

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2014/184456 A1

(43) Date de la publication internationale
20 novembre 2014 (20.11.2014)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
B23D 61/18 (2006.01) *B24D 18/00* (2006.01)
B23D 65/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050910
- (22) Date de dépôt international :
15 avril 2014 (15.04.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1354311 14 mai 2013 (14.05.2013) FR
- (71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). THERMOCOMPACT [FR/FR]; Zone Industrielle Les Iles, 181 Route de Sarves, F-74370 Metz Tussy (FR).
- (72) Inventeurs : LY, Michel; 23 bis Faubourg des Balmettes, F-74000 Annecy (FR). SANCHEZ, Gérald; Moulin du Collet, 1065 Route du Fier, F-74230 Digny Saint Clair (FR). WEBER, Xavier; 100 Avenue de Genève, F-74000 Annecy (FR).
- (74) Mandataires : VUILLERMOZ, Bruno et al.; Cabinet Laurent & Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, F-69574 Dardilly Cédex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ABRASIVE SAWING WIRE, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USE OF SAME

(54) Titre : FIL ABRASIF DE SCIAGE, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET UTILISATION

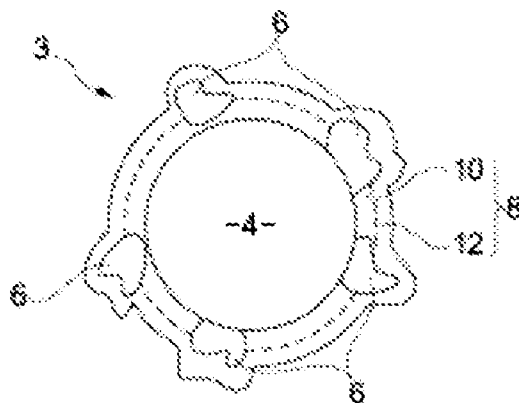


Fig. 2

(57) Abstract : The invention relates to an abrasive wire comprising a steel core and a coating comprising a binder and abrasive particles, said binder being formed by at least one iron alloy layer containing, by weight percent in relation to the weight of the binder: between 0 and 3% oxygen, advantageously between 0 and 2%; and between 0.3% and 9% of at least one element selected from the group comprising carbon, boron and phosphorus.

(57) Abrégé : Fil abrasif comprenant une âme en acier et un revêtement comprenant un liant et des particules abrasives, ledit liant étant constitué d'au moins une couche en alliage de fer contenant, en poids par rapport au poids du liant: -entre 0 et 3% d'oxygène, avantageusement entre 0 et 2%; et -entre 0.3% et 9% d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore et le phosphore.



WO 2014/184456 A1

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

FIL ABRASIF DE SCIAGE, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET UTILISATION

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 L'invention concerne un fil abrasif comprenant une âme en acier et des particules abrasives maintenues sur l'âme par un liant à base de fer.

Le domaine d'utilisation de la présente invention concerne notamment le sciage de matériaux tels que le silicium, le saphir, ou le carbure de silicium.

10

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

- De manière générale, la découpe de matériaux durs tels que les wafers de silicium peut être réalisée au moyen d'un fil d'acier présentant à sa périphérie des particules abrasives (constituées de diamant par exemple).
- 15

Pour résoudre les éventuelles ruptures de fil, l'art antérieur préconise l'utilisation d'un fil en acier à forte teneur en carbone.

- 20 Les particules abrasives sont liées au fil au moyen d'une couche de liant en résine ou en métal. Ce liant maintient les particules à la surface du fil de manière à lui conférer des propriétés abrasives.

- De manière générale, et contrairement au liant, les particules sont réalisées en un matériau plus dur que le matériau à découper.
- 25

- En effet, lors de la première utilisation du fil, le liant est érodé en partie pour laisser apparaître les particules abrasives. Le sciage du matériau est alors réalisé par passages répétés du fil de découpe sur la surface du matériau à découper, c'est-à-dire par frottements des parties saillantes des particules abrasives sur le matériau.
- 30

Une fois les parties saillantes des particules abrasives exposées, le liant n'entre plus en contact direct avec le matériau à découper. Cependant, il peut s'user selon les deux mécanismes suivants :

35

- par déformation mécanique : lors du sciage d'un matériau, les particules abrasives sont poussées alternativement en avant et en arrière et selon la direction principale du fil. Ce mouvement est la directe conséquence du frottement avec le matériau en cours de découpe. Ainsi, le liant se déforme un peu à chaque mouvement. A l'issue de la découpe, le liant peut être localement trop déformé pour retenir efficacement les particules abrasives à la surface du fil.
- par abrasion/érosion : ce mécanisme résulte de la présence de fragments du matériau à découper se trouvant entre le liant – qui se déplace avec le fil – et le matériau à découper. En raison des mouvements de sciage, les fragments de matériau érodent le liant, avec pour conséquence une diminution progressive de son épaisseur. A l'issue de la découpe, le liant n'est plus assez épais pour retenir les particules abrasives à la surface du fil de manière efficace. Les particules abrasives se détachent, ce qui réduit progressivement le pouvoir abrasif du fil et donc son aptitude à découper un matériau.

15

De manière générale, la déformation mécanique est un phénomène plus important que l'abrasion du liant.

Afin de retarder, voire d'éliminer la détérioration des propriétés abrasives du fil, des liants à base d'alliages métalliques ont été développés. Ceux-ci s'avèrent présenter des propriétés de dureté supérieures à celles d'une résine.

