

(19)



(11)

EP 2 487 269 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

15.08.2012 Bulletin 2012/33

(51) Int Cl.:

C22C 1/02 (2006.01)**C22C 19/03 (2006.01)**(21) Numéro de dépôt: **11001024.6**(22) Date de dépôt: **09.02.2011**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

BA ME(71) Demandeur: **Kugler Bimetal SA****1214 Vernier (CH)**

(72) Inventeurs:

- **Rufer, Jean-Martin**
2740 Moutier (FR)
- **Flueckiger, Gaël**
2000 Neuchâtel (CH)

(74) Mandataire: **Micheli & Cie SA****Rue de Genève 122**
Case Postale 61
1226 Genève-Thônex (CH)(54) **Procédé de préparation d'alliage antifriction**

(57) La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'un alliage antifriction de nickel enrichi en carbone comprenant la mise en fusion de nickel à une température de 1455 à 1480° C en présence de C sous forme solide ou gazeuse pendant 5 à 30 minutes, de manière à dissoudre de 0,5 à 4 % de C dans le Ni

liquide, puis la solidification par refroidissement du Ni pour obtenir la précipitation du C sous formes de nodules.

L'invention concerne également l'alliage obtenu par ce procédé, ainsi que son utilisation pour la réalisation d'alliages de type bronze CuNiSn enrichis en carbone et destinés à des applications tribologiques.

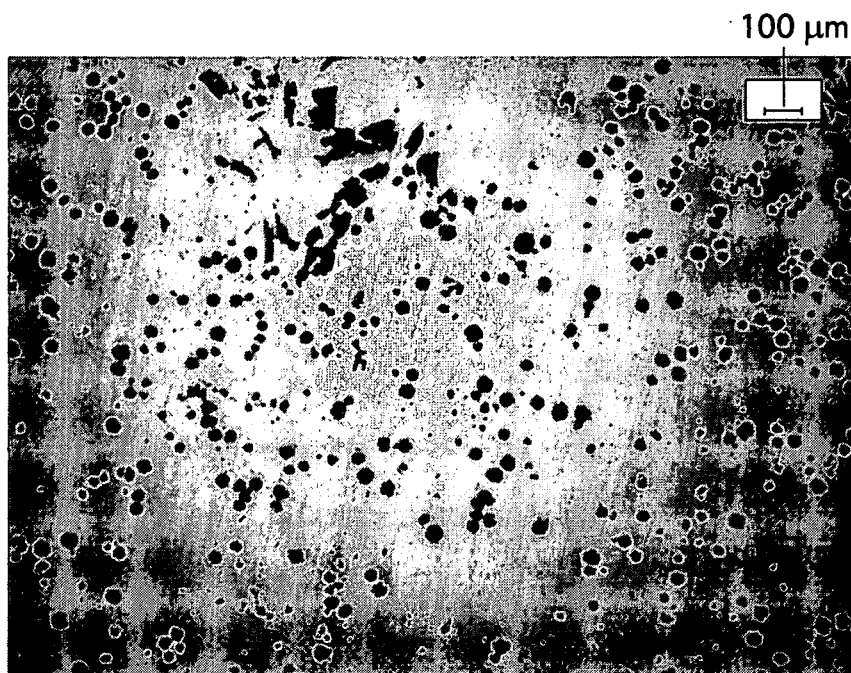
Fig.1A**EP 2 487 269 A1**

Fig.1B



Description

[0001] La présente invention concerne un nouveau procédé pour la préparation d'alliages antifriction sans plomb à base de nickel, destinés notamment à des applications tribologiques.

[0002] On connaît déjà des alliages de bronze au plomb (Cu-Sn-Pb) utilisés pour leurs propriétés antifrictions, par exemple dans le cadre de la réalisation de pièces mécaniques en acier garnies par coulage en gravité d'un bronze de type "Tokat" (par exemple CuSn10Pb10) selon le procédé "Kugler-Bimétal" formant une interface de diffusion métallique de 3 à 5 microns, les pièces ainsi obtenues dites "bimétalliques" présentant simultanément les caractéristiques de tenue mécanique de l'acier et les propriétés d'antifriction du bronze au plomb.

