



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **94402286.2**

(51) Int. Cl.⁶ : **B22C 9/12, B22C 1/16**

(22) Date de dépôt : **12.10.94**

(30) Priorité : **13.10.93 FR 9312163**

(43) Date de publication de la demande :
19.04.95 Bulletin 95/16

(84) 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 : **Bardot, Thierry Alain
8 Boulevard d'Ormesson
F-95880 Enghien Les Bains (FR)
Inventeur : Langlois, Chantal, Sylvette, Marie,
Noelle
35 Bis rue Lucien Berger
F-95130 Franconville (FR)
Inventeur : Burkarth, Nadine
4 Rue d'Aspin
F-31470 Fonsorbes (FR)
Inventeur : Lequeux, Nicolas
23 Rue Joliot Curie
F-91300 Massy (FR)**

(54) **Procédé de fabrication de noyaux céramiques pour fonderie.**

- (57) Un procédé de fabrication de noyaux céramiques pour fonderie comporte les étapes suivantes :
- injection à chaud d'une pâte thermoplastique à base d'une composition céramique réfractaire et d'une fraction organique,
 - élimination de la fraction organique par traitement thermique,
 - traitement thermique limité à une consolidation minimale,
 - imprégnation de la structure poreuse du noyau au moyen d'une solution comportant un colloïde d'oxyde simple à base de silice ou d'alumine,
 - élimination de la partie liquide du produit d'imprégnation.

La présente invention concerne un procédé de fabrication de noyaux céramiques pour fonderie à partir d'une pâte thermoplastique.

L'utilisation de noyaux de fonderie d'un type dits "céramiques" est notamment connue dans certaines applications qui imposent l'obtention d'un ensemble de caractéristiques et de critères sévères de qualité comme la tenue aux hautes températures, l'absence de réactivité, la stabilité dimensionnelle et de bonnes caractéristiques mécaniques. Parmi ces applications présentant de telles exigences, on citera notamment les applications aéronautiques et par exemple, l'obtention en fonderie d'aubes de turbine pour turbo-réacteurs. Le perfectionnement des procédés de fonderie, évoluant de la fonderie équiaxe à la fonderie par solidification dirigée ou monocristalline, a encore accru ces exigences concernant les noyaux dont l'utilisation et la complexité sont imposées par la recherche des hautes performances pour les pièces à obtenir, comme c'est le cas par exemple pour les aubes creuses à refroidissement interne. Ces domaines d'application se rattachent aux procédés de fonderie de précision, notamment au procédé connu sous la désignation de fonderie à la cire perdue. Dans tous les cas l'utilisation du noyau intervient pour la fabrication de pièces creuses.

Dans la méthode de fonderie dite à la cire perdue, on utilise un noyau en matériau céramique qui est tenu dans le moule lors de la coulée de métal, la surface extérieure du noyau formant la surface intérieure d'une cavité interne du produit fini obtenu de cette façon. La précision et la stabilité dimensionnelle du noyau sont donc essentielles pour satisfaire aux épaisseurs visées sur pièces métalliques coulées.

Des exemples de composition connues destinées à la préparation de tels noyaux sont donnés par FR-A 2.371.257 et comportent essentiellement de la silice fondue, de la farine de zircon et de la cristobalite qui est une forme de silice cristallisée, une résine de silicone étant utilisée comme liant et des éléments additionnels en faibles quantités tels que lubrifiant et catalyseur étant ajoutés. Le procédé de préparation est également décrit.

De manière générale, les noyaux utilisés pour couler les pièces et aubes sont composés de céramique à structure généralement poreuse : ces noyaux sont réalisés à partir d'un mélange constitué d'une fraction réfractaire (sous forme de particules) et d'une fraction organique plus ou moins complexe. Un autre exemple est décrit par EP-A 0 328 452.