Ainsi, pour limiter l'usure du fil, un liant à base d'un alliage de nickel et de phosphore peut être utilisé. Ce liant est déposé chimiquement à la surface du fil de manière à recouvrir des grains d'abrasifs. En outre, sa dureté est supérieure à celle du nickel pur.

Afin de limiter la fissuration de la couche de liaison, le document EP 2 428 317 préconise de limiter les teneurs en soufre, oxygène, et hydrogène dans le dépôt électrolytique de nickel.

30

D'autres solutions consistent à utiliser un liant en alliage cobalt/nickel. Or, le dépôt électrolytique de ce type d'alliage nickel/cobalt met en œuvre des composés tels que le sulfate de nickel qui est cancérigène. En outre, le nickel métallique peut provoquer des allergies.

35

Les liants métalliques peuvent généralement se corroder au contact de l'eau qui est amenée dans la zone de découpe. Ce phénomène étant bien entendu néfaste à la durée de vie du fil abrasif, l'homme du métier cherche à éviter la corrosion du métal liant.

5 Le fil et le liant doivent donc répondre à certaines exigences.

De préférence, le liant ne doit pas se fissurer pendant l'usage du fil. Quand on met le fil en tension, à la limite de sa rupture, la surface du liant ne doit pas se fissurer.

10 Il existe donc un besoin de développer des alternatives à ces liants, afin notamment d'assurer la tenue des grains abrasifs sur l'âme d'un fil abrasif mais également le contrôle de l'usure et de la dégradation du liant. Tel est le problème technique que propose de résoudre la présente invention.

15 EXPOSE DE L'INVENTION

Les Demandeurs ont mis au point un fil à la surface duquel des particules abrasives sont maintenues au moyen d'un liant à base de fer.

20 Le fil selon l'invention comprend un liant à base de fer, ce qui permet notamment d'éviter les potentiels problèmes de cancers et d'allergies des liants comprenant une forte teneur en nickel, lors de leur fabrication, ou de leur usage.

25 Plus précisément, l'objet de la présente invention concerne un fil abrasif comprenant une âme en acier et un revêtement composite externe comprenant un liant et des particules abrasives, ledit liant étant constitué d'au moins une couche en alliage de fer contenant, en poids par rapport au poids du liant :

- entre 0 et 3% d'oxygène, avantageusement entre 0 et 2% ; et
 - entre 0.3 et 9% d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le
- 30 carbone, le bore et le phosphore.

Comme déjà indiqué, le liant permet de maintenir les particules abrasives à la périphérie de l'âme en acier. Ainsi, les particules abrasives ne présentent essentiellement pas de degré de liberté sur ladite âme. De manière avantageuse, les

35 particules ne présentent aucun degré de liberté sur l'âme en acier, notamment lors de l'utilisation du fil abrasif selon l'invention.

En effet, le liant en alliage de fer confère une meilleure tenue des particules sur l'âme par rapport aux liants en résine de l'art antérieur. Il présente des propriétés de dureté et de résistance à l'abrasion permettant de maintenir plus efficacement les particules en place, même lors de l'utilisation du fil dans des opérations de découpe.

5

Les particules abrasives peuvent être en contact direct avec l'âme en acier, mais elles peuvent également être, de manière avantageuse, séparées de l'âme par une fine couche de liant. C'est notamment le cas lorsque le procédé représenté par la figure 1 est mis en œuvre.

10

Le liant recouvre au moins partiellement les particules abrasives.

Selon un mode de réalisation particulier, le revêtement externe composite comprend au moins une couche supplémentaire de liant en un alliage de fer selon l'invention. Le liant peut donc se présenter sous la forme d'une couche unique ou d'une multitude de couches, avantageusement deux couches.

15

Ces couches de liant peuvent être constituées d'alliages de fer différents les uns des autres.

20

Par « couche » on comprend une enveloppe du fil, de composition homogène. Ainsi, deux couches se distinguent l'une de l'autre par leur différence de composition chimique, ou par la présence d'abrasif dans l'une d'elles seulement.

25

La première couche de liant, en contact avec l'âme en acier, peut présenter une dureté supérieure à celle de la, ou des couches supplémentaires afin d'assurer le maintien des particules abrasives sur le fil.

En revanche, la ou les couches supplémentaires de liant (couche(s) externe(s)) sont avantageusement très résistantes à la corrosion et à la fissuration. De manière avantageuse, elles ne sont pas fragiles, et présentent des propriétés de ductilité supérieures aux couches inférieures.

30

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le fil abrasif comprend une âme en acier et un revêtement composite externe comprenant un liant et des particules abrasives. Le liant est dans ce cas particulier constitué de deux couches de liant en alliage de fer selon l'invention. La deuxième couche de liant qui recouvre la première

35

couche de liant adjacente à l'âme en acier, est en un alliage de fer présentant des propriétés de résistance à l'abrasion et/ou à la corrosion, supérieures.

5 De manière générale, la dureté du liant en alliage fer peut être améliorée par introduction de carbone et/ou de phosphore.

Le bore permet de limiter la quantité d'oxygène comprise dans l'alliage. En effet, les Demandeurs ont découvert que la présence de plus de 3% en poids d'oxygène dans un alliage à base de fer le fragilise. L'addition de bore et/ou de phosphore permet de
10 limiter l'oxygène pouvant être incorporé dans l'alliage à base de fer lors de son électrodéposition.

L'addition de phosphore permet d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion.

