



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
01.10.2008 Bulletin 2008/40

(51) Int Cl.:
C22C 29/08 (2006.01) C22C 1/10 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08102886.2**

(22) Date de dépôt: **25.03.2008**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA MK RS

- **Colin, Christophe**
91000, EVRY (FR)
- **Sorlier, Elodie**
75012, PARIS (FR)
- **Sellami, Hedi**
92120, MONTRouGE (FR)

(30) Priorité: **27.03.2007 FR 0754061**

(74) Mandataire: **Domenego, Bertrand**
Cabinet Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(71) Demandeur: **Varel Europe**
65420 Ibos (FR)

(72) Inventeurs:
• **Dourfaaye, Alfazazi**
75011, PARIS (FR)

(54) **Procédé pour fabriquer une pièce comprenant au moins un bloc en matériau dense constitué de particules dures dispersées dans une phase liante : application à des outils de coupe ou de forage.**

(57) Procédé pour fabriquer une pièce comprenant au moins un bloc en matériau dense (1, 40, 50) constitué de particules dures, de nature identique ou différente, dispersées dans une phase liante, le matériau dense étant susceptible d'être enrichi localement en phase liante par imbibition d'un matériau d'imbibition, caractérisé en ce qu'on dépose sur tout ou partie de la surface du bloc en laissant libre au moins une aire d'imbibition (4) d'une surface (3) du bloc, un matériau de protection (7) capable d'empêcher la migration du matériau d'imbibition à travers les parois sur lesquelles il est déposé et éventuellement de modifier la cinétique de migration de la phase liante dans le bloc, on met l'aire d'imbibition (4) de la surface (3) du bloc (1) au contact d'un matériau d'imbibition (2), puis on soumet le bloc dense au contact du matériau d'imbibition à un cycle thermique adapté constitué d'un chauffage, d'un maintien en température et d'un refroidissement, de façon à faire passer partiellement ou totalement à l'état liquide la phase liante du bloc, de telle sorte que l'enrichissement en phase liante se fasse uniquement à travers l'aire d'imbibition.

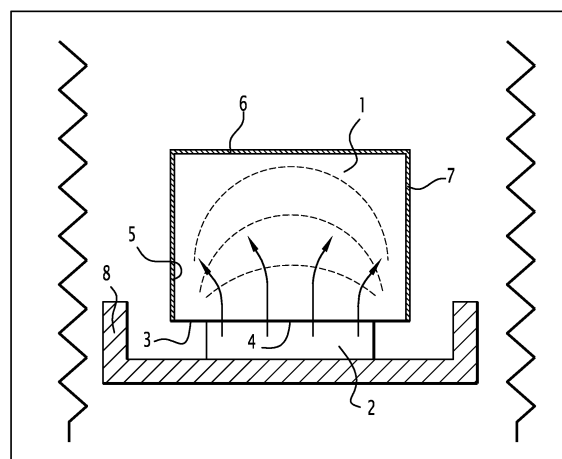


FIG.1

Description

[0001] L'invention est relative à la fabrication de pièces comprenant au moins un bloc en matériau dense constitué de particules dures dispersées dans une phase liante ductile, le matériau dense étant susceptible d'être enrichi localement en phase liante par imbibition.

[0002] L'invention concerne plus particulièrement la fabrication d'outils en composite céramique-métal, encore appelé cermet, et plus particulièrement des outils destinés au forage pétrolier et/ou minier.

[0003] On entend par imbibition un enrichissement en liquide d'un système solide/liquide parfaitement dense dans lequel au moins une phase solide est sous forme de grains ayant l'aptitude à adapter leur forme par l'absorption de liquide rendant ainsi le système énergétiquement plus stable. L'enrichissement en liquide se fait sous l'effet de la force motrice de la pression de migration existant dans de tels systèmes.

[0004] Les outils de forage sont constitués de têtes surmontées de taillants destinés à couper ou broyer la roche. Ces taillants, parties actives de l'outil, sont majoritairement à base de carbure, matériau extrêmement dur mais fragile. Cette fragilité est particulièrement gênante lorsque de tels outils sont utilisés pour forer des couches géologiques constituées de roches de différentes duretés, ces hétérogénéités étant susceptibles de provoquer des chocs qui peuvent engendrer des fissures dans les taillants et ainsi conduire à des usures par écaillage ou à des ruptures de ces taillants.

[0005] Afin de réduire les risques d'usure prématurée ou de rupture de ces taillants, il a été envisagé de créer des taillants en cermet dont le coeur est plus ductile que la surface extérieure, laquelle se trouve directement au contact des roches. Ainsi, le coeur du taillant résistera mieux aux chocs (zone enrichie en phase liante), tout en conservant une bonne capacité de coupe (zone pauvre en phase liante en contact avec la roche).

[0006] Afin de réaliser de tels taillants, dits à gradient de composition ou à gradient de propriétés, il a été proposé de réaliser des cermets non denses à gradient de porosité, et de les infiltrer par une phase liante afin d'améliorer la ductilité d'une zone au coeur du cermet. Cependant, cette méthode est mal adaptée, en particulier aux systèmes WC-Co, car elle conduit à la destruction partielle du squelette de carbure préexistant à l'infiltration et, de ce fait, ne permet pas d'obtenir les propriétés souhaitées pour le taillant. L'infiltration est un enrichissement en liquide d'un système solide/liquide non parfaitement dense sous la seule force motrice de la capillarité encore appelée pression capillaire. L'infiltration fait intervenir une troisième phase dite non condensée (phase gazeuse) en plus des deux phases condensées (solide, liquide).

[0007] Il a également été proposé de réaliser des cermets à gradient de composition ayant une surface externe dure et un coeur ductile, par frittage naturel (sans application d'une pression extérieure) en phase solide

d'une pièce multicouches, chacune des couches ayant une composition différente. Toutefois, cette méthode ne permet pas de densifier complètement le matériau et doit être suivi d'un traitement coûteux de compaction isostatique à chaud. En outre, la préparation du cermet à gradient de composition est complexe puisqu'elle nécessite la réalisation d'une succession de couches élémentaires qui s'emboîtent les unes dans les autres, chaque couche ayant une composition différente. Enfin, ce procédé qui est complexe et très coûteux, ne permet pas d'obtenir un gradient continu de composition. De ce fait, un cermet ainsi obtenu, comporte une succession de couches de duretés et de coefficients de dilatation sensiblement différents les uns des autres, engendrant des risques de délaminage à l'interface entre deux couches successives.

[0008] Afin de remédier aux inconvénients du frittage en phase solide, il a été proposé de réaliser de tels matériaux par frittage naturel en phase liquide, ce qui permet d'obtenir très rapidement et en une seule étape, un matériau à structure graduelle complètement dense. Mais, ce procédé présente l'inconvénient d'atténuer assez fortement le gradient de composition en raison de la migration de liquide entre les couches de faible épaisseur. En outre, et contre toute attente, le gradient de composition reste discontinu lorsque la durée de maintien à l'état liquide reste inférieure à une durée critique au-delà de laquelle on constate une complète homogénéisation du cermet.

[0009] Pour ces différentes raisons, les trois méthodes qui ont été proposées par le passé sont inadaptées à la fabrication industrielle d'outils pour le forage, ayant des propriétés d'emploi satisfaisantes, à la fois de résistance à l'usure en surface et de ductilité ou de ténacité à coeur.

[0010] Par ailleurs, afin d'améliorer la tenue en service d'outils coupants, il a été proposé de déposer à la surface de cermets des revêtements durs en nitrure, carbonitruure, oxyde ou borure. De telles méthodes ont été décrites par exemple dans les brevets US 4,548,786 ou US 4,610,931. Mais, ces méthodes présentent l'inconvénient d'améliorer uniquement la résistance à l'usure par abrasion du cermet, et ce uniquement sur de faibles épaisseurs (quelques microns). Par ailleurs, le revêtement étant de nature différente par rapport à celle du taillant, un délaminage ou écaillage de cette couche peut se produire suite à une sollicitation thermo-mécanique du taillant.

