, extrême-pression, indice de viscosité, anti-corrosion etc.) pose d'importants problèmes liés d'une part à la toxicité et aux nuisances écologiques que présentent ces huiles moteur, et d'autre part à la nécessité, pour l'utilisateur, de renouveler à des intervalles réguliers ces huiles usées par la dégradation et l'épuisement des additifs.

10

15

Une approche intéressante pour résoudre ces problèmes a consisté à transférer une partie des fonctions assumées classiquement par l'huile moteur sur des revêtements des pièces mécaniques soumises à des frottements. Les matériaux formant ces revêtements capables de remplir ces fonctions de lubrification seront appelés par la suite matériaux "triboactifs".

20

La demanderesse a découvert le fait surprenant que des bronzes d'oxydes métalliques présentaient des propriétés anti-usure très intéressantes lorsqu'ils étaient utilisés en tant que lubrifiant solide appliqué à la surface des pièces mécaniques de friction du moteur.

25

Les "bronzes d'oxydes métalliques", utilisés comme matériaux triboactifs conformément à la présente invention, sont des oxydes stoechiométriques de métaux de transition dans lesquels se trouvent insérés des ions métalliques dits "métaux d'intercalation". L'intercalation de ces ions métalliques crée des défauts dans le réseau cristallin de l'oxyde du métal de transition. Ces défauts du réseau cristallin ont la forme de tunnels ou surtout de plans dont l'étendue, selon la troisième dimension, dépend de la nature de l'oxyde, de la nature du métal d'intercalation et de la proportion d'ions métalliques insérés dans le réseau cristallin. Ces défauts plans cristallographiques constituent des zones de fragilité, c'est-à-dire des zones de cisaillement préférées, du cristal permettant des dislocations du réseau cristallin qui confèrent à ces bronzes leurs propriétés lubrifiantes et anti-usure.

Ces matériaux peuvent être utilisés soit sous forme de revêtement triboactif appliqué à la surface des pièces mécaniques de friction (revêtement homogène), soit sous forme de particules triboactives dispersées dans une couche métallique ou céramique à la surface des pièces mécaniques de friction (revêtement composite).

La présente invention a pour objet une pièce mécanique de friction pour moteurs à combustion interne revêtue, sur une partie ou sur la totalité de sa surface, d'une couche comprenant au moins un bronze d'un oxyde métallique choisi parmi M_xWO_3 , $M_xV_2O_5$, $M_xV_3O_8$ et M_xMoO_3 .

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une pièce mécanique de friction décrite ci-dessus par projection thermique ou par dépôt galvanique.

Elle en outre pour objet l'utilisation des bronzes d'oxydes métalliques ci-dessus comme revêtement triboactif de pièces mécaniques de friction pour moteurs à combustion interne.

Dans la présente invention, l'expression "couche comprenant au moins un matériau triboactif constitué par un bronze d'oxyde métallique"

englobe

- des revêtements homogènes constitués dudit ou desdits bronze(s) (couche homogène), et

5 - des revêtements constitués d'une matrice métallique ou céramique renfermant des particules dudit ou desdits bronze(s) (couche composite).

Les bronzes d'oxydes métalliques utilisés dans la présente invention sont choisis parmi

10 M_xWO_3 ,
 $M_xV_2O_5$,
 $M_xV_3O_8$ et
 M_xMoO_3 ,

15 où M est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition et les éléments des terres rares et $0,33 < x < 1$.

Les métaux d'intercalation, M, insérés dans les bronzes d'oxydes métalliques utilisés dans les revêtements triboactifs de la présente invention sont choisis parmi

20 - les métaux alcalins, de préférence parmi Li, Na et K,
- les métaux alcalino-terreux, de préférence Mg,
- les métaux de transition, de préférence parmi Sn et Cu, et
- les éléments des terres rares, de préférence parmi Sc, Y, La et
25 (Ce)

Les bronzes d'oxydes métalliques indiqués ci-dessus englobent des bronzes appartenant à différents systèmes cristallins. Ainsi, les bronzes de tungstène englobent les bronzes appartenant aux systèmes cubique (en particulier de type perovskite), quadratique (ou tétragonal) et hexagonal. Les bronzes de molybdène appartiennent au système quadratique et les bronzes de vanadium au système hexagonal.