15 Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, l'alliage de fer peut contenir de 0.5 à 1.5 % en poids de carbone, de préférence 1%

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'alliage de fer comprend entre 0.3 et 1% en poids de bore, de préférence 0.5%
20

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'alliage de fer comprend entre 1 et 9 % en poids de phosphore, de préférence 4%

Le liant, qu'il soit monocouche ou multicouche, peut notamment être obtenu par
25 dépôts électrolytiques successifs d'alliages de fer.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'alliage de fer peut comprendre au moins 97% en poids de fer, et moins de 1 % en poids de nickel et/ou moins de 1% en poids de cobalt. En effet, l'addition de nickel ou de cobalt dans le fer électrodéposé
30 peut poser des problèmes techniques de stabilisation de leurs concentrations.

Comme déjà dit, l'alliage de fer selon l'invention comprend entre 0.3 et 9% d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore et le phosphore. Lorsqu'il comprend plusieurs de ces éléments, la teneur totale en carbone, bore et phosphore est avantageusement comprise entre 0.3 et 9%.
35

L'alliage constituant chacune des couches de liant présente avantageusement une dureté, exprimée en Vickers (Hv), comprise entre 300 et 900 Hv, avantageusement 600 Hv.

- 5 La dureté d'une couche de métal liant est mesurée à l'aide d'un micro-duromètre selon les techniques faisant partie des connaissances de l'homme du métier. Un indenteur Vickers est généralement employé, avec une charge compatible avec l'épaisseur de la couche. Cette charge est généralement comprise entre 1 gramme-force et 100 grammes-force. Si l'empreinte laissée par l'indenteur Vickers a une taille trop grosse
10 par rapport à l'épaisseur de la couche (même avec une faible charge), on peut employer un indenteur Knoop (plus étroit), et convertir la valeur de dureté Knoop en dureté Vickers, à l'aide d'une table de conversion.

Les particules abrasives assurant la découpe de matériaux, peuvent notamment être
15 réalisées en un matériau choisi dans le groupe comprenant le carbure de silicium SiC ; la silice SiO₂ ; le carbure de tungstène WC ; le nitrure de silicium Si₃N₄ ; le nitrure de bore BN ; le dioxyde de chrome CrO₂ ; l'oxyde d'aluminium Al₂O₃ ; les diamants ; et les diamants pré-métallisés (par exemple avec du nickel, du cobalt, du cuivre, du fer, ou du titane).

20 Selon un mode de réalisation particulier, le fil abrasif peut comprendre plusieurs types de particules abrasives distinctes.

L'homme du métier saura choisir la combinaison adéquate liant/particules abrasives en
25 fonction du matériau à découper.

Selon un mode de réalisation particulier, les particules abrasives sont constituées de grains recouverts d'une pellicule, qui est distincte du liant. Cette pellicule recouvre au moins partiellement chaque grain, avantageusement intégralement.

30 Le diamètre total des particules, c'est-à-dire du grain et le cas échéant de la pellicule, est avantageusement compris entre 1 micromètre et 500 micromètres. Il est préférentiellement inférieur au tiers du diamètre de l'âme en acier. Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le diamètre des particules peut être compris entre 12 et
35 22 micromètres pour une âme présentant un diamètre de 0.12mm.

Par diamètre, on entend le plus grand diamètre (ou la plus grande dimension) qu'elles présentent lorsqu'elles ne sont pas sphériques.

5 De manière avantageuse, la pellicule recouvrant le grain est réalisée en un matériau métallique éventuellement ferromagnétique. En outre, le matériau formant la pellicule est avantageusement conducteur électrique.

10 Il peut notamment s'agir d'une pellicule en un matériau choisi dans le groupe comprenant le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, et le titane.

15 La pellicule recouvre au moins partiellement les particules abrasives, avantageusement intégralement. Cependant, au cours de l'utilisation du fil abrasif selon l'invention, la partie du grain au contact du matériau à découper est dépourvue de pellicule, celle-ci étant érodée dès les premières opérations de découpe, de la même manière que le liant.

20 La masse de la pellicule, rapportée à la masse totale des grains revêtus, est avantageusement comprise entre 10% et 60%, notamment dans le cas de grains de diamant.

25 Cette pellicule peut notamment être déposée sur les grains préalablement à l'utilisation des grains/particules abrasives dans le procédé de fabrication du fil. Les techniques pouvant être mises en œuvre pour le dépôt d'une pellicule sur chacun des grains incluent notamment la pulvérisation cathodique (« *sputtering* »), mais également l'électrolyse, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD de l'anglais « *Chemical Vapor Deposition* »), et le dépôt électrochimique sans courant (« *Electroless Nickel Plating* »)

Généralement, on peut observer que 5 à 50% de la surface du fil abrasif est occupée par des particules abrasives (éventuellement recouvertes d'une couche de liant, quand le fil est neuf).

30 De manière générale, l'âme en acier du fil abrasif selon l'invention est un fil présentant une section transversale circulaire. Il s'agit d'un fil en acier dont le diamètre est avantageusement compris entre 70 micromètres et 1 millimètre.

35

L'homme du métier saura adapter le diamètre de l'âme en fonction du matériau devant être découpé. Ainsi, une âme dont le diamètre est compris entre 200 micromètres et 1 millimètre est particulièrement adaptée pour découper des briques de silicium dans des lingots. En revanche, une âme dont le diamètre est compris entre 70 et 200 micromètres est particulièrement adaptée pour découper des wafers de silicium dans des briques.

L'âme du fil abrasif se présente généralement sous la forme d'un fil dont la résistance à la traction est avantageusement supérieure à 2000 ou 3000 MPa, mais généralement, inférieure à 5000 MPa.

D'autre part, l'âme peut présenter un allongement à la rupture, c'est-à-dire l'augmentation de la longueur de l'âme avant que celle-ci ne casse, avantageusement supérieur à 1%, encore plus avantageusement supérieur à 2%. Toutefois, il reste préférentiellement inférieur à 10 ou 5%.

