(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 570 116 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
30.04.2008 Bulletin 2008/18

(21) Numéro de dépôt: **03815090.0**

(22) Date de dépôt: **08.12.2003**

(51) Int Cl.:
C25D 15/02 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2003/003625

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2004/063428 (29.07.2004 Gazette 2004/31)

(54) **MATERIAU COMPOSITE CONSTITUE PAR UNE MATRICE METALLIQUE ET DU TALC.**

VERBUNDWERKSTOFF AUS EINER METALLMATRIX UND TALK

COMPOSITE MATERIAL CONSISTING OF A METAL MATRIX AND TALC

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **09.12.2002 FR 0215507**

(43) Date de publication de la demande:
07.09.2005 Bulletin 2005/36

(73) Titulaire: **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)**
75016 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
- **MARTIN, François**
  F-31570 Sainte Foy D'Aigrefeuille (FR)
- **BONINO, Jean-Pierre**
  F-31320 Pechabou (FR)
- **BACCHIN, Patrice**
  F-31620 Gargas (FR)
- **VAILLANT, Stéphane**
  F-81000 Albi (FR)
- **FERRAGE, Eric**
  F-31500 Toulouse (FR)
- **Vautrin, William**
  F-63310 Saint Andre Le Coq (FR)
- **BARTHES, Philippe**
  F-46000 Cahors (FR)

(74) Mandataire: **Sueur, Yvette**
Cabinet SUEUR et L'HELGOUALCH,
109, boulevard Haussmann
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
US-A- 3 152 972 **US-A- 3 591 350**

- **RAMASWAMY R ET AL: "OCCLUSION PLATING OF NICKEL-TALC COMPOSITES" METAL FINISHING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, vol. 90, no. 9, 1 septembre 1992 (1992-09-01), pages 23-26, XP000329877 ISSN: 0026-0576**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 570 116 B1

Description

[0001] L'invention concerne un matériau composite, son utilisation comme revêtement métallique lubrifiant, et un procédé pour son élaboration.

[0002] Dans de nombreux domaines industriels tels que par exemple le transport, la connectique ou l'armément, on utilise des ensembles mécaniques dans lesquels des pièces en contact sont en mouvement les unes par rapport aux autres. Dans de nombreux cas, il est souhaitable de traiter les surfaces des pièces en contact afin de leur conférer, en plus de leurs propriétés de base, des propriétés lubrifiantes stables aux températures élevées, afin d'augmenter la durée de vie et la fiabilité des ensembles mécaniques dans lesquels des surfaces sont en contact.

[0003] Il est connu de déposer des revêtements composites lubrifiants par des procédés électrolytiques, soit par voie chimique (procédé electroless) soit par voie électrochimique. Un procédé de codépôt dit "electroless" sur un substrat est un procédé consistant à incorporer des particules au cours du processus de croissance d'un métal ou d'un alliage par oxydoréduction catalysée. Un procédé de codépôt par voie électrochimique consiste à incorporer des particules au cours du processus de croissance d'un métal ou d'un alliage sur un substrat à revêtir, à partir d'un électrolyte dans une cellule d'électrolyse.

[0004] Par exemple, le dépôt d'un revêtement lubrifiant de PTFE dans une matrice métallique à base de nickel par un procédé "electroless" à partir d'une suspension de PTFE dans une solution de précurseur de nickel est connu par X. Hu, et al., (Plating and surface finishing, Mars 1997). Mais les revêtements de cette nature ne sont pas stables, le PTFE étant détruit aux températures supérieures à 300°C. L'élaboration de dépôts antifriction de NiP incorporant des nanoparticules minérales de fullerene-WS_2 par un procédé "electroless" est décrite notamment par W. X. Chen, et al, Advanced Engineering Materials, vol. 4, n° 9, Septembre 2002]. Par la technique "electroless", on peut également déposer des revêtements lubrifiants NiP-B_4C [Cf. J. P. Ge, et al., Plating and surface finishing, octobre 1998].

[0005] En outre, des revêtements Ni-BN_h sont décrits par M. Pushpavanam, et al., ((Metal Finishing, Juin 1995)] et des revêtements composites de nickel chargé en MOS_2 sont décrits par Yu-Chi Chang, et al., [Electrochimica Acta, vol. 43, Issues 3-4, 1998, p. 315-324]. Dans les deux cas, les revêtements peuvent être obtenus par voie électrochimique. Toutefois, les nitrures de bore ont des résistances chimiques très faibles en milieu acide et basique.