De manière connue en soi, la mise en forme des noyaux de fonderie, notamment à partir de pâtes thermoplastiques, peut se faire par moulage en utilisant par exemple une injection à la presse. Cette mise en forme est suivie d'une opération de déliantage au cours de laquelle la fraction organique du noyau est éliminée par divers moyens connus tels que sublimation ou dégradation thermique, suivant les matériaux

utilisés. Une structure poreuse en résulte. Un traitement thermique de cuisson du noyau permettant de consolider la structure poreuse est alors appliqué à la fraction réfractaire. Ce traitement introduit une modification dimensionnelle, sous forme d'un retrait qui est souvent non isotrope dans le volume du noyau, par rapport à la forme initiale.

A ce stade, il peut être nécessaire de renforcer le noyau afin qu'il ne soit pas endommagé dans le cycle suivant l'utilisation. Il est connu dans ce cas notamment d'effectuer une imprégnation au moyen d'une résine organique.

A ce stade le noyau est prêt pour être utilisé c'est à dire qu'il doit supporter le cycle de fabrication dit à la cire perdue suivant :

- injection du modèle cire autour du noyau
- réalisation du moule carapace
- élimination du modèle cire
- divers traitements thermiques : brûlage des résidus cire, frittage du moule carapace, préchauffage, coulée de l'alliage, refroidissement de l'alliage
- élimination du noyau.

Dans la mise en oeuvre de ces procédés connus des difficultés subsistent et les résultats obtenus ne sont pas totalement satisfaisants. Des dispersions sur la géométrie du noyau se répercutent sur la pièce terminée alors qu'une tolérance dimensionnelle de l'ordre de $\pm 0,1$ mm peut être exigée. Une amélioration des résultats impose d'obtenir une stabilité dimensionnelle des noyaux qui reste délicate à maîtriser car la structure du matériau évolue au cours des traitements thermiques successifs précédemment indiqués : cuisson du noyau, échanges thermiques dans le moule carapace de fonderie.

En outre, les noyaux doivent présenter une bonne tenue mécanique et une résistance suffisante pour supporter les contraintes mécaniques et thermomécaniques lors des étapes du procédé à la cire perdue : injection du modèle cire autour du noyau, contraintes thermomécaniques entre noyau et carapace au cours du décirage, brûlage, frittage et lors de la coulée de l'alliage autour du noyau.

Les propriétés du noyau résultent de la cuisson mais selon les procédés connus, la consolidation de la structure de la fraction réfractaire de noyau s'accompagne d'un retrait. Ce phénomène entraîne les difficultés de mise au point des produits et matériels de mise en forme du noyau tels que le moule d'injection et a des répercussions sur la qualité des noyaux, l'amplitude des anisotropies de retrait s'ajoutant aux dispersions dimensionnelles. L'invention vise à améliorer le procédé de fabrication des noyaux céramiques en réduisant ces modifications dimensionnelles tout en en resserrant les dispersions dimensionnelles et en conservant une tenue mécanique adéquate.

Ces résultats améliorés sont obtenus grâce à un procédé de fabrication de noyaux céramiques

comportant les étapes connues en soi de mise en forme puis d'élimination de la fraction organique du noyau, caractérisé en ce que le traitement thermique est limité à une consolidation minimale de la structure de la fraction céramique du noyau, procurant une résistance mécanique juste suffisante pour la manipulation des noyaux et de manière à limiter le retrait à une valeur minimale et est suivi d'une étape d'imprégnation de la structure poreuse du noyau au moyen d'une solution constituée d'au moins un colloïde simple pris dans le groupe silice et alumine colloïdales et d'ajouts éventuels comportant plusieurs sels en mélanges ou des mélanges de sels et de sels, puis d'une étape d'élimination de la partie liquide du produit d'imprégnation.

L'élimination de la partie liquide du produit d'imprégnation peut être obtenue notamment par séchage. Dans certains cas, un traitement thermique complémentaire peut être nécessaire après l'imprégnation pour assurer une stabilité dilatométrique du produit. Il résulte du procédé conforme à l'invention que les résidus secs des produits d'imprégnation forment des particules qui comblent partiellement la porosité du noyau et ont pour effet de renforcer la résistance mécanique du noyau en le consolidant et de bloquer à un faible niveau le retrait, sans modification notable lors des traitements thermiques ultérieurs.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de modes de réalisation de l'invention, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente les courbes de variation de températures lors d'essais de pièces représentatives des noyaux de fonderie obtenus par un procédé conforme à l'invention,
- la figure 2 représente une courbe de variation des retraits en pourcentages en fonction d'un cycle de température pour une pièce obtenue selon un procédé antérieur connu,
- la figure 3 représente les courbes de variation comparative des retraits en pourcentages en fonction de la température pour diverses variantes du procédé de fabrication.