De manière avantageuse, l'âme du fil est en un matériau conducteur électrique, c'est-à-dire un matériau dont la résistivité est inférieure à 10^{-5} ohm.m à 20°C, et notamment l'acier.

L'âme en acier peut notamment être en un matériau choisi dans le groupe comprenant l'acier au carbone, l'acier inoxydable ferritique, l'acier inoxydable austénitique, et l'acier laitonné. L'acier au carbone contient préférentiellement entre 0.6 et 0.8% en poids de cet élément.

La présente invention concerne également le procédé de fabrication du fil abrasif décrit ci-dessus. Ce procédé comprend notamment les étapes suivantes :

- dépôt électrolytique sur un fil en acier d'un revêtement composite comprenant un liant et des particules abrasives, éventuellement revêtues d'une pellicule métallique, par passage dans un bain (B₁) d'électrolyte comprenant au moins des ions fer II, des particules abrasives, et au moins une source d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore, et le phosphore ;
- optionnellement, dépôt électrolytique d'une couche supplémentaire de liant en alliage de fer par passage dans un bain (B₂) d'électrolyte comprenant au moins des ions fer II, et au moins une source d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore, et le phosphore.

Les particules abrasives mises en œuvre sont éventuellement magnétiques.

Bien que des ions Fe III puissent être présents dans le bain, il est préférable de limiter leur concentration, notamment en limitant le contact du bain avec des éléments oxydants, tel l'oxygène atmosphérique. A cet effet, on évitera d'injecter de l'air comprimé pour agiter le bain.

De manière avantageuse, le procédé peut comprendre au moins l'une des étapes suivantes, avant le dépôt électrolytique :

- 10 - dégraissage de l'âme en acier en milieu alcalin ;
- décapage de l'âme en acier en milieu acide.

Lorsque ce procédé comprend un deuxième dépôt électrolytique d'alliage de fer, le bain (B₂) peut présenter une composition distincte de celle du bain (B₁). Ce bain est
15 avantageusement dépourvu de particules abrasives.

Le bain B1 produit avantageusement une couche de liant avec une dureté élevée alors que le bain B2 produit avantageusement une couche de liant ductile, c'est-à-dire peu fragile, et avec une bonne résistance à la corrosion.

20 Comme déjà indiqué, le liant peut comprendre au moins deux couches. La ou les éventuelles couches recouvrant la deuxième couche peuvent être obtenues soit par répétition du passage dans le bain (B₂), soit par passage dans au moins un autre bain électrolytique comprenant des ions Fe II.

25 Typiquement, les bains (B₁) et (B₂), et le cas échéant les autres bains, comprennent, indépendamment les uns des autres, entre 20 et 100 g/L d'ion Fer II.

D'autre part, le bain (B₁) comprend des particules abrasives, avantageusement entre 1
30 et 100 g/L.

Comme déjà indiqué, l'alliage de fer constituant le liant contient au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore, le phosphore.

35 Ainsi, le carbone peut être introduit notamment par addition d'au moins une source de carbone dans le bain d'électrolyte permettant de former le liant. Cette source de carbone peut être choisie dans le groupe comprenant l'acide citrique, l'acide L

ascorbique, l'acide succinique, les acides dicarboxyliques à chaîne linéaire, et leurs mélanges. Par exemple, on peut utiliser 1.2 g/l d'acide citrique et 3 g/l d'acide ascorbique dans le bain.

- 5 Le bore peut être introduit notamment par addition d'au moins une source de bore dans le bain d'électrolyte permettant de former le liant. Cette source de bore peut être choisie dans le groupe comprenant l'acide borique, la diméthylamineborane, et leurs mélanges. Par exemple, on peut utiliser 40 g/l d'acide borique et 1.8 g/l de diméthylamineborane dans le bain.

10

Le phosphore peut être introduit notamment par addition d'au moins une source de phosphore dans le bain d'électrolyte permettant de former le liant. Cette source de phosphore peut être choisie dans le groupe comprenant l'hypophosphite de sodium, l'acide hypophosphoreux, et leurs mélanges. Par exemple, on peut utiliser 1 à 20 g/l d'hypophosphite de sodium.

15

En ce qui concerne le cobalt et le nickel, ces métaux peuvent être introduits par addition d'ions Co II et/ou Ni II dans le bain d'électrolyte. Cependant, il peut être difficile de stabiliser les concentrations de nickel et/ou de cobalt dans le liant électrodéposé.

20

Pour plus de détails sur les étapes du procédé ainsi que le dispositif mis en œuvre, le lecteur est invité à notamment prendre connaissance de la demande de brevet dont le numéro de dépôt est FR 12 53017.

25

L'invention concerne également l'utilisation du fil abrasif décrit ci-dessus, pour scier un matériau pouvant notamment être choisi dans le groupe comprenant le silicium, le saphir, et le carbure de silicium. Le fil abrasif peut être mis en œuvre dans le cadre de la production de wafers de silicium.

30

L'homme du métier saura adapter le fil abrasif en fonction du matériau à découper. Plus particulièrement, les particules abrasives sont choisies de manière à être plus dures que le matériau à découper.

35

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 illustre un dispositif permettant d'obtenir le fil abrasif selon un mode de réalisation particulier l'invention.

5 La figure 2 illustre une vue en coupe du fil abrasif selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

La figure 3 illustre une vue en coupe d'une particule abrasive du fil abrasif selon un mode de réalisation particulier l'invention.