[0006] Le but de la présente invention est de fournir un matériau qui présente les propriétés de dureté et de résistance à l'usure requises de manière classique pour des pièces mécaniques en contact et en déplacement les unes par rapport aux autres dans un ensemble mécanique, et des propriétés lubrifiantes stables à des températures élevées, par exemple de l'ordre de 800°C. C'est pourquoi la présente invention a pour objet un matériau composite, son utilisation comme revêtement autolubrifiant d'un substrat, ainsi qu'un procédé pour son élaboration.

[0007] Le matériau composite selon l'invention est constitué par une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules de talc en feuillets. Il est caractérisé en ce que les particules de talc portent à leur surface un composé dérivé de cellulose, fixé par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

[0008] La matrice métallique peut être constituée par un métal choisi parmi Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, par un composé intermétallique ou un alliage de plusieurs métaux choisis parmi les métaux précités, ou par un alliage d'un ou plusieurs desdits métaux avec un métalloïde. Les matériaux composites dont la matrice est le nickel, un alliage métallique de nickel avec d'autres métaux, ou un alliage de nickel avec un métalloïde (par exemple NiP) sont particulièrement intéressants.

[0009] Le talc non modifié est un silicate de magnésium répondant à la formule $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ qui fait partie de la famille des phyllosilicates et se présente sous forme d'un empilement de feuillets. Le feuillet élémentaire a une épaisseur de 0,9 nm. Il perd son eau de constitution vers 800°C et se décompose vers 950°C. Les propriétés qu'il confère à un matériau composite sont par conséquent stables jusqu'à 950°C.

[0010] La présence de particules de talc modifiées dans le matériau composite selon l'invention peut être déterminée à l'aide de diverses technique d'analyse. Les images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) montrent que le talc traité possède en surface des groupements dérivés de celulose de taille micrométrique. Les analyses par microscopie électronique à balayage par dispersion d'énergie des photons X (MEB-EDX) après métallisation par Au, par MEB basse tension, ou par spectroscopie d'électrons pour analyse chimique (ESCA) donnent des quantités de C, qui montrent la présence d'un composé organique en surface. La diffraction des rayons X, grâce à l'utilisation de détecteurs multiéléments et de la diminution de la taille du spot d'analyse (10 à 100 μ^2), permet de confirmer l'existence de dérivés de cellulose à la surface des particules de talc, la taille du spot et la taille des groupements de dérivés de cellulose sur le talc étant sensiblement identiques. La spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en réflectance diffuse montre la présence de bandes de vibration propres au talc ainsi que de bandes de vibration propres aux groupements liés aux carbones du dérivé de cellulose, les positions des bandes de vibration respectives étant différentes. Les mêmes études peuvent être faites en RAMAN (laser ponctuel). L'enrobage des particules de talc par un dérivé de cellulose dans le matériau composite de l'invention peut aussi être mis en évidence par la technique micro-PIXE (émission de rayons X induite par des particules) qui permet une analyse chimique de l'ordre du micromètre, et par la technique de l'EXAFS (absorption de rayons X par la structure fine) qui permet la détermination des ligands de l'atome sondé et des distances inter-

atomiques autours du ligand jusqu'à 6 nm.

[0011] Il apparaît que l'introduction de talc, qui est un matériau relativement tendre, dans la matrice métallique, ne modifie pas les propriétés de dureté et de résistance à l'abrasion inhérentes au matériau constituant ladite matrice.

[0012] Le matériau composite selon l'invention peut être utiisé avantageusement comme revêtement sur un substrat.

[0013] Un revêtement constitué par un matériau composite selon l'invention peut être déposé par voie électrolytique sur le substrat à traiter.

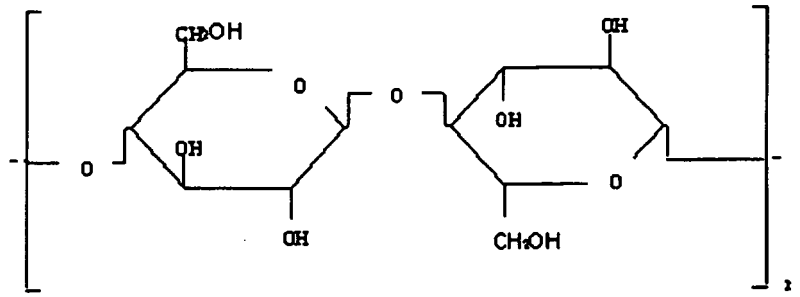
[0014] Le procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement constitué par le matériau composite selon l'invention consiste à effectuer un dépôt électrolytique en utilisant une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement. Il est caractérisé en ce que la solution de précurseurs contient en outre des particules de talc en suspension, lesdites particules de talc ayant été au préalable modifiées en surface par adsorption irréversible d'un composé dérivé de cellulose par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

[0015] Dans un mode de réalisation, le procédé de dépôt est mis en oeuvre par voie chimique, par mise en contact de la surface du substrat à revêtir avec la solution contenant les précurseurs de la matrice métallique, les particules de talc modifiées, ainsi qu'un composé agissant comme catalyseur pour l'oxydo-réduction des précurseurs de la matrice métallique du revêtement.