[0011] Il a été également proposé d'améliorer à la fois la résistance à l'usure de la surface ainsi que la résistance aux chocs de cermets du type WC-Co en mettant en contact un cermet dense sous stoechiométrique en carbone avec une phase gazeuse riche en carbone (méthane). Sous l'effet de la température, le carbone de la phase gazeuse diffuse dans le cermet sous stoechiométrique et réagit avec la phase η , selon la réaction chimique $2C + CO_3W_3C \text{ (phase } \eta) \rightarrow 3WC + 3Co$ conduisant à une libération de cobalt qui migre vers les zones plus pauvres en cobalt. Cette méthode décrite par exemple dans le

brevet US 4,743,515, présente cependant l'inconvénient de conduire à un gradient de phase liante riche en cobalt sur un ou deux millimètres, tout en conservant le coeur du cermet fragile, puisque constitué de la phase n, pouvant facilement se fissurer au cours de chocs répétés.

[0012] Enfin, il a été proposé de réaliser des outils de coupe ayant des structures particulières, notamment des structures en nid d'abeille, dont l'avantage est de combiner à la fois une bonne résistance à l'usure et une bonne ténacité. Ces cermets à microstructure fonctionnelle présentent un compromis de propriétés ductile/fragile intéressant mais demeure insuffisant pour l'application recherchée. Ce matériau composite fait l'objet du brevet US 5,880,382.

[0013] Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un moyen permettant de fabriquer dans des conditions industrielles satisfaisantes des blocs en matériau dense à base de cermet destinés à des outils de coupe ou de forage ayant à la fois une très bonne résistance à l'usure en surface et une bonne ténacité à coeur de façon à avoir une durée de vie améliorée par rapport à celle des outils conventionnels.

[0014] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour fabriquer une pièce comprenant au moins un bloc en matériau dense constitué de particules dures dispersées dans une phase liante, le matériau dense étant susceptible d'être enrichi localement en phase liante par imbibition d'un matériau d'imbibition.

[0015] Selon ce procédé, on dépose sur tout ou partie de la surface du bloc, un matériau de protection capable d'empêcher la migration du matériau d'imbibition à travers les parois sur lesquelles il est déposé et éventuellement modifiant la cinétique de migration de la phase liante dans le bloc, en laissant libre au moins une aire d'imbibition d'une surface du bloc, on met l'aire d'imbibition au contact d'un matériau d'imbibition capable d'enrichir localement le bloc en phase liante, puis on soumet le bloc dense à un cycle thermique adapté constitué d'un chauffage, d'un maintien en température et d'un refroidissement, de façon à faire passer partiellement ou totalement à l'état liquide le matériau d'imbibition et la phase liante du bloc de telle sorte que l'enrichissement en phase liante se fasse uniquement à travers l'aire d'imbibition.

[0016] De préférence, le cycle thermique est réalisé, de telle sorte qu'il se forme dans l'ensemble constitué par le bloc en matériau dense et le matériau d'imbibition, un gradient de température tel que la température minimale d'imbibition est atteinte à l'interface entre le bloc et le matériau d'imbibition, et tel que, dans le bloc, la température est supérieure à la température minimale d'imbibition et, dans le matériau d'imbibition, au moins au voisinage de l'interface, la température est inférieure à la température minimale d'imbibition.

[0017] Le cycle thermique peut aussi être réalisé de telle sorte que le temps passé à l'état liquide et que la température de maintien engendrent un volume liquide

du matériau d'imbibition juste suffisant pour l'enrichissement recherché.

[0018] Le matériau d'imbibition est, par exemple une pastille constituée d'un compact de poudre agglomérée à froid sous charge dont une face est au contact d'une surface du bloc en matériau dense. Il présente de préférence un changement local de composition de sa phase liante à la suite d'une montée en température dans un creuset conduisant à un non effondrement du matériau d'imbibition.

[0019] Le matériau d'imbibition peut aussi être sous forme d'une pâte (mélange d'une poudre et d'un ciment aqueux) déposée sur une surface du bloc en matériau dense, par exemple au pinceau, ou sous forme d'un revêtement projeté par plasma ou par laser. L'avantage d'un tel conditionnement du matériau d'imbibition est qu'il peut s'adapter à toutes les géométries de blocs.

[0020] De préférence, le bloc au contact du matériau d'imbibition est disposé dans un creuset en matériau réfractaire chimiquement inerte vis-à-vis du matériau d'imbibition, par exemple en alumine ou en graphite, et chauffé dans un four sous atmosphère contrôlée ou sous vide.

[0021] Les phases constitutives du bloc en matériau dense comprennent en général au moins des particules dures d'un ou plusieurs carbures métalliques, et une phase liante métallique ductile, qui de préférence forme un eutectique en température avec le ou les carbures métalliques. Le bloc peut être constitué en outre d'autres particules dures telles que des particules de diamant.

[0022] Le matériau d'imbibition a de préférence une composition proche de celle de la phase liante du bloc en matériau dense. En particulier, au-dessus de la température d'imbibition, la composition du matériau d'imbibition est proche de celle de la phase liante liquide du bloc en matériau dense. Par exemple, il est constitué, pour au moins 85% en poids, d'un eutectique formé entre le ou les carbure(s) métallique(s) du bloc et la phase liante métallique, dont la température de fusion est inférieure ou égale ou légèrement supérieure à la température de fusion de la phase liante du bloc, la phase liante métallique du matériau d'imbibition étant constituée d'un ou plusieurs éléments métalliques pris parmi Co, Fe, Ni, et pour au plus 15% en poids, d'un ou plusieurs éléments métalliques pris parmi Cu, Si, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, le reste étant des impuretés.

[0023] La température d'imbibition est, en général, la température eutectique T_e du matériau d'imbibition et correspond, en général à la température de fusion de la phase liante du bloc dense.

[0024] De préférence, le cycle thermique comprend une montée en température à une température de maintien T_m supérieure ou égale à la température eutectique T_e du matériau d'imbibition, de préférence inférieure à $T_e + 200^\circ\text{C}$, et mieux, inférieure à $T_e + 100^\circ\text{C}$, suivi de préférence d'un court maintien à la température T_m , puis d'un refroidissement rapide (environ $50^\circ\text{C}/\text{min}$) à une température inférieure à T_e , et, enfin, d'un refroidissement plus lent (10 à $5^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à la température am-

biente.

[0025] Le matériau dont est constitué le bloc en matériau dense peut être un cermet du type WC-Co ou WC-[Co et/ou Ni et/ou Fe], auquel on a éventuellement ajouté des particules de diamant, et le matériau d'imbibition est un eutectique du type WC-M, M étant constitué d'un ou plusieurs métaux pris parmi Co, Ni et Fe.

[0026] Le cermet dont est constitué le bloc en matériau dense peut notamment être du type WC-Co et comprendre au plus 35% en poids de cobalt, et le matériau d'imbibition peut notamment être un eutectique du type WC-Co, comprenant au plus 65% en poids de cobalt.

[0027] Lorsque l'on dépose sur la surface du bloc en matériau dense une couche de protection, cette couche de protection peut être constituée notamment de nitrure de bore, mais aussi éventuellement de graphite ou d'alumine.

[0028] Le bloc en matériau dense est par exemple un taillant d'outil de forage, et, après le traitement d'imbibition, on peut rapporter sur une face du bloc une plaquette diamantée de type PDC (Polycrystalline Diamond Compact : « Compact de diamant polycristallin ») ou TSP (Thermally Stable Polycrystalline diamond : « Diamant polycristallin thermiquement stable »).