10 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Le dispositif (2) illustré par la figure 1 permet de mettre en œuvre un procédé de dépôt électrolytique sur un fil (4) en acier pour préparer le fil abrasif (3) selon un mode de réalisation particulier de la présente invention.

15

Le procédé comprend notamment les étapes suivantes :

- déroulement d'un fil (âme) en acier (4) stocké sous la forme d'une bobine (24), selon la direction de la flèche F ;
- optionnellement, dégraissage de l'âme en acier (4) en milieu alcalin ;
- 20 - optionnellement, décapage de l'âme en acier (4) en milieu acide ;
- optionnellement, passage de l'âme en acier (4) dans le dispositif d'aimantation (26) qui applique un champ magnétique dont l'intensité est avantageusement supérieure à 800 A/m. L'âme (4) est ainsi aimantée de manière permanente ;
- dépôt électrolytique sur l'âme en acier d'un revêtement composite comprenant un
25 liant et des particules abrasives, par passage dans un bain (B₁) (36) d'électrolyte (38) comprenant au moins des ions fer II, et des particules abrasives (6), et au moins une source d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore, et le phosphore ;
- optionnellement, dépôt électrolytique d'une deuxième couche liante par passage
30 dans un bain (B₂) d'électrolyte (52) comprenant au moins des ions fer II, et au moins une source d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore, et le phosphore ;
- obtention du fil abrasif (3) ;
- optionnellement stockage du fil abrasif (6), avantageusement sous forme de
35 bobine (68) au moyen d'un moteur (70).

Le dispositif (2) mis en œuvre comprend une source (28) qui génère un courant d'électrolyse i_e . La borne positive de la source (28) est reliée à l'électrode (40) située dans le bain (B₁) (36) de l'électrolyte (38) qui est contenu dans le récipient (34). L'électrode (40) est avantageusement constituée de fer pur. La borne négative de la source (28) est reliée aux deux poulies conductrices (30) et (48) positionnées de part et d'autre du récipient (34) via les conducteurs électriques (32) et (46). Les deux poulies conductrices (30) et (48) permettent d'assurer deux points (A) et (B) de contact mécanique avec l'âme en acier (4) qui est ainsi reliée à la borne négative de la source (28).

10

Le dispositif (2) comprend en option un appareil d'aimantation (44) des particules abrasives (6) et de l'âme en acier (4) une fois celle-ci immergée dans le bain (B₁) (36). Il est positionné au-dessus du bain (B₁) (36).

15 Les particules abrasives mises en œuvre sont éventuellement magnétiques afin de permettre un dépôt électrolytique rapide du revêtement composite externe sur l'âme en acier. Elles peuvent ainsi être attirées par l'âme en acier qui est magnétisée au cours de ce procédé.

20 Comme déjà précisé, les propriétés magnétiques des particules abrasives peuvent notamment provenir d'une pellicule magnétique les recouvrant.

L'âme en acier est ainsi recouverte d'un revêtement constitué de liant et de particules abrasives par dépôt électrolytique lors du passage dans le bain (B₁).

25

Selon un mode de réalisation particulier, une deuxième couche de liant peut ensuite être déposée sur l'âme en acier, par passage dans le deuxième bain (B₂) (52).

30 Ce deuxième bain (B₂) (52), qui est contenu dans le récipient (50), comprend un électrolyte. Il est avantageusement dépourvu de particules abrasives.

L'étape de dépôt électrolytique de la deuxième couche de liant consiste notamment à immerger l'âme en acier recouverte d'une première couche de liant et de particules abrasives, dans un bain dans lequel est disposée une électrode (54) reliée à la borne positive d'une deuxième source (56) de courant. L'électrode (54) est avantageusement constituée de fer pur.

La borne négative de la deuxième source (56) de courant est reliée à deux poulies conductrices (62) et (64) situées de part et d'autre du récipient (50) contenant le deuxième bain (B₂) (52) via les deux conducteurs électriques (58) et (60).

- 5 Les poulies conductrices (62) et (64) permettent d'assurer la connexion entre l'âme (4) en acier et la borne négative de la deuxième source (56) de courant aux points de contact (C) et (D).

10 A l'issue du passage dans le deuxième bain d'électrolyte, le fil abrasif (3) est obtenu. Il peut être stocké sous forme de bobine (68).

Comme déjà indiqué, le dispositif (2), et sa mise en œuvre selon un mode de réalisation particulier, sont décrits plus en détails dans la demande de brevet dont le numéro de dépôt est FR12 53017.

15

Comme le montre la figure 2, le fil abrasif (3) selon l'invention présente une âme (4) enrobée par une première couche (10) de liant recouvrant partiellement les particules abrasives (6).

- 20 Selon ce mode de réalisation particulier, le fil abrasif comprend en outre une deuxième couche (12) de liant recouvrant les particules abrasives (6). Cette deuxième couche de liant est avantageusement plus résistante à la fissuration (c'est-à-dire moins fragile) et plus résistante à la corrosion, que la première couche. Elle peut être moins dure que la première couche (10) recouvrant l'âme en acier (4).

25

Les deux couches (10) et (12), et les particules abrasives (6) constituent le revêtement composite externe (8) du fil abrasif (3).

- 30 Selon un mode de réalisation particulier, la particule abrasive (6) comprend un grain abrasif (16) recouvert d'une pellicule (18) (figure 3). Cette pellicule est avantageusement réalisée en matériau métallique, éventuellement ferromagnétique, afin de faciliter le dépôt électrolytique des particules sur l'âme en acier (4). En effet, le dépôt électrolytique du revêtement composite externe est avantageusement mis en œuvre en présence de particules recouvertes d'une pellicule métallique, éventuellement
35 ferromagnétique.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Plusieurs fils abrasifs (exemples 1-6) ont été préparés à partir d'une âme en acier en l'état écroui. L'âme en acier comprend 0.8% de carbone, elle présente un diamètre de
5 0.12 millimètre.

