

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 845 988**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **02 12914**

⑤1 Int Cl⁷ : C 04 B 35/82, B 22 C 1/22, 9/04 // B 22 D 21/04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.10.02.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.04.04 Bulletin 04/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : MICROCAST — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LOUBERE PATRICK.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET HERRBURGER.

⑤4 MELANGE CERAMIQUE A BASE DE PLATRE REFRACTAIRE ET DE CHARGES MINERALES A RESISTANCE
MECANIQUE AMELIOREE DESTINE A LA FONDERIE DE PRECISION PAR LE PROCEDE MOULE-BLOC OU
UN PROCEDE DERIVE.

⑤7 Mélange céramique à base de plâtre réfractaire et de
charges minérales à résistance mécanique améliorée des-
tiné à la fonderie de précision par le procédé moule - bloc
ou un procédé dérivé, caractérisé en ce qu'il renferme en
proportions massiques de 15 à 35 % de silice ou d'alumine,
de 15 à 35 % de composés silico-alumineux, notamment de
chamotte, de granulométrie 0/0,5 mm, de 5 à 50 % de cha-
motte plus grossière de granulométrie 0,5/1 mm, ainsi que
jusqu'à 0,25 % de fibres de verre.

FR 2 845 988 - A1



La présente invention concerne un mélange céramique à base de plâtre réfractaire et de charges minérales à résistance mécanique améliorée destiné à la fonderie de précision par le procédé moule - bloc ou un procédé dérivé.

5 Le procédé moule – bloc est actuellement couramment utilisé pour la réalisation de pièces aux formes généralement complexes et aux tolérances dimensionnelles précises sans usinage.

Cette technique consiste schématiquement à réaliser un bloc réfractaire autour de modèles en cire par coulée sous vide puis prise
10 d'un mélange céramique à base de plâtre réfractaire et de charges minérales nommé revêtement par les spécialistes.

Compte tenu de la température de décomposition du plâtre (à partir de 1200°C) le procédé moule – bloc est principalement utilisé pour la coulée des alliages métalliques à bas point de fusion tels que les alliages
15 d'aluminium et de magnésium dans le domaine de l'automobile, l'électronique, l'aéronautique, l'industrie du pneu, l'industrie de la chaussure, ...

Cette technique s'étend également à la bijouterie, l'orfèvrerie et les métiers d'art pour la coulée d'alliages d'or, d'argent et de cuivre, et à
20 la cristallerie pour la réalisation de pièces en pâte de verre.

La technique du moule – bloc est en outre également employée par les bijoutiers et les prothésistes dentaires pour la coulée d'alliages à haut point de fusion tels qu'acier, titane, platine, ...

Dans ce cas, le plâtre, qui constitue la phase liante du mélange céramique est remplacé par une liaison phosphatique, résistant à
25 plus haute température.

De manière plus précise, lors de la mise en œuvre du procédé moule – bloc, le mélange céramique à base de plâtre est préalablement mélangé avec de l'eau, sous vide, de façon à permettre d'obtenir une
30 barbotine.

Pour que les pièces de fonderie finales soient exemptes de défauts de surface, il est essentiel qu'une telle barbotine soit homogène et ne renferme pas de bulles d'air.

Les modèles des pièces à couler sont obtenus par injection
35 de cire liquide dans des moules en élastomère ou métalliques selon le secteur d'activité concerné.

Dans le cas de pièces techniques très complexes, présentant des cavités de fine section et souvent sinueuses, les formes intérieures

res des futures pièces métalliques sont obtenues par l'utilisation de noyaux céramiques.

Ces noyaux, composés d'un mélange de réfractaires de fine granulométrie et d'un liant, sont mis en forme par injection ou pressage.

5 Après traitement thermique, ils sont positionnés dans les moules à modèle dans lesquels sera injectée la cire.

Les modèles en cire, avec ou sans noyau céramique, sont ensuite vérifiés, éventuellement retouchés, assemblés en grappes et positionnés dans un châssis métallique faisant office de support du mélange
10 céramique lors de l'étape de coulée de ce mélange.

Il est à noter que, dans le cadre du procédé moule - bloc la cire présente de nombreux avantages liés en particulier à sa faible température de fusion (inférieure à 70°C) et à son excellente fluidité qui rendent son utilisation aisée.