La mise au point du procédé de fabrication de noyaux céramiques pour fonderie de précision a été effectuée à partir de tests expérimentaux. Des pièces représentatives de noyaux sont ainsi réalisées suivant des techniques connues d'injection d'une pâte céramique thermoplastique. Une première composition I comporte une charge minérale céramique à base de silice fondue mélangée à de la farine de zircon et un liant organique cireux à base de cire de synthèse.

Une deuxième composition II en plus des composants de la première composition décrits ci-dessus, comporte en outre dans la charge minérale une faible fraction de silice cristallisée et un agent démoulant

minéral.

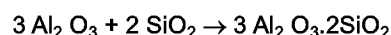
Les pièces obtenues sont alors déliantées par chauffage vers 200°C, comme il est connu en soi.

Un traitement thermique est ensuite appliqué aux pièces. Des résultats satisfaisants sont obtenus après un traitement à 1100°C pendant 5 heures. Un préfrittage est ainsi obtenu sans qu'il en résulte un retrait significatif et une tenue mécanique acceptable est obtenue de manière à permettre une manipulation des noyaux sans risque de détérioration. Au moins 30 % de porosité ouverte est observée. Selon les applications, la température de traitement thermique est comprise entre 1000°C et 1150°C et la durée comprise entre 1 et 5 heures.

Pour réaliser l'imprégnation des pièces, plusieurs compositions ont été testées. Un produit A est une suspension colloïdale aqueuse de particules de silice présentant 40 % en masse de silice. Après 24 heures d'imprégnation, environ 90 % de la porosité ouverte est imprégnée. Après séchage en étuve à 70°C pendant 24 heures, un gain en masse des pièces compris entre 8,7 % et 9,5% est observé. Une nette amélioration de la tenue mécanique est constatée. Le séchage peut être effectué sous vide

Un second produit B a été testé consistant en une suspension colloïdale à 10 % en masse d'alumine, obtenue en dispersant de la poudre de boehmite/AlOOH dans une solution d'acide acétique à 0,7 %. Une imprégnation de 90 % des pores ouvertes est également obtenue au bout de 24 heures. Après séchage et décomposition à haute température de la boehmite en alumine, un gain de masse de 3% des pièces est obtenu.

Une réaction de formation de mullite se produit suivant :



Un troisième produit C est obtenu par mélange des deux précédents A et B. Pour l'obtenir, la silice colloïdale est ajoutée dans la solution de boehmite dans l'acide acétique à 0,7 %. L'imprégnation permet dans ce cas de remplir 80 à 90 % de la porosité ouverte en 24 heures et le gain en masse des pièces est de 3 à 3,5 % après traitement thermique.

Un quatrième sol utilisé D est obtenu par mélange de silice colloïdale (produit A ci-dessus) et d'une solution de nitrate d'aluminium.

Pour le produit D, comme pour le produit C, les mélanges sont réalisés de manière à obtenir après séchage un mélange d'alumine et de silice dans la proportion stoechiométrique de la mullite. le sol obtenu est chargé à 8 % de $\text{Al}_2 \text{O}_3$ et 3,1 % de SiO_2 . La solution très peu visqueuse permet dans ce cas une imprégnation des pores proche de 100 % Après traitement thermique des pièces, effectué à 1150°C pendant 1 heure, un gain en masse de 2,6 % est observé. Selon les applications, avant coulée du métal, le noyau peut être soumis à un préchauffage, notamment à une température comprise entre 1000°C et

1100°C et pendant une durée comprise entre 1 et 4 heures.

Les tests effectués correspondant à la mise en oeuvre du procédé de fabrication de noyaux céramiques conforme à l'invention ont permis d'enregistrer des résultats significatifs et avantageux.