Mode opératoire :

Ces fils ont été préparés par dépôt électrolytique dans un premier bain d'électrolyte
10 (B₁) comprenant des particules abrasives, de manière à former un revêtement composite externe sur l'âme en acier. La composition de chacun des éléments est récapitulée dans le tableau 1.

Les particules abrasives employées sont des diamants (de 12 à 22 µm) revêtus de
15 nickel. La masse de nickel constitue 56% de la masse totale des particules abrasives revêtues.

Exemple 1 : liant à base de fer (Fe)

20 Les conditions de traitement de l'âme en acier dans le bain (B₁) sont les suivantes :

- densité de courant : 5 A/dm²
- température : 55°C
- anodes : fer pur

25 Le revêtement à base de fer ainsi obtenu contient environ 5% d'oxygène. Il présente une dureté d'environ 400 Hv.

Exemple 2 : liant à base de fer et de carbone (Fe + C)

30 Les conditions de traitement de l'âme en acier dans le bain (B₁) sont identiques à celles de l'exemple 1 à l'exception de la densité de courant et à la présence d'acide citrique et d'acide L ascorbique.

En effet, la teneur en carbone dans le liant augmente avec la densité de courant. En
35 dessous de 0.5 A/dm², la teneur en carbone est inférieure à 0.5%, pourcentage pouvant se révéler insuffisant pour influencer sur la dureté du dépôt (liant).

En revanche, lorsque la densité de courant est supérieure à 2 A/dm², la teneur en carbone se stabilise vers 1.5%.

- Toutefois, en pratique, la densité de courant est avantageusement inférieure à 2 A/dm².
- 5 En effet, au-delà de 2 A/dm², le liant présente une teneur en oxygène supérieure à 3% en poids, quantité qui fragilise le dépôt (liant).

Le revêtement à base de fer ainsi obtenu à 1 A/dm² contient environ 1% de carbone, avec environ 2% d'oxygène.

10

La dureté du dépôt croît de 500 Hv (0.5% de carbone) à 800 Hv (1.5% de carbone).

Exemple 3 : liant à base de fer et de bore (Fe + B)

- 15 Les conditions de traitement de l'âme en acier dans le bain (B₁) sont identiques à celles de l'exemple 1, en présence également d'acide borique et de diméthylamineborane.

Le revêtement ainsi obtenu est composé d'un alliage de fer et de bore (0.3 à 0.7%). Il comprend en outre des traces d'oxygène (<2%).

20

Sa dureté est d'environ 300 Hv.

Il semble que les additions de bore de 0.3 à 0.7% abaissent la teneur en oxygène du dépôt de fer, et ainsi, qu'elles abaissent la fragilité du métal électrodéposé.

25

Exemple 4 : liant à base de fer, de bore et de carbone (Fe + C + B)

- Les conditions de traitement de l'âme en acier dans le bain (B₁) sont identiques à celles de l'exemple 1, en présence également d'acide citrique, d'acide L ascorbique, d'acide borique et de diméthylamineborane.
- 30

Le revêtement ainsi obtenu est composé d'un alliage de fer, de carbone (1%) et de bore (0.3 à 0.7%), avec des traces (<2%) d'oxygène.

Sa dureté est d'environ 600 Hv

- 35 A 5 A/dm², le dépôt n'est pas fragile.

Exemple 5 : liant à base de fer, et de phosphore (Fe + P)

Les conditions de traitement de l'âme en acier dans le bain (B₁) sont identiques à celles de l'exemple 1, en présence également d'hypophosphite de sodium et éventuellement
5 de sulfate d'aluminium.

La dureté est d'environ 300 Hv pour 1% de phosphore

La dureté est d'environ 900 Hv pour 9% de phosphore
10

La fragilité est moindre lorsque la teneur en phosphore est comprise entre 1 et 6%.
Les dépôts obtenus contiennent entre 1% et 9% de phosphore.

Ils contiennent moins de 3% d'oxygène
15

Ils se corrodent plus difficilement

Il semble que l'addition de 1% à 9% de phosphore dans le fer électro-déposé abaisse sa teneur en oxygène (donc sa fragilité) et sa sensibilité à la corrosion.
20

Exemple 6 : liant à base de fer, de carbone et de phosphore (Fe + C + P)

Les conditions de traitement de l'âme en acier dans le bain (B₁) sont identiques à celles de l'exemple 1, en présence également d'acide citrique, d'acide L ascorbique,
25 d'hypophosphite de sodium et de sulfate d'aluminium.

Tableau 1 : Compositions d'électrolytes mis en œuvre dans les exemples 1-6. Les quantités sont exprimées en g/L.