15 De plus, la cire permet d'effectuer des retouches ou réparations des modèles par retrait ou ajout de matière et ne fond pas au contact de l'humidité ou de l'eau.

Lorsque la prise du mélange céramique est terminée, le bloc réfractaire obtenu est placé dans un four ou un autoclave de façon à éliminer la cire.
20

Cette opération, nommée « décirage » par les spécialistes consiste à faire fondre rapidement la cire et à l'écouler hors du bloc réfractaire pour laisser une empreinte creuse dans laquelle sera coulé ultérieurement le matériau liquide, en particulier le métal ou le verre en
25 fusion.

Cette étape de décirage doit être la plus courte possible pour empêcher l'expansion de la cire avant sa fusion et éviter la fissuration du bloc réfractaire ; elle peut être mise en œuvre dans un autoclave sous pression de vapeur d'eau ou dans un four de décirage à sec.

30 Le bloc réfractaire est ensuite cuit dans un four jusqu'à environ 650°C pour éliminer les traces carbonées laissées par la cire et déshydrater le mélange céramique, puis est porté à la température de coulée du métal liquide ou du verre en fusion.

L'empreinte laissée par la cire est alors remplie de métal liquide ou de verre en fusion.
35

Cette coulée peut être effectuée par gravité ou par centrifugation, sous vide ou sous pression.

Après solidification du métal ou du verre, le bloc réfractaire doit en règle générale être détruit pour récupérer les pièces moulées ; cette opération est nommée « décochage » par les spécialistes.

Lors de celle-ci, la destruction du bloc réfractaire peut être
5 obtenue soit par envoi de jets d'eau sous pression sur le bloc froid, soit par immersion brutale de celui-ci dans un bain d'eau froide alors qu'il est encore chaud.

Dans ce dernier cas, la multi fissuration provoquée par le choc thermique permet de réduire le revêtement en boue ; il est à noter
10 que cette technique est pratiquée principalement dans les secteurs de la bijouterie et des métiers d'art.

La qualité des pièces obtenues par le procédé moule – bloc dépend dans une large mesure de la composition du mélange céramique ou revêtement constitutif du bloc réfractaire et du noyau, et qui doit être
15 adaptée à chaque domaine d'utilisation particulier.

Les spécialistes ont déjà proposé une large gamme de tels revêtements qui sont en règle générale constitués par des mélanges de plâtre, de silices et/ou d'alumines et/ou de composés silico-alumineux et de divers additifs.

Ces mélanges doivent satisfaire à de multiples exigences :
20 ils doivent en particulier présenter une bonne stabilité dimensionnelle et un excellent pouvoir de reproduction, et en outre être chimiquement inertes vis-à-vis du matériau coulé, avoir une bonne tenue mécanique tant avant la cuisson du moule que lors du décirage et de la coulée, ainsi
25 qu'une bonne résistance aux chocs thermiques, et parallèlement pouvoir être facilement détruits lors du décochage.

Ces mélanges doivent de plus être suffisamment fluides, présenter un temps de travaillabilité suffisant, ne pas risquer de donner lieu à une décantation de leurs différents constituants avant la prise du
30 bloc réfractaire et permettre une évacuation facile des bulles d'air.

Or, il n'a pas jusqu'à présent été proposé de mélange céramique de nature à satisfaire à tous ces impératifs.

L'une des phases les plus délicates de la mise en œuvre du procédé moule – bloc est en particulier la phase de cuisson du bloc réfractaire.
35

En effet, pendant cette phase on se heurte à des risques de fissuration dus en particulier au fait que la résistance mécanique du bloc réfractaire est insuffisante.

Pour éviter de tels phénomènes, la montée en température des blocs réfractaires doit être suffisamment lente et progressive.

Cependant, et pour des raisons économiques, le cycle de cuisson doit parallèlement être le plus court possible pour ne pas retarder
5 la mise à disposition du bloc réfractaire pour la coulée du métal liquide.

La présente invention a pour objet de proposer un mélange céramique à base de plâtre réfractaire et de charges minérales destiné à la fonderie de précision par le procédé moule - bloc ou un procédé dérivé ayant une résistance mécanique améliorée de façon à diminuer au maxi-
10 mum les risques de fissuration du bloc réfractaire lors de la phase de cuisson de celui-ci.