[0029] La plaquette diamantée peut être directement rapportée par un procédé HPHT (Haute Pression - Haute Température) sur le bloc en matériau dense préalablement traité par imbibition. La plaquette diamantée peut, aussi, être rapportée sur un autre bloc support en cermet dense homogène qui est, ensuite, assemblé par imbibition sur le premier bloc traité par imbibition.

[0030] L'invention concerne également un taillant pour outil de forage destiné à couper et/ou à broyer les roches, tel qu'un trépan, un pic de mine, un tricône, un outil imprégné, comprenant un bloc constitué de particules dures dispersée(s) dans une phase liante, notamment du type WC-Co, éventuellement additionné de diamants, qui comporte, sur une distance supérieure à 0,5 mm, un gradient continu de composition de façon à constituer un coeur tenace débouchant sur une face, entouré d'une couche dure en surface.

[0031] Le taillant peut, en outre, être surmonté d'une plaquette de diamant de type PDC ou TSP sur une face du bloc.

[0032] L'invention concerne enfin un outil de broyage et/ou de taillage de roches comprenant au moins un taillant selon l'invention.

[0033] L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative en regard des figures annexées, dans lesquelles :

- la figure 1 est un schéma de fabrication par imbibition d'un bloc en cermet dense ayant une surface extérieure dure et un coeur tenace ;
- la figure 2 est un schéma d'un cycle thermique d'imbibition d'un bloc en cermet dense ayant une surface extérieure dure et un coeur tenace ;
- la figure 3 est un schéma en coupe transverse sui-

vant la hauteur h d'un cermet dense dont le coeur a été rendu plus tenace par imbibition ;

- la figure 4 est un schéma du profil de répartition en phase liante le long de la hauteur h de la face inférieure à la face supérieure du cermet dense dont le coeur a été rendu plus tenace par imbibition, représenté à la figure 3 ;
- la figure 5 est une vue en coupe transverse d'un taillant pour outil de forage constitué d'un bloc en cermet dense dont le coeur a été rendu plus tenace, et sur lequel une plaquette de diamant a été rapportée ;
- la figure 6 est une vue en coupe transverse d'un taillant pour outil de forage, comprenant un premier bloc en cermet dense dont le coeur a été rendu tenace, et sur lequel a été assemblé par imbibition un second bloc en matériau dense surmonté d'une plaquette de diamant.

[0034] D'une façon générale, les taillants pour outil de forage, ou plus généralement pour outil de coupe, sont des pièces comprenant des blocs de forme généralement parallélépipédique ou de forme cylindrique, obtenus par métallurgie des poudres, constitués d'un matériau dont la structure comprend d'une part des particules dures telles que des carbures métalliques, et en particulier des carbures de tungstène, et d'autre part une phase liante constituée d'un métal ou alliage métallique qui, au contact des carbures, peut former, en température, un eutectique ayant une température de fusion inférieure à la fois à la température de fusion des carbures et à la température de fusion du métal ou de l'alliage métallique. Ce métal ou cet alliage métallique est par exemple du cobalt, mais peut être également du fer, ou du nickel, ou un mélange de ces métaux. En outre, la phase liante peut contenir des métaux d'addition dont la somme des teneurs peut atteindre 15% en poids, mais, en général, ne dépasse pas 1% en poids. Ces métaux d'addition peuvent être du cuivre pour améliorer la conductivité électrique, ou du silicium qui a un effet tensioactif par rapport au système constitué par le carbure et par la phase liante, ou qui peuvent être encore des éléments carburigènes pouvant former des carbures mixtes ou des carbures du type M_xC_y autre que le carbure de tungstène. Ces différents éléments sont notamment le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium, le niobium, le tantale, le titane, le zirconium et l'hafnium.

[0035] Outre ces éléments principaux, la composition de la phase liante peut comporter des éléments d'addition que l'on rencontre habituellement dans de tels matériaux et qui modifient la forme et/ou inhibent le grossissement des particules dures. L'homme du métier connaît ces éléments. Enfin, la composition chimique de ces matériaux comprend des impuretés inévitables qui résultent des procédés d'élaboration. L'homme du métier connaît ces impuretés.

[0036] Pour certaines applications, afin de renforcer la résistance à l'usure des taillants, on ajoute des particules

de diamant. Ces particules de diamant sont rajoutées au mélange de poudre qui sert à la fabrication du bloc par frittage.

[0037] D'une façon générale, après frittage, le bloc est dense et constitué de particules dures dispersées dans une phase liante. Ainsi le bloc est constitué d'un matériau dense.

[0038] Dans le cas du système WC-Co, la composition de l'eutectique qui se forme en température a une teneur en cobalt d'environ 65% en poids. Bien évidemment, les propriétés d'emploi du bloc obtenues ainsi dépendent notamment des proportions relatives de carbure(s) et de métal ou alliage métallique. Dans le cas des matériaux de forage, sa teneur en phase liante est en général bien inférieure à celle de l'eutectique et même sensiblement inférieure à 35% en poids. En effet, plus la teneur en phase liante est faible, plus la dureté, et donc la résistance à l'usure du matériau, est élevée. Cependant, plus cette teneur en phase liante est faible, plus la ténacité du cermet est faible. Ces propriétés de ces matériaux, appelés cermets, sont bien connues de l'homme du métier.

[0039] En outre, les propriétés du cermet dépendent également de la taille et de la forme des grains de carbure.

[0040] Afin d'améliorer les propriétés des blocs considérés conformément à l'invention, on utilise une méthode d'enrichissement en phase liante d'une partie du bloc et éventuellement de modification de sa composition, par imbibition, à partir d'un cermet fritté dense ayant, de préférence, une composition homogène.

[0041] Le phénomène d'imbibition est possible dans les systèmes biphasés (particules dures constituant la phase solide - phase liante constituant la phase liquide à la température d'imbibition) remplissant certaines conditions. Ainsi, à la température d'imbibition ($T \geq T_e$), la phase liante qui est liquide, doit mouiller les particules dures, ces mêmes particules dures doivent être partiellement solubles dans la phase liante liquide et le système doit présenter un mûrissement d'Ostwald avec modification de la forme des particules dures sans nécessairement un grossissement de ces particules par le phénomène de dissolution - précipitation.

[0042] Pour réaliser l'imbibition, il faut mettre en contact un cermet dense ayant une teneur en phase liante inférieure à une teneur critique (35% en poids dans le cas du système WC-Co) avec un matériau d'imbibition de composition adaptée et porter le tout à une température suffisante pour que le matériau d'imbibition et la phase liante soient liquides ou tout au moins partiellement liquides. Lorsque ces conditions sont réalisées, il y a transfert de phase liante à l'intérieur du cermet et donc, enrichissement de celui-ci en phase liante. En général, le matériau d'imbibition a de préférence une composition identique ou voisine de celle de l'eutectique du cermet considéré à la température d'imbibition. Dans ce cas, l'imbibition augmente la teneur du cermet en phase liante sans modifier la composition chimique de ce matériau.

Ce phénomène peut se poursuivre jusqu'à ce qu'il y ait saturation en phase liante du cermet. Pour un cermet du type carbure de tungstène/cobalt avec un matériau d'imbibition de même nature, la saturation est obtenue pour une teneur en cobalt d'environ 35% en poids dans le cermet.

[0043] Le matériau d'imbibition peut avoir une composition différente de celle de la phase liante du cermet dense. Dans ce cas, il y a non seulement enrichissement du cermet en phase liante, mais également modification de la composition chimique de la phase liante et éventuellement de la phase carbure.

[0044] Le phénomène d'imbibition est thermiquement activé et sa cinétique est donc liée à la température mais également à la teneur initiale en phase liante du cermet, ainsi qu'à la taille et à la forme des particules dures.

[0045] L'imbibition est utilisée habituellement pour enrichir des blocs en cermet dense en phase liante en trempant une de leurs extrémités dans un liquide ayant la composition de l'eutectique du cermet considéré. Cette méthode a pour inconvénient que le matériau d'imbibition devenu liquide migre non seulement dans le cermet au travers de(s) zone(s) de contact mais aussi au travers des faces jouxtant cette (ces) zone(s) de contact, rendant la forme du gradient difficilement maîtrisable.