Exemples		1	2	3	4	5	6
Electrolyte (B ₁)	Fe ²⁺ FeSO ₄ , (NH ₄) ₂ , SO ₄ , 6H ₂ O	300	300	300	300	300	300
	Fe ²⁺ FeCl ₂ , 4H ₂ O	40	40	40	40	40	40
	acide sulfurique H ₂ SO ₄	0.12	0.12	0.12	0.12	qsp ⁽ⁱ⁾	qsp ⁽ⁱ⁾
	acide citrique C ₆ H ₈ O ₇		1.2		1.2		1.2
	acide L ascorbique C ₆ H ₈ O ₆		3		3		3
	acide borique H ₃ BO ₃			40	40		
	diméthylamineborane (CH ₃) ₂ NH BH ₃			1.8	1.8		
	hypophosphite de sodium H ₂ Na ₂ PO ₂					3	3
	sulfate d'aluminium Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O					5	5
	pH de l'électrolyte	4.5-5	4.5-5	4.5-5	4.5-5	1-2	1-2
	Densité de courant (A/dm ²)	5	1	5	5	5	5

⁽ⁱ⁾ qsp : quantité suffisante pour obtenir le pH de l'électrolyte

5

Tableau 2 : Propriétés des liants selon les exemples 1-6.

Exemples (liant)		1 Fe	2 Fe + C	3 Fe + B	4 Fe + C + B	5 Fe + P	6 Fe + C + P
Eléments d'addition	%O	5%	2%	<2%	<2%	<3%	<3%
	%C		1%		1 %		1 %
	%B			0.5%	0.5%		
	%P					4%	4%
Dureté Hv	200-400	600	300	600	500	600	
Fragilité	Moyenne	Forte	Faible	Faible	Faible	Faible	
Corrosion	Forte	Forte	Forte	Forte	Faible	Faible	

Les pourcentages des éléments d'addition sont exprimés par rapport au poids du liant sur l'âme en acier du fil abrasif.

REVENDICATIONS

1. Fil abrasif comprenant une âme en acier et un revêtement comprenant un liant et des particules abrasives, ledit liant étant constitué d'au moins une couche en
5 alliage de fer contenant, en poids par rapport au poids du liant :
 - entre 0 et 3% d'oxygène, avantageusement entre 0 et 2% ; et
 - entre 0.3% et 9% d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore et le phosphore.

- 10 2. Fil abrasif selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que le liant comprend deux couches en alliage de fer contenant, en poids et indépendamment d'une couche à l'autre, entre 0 et 3% d'oxygène, et entre 0.3% et 9% d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore et le phosphore.

- 15 3. Fil abrasif selon l'une des revendications 1 et 2, *caractérisé* en ce que l'alliage de fer comprend entre 0.5 et 1.5 % en poids de carbone.

4. Fil abrasif selon l'une des revendications 1 et 2, *caractérisé* en ce que l'alliage de fer comprend entre 0.3 et 1 % en poids de bore.

- 20 5. Fil abrasif selon l'une des revendications 1 et 2, *caractérisé* en ce que l'alliage de fer comprend entre 1 et 9 % en poids de phosphore.

6. Fil abrasif selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que l'alliage de fer
25 comprend au moins 97% en poids de fer, et moins de 1 % en poids de nickel et/ou moins de 1% en poids de cobalt.

7. Fil abrasif selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé* en ce que les
30 particules abrasives sont constituées de grains recouverts, au moins en partie, d'une pellicule en un matériau métallique, éventuellement ferromagnétique.

8. Procédé de fabrication d'un fil abrasif objet de l'une des revendications précédentes, selon les étapes suivantes :
- dépôt électrolytique sur un fil en acier d'un revêtement composite comprenant un liant et des particules abrasives éventuellement revêtues d'une pellicule métallique, par passage dans un bain (B₁) d'électrolyte comprenant au moins des ions fer II, des particules abrasives, et au moins une source d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore, et le phosphore ;
 - optionnellement, dépôt électrolytique d'une couche supplémentaire de liant en alliage de fer par passage dans un bain (B₂) d'électrolyte comprenant au moins des ions fer II, et au moins une source d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant le carbone, le bore, et le phosphore.
9. Procédé de fabrication d'un fil abrasif selon la revendication 8, *caractérisé* en ce que les bains (B₁) et (B₂) comprennent, indépendamment l'un de l'autre, entre 20 et 100 g/L d'ions fer II.
10. Utilisation du fil abrasif objet de l'une des revendications 1 à 7, pour scier un matériau choisi dans le groupe comprenant le silicium, le saphir, et le carbure de silicium.