Selon l'invention, ce mélange réfractaire est caractérisé en ce qu'il renferme en proportions massiques de 15 à 35 % de silice ou d'alumine, de 15 à 35 % de composés silico-alumineux, notamment de
15 chamotte de granulométrie 0/0,5 mm, de 5 à 50 % de chamotte plus grossière de granulométrie 0,5/1 mm, ainsi que jusqu'à 0,25 % de fibres de verre ayant de préférence une longueur inférieure à 12 mm.

Selon l'invention, la silice renfermée dans le mélange céramique peut être amorphe (silice électro-fondue) ou cristalline (quartz,
20 cristobalite ou plus rarement tridymite).

Le quartz et la silice électro-fondue font office de charges minérales inertes pour l'arrangement granulométrique de l'ensemble (perméabilité, coulabilité, ...).

La cristobalite présente quant à elle des propriétés cristallines pouvant se révéler très intéressantes dans la formulation d'un bloc
25 réfractaire.

En effet, en cours de chauffage, la cristobalite subit une transformation allotropique à 220°C théoriques ; ce changement de réseau cristallin s'accompagne d'une forte expansion dimensionnelle.

30 Cette réaction est réversible, de sorte qu'au refroidissement, la cristobalite se rétracte pour retrouver son réseau cristallin initial.

Cette propriété peut être utilisée pour l'ajustement dimensionnel du bloc réfractaire et le blocage du mélange céramique dans le châssis métallique.

35 De plus, dans certaines applications, la cristobalite peut contribuer à l'amélioration des conditions de décochage.

L'alumine qui peut être présente sous la forme d'alumine électro-fondue, tabulaire, calcinée, ou encore de bauxite, ... permet d'augmenter le caractère réfractaire et la conductivité du bloc réfractaire.

Les composés silico-alumineux qui peuvent être présents
5 sous la forme de chamotte réfractaire à 40 à 60 % d'alumine, de kaolin, de mullite, ... sont souvent préférés au sable de silice du fait de leur grande stabilité dimensionnelle (absence de point quartz).

La mise en œuvre de chamottes réfractaires obtenues par cuisson à haute température d'argile réfractaire peut en particulier
10 s'avérer particulièrement avantageuse.

En cours de cuisson, ces argiles se déshydratent, et donnent lieu au-delà de 970°C, à la formation de mullite et de silice amorphe et parfois cristalline.

Les chamottes disponibles sur le marché contiennent 40 à
15 65 % de mullite et jusqu'à 25 % de cristobalite.

La mullite, de formule chimique $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ est la forme dite stœchiométrique (stable) des silico-alumineux ; elle contient 76 % d'alumine et se caractérise par son excellente résistance aux chocs thermiques.

Les chamottes ainsi obtenues sont ensuite concassées, broyées et tamisées pour être disponibles sous un large éventail de granulométrie.

Or, l'utilisation de chamottes de granulométrie inférieure à 0,5 mm est particulièrement avantageuse dans la formulation des mélanges
25 céramiques destinés à des applications industrielles vu qu'elle permet d'obtenir un meilleur renfort mécanique que le sable de quartz et peut avantageusement remplacer ce dernier grâce à sa meilleure stabilité dimensionnelle : en effet, la faible teneur en quartz et en cristobalite des chamottes atténue les risques de fissuration dus à la dilatation du quartz
30 à 573°C et de la cristobalite à 220°C lors de la cuisson.

La caractéristique essentielle du mélange céramique conforme à l'invention est toutefois liée à l'ajout de fibres de verre coupées combiné à la présence de chamotte plus grossière qui permet d'augmenter considérablement la résistance mécanique du bloc réfractaire.

Le gain ainsi réalisé est tel qu'il permet de réaliser des blocs
35 réfractaires contenant plus de 100 kg de mélange céramique, permettant ainsi la réalisation de grandes pièces correspondant à la tendance du

marché de la fonderie de précision actuelle, ce alors qu'auparavant la dimension des blocs était limitée à environ 50 kg de mélange.