[0003] Toutefois, et pour différentes raisons, notamment afin de respecter les nouvelles normes en vigueur dans l'Union Européenne, il convient maintenant de renoncer à la présence de plomb dans la réalisation de telles pièces métalliques.

[0004] En conséquence, le but de la présente invention consiste à préparer un nouvel alliage sans plomb et à base de nickel dont les propriétés antifriction sont similaires voire meilleures à celles du bronze au plomb de type Tokat (10-15 %Pb) et permettant la réalisation de pièces bimétalliques avec un accrochage approprié sur l'acier.

[0005] Tout comme le plomb, le graphite est connu pour ses propriétés antifrictions et a été suggéré pour remplacer celui-ci. Par contre, on sait que le graphite n'est que très peu soluble dans des alliages tels que le bronze, et les présents inventeurs ont par conséquent trouvé un procédé nouveau qui permet d'enrichir le nickel en graphite, avant de le combiner par exemple à un alliage cuivre-étain, ce procédé étant basé sur la dissolution de graphite dans le nickel en fusion.

[0006] Compte tenu de ce qui précède, la présente invention visant à atteindre le but précité consiste en un procédé pour la préparation d'un alliage antifriction de nickel enrichi en carbone comprenant la mise en fusion de nickel à une température de 1455 à 1480° C en présence de C sous forme solide ou gazeuse pendant 5 à 30 minutes, de manière à dissoudre de 0,5 à 4 % de C dans le Ni liquide, puis le refroidissement du Ni pour obtenir la précipitation du C sous formes de nodules.

[0007] Les % indiqués dans la présente description et les revendications s'entendent en % massique.

[0008] L'invention concerne également l'alliage obtenu par le procédé ci-dessus, ainsi que son utilisation pour la réalisation d'alliages de type bronze CuNiSn enrichis en C et destinés à des applications tribologiques.

[0009] Plus particulièrement le nickel utilisé dans ce procédé est du Ni pur de qualité électrolytique et la dissolution du C dans le Ni fondu peut être réalisée en utilisant soit du graphite solide soit par barbotage d'une phase gazeuse carburante (CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, C₂H₂, C₂H₄, etc) dans le Ni liquide.

[0010] En général, le Ni est fondu à une température supérieure à 1450° C, de préférence entre 1455 et 1480° C, ceci par exemple dans un creuset en graphite de qualité électrolytique, le C du creuset étant lui-même partiellement dissous dans la phase liquide. Selon une variante, le creuset utilisé pour contenir le Ni fondu est en un matériau réfractaire (SiC ou BN) et le graphite est introduit dans la phase liquide sous forme de poudre ou de tiges solides.

[0011] En pratique, la durée de la dissolution du C dans le Ni liquide peut être de 5 à 30 minutes, de préférence en tout cas dans le cas du traitement en creuset de graphite d'environ 10-15 minutes.

[0012] Pendant la phase liquide, le Ni liquide s'enrichi en carbone jusqu'à environ 4 % vol. en fonction du temps et de la température, le temps nécessaire à la mise en solution du carbone dépendant de plusieurs paramètres, tels que la masse de liquide, la surface de contact Ni-C, le type de graphite utilisé, l'agitation du liquide, etc.

[0013] Lors du refroidissement de la phase liquide, par exemple après coulage du nickel dans un moule froid, le carbone insoluble dans le Ni solide précipite sous la forme de nodules de graphite d'une taille de 5 à 100 microns répartis dans le Ni solidifié.

[0014] Le Ni solide contenant d'environ 0,5 à 4% de graphite (de préférence 1 à 3 % C) présente des propriétés antifriction tout à fait comparables à celles d'un bronze au plomb.

[0015] Ainsi, le Ni enrichi en C peut être utilisé, sous forme de poudre (obtenue par atomisation ou par broyage) ou de lingot, par exemple pour la réalisation d'alliages antifriction destinés eux-mêmes au garnissage de pièces mécaniques en acier, de la même manière que le bronze au plomb de type Tokat.