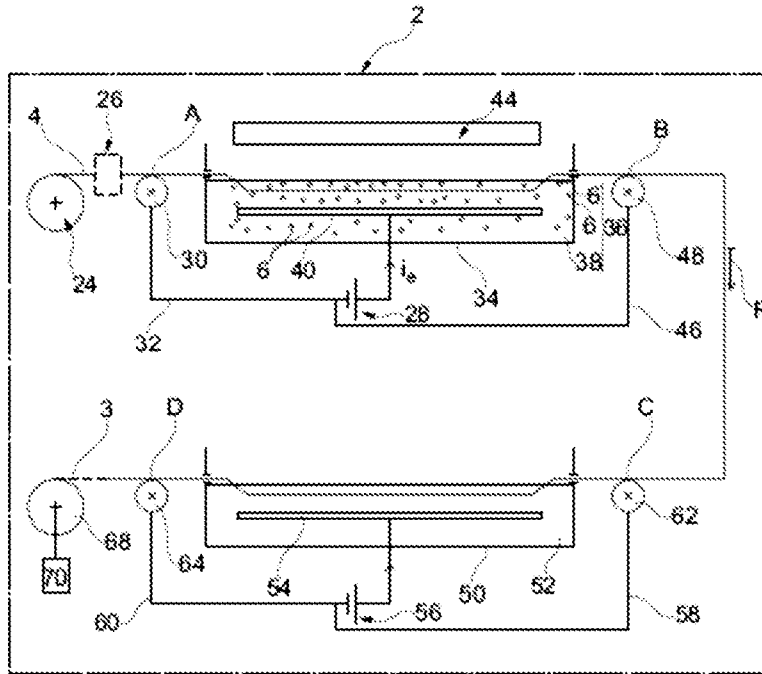


Fig. 1

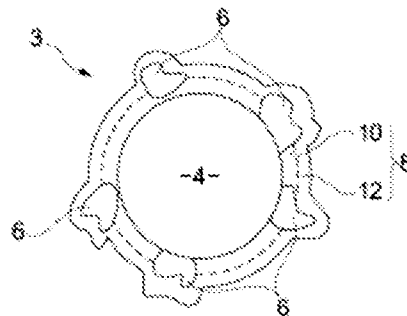


Fig. 2

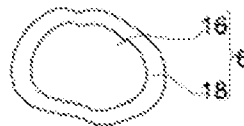


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B23D61/18 B23D65/00 B24D18/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B23D B24D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/125085 A1 (BEKAERT SA NV [BE]; LANGE MARTIN [BE]; VANEECKE JAN [BE]; LAMEIRE REBE) 4 November 2010 (2010-11-04) paragraphs [0016], [0032] - [0034], [0043] figures 1a-1d,2a,2b	1,8,10
A	----- EP 2 277 660 A1 (ALMT CORP [JP]) 26 January 2011 (2011-01-26) cited in the application paragraphs [0006], [0007], [0079], [0113] figure 1	1,8,10
A	----- US 2012/167482 A1 (TIAN YINGGANG [US] ET AL) 5 July 2012 (2012-07-05) paragraphs [0046], [0059] figure 2	1,8,10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 9 July 2014	Date of mailing of the international search report 31/07/2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Chariot, David
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050910

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010125085 A1	04-11-2010	CN 102413983 A	11-04-2012
		EP 2424703 A1	07-03-2012
		JP 2012525264 A	22-10-2012
		SG 175811 A1	29-12-2011
		TW 201119772 A	16-06-2011
		US 2012017741 A1	26-01-2012
		WO 2010125085 A1	04-11-2010
		-----	-----
EP 2277660 A1	26-01-2011	CN 101998894 A	30-03-2011
		CN 102267107 A	07-12-2011
		EP 2277660 A1	26-01-2011
		EP 2428317 A2	14-03-2012
		HK 1153428 A1	12-10-2012
		HK 1163015 A1	30-05-2014
		JP 4724779 B2	13-07-2011
		JP 4729648 B2	20-07-2011
		JP 2011056660 A	24-03-2011
		KR 20110005711 A	18-01-2011
		KR 20120091463 A	17-08-2012
		TW 200948565 A	01-12-2009
		TW 201233512 A	16-08-2012
		US 2011034113 A1	10-02-2011
		WO 2009125780 A1	15-10-2009
-----	-----	-----	-----
US 2012167482 A1	05-07-2012	CA 2823371 A1	05-07-2012
		CN 102821914 A	12-12-2012
		EP 2658683 A2	06-11-2013
		JP 2014501184 A	20-01-2014
		KR 20140002710 A	08-01-2014
		SG 191359 A1	30-08-2013
		US 2012167482 A1	05-07-2012
		US 2013061535 A1	14-03-2013
		WO 2012092614 A2	05-07-2012
-----	-----	-----	-----

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050910

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B23D61/18 B23D65/00 B24D18/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B23D B24D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2010/125085 A1 (BEKAERT SA NV [BE]; LANGE MARTIN [BE]; VANECKE JAN [BE]; LAMEIRE REBE) 4 novembre 2010 (2010-11-04) alinéas [0016], [0032] - [0034], [0043] figures 1a-1d,2a,2b	1,8,10
A	----- EP 2 277 660 A1 (ALMT CORP [JP]) 26 janvier 2011 (2011-01-26) cité dans la demande alinéas [0006], [0007], [0079], [0113] figure 1	1,8,10
A	----- US 2012/167482 A1 (TIAN YINGGANG [US] ET AL) 5 juillet 2012 (2012-07-05) alinéas [0046], [0059] figure 2	1,8,10
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 9 juillet 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/07/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Chariot, David

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050910

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010125085	A1	04-11-2010	CN 102413983 A	11-04-2012
			EP 2424703 A1	07-03-2012
			JP 2012525264 A	22-10-2012
			SG 175811 A1	29-12-2011
			TW 201119772 A	16-06-2011
			US 2012017741 A1	26-01-2012
			WO 2010125085 A1	04-11-2010

EP 2277660	A1	26-01-2011	CN 101998894 A	30-03-2011
			CN 102267107 A	07-12-2011
			EP 2277660 A1	26-01-2011
			EP 2428317 A2	14-03-2012
			HK 1153428 A1	12-10-2012
			HK 1163015 A1	30-05-2014
			JP 4724779 B2	13-07-2011
			JP 4729648 B2	20-07-2011
			JP 2011056660 A	24-03-2011
			KR 20110005711 A	18-01-2011
			KR 20120091463 A	17-08-2012
			TW 200948565 A	01-12-2009
			TW 201233512 A	16-08-2012
			US 2011034113 A1	10-02-2011
			WO 2009125780 A1	15-10-2009

US 2012167482	A1	05-07-2012	CA 2823371 A1	05-07-2012
			CN 102821914 A	12-12-2012
			EP 2658683 A2	06-11-2013
			JP 2014501184 A	20-01-2014
			KR 20140002710 A	08-01-2014
			SG 191359 A1	30-08-2013
			US 2012167482 A1	05-07-2012
			US 2013061535 A1	14-03-2013
WO 2012092614 A2	05-07-2012			