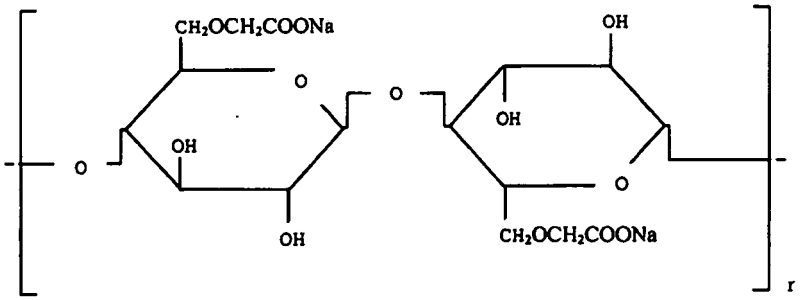
[0016] Dans un autre mode de réalisation, le procédé de dépôt est mis en oeuvre par voie électrochimique dans une cellule électrochimique dans laquelle ledit substrat à revêtir constitue la cathode et l'électrolyte est une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement contenant en outre les particules de talc modifiées.

[0017] Comme exemple de composé dérivé de cellulose (désigné ci-après par CDC), on peut citer la carboxyméthylcellulose (CMC) et le guar.

[0018] La CMC est un éther cellulosique résultant de la réaction de l'alcali-cellulose et du monoacétate de sodium. Une partie des groupements hydroxyles de la cellulose sont remplacés par des groupes carboxyméthyle de sodium (-CH_2COONa). Les formules respectives de l'unité récurrente de la cellulose et de l'unité récurrente de la CMC sont représentées ci-dessous.



Structure de la cellulose



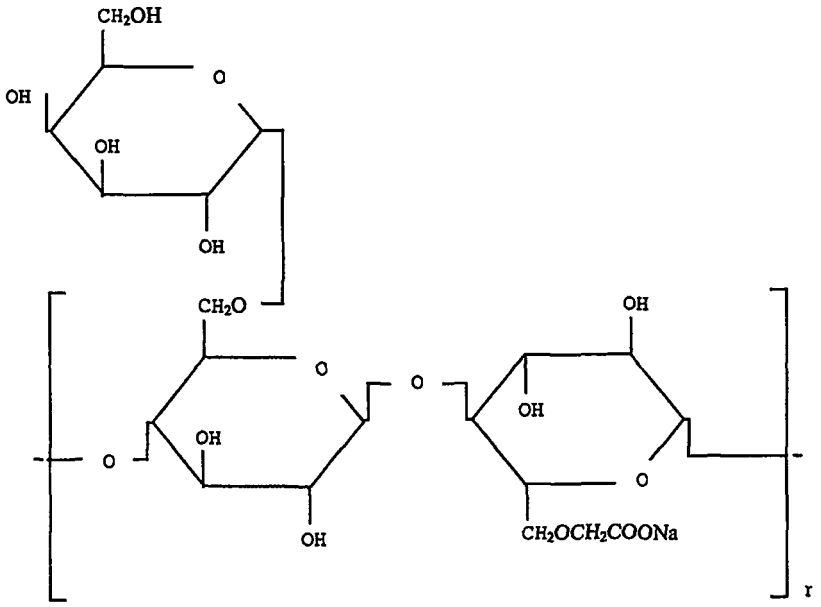
Structure idéale de la carboxyméthylcellulose de sodium (degré de substitution DS=1.0)

[0019] La CMC peut présenter des degrés de substitution différents. Le degré de substitution DS est égal à 3 en théorie. Dans la pratique, le DS est nettement inférieur à 3. Les CMC du commerce présentent des DS allant de 0,6 à 0,95. La dissolution de la CMC dans l'eau provoque une ionisation des groupes carboxyméthylcellulose, ce qui donne à la macromolécule de CMC une charge négative. Lorsqu'une solution aqueuse contient une CMC faiblement substituée,

plus hydrophobe, elle présente un caractère thixotrope. Lorsqu'une solution aqueuse contient une CMC fortement substituée, elle présente un caractère pseudoplastique.

[0020] La viscosité du milieu aqueux dans lequel la CMC est dissoute dépend de la longueur de la macromolécule de CMC, c'est-à-dire du nombre unités d'anhydroglucose et de la concentration micellaire critique. Les CMC du commerce permettent de couvrir une gamme de viscosité assez large (10 à 9000 mPa.s) en fonction de la longueur de la chaîne et de la concentration.