[0016] La présente invention sera maintenant illustrée en référence aux exemples suivants et aux figures 1A, 1B et 2 annexées.

Exemple 1

[0017] 500 g de Nickel pur (de qualité industrielle) sont mis en fusion sous azote dans un creuset en graphite (de qualité électrolytique) de 200 ml, ceci au moyen d'un four à induction à une température de 1460° C et pendant 15 min. de manière à dissoudre environ 2,5 % de C.

[0018] Puis le Ni liquide est coulé dans un moule froid produisant ainsi la précipitation du C sous forme de nodules de 5 à 100 microns, comme montré sur les photographies des figures 1A et 1B.

[0019] Après usinage du lingot d'alliage Ni-C on obtient une matrice avec des inclusions de graphite faisant office de lubrifiant solide.

Exemple 2.

[0020] Le comportement tribologique de l'échantillon obtenu selon l'exemple 1 est mesuré au moyen d'un tribomètre en comparaison avec des échantillons de référence.

Conditions d'essais:

[0021] Tribomètre type bille en acier 100Cr6 diamètre 6 mm sur disque (moteur à palier air avec capteur LVDT pour la mesure de force de frottement) :

- charge : 2N
- vitesse de déplacement relatif : 0.5 m/s
- frottement à sec
- 3 échantillons par mesure
- distance d'essai : 500 m
- état de surface des pions avant essai : surface polie SiC 4000

Matériaux	Analyse chimique par WD- XRF[% massique]	coeff. Frottement	volume d'usure [mm ³]
CuSn8	Sn7.7%, Ni91.87%	0.699	0.169
CuSn10Pb10	Pb9.07%, Sn10.43%, (N°OF17099) Fe<0.5%, Ni=1.4%, Cu78%	0.545	0.027
Ni4.1	Ni, 2.2% C	0.143	0.009
Ni4.2	Ni, 2.4% C	0.249	0.012

[0022] Le résultat de la mesure permet de constater que l'usure sur les deux échantillons Ni-C selon la présente invention est nettement moindre que celle mesurée pour le bronze au plomb de référence (CuSn10Pb10) notamment.

Exemple 3

[0023] Dans un creuset en graphite de 100 ml, on introduit 5,5 g de copeaux de fraisage de l'alliage Ni-C obtenu dans l'exemple 1 puis 30 g de poudre (diam. 50-60 microns) de bronze CuSn10. Le creuset fermé par un couvercle est ensuite placé dans un four à une température de 965° C pendant environ 6 min., puis refroidi à l'air.

[0024] On obtient ainsi un alliage CuNi15Sn8 enrichi à 1 % de C sous formes de nodules dans la matrice du bronze, comme montré sur la photographie de la figure 2, qui peut être utilisé d'une manière générale comme un bronze ou plomb de type Tokat pour des applications tribologiques.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'un alliage antifriction de nickel enrichi en carbone comprenant la mise en fusion de nickel à une température de 1455 à 1480° C en présence de C sous forme solide ou gazeuse pendant 5 à 30 minutes, de manière à dissoudre de 0,5 à 4 % de C dans le Ni liquide, puis la solidification par refroidissement du Ni pour obtenir la précipitation du C sous formes de nodules.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** la mise en présence du C avec le Ni liquide est effectuée sous la forme d'un creuset en graphite contenant ledit Ni liquide.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé par le fait que** le Ni est maintenu en fusion à une température de 1460° C pendant 15 min. dans un creuset en graphite pour obtenir un alliage de Ni contenant environ 2,5 % de C.
4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** la mise en présence du C avec le Ni liquide est effectuée sous la forme de tiges de graphite introduites dans ledit Ni liquide contenu dans un creuset en un matériau réfractaire.
5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** la mise en présence du C avec le Ni liquide est

EP 2 487 269 A1

effectuée par barbotage d'une phase gazeuse carburante.