30 L'épaisseur de la couche de matériau triboactif dépend de la nature et de l'architecture du revêtement et du procédé de dépôt choisi et elle sera ajustée en fonction des contraintes tribologiques auxquelles sera
35 soumise la pièce.

Plus particulièrement, lorsque le bronze d'oxyde métallique est appliqué sous forme d'un revêtement homogène, l'épaisseur de ce revêtement est généralement comprise entre 5 μm et 1000 μm , et de préférence entre 10 μm et 200 μm , à l'état opérationnel.

Lorsque le bronze d'oxyde métallique est présent sous forme de particules dans une matrice métallique ou céramique (revêtement composite), l'épaisseur de cette matrice contenant des particules triboactives est comprise entre 5 μm et 1000 μm , et de préférence entre 10 μm et 100 μm , à l'état opérationnel.

Comme indiqué ci-dessus, la matrice de la couche composite triboactive de la présente invention peut être une matrice métallique ou céramique.

On peut citer à titre d'exemples de matrices métalliques des matrices en fer, en nickel, en nickel-phosphore, en chrome, en cobalt, en magnésium, en tungstène, en molybdène, en un alliage de ces métaux, ou en fonte de fer et d'aluminium, en laiton (CuZn) ou en bronze (CuSn).

Des matrices céramiques utilisables pour les revêtements composites selon la présente invention sont par exemple à base d' Al_2O_3 , de ZrO_2 stabilisé avec du MgO ou du Y_2O_3 , de Cr_2O_3 , de TiO_2 ou d'un mélange de ceux-ci.

La taille des particules triboactives en bronzes d'oxydes métalliques utilisées selon la présente invention est généralement comprise entre 0,3 et 30 μm , de préférence entre 0,5 et 5 μm .

Elles sont présentes dans la matrice métallique ou céramique à raison de 5 % à 70 % en poids, de préférence à raison de 10 % à 40 % en poids rapporté au poids total de la couche composite (matrice + particules). Pour une teneur inférieure à 5 %, l'efficacité anti-usure du revêtement est insuffisante. Au-delà de 70 % en poids, il y a, pour la plupart des matrices céramiques et métalliques, un risque de manque de cohésion intergranulaire et/ou d'adhésion de la couche composite.

Les revêtements triboactifs de la présente invention conviennent pour des pièces mécaniques de friction soumises, dans le moteur, à des contraintes de glissement. On peut citer en particulier les poussoirs, 5 cames d'arbres à cames, axes de piston, segments, chemises, guides de soupape, tiges de soupape, anneaux de synchronisation et engrenages de pompe à huile.

Les revêtements anti-usure à base des bronzes d'oxydes métalliques peuvent être déposés à la surface des pièces mécaniques par projection 10 thermique ou par dépôt galvanique.

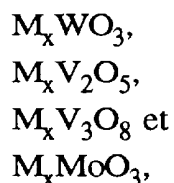
Pour la projection thermique, on applique soit une fine poudre du bronze d'oxyde métallique, soit un mélange d'une telle poudre avec une 15 poudre formant la matrice du revêtement composite, à savoir une poudre métallique ou une poudre céramique.

Le dépôt galvanique convient surtout pour les revêtements composites à matrice métallique en nickel, en nickel-phosphore ou en chrome.

REVENDICATIONS

1. Pièce mécanique de friction pour moteurs à combustion interne revêtue, sur une partie ou sur la totalité de sa surface, d'une couche comprenant au moins un matériau triboactif constitué par un bronze d'oxyde métallique choisi parmi

5



10

où M est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition et les éléments des terres rares et $0,33 < x < 1$.

2. Pièce mécanique de friction selon la revendication 1, caractérisée par le fait que M est choisi parmi Li, Na, K, Mg, Sn, Cu, Sc, Y, La et Ce.

15

3. Pièce mécanique de friction selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que ladite couche comprenant au moins un matériau triboactif constitué par un bronze d'oxyde métallique est une couche homogène dudit bronze d'oxyde métallique.