[0021] Un guar est un composé cellulosique dans lequel certains groupements hydroxyles (-OH) d'un cycle cellulosique sont substitués par des groupes hydroxyglucoses. Dans ce cas la possibilité de substitution sur une longueur de chaîne donnée est beaucoup plus faible que dans le cas de la CMC. Les degrés de substitution du guar sont voisins de 0.1. La formule de l'unité récurrente du guar est représentée ci-dessous.



Structure idéale du guar

[0022] Le procédé de traitement des particules de talc par le composé dérivé de la cellulose (CDC) comprend les étapes suivantes :

1. Préparation d'une solution mère aqueuse de CDC (20 à 80 $g.L^{-1}$)
2. préparation d'une pâte à partir d'eau déminéralisée (100ml), de talc (50-150g) et de CDC (2-10g) introduit à partir de la solution mère de CDC, en homogénéisant par agitation mécanique(10-20mn)
3. évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve (50-90°C) jusqu'à l'obtention d'un solide déhydraté
4. désagglomération du solide déhydraté afin d'obtenir des particules de talc traité ayant une granulométrie identique à celle de la poudre de talc initiale.
5. premier cycle lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, évaporation de l'eau à l'étuve et désagglomération
6. second cycle lavage / centrifugation / évaporation / désagglomération dans les mêmes conditions
7. tamisage.

[0023] L'addition à l'électrolyte de particules de talc non traitées a été envisagée. Mais il est apparu que, compte tenu du caractère fortement hydrophobe du talc, la mise en suspension sans précaution dans le milieu aqueux qui constitue l'électrolyte provoque la formation d'agglomérats et de mousse. La concentration efficace en talc dans la suspension est alors très faible et la quantité de talc dans le revêtement obtenu est insuffisante pour conférer de réelles propriétés de lubrification. L'addition d'agents mouillants connus a été testée et elle limite la formation de mousse et l'agglomération de particules de talc en absence d'agitation. Ces suspensions ne peuvent être utilisées dans des conditions habituelles de dépôt puisqu'elle ne peuvent être agitées au risque de piéger de l'air et de bloquer ainsi une partie du talc dans la mousse formée. L'addition d'un agent mouillant classique présente en outre l'inconvénient de modifier les caractéristiques

de la matrice du revêtement si le mouillant est en excès par rapport à la quantité de particules en suspension.

[0024] Les inventeurs ont finalement trouvé que la modification préliminaire des particules de talc à l'aide d'un composé cellulosique dans lequel au moins une partie des groupes OH sont substitués permettait de remédier à ces problèmes.

[0025] Les particules de talc ont de préférence une dimension moyenne inférieure à 15 μm.

[0026] Les précurseurs de la matrice métallique sont choisis parmi les composés ioniques, complexés ou non, réductibles en solution par voie chimique ou par apport d'électrons. A titre d'exemple, on peut citer les sels tels que les chlorures, les sulfates, les sulfamates, ainsi que les complexes tels que les citrates et les acétates.

[0027] La solution de précurseurs contient en outre un ou plusieurs composés permettant d'ajuster le pH à la valeur souhaitée, ainsi que les particules de talc modifié.

[0028] Lorsqu'un revêtement comprenant une matrice de nickel est déposé par voie électrochimique, l'électrolyte est une solution contenant au moins un sel de nickel choisi parmi le sulfate de nickel et le chlorure de nickel, un agent régulateur du pH et un électrolyte support. Un régulateur de pH particulièrement préféré est l'acide borique ; à pH 4.5, il forme un complexe avec le nickel en libérant un H^+ et il équilibre ainsi la réduction des ions H^+ à la cathode. Comme exemple d'électrolyte support, on peut citer par exemple le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium et le bromure de sodium.

[0029] Lorsqu'un revêtement comprenant une matrice de nickel-phosphore est déposé par voie électrochimique, on peut utiliser un électrolyte contenant au moins un sel de nickel choisi parmi le sulfate et le chlorure de nickel, un agent régulateur de pH, un précurseur de phosphore et un électrolyte support. H_3PO_3 est avantageusement choisi précurseur de phosphore. Le régulateur de pH peut être choisi parmi H_3PO_4 et H_3BO_3, H_3PO_4 étant particulièrement préféré. Comme exemple d'électrolyte support, on peut citer par exemple le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium et le bromure de sodium.