[0046] Aussi, pour obtenir le résultat souhaité qui est l'inverse du résultat obtenu habituellement au trempé, les inventeurs ont imaginé de procéder comme on va l'expliquer maintenant.

[0047] Comme représenté à la figure 1, on dispose un bloc 1 à traiter, en matériau dense constitué de particules dures noyées dans une phase liante, au contact d'une pastille 2 constituée d'un matériau d'imbibition susceptible de migrer, à partir d'une certaine température, par imbibition à l'intérieur du bloc 1. Le bloc 1 est de forme généralement cylindrique ou parallélépipédique et, comporte une face inférieure 3, une ou plusieurs faces latérales 5 et une face supérieure 6. La pastille 2 en matériau d'imbibition est en contact de la face inférieure 3 du bloc 1, et l'aire de contact 4 de la pastille 2 en matériau d'imbibition et du bloc 1, encore appelée aire d'imbibition, est de surface sensiblement inférieure à la surface de la face inférieure 3 du bloc 1. C'est notamment le positionnement et l'étendue de l'aire d'imbibition par rapport à la face inférieure 3 du cermet dense qui déterminent la forme du gradient. La face ou les faces latérales 5 et la face supérieure 6 du bloc 1 sont recouvertes d'une couche 7 en matériau de protection. Ce matériau de protection qui est par exemple du nitrure de bore, est destiné d'une part à empêcher le transfert de matériau d'imbibition à travers cette couche de protection et d'autre part, à modifier la cinétique de migration de la phase liante dans le bloc. L'ensemble constitué par le bloc 1 avec sa couche de protection 7 et par la pastille 2 de matériau d'imbibition, est disposé dans un creuset inerte chimiquement aux températures du traitement thermique, par exemple en alumine ou en graphite 8 placé dans un four 9 sous atmosphère contrôlée qui peut être un four sous vide ou

un four sous atmosphère d'azote ou d'argon. Ce four devra être capable d'atteindre une température suffisante, de telle sorte que le matériau d'imbibition et la phase liante du bloc soient partiellement ou totalement à l'état liquide, par exemple 1350°C, ou même 1320°C, pour le cas d'un bloc en WC-Co, avec des vitesses de chauffe et de refroidissement élevées afin de pouvoir maîtriser et en particulier minimiser le temps que l'ensemble passera au-dessus de la température eutectique du système traité qui est la température à partir de laquelle l'imbibition se produit et, qui, pour les cermets du type WC-Co, est de l'ordre de 1300°C. Ce four peut être un four à résistance, un four à induction, un four à micro-ondes ou encore une installation SPS (Spark Plasma Sintering : « frittage flash »).

[0048] Le bloc 1 en matériau dense est alors soumis à un cycle thermique qui comporte d'abord un chauffage jusqu'à une température supérieure ou égale à la température à laquelle au moins la zone de contact 4 entre la pastille 2 en matériau d'imbibition et la surface inférieure 3 du bloc 1 passe à l'état liquide. Le chauffage est effectué de manière à ce que la température à l'intérieur du bloc soit supérieure à la température T_e de fusion de l'eutectique du bloc.

[0049] De préférence, on utilise le gradient naturel de température du four pour que le chauffage soit effectué de façon à ce que la température à l'intérieur d'au moins une partie de la pastille 2 reste inférieure à la température de fusion du matériau d'imbibition.

[0050] En procédant ainsi, à la température d'imbibition le matériau d'imbibition pénètre par migration à l'intérieur du bloc en matériau dense au niveau de la zone de contact entre la pastille de matériau d'imbibition et la surface inférieure du bloc, par contre, il ne migre pas par les parois latérales externes 5, ni par la paroi supérieure 6 du bloc. Ainsi, l'enrichissement en matériau d'imbibition du bloc en matériau dense se fait essentiellement dans une zone interne débouchant sur la paroi inférieure 3 et s'étendant vers l'intérieur du bloc.

[0051] Plus précisément, le traitement thermique comporte, comme on l'a représenté à la figure 2, une phase 15 de chauffage jusqu'à la température T_e de fusion de l'eutectique, puis une phase 16 dans laquelle la température est maintenue au-dessus de la température T_e jusqu'à une température de maintien T_m à laquelle le bloc est maintenu pendant un temps de maintien t_m , puis une phase 17 dans laquelle le bloc 1 est refroidi très rapidement jusqu'à une température inférieure à la température T_e et, enfin, une phase 18 de refroidissement plus lent jusqu'à la température ambiante.

[0052] Pendant la phase de chauffage, en dessous de la température T_e , le matériau d'imbibition se consolide et subit un retrait. Au-delà de la température T_e , il se forme un liquide eutectique à la surface de contact.

[0053] La température de palier ne doit pas être trop éloignée de la température T_e , mais suffisamment pour engendrer assez de liquide et permettre le mouillage et la migration d'un liquide en équilibre chimique avec le

cermet dense à imbiber. Cet écart de température est par exemple au maximum de 200°C ou mieux de 100°C, et de préférence inférieur à 50°C.

[0054] Le temps total t_t au-dessus de la température T_e minimale d'imbibition, en général inférieur à 15min, ainsi que la température de maintien T_m et le temps de maintien t_m , sont choisis pour assurer une répartition adaptée du matériau d'imbibition à l'intérieur du bloc en matériau dense. L'homme du métier sait choisir ces paramètres.

[0055] Le refroidissement entre la température de palier et la température eutectique d'imbibition est effectué rapidement, de façon à éviter une migration incontrôlée du matériau d'imbibition.

[0056] Pour cela, il est souhaitable que la vitesse de refroidissement rapide soit supérieure à 40°C/min, mieux, supérieure à 50°C/min et mieux encore supérieure à 60°C/min. Cependant, afin d'éviter d'engendrer des contraintes trop fortes dans le bloc en matériau dense, il est préférable que la vitesse de refroidissement reste inférieure à 100°C/min.

[0057] En dessous de la température eutectique, la migration du matériau d'imbibition étant bloquée, le refroidissement se fait à une vitesse sensiblement plus faible de façon à éviter d'engendrer des contraintes résiduelles trop importantes à l'intérieur du bloc en matériau dense.

[0058] En procédant ainsi, on obtient des blocs denses tel que celui qui est représenté en coupe à la figure 3 et qui comporte un coeur 20 ayant une forte teneur en phase liante et une zone externe 21 ayant une faible teneur en phase liante. Du fait de sa faible teneur en phase liante, la zone externe 21 a une dureté très élevée, donc une très grande résistance à l'usure mais une ténacité faible. En revanche du fait de sa forte teneur en phase liante, la zone interne 20 a une très bonne ténacité.

[0059] De par le procédé d'imbibition qui vient d'être décrit et qui correspond à un enrichissement progressif du cermet dense en phase liante, l'évolution de la teneur en phase liante se fait de façon continue en diminuant depuis le coeur vers les faces actives du bloc. Cela est représenté de façon schématique à la figure 3 par des lignes d'isoteneur en phase liante 22a, 22b, 22c, 22d et à la figure 4 par un profil de répartition en phase liante le long de la hauteur h de la face inférieure à la face supérieure du cermet dense.