Des mesures par dilatométrie au moyen d'un dilatomètre absolu permettent notamment de relever le retrait des pièces en fonction de la température correspondant aux variations dimensionnelles des pièces qui représentent un critère important de qualité dans l'utilisation des noyaux en fonderie de précision.

Ainsi des pièces suivant la deuxième composition II précédemment décrite ont été soumises soit à un cycle thermique de montée en température à 1500°C qui correspond à la température atteinte par les noyaux lors de la coulée de super-alliages, comme représenté par la courbe 1 de la figure 1, soit à un cycle thermique comportant un palier intermédiaire de 5 heures à 1200°C, comme représenté par la courbe 2 de la figure 1 qui représente la température en degrés en ordonnées et le temps en minutes en abscisses.

La variation correspondante des retraits représentés en pourcentage en ordonnées est montrée par la courbe 3 de la figure 2 pour une pièce de composition II obtenue suivant un procédé antérieur connu et soumise au cycle de la courbe 1 de la figure 1.

Les courbes de la figure 3 montrent les variations de retraits comparatives suivant les imprégnations réalisées pour des pièces de composition II :

- la courbe 4, sans infiltration
- la courbe 5 avec une infiltration par le produit A
- la courbe 6 avec une infiltration par le produit B
- la courbe 7 avec une infiltration par le produit D.

Les tests effectués et les résultats observés montrent que l'opération d'imprégnation des pièces de compositions utilisées pour la fabrication de noyaux céramiques pour fonderie de précision au moyen d'oxydes colloïdaux du type précurseurs de silice, d'alumine ou de mullite assure un retrait mesuré sur les pièces 2 à 7 fois plus faible à l'issue d'un traitement thermique à 1500°C que le résultat obtenu pour des pièces non imprégnées suivant le procédé antérieur. Le support imprégné voit sa tenue mécanique en flexion à froid augmentée de 50 à 70%, suivant l'imprégnant utilisé.

En outre, le procédé conforme à l'invention évite une fragilité trop importante des noyaux. L'imprégnation après frittage au moyen d'une résine organique de type "colle" antérieurement appliquée et qui entraîne des inconvénients de déformation des noyaux lors de leur utilisation peut ainsi être évitée. Des propriétés mécaniques satisfaisantes de tenue des noyaux sont obtenues grâce au procédé conforme à l'inven-

tion, notamment en ce qui concerne une tenue aux chocs thermiques et la tenue mécanique à chaud, notamment en flexion qui se trouve augmentée de 170% à 230%, suivant l'imprégnant utilisé.

Revendications

1. Procédé de fabrication de noyaux céramiques pour fonderie de précision comportant une étape connue en soi de mise en forme telle que par injection à chaud d'une pâte thermoplastique composée d'une fraction céramique réfractaire et d'une fraction organique dans un moule métallique, suivie d'une opération de déliantage au cours de laquelle la fraction organique du noyau est éliminée dans des conditions connues en soi telles que par sublimation ou dégradation thermique caractérisé en ce que le traitement thermique subséquent est limité à une consolidation minimale de la structure de la fraction céramique réfractaire du noyau, procurant une résistance mécanique juste suffisante pour la manipulation du noyau et de manière à limiter le retrait à une valeur minimale et est suivi d'une étape d'imprégnation de la structure poreuse du noyau au moyen d'une solution constituée d'au moins un colloïde d'oxyde simple pris dans le groupe silice et alumine colloïdales et d'ajouts éventuels comportant plusieurs sels en mélanges ou des mélanges de sels et de sels, puis d'une étape d'élimination de la partie liquide du produit d'imprégnation.
2. Procédé de fabrication de noyaux céramiques selon la revendication 1 dans lequel ladite opération de déliantage est séparée du traitement thermique de consolidation.
3. Procédé de fabrication de noyaux céramiques selon la revendication 1 dans lequel le déliantage ou élimination de la fraction organique du noyau est obtenu au cours dudit traitement thermique.
4. Procédé de fabrication de noyaux céramiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'élimination de la partie liquide du produit d'imprégnation est effectué par séchage.
5. Procédé de fabrication de noyaux céramiques selon la revendication 4 dans lequel ledit séchage est effectué sous vide.
6. Procédé de fabrication de noyaux céramiques selon la revendication 4 dans lequel le séchage est effectué en étuve, à 70°C, pendant 24 heures.