20

4. Pièce mécanique de friction selon la revendication 3, caractérisée par le fait que l'épaisseur de ladite couche homogène d'au moins un bronze d'oxyde métallique est comprise entre $5 \mu\text{m}$ et $1000 \mu\text{m}$, de préférence entre $10 \mu\text{m}$ et $200 \mu\text{m}$.

25

5. Pièce mécanique de friction selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que ladite couche comprenant au moins un bronze d'oxyde métallique est une couche composite constituée d'une matrice renfermant des particules dudit bronze d'oxyde métallique.

30

6. Pièce mécanique de friction selon la revendication 5, caractérisée par le fait que ladite matrice est une matrice métallique.

5 7. Pièce mécanique de friction selon la revendication 6, caracté-
risée par le fait que ladite matrice métallique est constituée de fer, de nic-
kel, de nickel-phosphore, de chrome, de cobalt, de magnésium, de tungstène,
de molybdène, d'un alliage de ces métaux, de fonte de fer et d'alumi-
nium, de laiton (CuZn) ou de bronze (CuSn).

8. Pièce métallique de friction selon la revendication 5, caracté-
risée par le fait que ladite matrice est une matrice céramique.

10 9. Pièce mécanique de friction selon la revendication 8, caracté-
risée par le fait que ladite matrice céramique est constituée de Al_2O_3 , de
 ZrO_2 stabilisé avec du MgO ou du Y_2O_3 , de Cr_2O_3 , de TiO_2 ou d'un mélange
de ceux-ci.

15 10. Pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des
revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que l'épaisseur de ladite cou-
che constituée d'une matrice céramique ou métallique renfermant des par-
ticules de bronze d'oxyde métallique est comprise entre 5 μm et 1000 μm ,
et de préférence entre 10 μm et 100 μm .

20 11. Pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des
revendications 5 à 10, caractérisée par le fait que lesdites particules de
bronze d'oxyde métallique ont une taille moyenne comprise entre 0,3 et
30 μm , de préférence entre 0,5 et 5 μm .

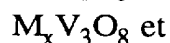
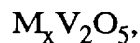
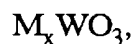
25 12. Pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des
revendications 5 à 11, caractérisée par le fait que ladite matrice cérami-
que ou métallique contient de 5 % à 70 % en poids, de préférence de 10 % à
40 % en poids de particules triboactives.

30 13. Pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un pous-
soir, d'une came d'arbre à cames, d'un axe de piston, d'un segment, d'une
chemise, d'un guide de soupape, d'une tige de soupape, d'un anneau de
synchronisation ou d'un engrenage de pompe à huile.

14. Procédé de fabrication d'une pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on applique par projection thermique - sur une partie ou sur la totalité de la surface d'une pièce de base - une poudre d'au moins un bronze d'oxyde métallique, ou un mélange d'une poudre d'au moins un bronze d'oxyde métallique et d'une poudre métallique ou céramique.

15. Procédé de fabrication d'une pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 et 10 à 13, caractérisé par le fait que l'on applique par dépôt galvanique - sur une partie ou sur la totalité de la surface d'une pièce de base - un mélange d'une poudre d'au moins un bronze d'oxyde métallique et d'un métal choisi parmi le nickel, le nickel-phosphore et le chrome.

16. Utilisation d'au moins un bronze d'oxyde métallique choisi parmi



où M est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition et les éléments des terres rares et $0,33 < x < 1$, en tant que revêtement triboactif de pièces mécaniques de friction pour moteurs à combustion interne.

17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée par le fait que M est choisi parmi Li, Na, K, Mg, Sn, Cu, Sc, Y, La et Ce.

30

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 575366
FR 9908991

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 3 514 319 A (HATA TOSHIO) 26 mai 1970 (1970-05-26) * colonne 1, ligne 20 - ligne 25; revendication 1; tableau 1 *	1, 14-16
A	FR 2 756 887 A (MAN TECHNOLOGIE GMBH) 12 juin 1998 (1998-06-12) * page 1, ligne 8 - ligne 19; revendications 1,3 *	1, 14-16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1993-348157 XP002134407 & JP 05 254843 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 5 octobre 1993 (1993-10-05) * abrégé *	1, 14-16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
		C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 mars 2000		Gregg, N
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

2

EPO FORM 1503 03.02 (P04C13)