

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 061 153 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
20.12.2000 Bulletin 2000/51

(51) Int Cl.⁷: **C23C 4/10, C23C 4/06**

(21) Numéro de dépôt: **00401715.8**

(22) Date de dépôt: **16.06.2000**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **16.06.1999 FR 9907630**

(71) Demandeur: **Renault
92100 Boulogne Billancourt (FR)**

(72) Inventeurs:

- Linnemann, Tom
78230 Le Pecq (FR)**
- Desplanches, Gérard
91120 Palaiseau (FR)**
- Criqui, Bernard
92150 Suresnes (FR)**
- Woydt, Mathias
13465 Berlin (DE)**

(54) **Pièce mécanique de friction recouverte d'oxydes triboactifs présentant un défaut de cations métalliques**

(57) La présente invention concerne des pièces mécaniques de friction pour moteurs à combustion interne portant un revêtement anti-usure à base d'oxydes mé-

talliques présentant des défauts de cations métalliques tels que Ni_{1-y}O , Co_{1-y}O , Cr_{2-y}O , Fe_{1-y}O , $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ et Mn_{1-y}O avec $10^{-5} < y < 0,15$.

Description

[0001] 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 d'oxydes métalliques particuliers présentant un défaut stoechiométrique en cations métalliques.

[0002] 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.

[0003] 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".

[0004] La demanderesse a découvert le fait surprenant qu'un groupe de matériaux rarement utilisés en construction mécanique en raison d'importants phénomènes de fluage, présentaient des propriétés lubrifiantes très intéressantes lorsqu'ils étaient utilisés en tant que lubrifiant solide appliqué à la surface des pièces mécaniques de friction du moteur.

[0005] Ces nouveaux matériaux triboactifs sont des oxydes métalliques particuliers présentant un faible défaut en cations métalliques par rapport à la stoechiométrie de l'oxyde-mère.

[0006] Ils peuvent être utilisés soit sous forme de revêtement triboactif appliqué à la surface des pièces mécaniques de friction (couche homogène), soit sous forme de particules triboactives dispersées dans une couche métallique ou céramique à la surface des pièces mécaniques de friction (couche composite).

[0007] L'objet de la présente invention est par conséquent 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 oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique de cations métalliques.

[0008] L'invention a également pour objet des procédés de fabrication d'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 oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique de cations métalliques.

[0009] Les oxydes métalliques présentant un défaut stoechiométrique en cations métalliques utilisables selon la présente invention sont choisis notamment parmi les suivants :

Ni_{1-y}O ,

Co_{1-y}O ,
 Cr_{2-y}O .
 Fe_{1-y}O ,
 $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$

5 Mn_{1-y}O où $10^{-5} < y < 0,15$.

[0010] La valeur de y détermine l'importance du fluage et par conséquent les propriétés anti-usure de ces oxydes.

[0011] Les oxydes stoechiométriques ($y = 0$) ont, certes, des propriétés tribologiques mais celles-ci sont très faibles. L'apparition de lacunes d'ions métalliques dans le réseau cristallin de l'oxyde diminue de plusieurs ordres de grandeur la contrainte de fluage et améliore considérablement ses propriétés d'anti-usure.

[0012] Les fourchettes préférées pour y varient en fonction des différents oxydes métalliques. Ces fourchettes préférées sont en particulier les suivantes:

$10^{-4} < y < 10^{-2}$ pour Ni_{1-y}O , Co_{1-y}O et Cr_{2-y}O

$10^{-3} < y < 0,15$ pour Fe_{1-y}O ,

$10^{-3} < y < 0,03$ pour $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$,

$10^{-5} < y < 0,1$ pour Mn_{1-y}O

[0013] 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 soumise la pièce.

[0014] Plus particulièrement, lorsque l'oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique en cations métalliques 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.

[0015] Lorsque l'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.

[0016] Comme indiqué ci-dessus, la matrice de la couche composite tri-boactive de la présente invention peut être une matrice métallique ou céramique.

[0017] On peut citer à titre d'exemples de matrices métalliques des matrices en fer, en nickel, en nickel-phosphore, en chrome, en cobalt, 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).

[0018] Des matrices céramiques utilisables pour les revêtements composites selon la présente invention sont par exemple à base d' Al_2O_3 , de ZrO_2 , de Cr_2O_3 , de TiO_2 ou d'un mélange de ceux-ci.

[0019] La taille moyenne des particules triboactives en oxydes métalliques présentant un défaut stoechiométrique en cations métalliques utilisées selon la présente invention est généralement comprise entre 0,3 et 30 μm , de préférence entre 0,5 et 5 μm .

