



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92401617.3**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25D 11/26**

㉔ Date de dépôt : **11.06.92**

③① Priorité : **12.06.91 FR 9107147**

④③ Date de publication de la demande :
10.02.93 Bulletin 93/06

⑥④ Etats contractants désignés :
DE FR GB

⑦① Demandeur : **SOCIETE NATIONALE D'ETUDE
ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS
D'AVIATION, "S.N.E.C.M.A."
2, Boulevard du Général Martial Valin
F-75015 Paris (FR)**

⑦② Inventeur : **Briot, François Pierre
72, rue Philippoteaux
F-08200 Sedan (FR)**
Inventeur : **Biencourt, Michel
3, allée des Pins
F-91240 Saint Michel S/Orge (FR)**
Inventeur : **Gondel, Claude Guy Georges
6, allée des Lilas
F-95260 - Beaumont S/Oise (FR)**
Inventeur : **Riot, Philippe Paul Emile
14, avenue Pierre Mendès France
F-77186 - Noisiel (FR)**
Inventeur : **Ruimi, Michel Meyer
17, allée des Eiders
F-75019 - Paris (FR)**

⑤④ **Bain de révélation après anodisation phosphorique sur alliage de titane.**

⑤⑦ L'invention concerne un bain de révélation après anodisation phosphorique sur alliage de titane pour procédé d'attaque électrochimique connu sous la désignation de "BLUE-ETCH".
Conformément à l'invention, ce bain se compose, en plus de la solution connue de :
— acide nitrique 320 g/l
— acide fluorhydrique 13 à 22 g/l
— eau en quantité suffisante pour 1 l de 4 à 7 g/l de
— eau en quantité suffisante pour 1 l de 4 à 7 g/l de titane dissous.
Ce procédé convient particulièrement pour le contrôle non destructif des aubes et disques de turbomachine en titane ou alliage de titane.

Les conditions de fonctionnement des turbomachines, notamment aéronautiques, conduisent à l'emploi de nombreuses pièces en titane ou alliage de titane. Il est important que ces pièces subissent un contrôle non destructif susceptible de mettre en évidence les différents défauts qu'elles peuvent comporter. En particulier il y a lieu de rechercher les éventuels défauts d'élaboration - ségrégations, inclusions, porosités etc... - de transformation - criques, incrustations, hétérogénéités, contaminations etc... - d'usinage ou de polissage - écrouissage, surchauffes locales, etc...

A cet effet, il existe un procédé d'attaque électrochimique bien connu dans les milieux professionnels sous le nom de "BLUE-ETCH".

Ce procédé d'attaque électrochimique consiste, d'une manière générale, à réaliser sur la pièce à contrôler les opérations suivantes :

- 1 - Dégraissage classique ou trempé dans un bain alcalin.
- 2 - Rinçage à l'eau froide dans un bac d'eau courante ou par aspersion.
- 3 - Enlèvement éventuel de la couche écrouies, environ 5 microns par attaque fluo-nitrique.
- 4 - Rinçage à l'eau froide dans un bac d'eau courante.
- 5 - Activation chimique au trempé dans un bain sel acide pour attaque avec effet macrographique.
- 6 - Rinçage à l'eau froide dans un bac d'eau courante
- 7 - oxydation anodique dans un bain de phosphate trisodique, la pièce à contrôler étant en position d'anode.
- 8 - Rinçage à l'eau froide dans un bac d'eau courante.
- 9 - Révélation par attaque partielle dans un bain nitrofluorhydrique.
- 10 - Rinçage à l'eau froide le plus rapidement possible et le plus complètement possible et séchage de la pièce.
- 11 - Lecture des défauts qui apparaissent selon des formes et des couleurs (blanc, bleu, gris-bleu) qui leur sont propres.

Ce procédé connu présente toutefois quelques inconvénients.

En particulier l'opération -9- de révélation par attaque dans un bain nitrofluorhydrique doit se faire pendant un temps de 2 à 10 s. Les moyens de manutention imposent un temps de transfert, entre l'opération -9- de révélation et -10- de rinçage compris entre 2 et 5 s.

Un dépassement d'une de ces limites entraîne une décoloration complète de la pièce et rend impossible toute détection de défauts. De plus, les moyens de manutention industriels ne permettent pas de respecter les limites de temps pour des pièces de grande dimension et de géométries complexes, comme par exemple certains disques de turbomachines.

La présente invention a précisément pour objet de remédier à cet inconvénient en diminuant l'activité du bain, c'est à dire la cinétique de réaction.

A cet effet, et selon la caractéristique essentielle de l'invention, du titane est dissous dans le bain de révélation à raison de 4 à 7 g/l. Avantagusement, et selon l'invention l'opération de révélation est effectuée dans un bain dont la température est comprise entre 20° et 30°C pendant une durée d'immersion comprise entre 25 et 50s.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture des précisions et commentaires qui vont suivre.

Le procédé connu fait appel, pour l'opération de révélation à un bain nitrofluorhydrique dont la composition est la suivante :

- Acide nitrique (HNO_3) 320 g/l
- Acide fluorhydrique (HF) 13 à 22 g/l
- Eau (H_2O) en quantité suffisante pour 1 l.

On a vu ci-dessus que ces bains conduisaient à des temps de révélation de 2 à 10 s. On comprend bien que ceci est parfaitement satisfaisant pour des pièces de petite taille et de forme simple qui peuvent être manipulées et rincées rapidement. Il n'en est plus de même pour des pièces de grande taille et de forme complexe, certaines parties étant soumises au bain révélateur pendant des temps beaucoup plus importants que d'autres. Il était donc nécessaire, pour ces pièces, de diminuer l'activité du bain révélateur afin de permettre une durée d'immersion compatible avec un processus industriel et un temps de transfert augmenté.

Une première idée pour réduire la cinétique de réaction vient tout naturellement à l'esprit, elle consiste à réduire la concentration du bain en acide fluorhydrique.

Malheureusement cette solution conduit à un bain qui s'épuise très vite, qui a donc une durée de vie très courte et qui ne permet pas d'obtenir des résultats fiables.

La solution proposée par l'invention et qui consiste à enrichir le bain de titane dissout à raison de 4 à 7 g/l a donné des résultats très satisfaisants, notamment avec un bain comportant 22 g/l d'acide fluorhydrique c'est à dire ayant un rapport $\text{HNO}_3/\text{HF} = 14,5$.

Cette solution conduit, avec un bain dont la température est comprise entre 20° et 30°C à des durées d'immersion voisines de 30s suivies de 15s de transfert dans le bain de rinçage, ce qui est parfaitement compatible avec un processus industriel, même pour des grosses pièces.

Revendications

1 - Bain de révélation après anodisation phosphorique sur alliage de titane pour procédé d'attaque électrochimique comportant successivement, un dé-

graissage, une activation par attaque acide, une oxydation anodique dans un bain de phosphate trisodique, et une révélation par attaque dans un bain nitrofluorhydrique dont la composition est :

- acide nitrique 320 g/l, 5
- acide fluorhydrique 13 à 22 g/l
- eau en quantité suffisante pour 1 litre

toutes ces étapes étant séparées par des rinçages, caractérisé en ce qu'il comporte, en plus de la composition ci-dessus, une dissolution de 4 à 7 g/l de titane. 10

2 - Bain de révélation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration d'acide fluorhydrique et de 22 g/l.

3 - Bain de révélation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température d'utilisation est comprise entre 20° et 30°C. 15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 1617

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-3 502 552 (MIZUSHIMA) -----		C25D11/26
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C25D C23F C25F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 AOUT 1992	Examineur NGUYEN THE NGHIEP N.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)