7. Procédé de fabrication de noyaux céramiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le traitement thermique est effectué à une température comprise entre 1000°C et 1150°C, pendant une durée comprise entre 1 et 5 heures. 5
8. Procédé de fabrication de noyaux céramiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la solution d'imprégnation utilisée est de la boehmite colloïdale et la durée de l'imprégnation est de 24 heures. 10
9. Procédé de fabrication de noyaux céramiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel avant coulée du métal, le noyau est soumis à un préchauffage, ledit traitement thermique assurant une réaction entre les résidus d'imprégnation et la partie céramique réfractaire du noyau de manière à renforcer le noyau et à assurer une bonne tenue mécanique aux hautes températures de coulée. 15
20
10. Procédé de fabrication de noyau céramiques selon la revendication 9 dans lequel le préchauffage est effectué à une température comprise entre 1000°C et 1100°C, pendant une durée comprise entre 1 et 4 heures. 25

30

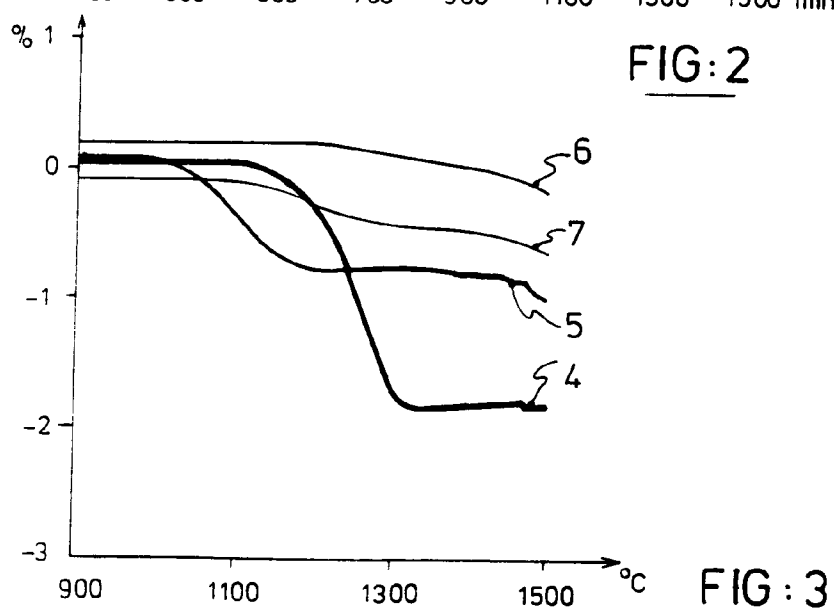
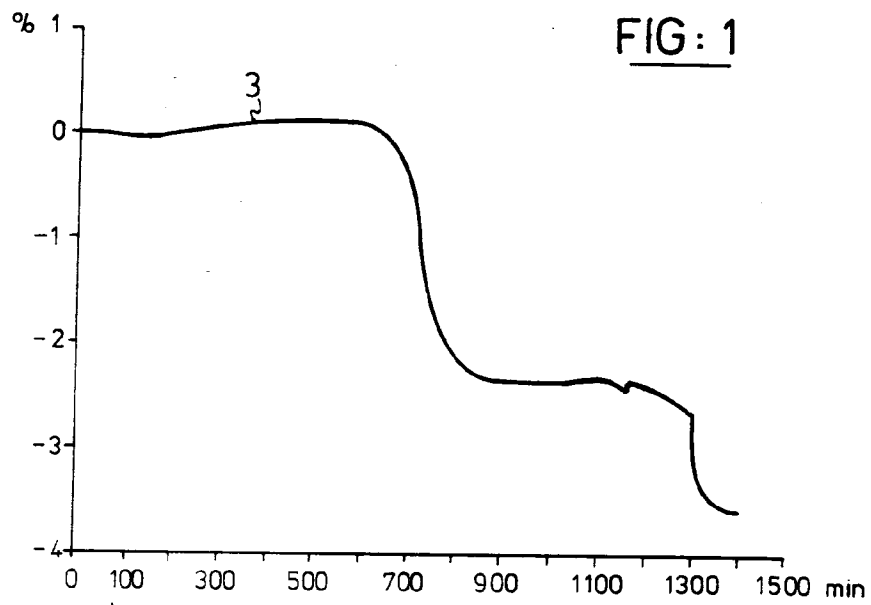
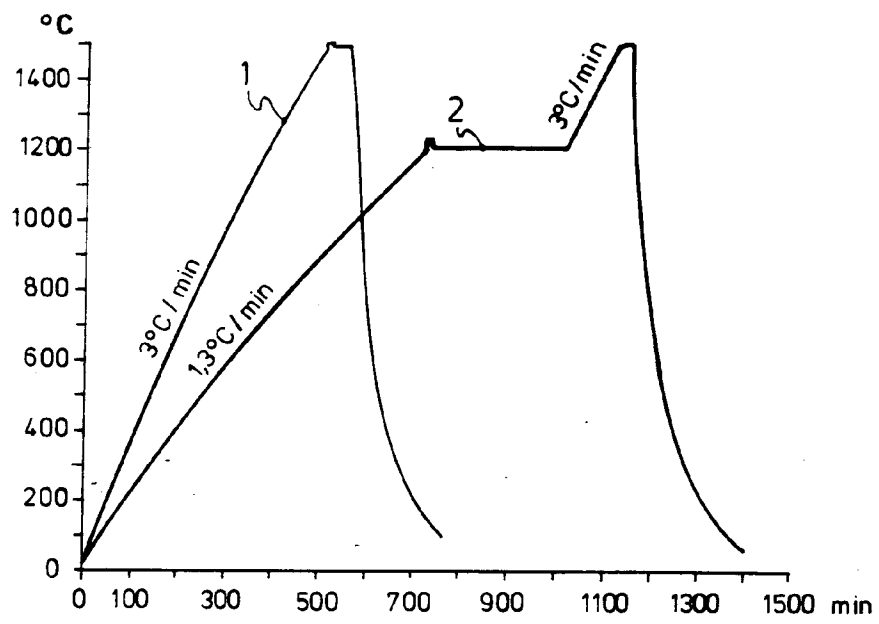
35