[0020] 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 et/ou d'adhésion de la couche composite.

[0021] Les revêtements triboactifs de la présente invention conviennent uniquement pour des pièces mécaniques de friction soumises, dans le moteur, à des contraintes de glissement. On peut citer en particulier les poussoirs, 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.

[0022] Les revêtements anti-usure à base d'oxydes métalliques présentant un défaut stoechiométrique en cations peuvent être déposés à la surface des pièces mécaniques par projection thermique ou par dépôt galvanique.

[0023] Pour la projection thermique, on applique soit une fine poudre de l'oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique de cations métalliques, soit un mélange d'une telle poudre avec une poudre formant la matrice du revêtement composite, à savoir une poudre métallique ou une poudre céramique.

[0024] 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 oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique de cations métalliques, choisi parmi Co_{1-y}O , Cr_{2-y}O , $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ et Mn_{1-y}O avec $10^{-5} < y < 0,15$.
2. Pièce mécanique de friction selon la revendication 1, caractérisée par le fait que
 $10^{-4} < y < 10^{-2}$ pour CO_{1-y}O et Cr_{2-y}O ,
 $10^{-3} < y < 0,03$ pour $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$, et
 $10^{-5} < y < 0,1$ pour Mn_{1-y}O .
3. Pièce mécanique de friction selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que ladite couche comprenant au moins un oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique de cations métalliques est une couche homogène.
4. Pièce mécanique de friction selon la revendication 3, caractérisée par le fait que l'épaisseur de la couche homogène d'oxyde(s) métallique(s) présentant un défaut stoechiométrique de cations métalliques est comprise entre 5 μm et 1000 μm , de préférence entre 10 μm et 200 μm .

5. Pièce mécanique de friction selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que ladite couche comprenant au moins un oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique de cations métalliques est constituée d'une matrice métallique ou céramique contenant des particules triboactives d'au moins un oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique de cations métalliques.
6. Pièce mécanique de friction selon la revendication 5, caractérisée par le fait que ladite matrice métallique contenant les particules triboactives est constituée de fer, de nickel, de nickel-phosphore, de chrome, de cobalt, de tungstène, de molybdène, d'un alliage de ces métaux, ou de fonte de fer et d'aluminium, de laiton (CuZn) ou de bronze (CuSn).
7. Pièce mécanique de friction selon la revendication 5, caractérisée par le fait que ladite matrice céramique contenant les particules triboactives est constituée de Al_2O_3 , ZrO_2 , de Cr_2O_3 , de TiO_2 ou d'un mélange de ceux-ci.
8. Pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que l'épaisseur de ladite matrice céramique ou métallique renfermant des particules triboactives est comprise entre 5 μm et 1000 μm , et de préférence entre 10 μm et 100 μm .
9. Pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait que lesdites particules triboactives ont une taille moyenne comprise entre 0,3 et 30 μm , de préférence entre 0,5 et 5 μm .
10. Pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que ladite matrice céramique ou métallique contient de 5 % à 70 % en poids, de préférence de 10 % à 40 % en poids de particules triboactives.
11. Pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un poussoir, 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.
12. 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 oxyde métallique présentant

un défaut stoechiométrique de cations métalliques, ou un mélange d'une poudre d'au moins un oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique en cation et d'une poudre métallique ou céramique.

5

13. Procédé de fabrication d'une pièce mécanique de friction selon l'une quelconque des revendications 5,6 et 8 à 11, 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 hase - un mélange d'une poudre d'au moins un oxyde métallique présentant un défaut stoechiométrique en cation et d'un métal choisi parmi le nickel, le nickel-phosphore et le chrome.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 40 1715

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	WO 97 13884 A (FORD MOTOR CO ; FORD WERKE AG (DE); FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO) 17 avril 1997 (1997-04-17) * revendications 1,5 *	1,2,4,6, 12,13	C23C4/10 C23C4/06
A	DE 195 48 718 C (DAIMLER BENZ AG) 28 mai 1997 (1997-05-28) ----		
A	DE 196 51 094 A (MAN TECHNOLOGIE GMBH) 10 juin 1998 (1998-06-10) ----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C23C
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	15 septembre 2000	Gregg, N	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 1715

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-09-2000

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9713884	A	17-04-1997	US	5766693 A	16-06-1998
			CA	2228934 A	17-04-1997
			EP	0853684 A	22-07-1998
			JP	2000508029 T	27-06-2000
DE 19548718	C	28-05-1997	AUCUN		
DE 19651094	A	10-06-1998	FR	2756887 A	12-06-1998
			US	6017592 A	25-01-2000
			US	6020072 A	01-02-2000