6. Alliage antifriction de nickel enrichi en carbone obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 5 contenant de 0,5 à 4% de C sous forme de nodules.
7. Alliage antifriction de nickel selon la revendication 6 contenant environ 2,5% de C sous forme de nodules de 5 à 100 microns.
8. Utilisation de l'alliage obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 5 pour la réalisation d'alliages de type bronze CuNiSn enrichis en carbone et destinés à des applications tribologiques.
9. Utilisation selon la revendication 6, **caractérisé par le fait que** des copeaux dudit alliage Ni-C sont chauffés dans un creuset en graphite en présence de poudre de CuSn10 à environ 965° C pendant environ 6 min. pour obtenir un alliage antifriction de type CuNi15Sn8 enrichi à 1 % de C.

Fig.1A

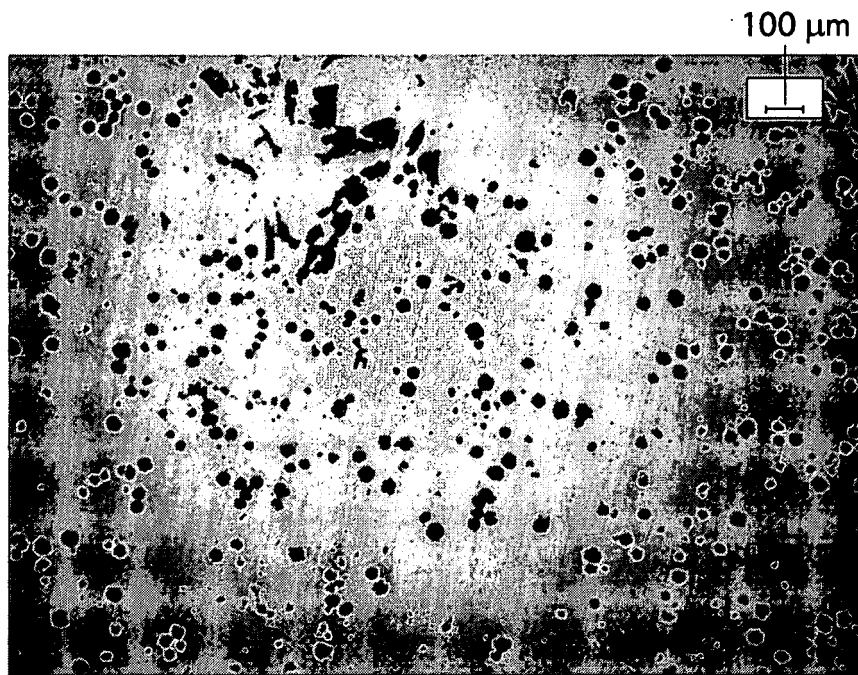
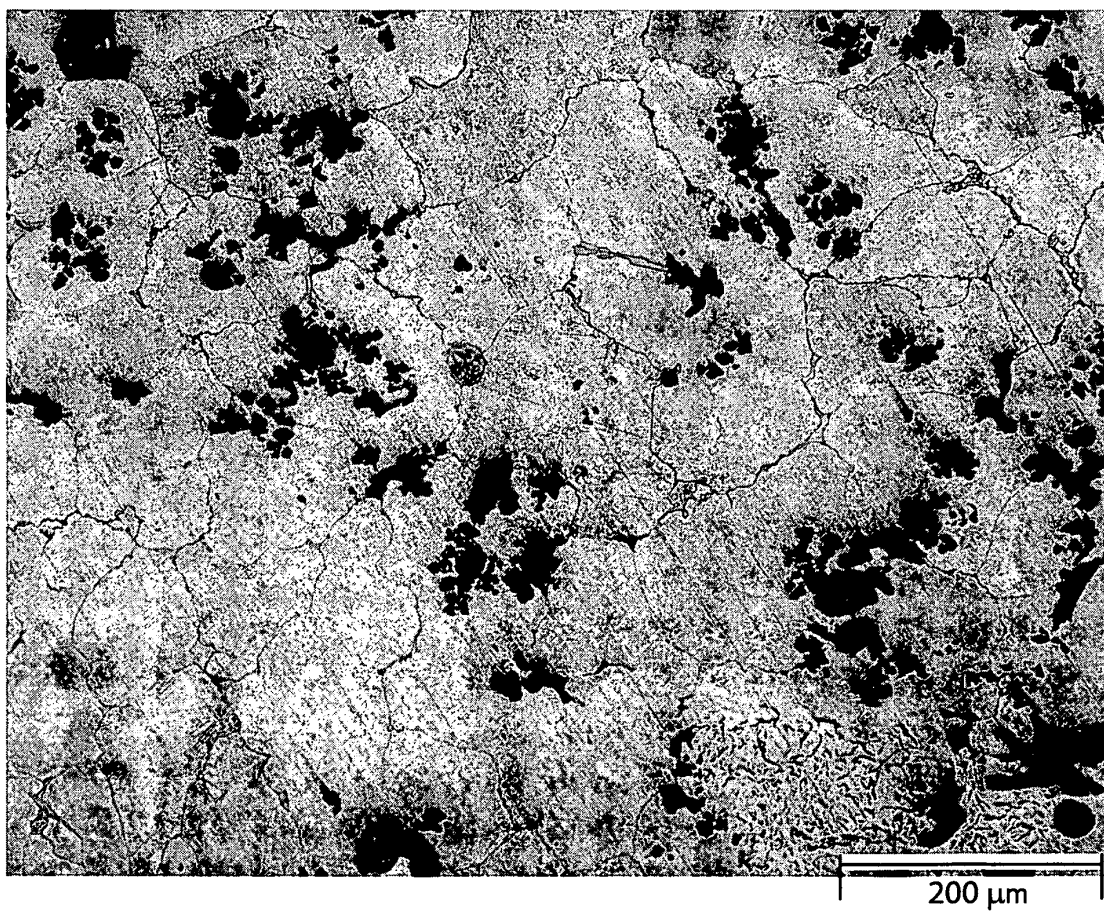