[0030] Lorsqu'un revêtement comprenant une matrice de zinc-nickel est déposé par voie électrochimique, on peut utiliser des électrolytes basiques ou acides contenant au moins un sel de nickel choisi parmi le sulfate et le chlorure de nickel, au moins un oxyde de zinc ou un sel de zinc tel que le chlorure de zinc, un complexant du type amine, et un électrolyte support tel que par exemple KCl.

[0031] Le procédé est mis en oeuvre dans les conditions habituelles des dépôts électrochimiques. La durée de l'électrolyse dépend notamment de l'épaisseur souhaitée pour le revêtement. La température dans la cellule électrochimique est avantageusement comprise entre 0°C et 90°C et la densité de courant appliquée à la cellule est comprise entre 0,1 et 10 $A.dm^{-2}$. On utilise de préférence une cellule électrochimique dans laquelle l'anode est du type anode soluble, constituée par le métal à déposer.

[0032] Le substrat peut être constitué par un matériau intrinsèquement conducteur (par exemple un métal ou un alliage) utilisé à l'état massif ou sous forme de revêtement sur un support quelconque. Le substrat peut en outre être constitué par un matériau isolant ou semi-conducteur (par exemple un polymère ou une céramique) dont la surface à traiter a été rendue conductrice par une étape préliminaire de métallisation.

[0033] Les propriétés mécaniques des revêtements composites ont été testées avec un tribomètre du type pion-disque dans lequel le pion (qui constitue le corps antagoniste) est une bille d'acier 100C6 qui a une dureté de 1000 Hv. Lorsque l'on utilise un disque constitué uniquement de nickel, l'adhérence du nickel sur l'acier se manifeste par un coefficient de frottement élevé et un taux d'usure important de la bille d'acier. Lorsque le disque utilisé est constitué par un matériau composite nickel-talc selon l'invention, le coefficient de frottement et le taux d'usure sont fortement diminués.

[0034] La présente invention est décrite plus en détails par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

Préparation de particules de talc modifiées

[0035] On a préparé des particules de talc modifiées à l'aide de 3 échantillons de carboxyméthylcellulose (CMC), dont les caractéristiques (degré de substitution qui provoque la charge, et viscosité qui dépend de la longueur de chaîne) sont données dans le tableau ci-dessous.

Référence	Degré de substitution	Viscosité
21901	0,78	15-50 mPa.s (*sol. A 4% massique*)
21900	0,79	500-2500 mPa.s (*sol. A 4% massique*)
21903	0,92	700-1500 mPa.s

(suite)

Référence	Degré de substitution	Viscosité
		(*sol. A 1% massique*)

[0036] Le traitement a été effectué dans les conditions suivantes :

- préparation d'une solution mère aqueuse de CMC à 50 g/l
- préparation d'une pâte en dispersant 100 g de talc dans 100 ml d'une solution obtenue par addition de 5 g de CMC à de l' eau déminéralisée, et homogénéisation par agitation mécanique pendant 15 min
- évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve à 80°C jusqu'à l'obtention d'un solide déhydraté
- désagglomération du solide déhydraté afin d'obtenir des particules de talc traité de granulométrie identique à celle de la poudre initiale.
- premier cycle comprenant un lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, une évaporation de l'eau à l'étuve à 80°C et une désagglomération

6. second cycle lavage / centrifugation / évaporation / désagglomération dans les mêmes conditions
7. tamisage.

Exemple 2

Revêtement composite nickel/talc.

[0037] Le revêtement a été préparé dans une cellule électrochimique constituée par une anode de nickel de 4 cm^2 et une cathode de cuivre de 1,762 cm^2 sur laquelle le dépôt est effectué.

[0038] La cellule électrochimique contient un électrolyte ayant un pH de 4,5 et la composition suivants :

- $NiSO_4, 6H_2O$ 280 $g.l^{-1}$
- $NiCl_2, 6H_2O$ 30 $g.l^{-1}$
- H_3BO_3 45 $g.l^{-1}$
- Na_2SO_4 50 $g.l^{-1}$
- Talc (réf. 21901 de l'exemple 1) 100 $g.l^{-1}$

[0039] Le dépôt est effectué en maintenant l'électrolyte à une température de 55°C sous une densité de courant de 2,5 $A.dm^{-2}$, pendant une durée de 1h30.

[0040] Une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) du revêtement obtenu montre que les feuillets de talc incorporés à la matrice métallique sont perpendiculaires à la surface du substrat. L'analyse chimique qualitative par EDX de la surface du revêtement composite fait apparaître les pics caractéristiques du carbone présent sur les particules. Une analyse par spectrométrie infrarouge en réflexion diffuse met en évidence les bandes de vibrations des groupements cellulosique de la CMC et des bandes propres au talc.