[0060] Lorsque le bloc en cermet dense est du type carbure de tungstène/cobalt, celui-ci doit avoir une teneur en cobalt inférieure à 35% en poids. En effet, au-delà de cette teneur le procédé d'imbibition est impossible. Pour enrichir un tel bloc en son propre liant, on met ce bloc en contact avec un matériau d'imbibition constitué d'un mélange de carbure de tungstène/cobalt dont la teneur en cobalt peut varier entre 35% et 65% en poids. De préférence, pour le système WC-Co, le mélange a la composition eutectique correspondant à 65% en poids de cobalt. Ce mélange de carbure de tungstène/cobalt est homogénéisé, par exemple à sec ou en voie humide,

de préférence dans un turbula, pendant plusieurs heures. Le mélange est ensuite compacté, par exemple à froid dans un moule simple action ou est mélangé à un ciment aqueux. Lorsque le matériau d'imbibition est compacté à froid, il se présente sous forme d'une pastille qui est mise au contact du bloc que l'on veut traiter. Lorsque le matériau d'imbibition est constitué d'une poudre mélangée à un ciment aqueux, il peut être déposé sur le bloc au pinceau sur une zone délimitée qui peut avoir une forme quelconque. Il peut également être déposé par des techniques du type projection plasma ou projection laser. La technique de dépose au pinceau ou par projection a l'avantage de permettre de déposer le matériau d'imbibition sur une zone quelconque d'un bloc dont la forme peut être plus complexe que celle d'un parallélépipède ou d'un cylindre.

[0061] On notera que, pour chaque bloc en matériau dense à traiter, la dimension et la forme de l'aire d'imbibition, doivent être adaptées à la forme du gradient que l'on veut générer à l'intérieur du bloc. L'homme du métier sait faire ces adaptations.

[0062] Par ailleurs, les inventeurs ont constaté de façon tout à fait inattendue que la présence de la couche de protection sur la surface extérieure du bloc en matériau dense avait une incidence significative sur la migration du matériau d'imbibition à l'intérieur du bloc

[0063] En particulier, ils ont constaté que la couche de protection permettait d'obtenir un gradient en phase liante plus marqué et par conséquent un gradient de dureté beaucoup plus important que ce qui est possible d'obtenir en l'absence de ce matériau de protection. En outre, le gradient en phase liante peut être en forme de dôme.

[0064] Cet effet est illustré par les deux exemples suivants, qui concernent tous les deux le traitement d'un bloc dense en carbure de tungstène/cobalt dont la teneur en cobalt avant traitement est de 13% en poids, le matériau d'imbibition étant constitué par une pastille de carbure de tungstène/cobalt à composition eutectique, c'est-à-dire à environ 65% en poids de cobalt. La taille des grains de WC est par exemple d'environ 1 µm correspondant à une dureté initiale de 1230 HV. Dans les deux cas, l'ensemble est disposé dans un creuset en alumine à l'intérieur d'un four à résistance et porté à la température de 1350°C (température échantillon) pendant 3 minutes.

[0065] Dans le premier exemple, les parois extérieures du bloc dense qui n'étaient pas destinées à être en contact avec le matériau d'imbibition, ont été revêtues d'un matériau de protection constitué de nitrure de bore. Après traitement, la dureté au voisinage de la surface extérieure du bloc était de l'ordre de 1370 HV, alors que la dureté minimale à l'intérieur du coeur du bloc était de 890 HV seulement, soit une différence de dureté de l'ordre de 480 HV, la variation de dureté pouvant s'effectuer sur des distances de l'ordre de 5mm.

[0066] Dans le deuxième exemple, donné à titre de comparaison, les parois externes du bloc dense n'ont pas été revêtues de couche protectrice. La dureté maxi-

male observée a été de 1200 HV à la surface extérieure du bloc, et la dureté minimale, au coeur du bloc de 1010 HV, ce qui correspond à une différence de 190 HV seulement.

[0067] La différence entre les deux résultats peut avoir différentes explications. On peut notamment penser que le matériau de protection augmente l'énergie interfaciale entre la phase liante et la phase carbure, et donc, a une incidence sur la migration de la phase liante à l'intérieur du bloc.

[0068] Le procédé qui vient d'être décrit et qui permet d'obtenir des blocs denses destinés à constituer des taillants d'outils présente l'avantage de permettre l'obtention de blocs dont la partie externe est dure et la partie centrale est tenace. Cette variation de dureté se fait sur des distances millimétriques. En particulier, la variation de dureté se fait sur une distance supérieure à 0,5 mm, de préférence, supérieure à 1 mm, voire supérieure à 2 mm, ou même 3 mm, mais de préférence inférieure à 30 mm, mieux inférieure à 8 mm, même inférieure à 6 mm.

[0069] En outre, les inventeurs ont constaté qu'après imbibition du bloc dense, il est possible de déposer sur la face supérieure du bloc, une plaquette de diamant synthétique, tout en conservant en partie le gradient obtenu par le traitement d'imbibition. Cette couche de diamant de relativement forte épaisseur, de préférence supérieure à 0,5 mm, peut être mise en place par pressage d'une poudre de graphite par le procédé HPHT (Haute Pression - Haute Température). On obtient alors un taillant tel que représenté en coupe à la figure 5 qui est constitué d'un bloc support 40 en cermet dense dont le coeur 41 a été enrichi en phase liante par imbibition afin d'être plus tenace, et d'une plaquette de diamant 42 rapportée sur une face 43 du bloc support.

[0070] Lorsque la plaquette de diamant a été rapportée sur un bloc en matériau dense qui a été traité avec une couche protectrice telle que l'on vient de la décrire, l'amplitude du gradient de dureté à l'intérieur du bloc support n'est plus que de 350 HV au lieu de 480 HV, mais la dureté maximale en périphérie de l'échantillon est de 1550 HV au lieu de 1370 HV et la dureté minimale est de 1200 HV au bas du bloc au lieu de 890 HV, soit un bloc support plus dur en surface, mais un peu moins tenace à coeur comparé au même bloc traité, avant l'opération HPHT.

[0071] Cette évolution de la dureté résulte de l'opération de pressage du diamant, qui a une incidence sur le gradient de cobalt et donc sur la dureté du support de la plaquette de diamant.

[0072] Pour déposer une couche de diamant sur un bloc support en cermet dense, on peut également procéder selon une deuxième méthode qui est illustrée à la figure 6.

[0073] Selon cette deuxième méthode, on utilise un bloc 50 en cermet dense qui a été traité selon l'une ou l'autre des méthodes d'imbibition indiquées ci-dessus afin de lui conférer un coeur 51 dont la ténacité a été améliorée par augmentation de la teneur en phase liante.

Sur ce cermet on assemble par imbibition au travers d'une surface 55 un taillant 52 constitué d'un bloc support 53 en cermet dense et homogène sur lequel a été rapportée préalablement une plaquette de diamant 54.

[0074] Les compositions des blocs 53 et 50 sont choisies de telle sorte que, lorsqu'on les met en contact et qu'on les porte à une température supérieure ou égale à la température eutectique, il y a migration de phase liante de l'un des blocs vers l'autre, de façon à assurer le parfait assemblage de ces deux blocs. Pour obtenir ce résultat, il convient de choisir, pour les blocs 53 et 50, des cermets ayant des compositions et/ou des tailles et/ou des formes de particules dures telles que les pressions de migration soient différentes. Ces pressions de migration dépendent notamment de la taille et de la forme des particules de carbure et de la teneur en phase liante. L'homme du métier sait choisir ces structures de cermets.

[0075] Le procédé qui vient d'être décrit permet de fabriquer des taillants pour des têtes d'outils de forage tels que des tricônes, des outils PDC ou TSP, des outils imprégnés pour le forage pétrolier, ou encore des taillants pour des outils d'abattage ou de fragmentation des roches ou de foration, dans le domaine des mines, du génie civil, ou encore des outils pour l'usinage des matériaux.

[0076] Ces taillants sont des pièces qui comportent au moins un bloc en matériau dense obtenu par le procédé selon l'invention ou qui sont constitués d'un tel bloc. Ces blocs peuvent avoir des formes très diverses, adaptées au cas par cas à l'outil auquel ils sont destinés. Ils peuvent ainsi constituer des lames.