Fig.1B



Fig.2





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 11 00 1024

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 A	US 2 568 014 A (TRIMBLE EASH JOHN ET AL) 18 septembre 1951 (1951-09-18) * colonne 1, ligne 6,12-13,32 - ligne 36 * * colonne 2, ligne 39 - ligne 44; tableau 1 * * colonne 8, ligne 37-57, 67 - ligne 75 * * colonne 9, ligne 11 - ligne 15 * * colonne 10, ligne 9 - ligne 11 * * figures 1,2 * -----	1-7 8,9	INV. C22C1/02 C22C19/03
X A	US 2 568 013 A (LINFIELD LEE GERALD ET AL) 18 septembre 1951 (1951-09-18) * colonne 1, ligne 42 - ligne 46 * * colonne 2, ligne 10-12, 50 - colonne 3, ligne 1 * * tableau 1 * * colonne 4, ligne 69 - colonne 5, ligne 9 * * colonne 5, ligne 26 - ligne 29 * * colonne 6, ligne 37 - ligne 47 * -----	1-7 8,9	
A	JP 2 209445 A (FUKUDA METAL FOIL POWDER) 20 août 1990 (1990-08-20) * abrégé *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C22C
A	JP 11 347787 A (OFIC CO) 21 décembre 1999 (1999-12-21) * abrégé *	1-9	
A	US 2009/311129 A1 (HARAKAWA TOSHIRO [JP] ET AL) 17 décembre 2009 (2009-12-17) * abrégé * -----	1-9	
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 27 juillet 2011	Examineur Rolle, Susett
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)

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

EP 11 00 1024

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.

27-07-2011

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2568014	A	18-09-1951	AUCUN	
US 2568013	A	18-09-1951	AUCUN	
JP 2209445	A	20-08-1990	JP 2825834 B2	18-11-1998
JP 11347787	A	21-12-1999	AUCUN	
US 2009311129	A1	17-12-2009	CN 101517105 A	26-08-2009
			DE 112007001514 T5	22-04-2010
			JP 2008007796 A	17-01-2008
			WO 2008001789 A1	03-01-2008

EPO FORM P0460

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