Exemple 3

Revêtement composite NiP/talc

[0041] Dans une cellule électrochimique analogue à celle utilisée dans l'exemple 2, on a introduit un électrolyte dont le pH = 2 qui a la composition suivants :

- $NiSO_4, 6H_2O$ 210 $g.l^{-1}$
- $NiCl_2, 6H_2O$ 60 $g.l^{-1}$
- H_3PO_4 45 $g.l^{-1}$
- H_3PO_3 0-15 $g.l^{-1}$
- Na_2SO_4 50 $g.l^{-1}$
- Talc (réf. 21900 de l'exemple 1) 100 $g.l^{-1}$

[0042] Le dépôt est effectué en maintenant l'électrolyte à une température de 80°C, pendant une durée de 45 min.

[0043] Plusieurs échantillons ont ainsi été préparés en faisant varier la densité de courant. Le tableau ci-dessous

indique la vitesse de dépôt constatée (directement liée à l'épaisseur du dépôt obtenu) en fonction de la densité de courant appliquée.

I ($A.dm^{-2}$)	Vitesse de dépôt ($\mu m.h^{-1}$)
10	77,3
5	40
3	23
2	15
1	8
0,5	4

[0044] Comme pour le revêtement à matrice de nickel pur de l'exemple 2, l'analyse par MEB du revêtement obtenu montre la présence des feuillets de talc incorporés à la matrice métallique, l'analyse chimique qualitative par EDX de la surface du revêtement composite fait apparaître les pics caractéristiques du carbone présent sur les particules. La présence de celui-ci sous forme de groupements cellulosiques caractéristiques de la CMC est confirmée par l'analyse par spectrométrie infrarouge en réflexion diffuse.

Exemple 4

Revêtement composite Zn-Ni/talc

[0045] Dans une cellule électrochimique analogue à celle utilisée dans l'exemple 2, on a introduit un électrolyte dont le pH = 2 qui a la composition suivante

- $ZnCl_2$ 93,7 $g.l^{-1}$
- $NiCl_2, 6H_2O$ 9,3 $g.l^{-1}$
- KCl 200 $g.l^{-1}$
- Talc (Réf. 21903 de l'exemple 1) 100 $g.l^{-1}$

[0046] Le dépôt est effectué en maintenant l'électrolyte à une température de 55°C sous une densité de courant de 5 $A.dm^{-2}$, pendant une durée de 12 minutes.

[0047] Des analyses analogues à celles effectuées pour l'exemple 3 ont donné des résultats analogues, montrant la présence de groupements cellulosiques dans le matériau du revêtement.

Revendications

1. Matériau composite comprenant une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules de talc en feuillets, **caractérisé en ce que** les particules de talc portent à leur surface un composé dérivé de cellulose, fixé par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

2. Matériau composite selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la matrice métallique est constituée par un métal choisi parmi Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, par un composé intermétallique ou un alliage de plusieurs métaux choisis parmi les métaux précités, ou par un alliage d'un ou plusieurs desdits métaux avec un métalloïde.

3. Matériau composite selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la matrice métallique est constituée par du nickel, un alliage métallique de nickel avec d'autres métaux, ou un alliage de nickel avec un métalloïde.

4. Matériau composite selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les particules de talc ont une dimension moyenne inférieure à 15 μm.

5. Substrat portant un revêtement lubrifiant, **caractérisé en ce que** ledit revêtement est constitué par un matériau composite selon l'une des revendications 1 à 4.

6. Substrat selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'**il est constitué par un matériau intrinsèquement conducteur.

7. Substrat selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'**il est constitué par un matériau isolant ou semi-conducteur dont la surface à traiter a été rendue conductrice par une étape préliminaire de métallisation.

8. Procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement constitué par un matériau composite comprenant une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules de talc en feuillets, consistant à effectuer un dépôt électrolytique en utilisant une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement, **caractérisé en ce que** la solution de précurseurs contient en outre des particules de talc en suspension, lesdites particules de talc ayant été au préalable modifiées en surface par adsorption irréversible d'un composé dérivé de cellulose par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'**il est mis en oeuvre par voie chimique, par mise en contact de la surface du substrat à revêtir avec la solution contenant les précurseurs de la matrice métallique, les particules de talc modifiées, ainsi qu'un composé agissant comme catalyseur pour l'oxydo-réduction des précurseurs de la matrice métallique du revêtement.

10. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'**il est mis en oeuvre par voie électrochimique dans une cellule électrochimique dans laquelle ledit substrat à revêtir constitue la cathode et l'électrolyte est une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement contenant en outre les particules de talc modifiées.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'anode de la cellule électrochimique est constituée par le métal formant la matrice.

12. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le composé dérivé de cellulose est choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC) et le guar.

13. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** les précurseurs de la matrice métallique sont choisis parmi les composés ioniques, complexés ou non, réductibles en solution par voie chimique ou par apport d'électrons.

14. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le traitement des particules de talc par le composé dérivé de la cellulose (CDC) comprend les étapes suivantes :

    - Préparation d'une solution mère aqueuse de CDC (20 à 80 $g.L^{-1}$) ;
    - préparation d'une pâte à partir d'eau déminéralisée (100ml), de talc (50-150g) et de CDC (2-10g) introduit à partir de la solution mère de CDC, en homogénéisant par agitation mécanique (10-20mn) ;
    - évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve (50-90°C) jusqu'à l'obtention d'un solide déhydraté ;
    - désagglomération du solide déhydraté afin d'obtenir des particules de talc traité ayant une granulométrie identique à celle de la poudre de talc initiale ;
    - premier cycle lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, évaporation de l'eau à l'étuve et désagglomération ;
    - second cycle lavage / centrifugation / évaporation / désagglomération dans les mêmes conditions ;
    - tamisage.

Claims

1. A composite material comprising a metal matrix within which lamellar talc particles are distributed, **characterized in that** the talc particles carry, at their surface, a cellulose-derived compound attached by replacement of all or part of the hydroxyl groups.

2. The composite material as claimed in claim 1, **characterized in that** the metal matrix is composed of a metal chosen from Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb or Sn, of an intermetallic compound or an alloy of several metals chosen from the abovementioned metals, or of an alloy of one or more of said metals with a semimetal.

3. The composite material as claimed in claim 2, **characterized in that** the metal matrix is composed of nickel, a metal alloy of nickel with other metals or an alloy of nickel with a semimetal.

4. The composite material as claimed in claim 1, **characterized in that** the talc particles have a mean size of less than 15 μm.

5. A substrate carrying a lubricating coating, **characterized in that** the said coating is composed of the composite material as claimed in one of claims 1 to 4.

6. The substrate as claimed in claim 5, **characterized in that** it is composed of an intrinsically conducting material.

7. The substrate as claimed in claim 5, **characterized in that** it is composed of an insulating or semiconducting material, of which the surface to be treated has been rendered conducting by a preliminary stage of metallization.

8. A process for depositing on a substrate, a coating composed of a composite material comprising a metal matrix within which lamellar talc particles are distributed, which consists in carrying out an electrolytic deposition using a solution of precursors of the metal matrix of the coating, **characterized in that** the solution of precursors additionally comprises talc particles in suspension, said talc particles having been modified beforehand at the surface by irreversible adsorption of a cellulose-derived compound by replacement of all or part of the hydroxyl groups.

9. The process as claimed in claim 8, **characterized in that** it is carried out by the chemical route by bringing the surface of the substrate to be coated into contact with the solution comprising the precursors of the metal matrix, the modified talc particles and a compound which acts as catalyst for the oxidation/reduction of the precursors of the metal matrix of the coating.

10. process as claimed in claim 8, **characterized in that** it is carried out by the electrochemical route in an electrochemical cell in which said substrate to be coated constitutes the cathode and the electrolyte is a solution of precursors of the metal matrix of the coating additionally comprising the modified talc particles.

11. The process as claimed in claim 10, **characterized in that** the anode of the electrochemical cell is composed of the metal forming the matrix.

12. The process as claimed in claim 8, **characterized in that** the cellulose-derived compound is chosen from carboxymethylcellulose (CMC) and guar.

13. The process as claimed in claim 8, **characterized in that** the precursors of the metal matrix are chosen from complexed or noncomplexed ionic compounds which can be reduced in solution by the chemical route or by supplying electrons.

14. The process as claimed in claim 8, **characterized in that** the treatment of the talc particles with the cellulose-derived compound (CDC) comprises the following stages:

- preparation of a CDC aqueous mother solution (20 to 80 $g.l^{-1}$);
- preparation of a paste from demineralized water (100 ml), talc (50-150 g) and CDC (2-10 g) introduced from the CDC mother solution, homogenization being carried out with mechanical stirring (10-20 min);
- complete evaporation of the aqueous phase of the paste in an oven (50-90°C) until a dehydrated solid is obtained;
- deagglomeration of the dehydrated solid in order to obtain particles of treated talc having a particle size identical to that of the initial talc powder;
- first cycle: washing with demineralized water, centrifuging to separate the talc particles, evaporating the water in an oven and deagglomerating;
- second washing/centrifuging/evaporating/deagglomerating cycle under the same conditions;
- sieving.