[0077] Ces taillants peuvent être implantés sur tout type d'outil destiné au forage pétrolier ou au forage minier ou encore dans le domaine du génie civil, notamment sur toute machine d'excavation du sol ou du sous-sol. Ces applications sont notamment des pics utilisés sur les machines minières du type « attaque ponctuelle » ou du type « mineur continu » ou de type « haveuse » ou des tunneliers en roches tendres. Ces applications peuvent également être des molettes utilisées sur des machines notamment à pleine section tels que des tunneliers ou des foreuses de cheminées, ou encore des trépan de foration rotative ou de foration roto-percutante.

[0078] Ce procédé peut également être utilisé pour fabriquer des éléments d'outils de travail du métal pour lesquels on souhaite obtenir une surface active très dure sur un corps plus tenace.

Revendications

1. Procédé pour fabriquer une pièce comprenant au moins un bloc en matériau dense (1, 40, 50) constitué de particules dures, de nature identique ou différente, dispersées dans une phase liante, le matériau dense étant susceptible d'être enrichi localement en phase liante par imbibition d'un matériau d'imbibition, **caractérisé en ce qu'on dépose sur**

tout ou partie de la surface du bloc en laissant libre au moins une aire d'imbibition (4) d'une surface (3) du bloc un matériau de protection (7) capable d'empêcher la migration du matériau d'imbibition à travers les parois sur lesquelles il est déposé et éventuellement de modifier la cinétique de migration de la phase liante dans le bloc, on met l'aire d'imbibition (4) de la surface (3) du bloc (1) au contact d'un matériau d'imbibition (2), puis on soumet le bloc dense au contact du matériau d'imbibition à un cycle thermique adapté constitué d'un chauffage, d'un maintien en température et d'un refroidissement, de façon à faire passer partiellement ou totalement à l'état liquide la phase liante du bloc, de telle sorte que l'enrichissement en phase liante se fasse uniquement à travers l'aire d'imbibition.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le cycle thermique est réalisé, de telle sorte qu'il se forme dans l'ensemble constitué par le bloc dense et le matériau d'imbibition, un gradient de température tel que la température minimale d'imbibition est atteinte à l'interface entre le bloc et le matériau d'imbibition et tel que, dans le bloc, au moins au voisinage de l'interface, la température est supérieure à la température minimale d'imbibition et, dans le matériau d'imbibition, au moins au voisinage de l'interface, la température est inférieure à la température minimale d'imbibition.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** le matériau d'imbibition est une pastille (2) constituée d'un mélange de poudre agglomérée dont une face est au contact d'une surface du bloc.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** le matériau d'imbibition est sous forme d'un revêtement sur une surface du bloc déposé par exemple au pinceau, par projection plasma ou par projection laser.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le bloc (1) au contact du matériau d'imbibition (2) est chauffé dans un four (9) sous atmosphère contrôlée ou sous vide.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les particules solides dont est constitué le matériau du bloc comprennent au moins des particules de carbures métalliques dures, et **en ce que** la phase liante est de nature métallique.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le bloc contient, en outre, des particules de diamant naturel ou synthétique, de taille allant jusqu'à 1 mm de diamètre.

8. Procédé selon la revendication 6 ou la revendication 7, **caractérisé en ce que** le matériau d'imbibition est constitué de particules dures dispersées dans une phase liante, ces particules et cette phase liante étant ou non de même nature que ceux du bloc, et dans les mêmes proportions ou non que ceux du bloc, y compris la proportion correspondant à la composition eutectique, si le système présente un eutectique.
9. Procédé selon les revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** la composition chimique du matériau d'imbibition est constituée, pour au moins 85% en poids, d'un eutectique formé entre le ou les carbure(s) métallique(s) du bloc et la phase liante métallique, de telle sorte que l'écart entre la température de fusion de la phase liante du matériau d'imbibition et la phase liante du bloc est inférieur à 200°C, et pour au plus 15%, en poids, d'un ou plusieurs éléments métalliques pris parmi Cu, Si, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, le reste étant des impuretés.
10. Procédé selon la revendication 8 ou selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la température d'imbibition est la température T_e de fusion de l'eutectique du matériau d'imbibition.
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le cycle thermique subi par le bloc en contact avec le matériau d'imbibition consiste en une montée en température jusqu'à une température de maintien T_m , comprise dans un intervalle [température eutectique du matériau d'imbibition T_e ; $T_e + 200^\circ\text{C}$], durant un temps de maintien t_m , fixé en fonction de la géométrie du bloc et de la géométrie du gradient de composition souhaité, de 0 à 15min, puis un refroidissement tout d'abord rapide (supérieur à 40°C/min) jusqu'à une température inférieure à T_e , et enfin, d'un refroidissement plus lent (inférieur à 10°C/min) jusqu'à la température ambiante.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, **caractérisé en ce que** le matériau dont est constitué le bloc est un cermet dense du type WC-Co ou WC-[Co et/ou Ni et/ou Fe], auquel on a éventuellement ajouté des particules de diamant, et **en ce que** le matériau d'imbibition est du type WC-M, M étant constitué d'un ou plusieurs métaux pris parmi Co, Ni et Fe.
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le cermet dont est constitué le bloc est du type WC-Co et comprend au plus 35% en poids de cobalt, et **en ce que** le matériau d'imbibition comprend une teneur en cobalt de 35 à 65% en poids.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** la couche de protection est constituée de nitrure de bore, de graphite ou d'alumine.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** le bloc (40, 50) est un support de taillant d'outil de forage et **en ce que** après le traitement d'imbibition du bloc, on dépose sur une face du bloc une plaquette diamantée (42, 54) de type PDC (Polycrystalline Diamond Compact) ou TSP (Thermally Stable Polycrystalline diamond).
16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** la pastille diamantée (42) est rapportée par HPHT directement sur le bloc (40).
17. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** la plaquette diamantée (54) est portée par un cermet (53) qui est assemblé par imbibition sur le bloc (50).
18. Taillant pour outil de taille de roches, tel qu'un bloc constitué de particules dures dispersées dans une phase liante, notamment du type WC-Co, éventuellement additionné de particules de diamant, **caractérisé en ce qu'il** comporte sur une distance supérieure à 0,5 mm, un fort gradient de composition continu en phase liante, de forme définie par les fonctions de l'outil, de façon à obtenir un coeur tenace, riche en phase liante, et une surface pauvre en phase liante, de dureté élevée.
19. Taillant selon la revendication 18, **caractérisé en ce qu'il** est surmonté d'une plaquette diamantée de type PDC ou TSP.
20. Outil de taille de roches comprenant au moins un taillant ou une lame selon la revendication 18 ou la revendication 19.