40

45

50

55





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 2286

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.6)
Y	US-A-4 685 503 (KINICHI MIYATA) * le document en entier *	1-10	B22C9/12 B22C1/16
Y	US-A-5 067 548 (STUART Z. URAM) * revendication 13 *	1-10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 92 (M-018) 3 Juillet 1980 & JP-A-55 050 947 (HITACHI METAL PRECISION:KK) 14 Avril 1980 * abrégé *	1-10	
A	DATABASE WPI Week 7751, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-90192 51! & DD-A-127 213 (AKAD WISSENSCHAFT DDR) 14 Septembre 1977 * abrégé *	1-10	
A	DATABASE WPI Week 7631, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 76-58291X 31! & JP-A-50 029 241 (JANOME SEWING MACH LTD) 25 Mars 1975 * abrégé *	6,7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) B22C
A	DATABASE WPI Week 7807, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-13185A 07! & JP-A-53 000 212 (TOYOTA MOTOR CORP) 5 Janvier 1978 * abrégé *	1,8	
A	DE-B-11 87 768 (HOWE SOUND COMPANY) * revendication 4 *	9,10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23 Janvier 1995	Examineur Hodiamont, S
<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 1500 03.82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 2286

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.6)
A	<p>DATABASE WPI Week 7830, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-54451A 30! & JP-A-53 070 030 (TAIYO BUSSAN KK) 22 Juin 1978 * abrégé *</p> <p>---</p>	1-3,7	
D,A	<p>EP-A-0 328 452 (SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION)</p> <p>---</p>		
D,A	<p>FR-A-2 371 257 (HOWMET TURBINE COMPONENTS CORPORATION)</p> <p>-----</p>		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		23 Janvier 1995	Hodiamont, S
<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 (P04C03)