Patentansprüche

1. Verbundmaterial, umfassend eine Metallmatrix, in der lamellare Talkteilchen verteilt sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Talkteilchen auf ihrer Oberfläche eine von Cellulose abgeleitete Verbindung aufweisen, die durch Ersetzen aller oder eines Teils der Hydroxylgruppen gebunden ist.

2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallmatrix aus einem aus Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn ausgewählten Metall, einer intermetallischen Verbindung oder einer Legierung mehrerer der zuvor angeführten Metalle ausgewähltem Metall oder einer Legierung eines oder mehrerer dieser Metalle mit einem Nichtmetall besteht.

3. Verbundmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallmatrix aus Nickel, einer Nickelmetalllegierung mit anderen Metallen oder einer Legierung von Nickel mit einem Nichtmetall besteht.

4. Verbundmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Talkteilchen eine mittlere Größe von weniger als 15 μm aufweisen.

5. Substrat mit einer Schmiermittelbeschichtung darauf, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung aus einem Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4 besteht.

6. Substrat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus einem eigenleitfähigen Material besteht.

7. Substrat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus einem Isoliermaterial oder Halbleitermaterial besteht, dessen zu behandelnde Oberfläche durch einen vorherigen Metallisierungsschritt leitfähig gemacht wurde.

8. Verfahren zur Abscheidung einer Beschichtung aus einem Verbundmaterial, das eine Metallmatrix umfasst, in der lamellare Talkteilchen verteilt sind, auf einem Substrat, darin bestehend, dass eine elektrolytische Abscheidung unter Einsatz einer Vorläuferlösung der Metallmatrix der Beschichtung durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorläuferlösung weiters suspendierte Talkteilchen enthält, wobei diese Talkteilchen zuvor durch irreversible Adsorption einer von Cellulose abgeleiteten Verbindung durch Ersetzen aller oder eines Teils der Hydroxylgruppen oberflächemodifiziert wurden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses auf chemischem Weg durch Kontaktieren der zu beschichtenden Substratoberfläche mit der Lösung, die die Vorläufer der Metallmatrix, die modifizierten Talkteilchen sowie eine als Katalysator wirkende Verbindung für die Redoxreaktion der Vorläufer der Metallmatrix der Beschichtung enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses auf elektrochemischem Weg in einer elektrochemischen Zelle umgesetzt wird, in der das zu beschichtende Substrat die Kathode bildet und der Elektrolyt eine Lösung der Vorläufer der Metallmatrix der Beschichtung ist, die weiters die modifizierten Talkteilchen enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode der elektrochemischen Zelle aus einem Metall besteht, das die Matrix bildet.

12. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die von Cellulose abgeleitete Verbindung aus Carboxymethylcellulose (CMC) und Guargummi ausgewählt ist.

13. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorläufer der Metallmatrix aus ionischen, komplexierten oder nicht komplexierten Verbindungen ausgewählt ist, die in Lösung auf chemischem Weg oder durch Zufuhr von Elektronen reduzierbar sind.

14. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung der Talkteilchen mit der von Cellulose abgeleiteten Verbindung (CAV) folgende Schritte umfasst:

- Herstellung einer wässrigen CAV-Stammlösung (20 bis 80 g/l);
- Herstellung einer Paste aus entmineralisiertem Wasser (100 ml), Talk (50-150 g) und CAV (2-10 g), die aus der CAV-Stammlösung eingeführt wird, mittels Homogenisierung durch mechanisches Rühren (10-20 min);
- vollständiges Verdampfen der wässrigen Phase der Paste in einem Trockenschrank (50-90 °C) bis zum Erhalt eines entwässerten Feststoffs;
- Deagglomeration des entwässerten Feststoffs, um behandelte Talkteilchen zu erhalten, die eine Granulometrie aufweisen, die jener des ursprünglichen Talkpulvers entspricht;
- erster Zyklus aus Waschen mit entmineralisiertem Wasser, Zentrifugation zur Trennung der Talkteilchen, Verdampfen des Wassers in einem Trockenschrank und Deagglomeration;
- zweiter Zyklus aus Waschen/Zentrifugation/Verdampfung/Deagglomeration unter denselben Bedingungen;

- Sieben.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **X. HU et al.** *Plating and surface finishing,* Mars 1997 **[0004]**
- **W. X. CHEN et al.** *Advanced Engineering Materials,* Septembre 2002, vol. 4 (9 **[0004]**
- **J. P. GE et al.** *Plating and surface finishing,* Octobre 1998 **[0004]**
- **M. PUSHPAVANAM et al.** *Metal Finishing,* Juin 1995 **[0005]**
- **YU-CHI CHANG et al.** *Electrochimica Acta,* 1998, vol. 43 (3-4), 315-324 **[0005]**