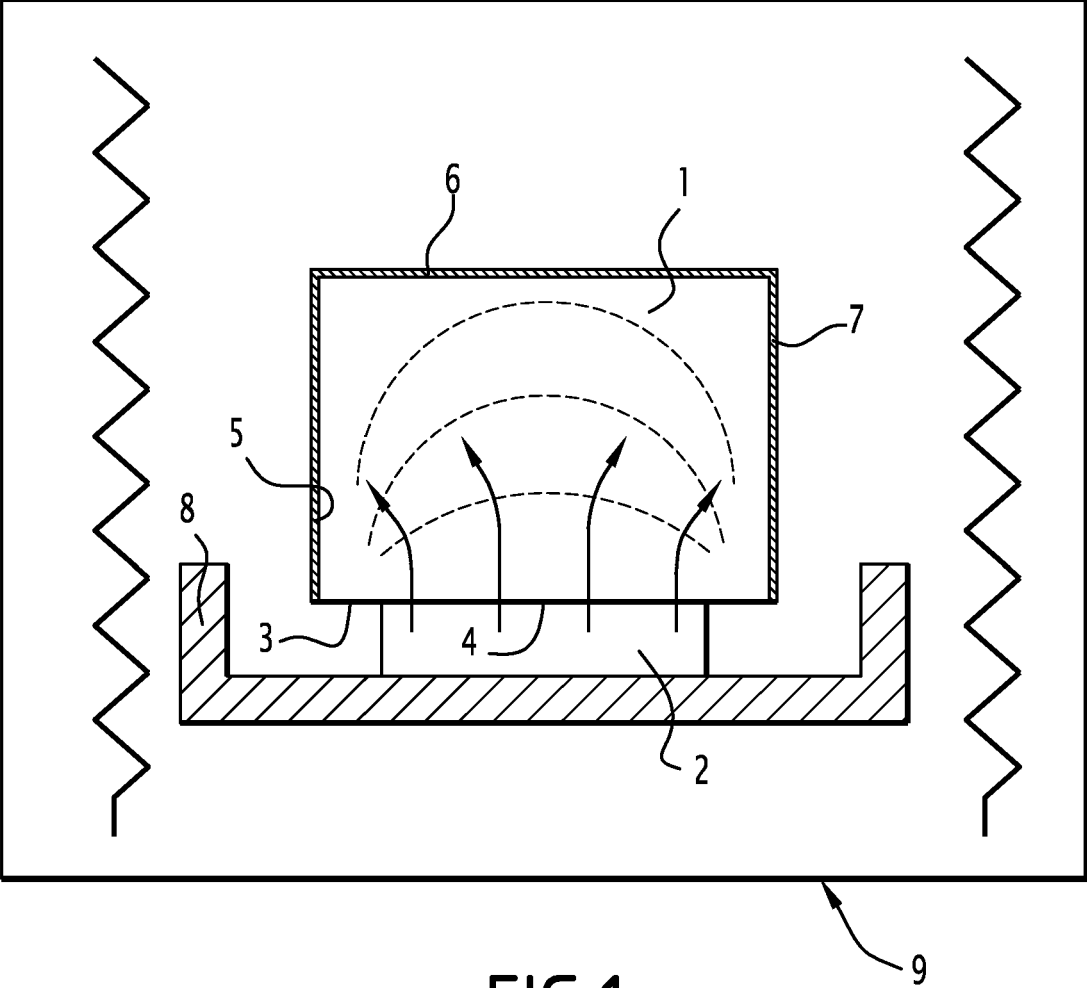


FIG.1

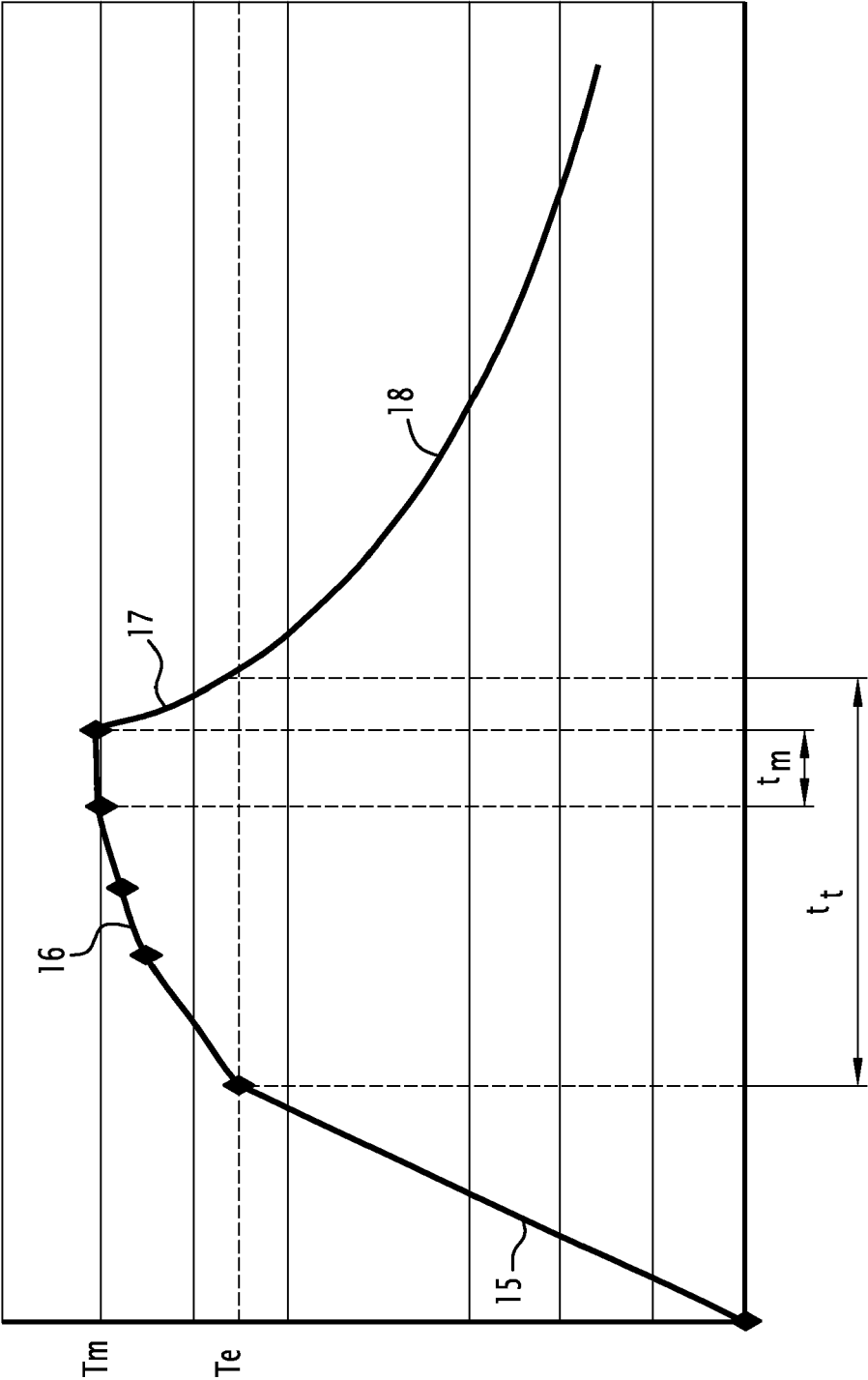


FIG.2

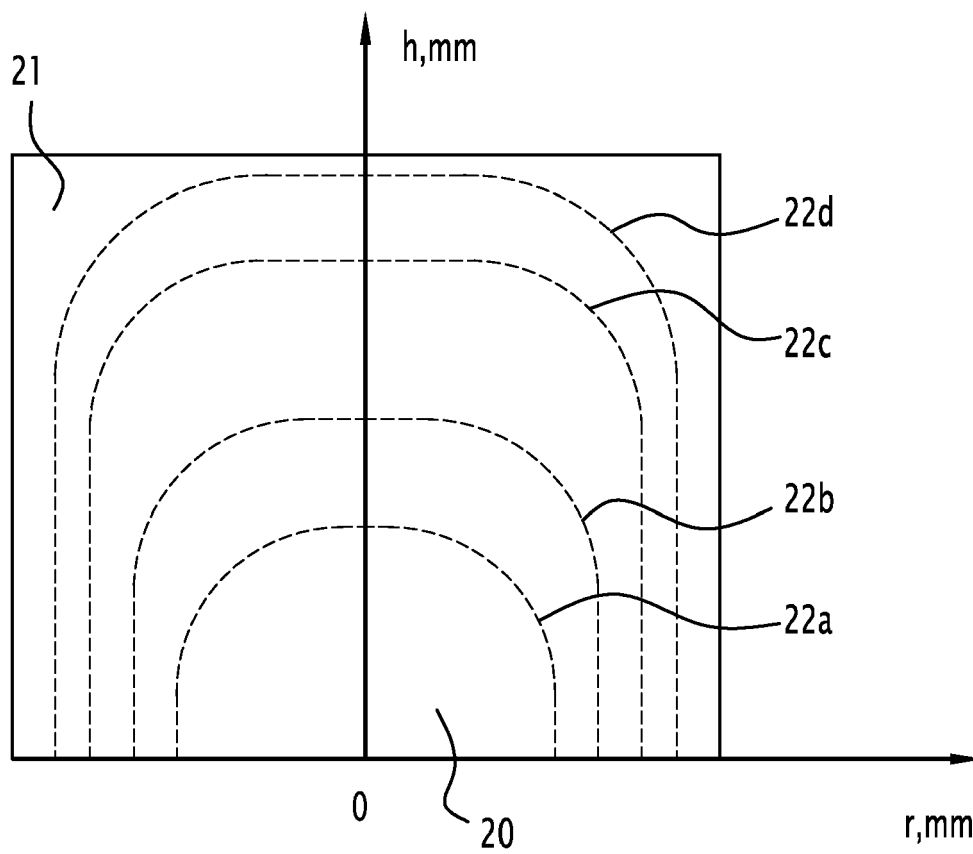


FIG.3

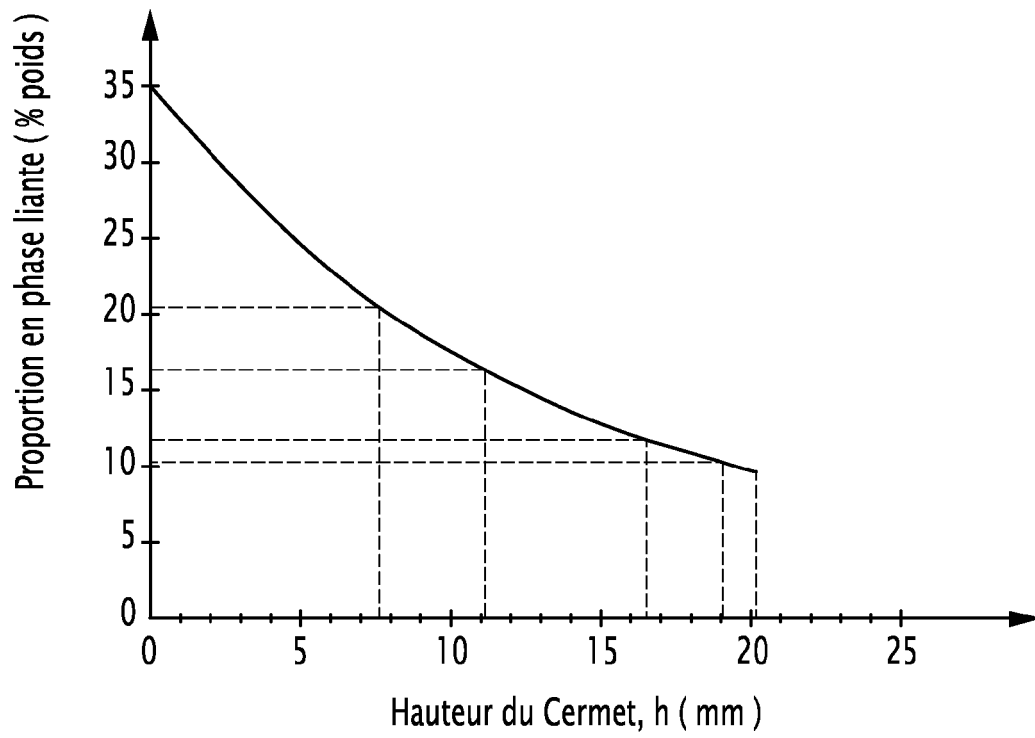


FIG.4

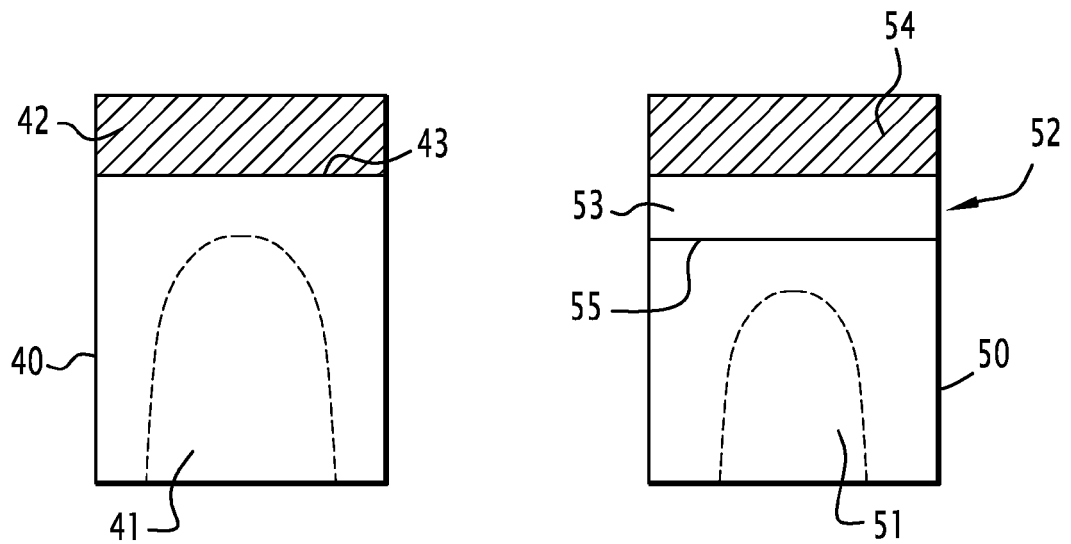


FIG.5

FIG.6



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 08 10 2886

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	PARK JONG-KU ET AL: "Anomalous growth of the complex carbide phase in carbon-deficient WC-Co hard metal during the infiltration of eutectic liquid" MATER SCI ENG A STRUCT MATER PROP MICROSTRUCT PROCESS NOV 1988, vol. A105-6, no. part1, 9 novembre 1987 (1987-11-09), pages 233-236, XP002458195 * page 233, alinéa 2 *	1-17	INV. C22C29/08 C22C1/10
Y	ROEBUCK B ET AL: "INFILTRATION AS A METHOD FOR PRODUCING WC HARDMETALS WITH CO AND NI ALLOY BINDER-PHASES" INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY AND HARD METALS, MPR PUBLISHING SERVICES LTD., SHREWBURY, GB, vol. 3, no. 1, 1 mars 1984 (1984-03-01), pages 35-40, XP000569229 ISSN: 0263-4368 * page 35, alinéa EXPERIMENTAL *	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Y	US 2002/096306 A1 (BUTCHER TRENT N [US] ET AL BUTCHER TRENT N [US] ET AL) 25 juillet 2002 (2002-07-25) * alinéa [0020] *	1-17	C22C B22F C04B
X	JAIN M ET AL: "Processing of functionally graded WC/Co/diamond nanocomposites" SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 44, no. 8-9, 18 mai 2001 (2001-05-18), pages 2099-2103, XP004327717 ISSN: 1359-6462 * alinéa [INTRODUCTION] *	18-20	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 22 juillet 2008	Examineur Morra, Valentina
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 08 10 2886

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 5 713 133 A (BHAT DEEPAK G [US] ET AL) 3 février 1998 (1998-02-03) * colonne 3, ligne 32 - ligne 49 * -----	18-20	
X	US 5 618 625 A (OKAMURA TOSHIHIKO [JP]) 8 avril 1997 (1997-04-08) * figure 1 * -----	18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 22 juillet 2008	Examineur Morra, Valentina
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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			

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 08 10 2886

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.

22-07-2008

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002096306 A1	25-07-2002	AUCUN	
US 5713133 A	03-02-1998	DE 19522372 A1 US 5560839 A	11-01-1996 01-10-1996
US 5618625 A	08-04-1997	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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.

Documents brevets cités dans la description

- US 4548786 A [0010]
- US 4610931 A [0010]
- US 4743515 A [0011]
- US 5880382 A [0012]