Cette possibilité est d'autant plus intéressante qu'en modulant la teneur en chamotte de granulométrie 0,5/1 mm, il est possible
5 de renforcer plus ou moins le bloc réfractaire.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le mélange céramique renferme en proportions massiques de 15 à 50 % de plâtre réfractaire.

Ce plâtre est en règle générale présent sous la forme d'un
10 mélange de plâtre α et de plâtre β .

Le plâtre α est obtenu par cuisson de gypse par voie humide et se caractérise par des grains compacts nécessitant de faibles quantités d'eau de gâchage ; ce type de plâtre développe les résistances mécaniques les plus élevées.

Le plâtre β est quant à lui obtenu par cuisson de gypse par
15 voie sèche. Les grains obtenus sont plus poreux que dans le cas du plâtre α , conduisant à des quantités d'eau de gâchage plus élevées.

Les mélanges céramiques conformes à l'invention peuvent bien entendu renfermer divers additifs tels qu'à titre d'exemple retardateurs de prise, accélérateurs de prise, fluidifiant, agent mouillant, agent
20 anti-décantation, agent moussant, épaississant, fibres synthétiques, ...

Selon une première variante de l'invention, le mélange réfractaire est destiné à la coulée d'alliages d'aluminium dans le domaine industriel, notamment dans le domaine de l'automobile, de l'électronique
25 ou de l'aéronautique.

Un tel mélange peut avantageusement renfermer en proportions massiques de 20 à 30 % de plâtre réfractaire, de 25 à 35 % de silice, de préférence de granulométrie 0/1 mm, de 20 à 30 % de composés silico-alumineux, notamment de chamotte, de granulométrie 0/0,5 mm, de 15 à
30 25 % de chamotte de granulométrie 0,5/1 mm, et de 0,05 à 0,25 % de fibres de verre.

Selon une seconde variante de l'invention, le mélange est destiné à la coulée d'alliages d'aluminium dans l'industrie de la chaussure et du pneumatique.

Un tel mélange peut avantageusement renfermer, en proportions massiques, de 45 à 50 % de plâtre réfractaire, de 20 à 25 % de silice, de préférence de granulométrie 0/1 mm, de 15 à 25 % de composés silico-alumineux, notamment de chamotte de granulométrie 0/0,5 mm, de 5 à

10 % de chamotte de granulométrie 0,5/1 mm, et de 0,05 à 0,25 % de fibres de verre.

Selon une troisième variante de l'invention, le mélange est destiné à la coulée d'alliages d'aluminium dans l'industrie de la chaussure
5 et du pneumatique.

Ce mélange peut avantageusement renfermer, en proportions massiques, de 15 à 20 % de plâtre réfractaire, de 20 à 30 % de silice, de préférence de granulométrie 0/1 mm, de 15 à 25 % de composés silico-alumineux, notamment de chamotte de granulométrie 0/0,5 mm, de 35 à
10 45 % de chamotte de granulométrie 0,5/1 mm, et de 0,05 à 0,25 % de fibres de verre.

Dans ce domaine, la technique de moulage, s'inscrivant dans le cadre de la fonderie de précision diffère légèrement du procédé moule - bloc dans la mesure où le modèle est permanent.

15 En effet, conformément à cette technique particulière, la première phase consiste à couler un élastomère autour d'un modèle en résine correspondant au profil en positif du pneumatique à réaliser.

Après durcissement, cet élastomère est démoulé et constitue un modèle permanent dans lequel le bloc réfractaire est ensuite coulé.

20 Lorsque la prise de ce bloc est terminée, l'élastomère peut être retiré et réutilisé pour la réalisation de nouveaux blocs réfractaires.

La phase suivante de cette technique consiste à couler autour du bloc réfractaire ainsi obtenu un moule en alliage d'aluminium dans lequel la gomme du pneumatique est ensuite vulcanisée.

25 Les mélanges céramiques conformes à la deuxième et à la troisième variante de l'invention sont particulièrement adaptés à la coulée de moules en alliages d'aluminium conformément à cette technique.

Un tel mélange conforme à cette troisième variante de l'invention peut renfermer des additifs autres, et en particulier jusqu'à
30 0,1 % massiques de fibres synthétiques, notamment de fibres de polypropylène ayant de préférence une largeur inférieure à 12 mm.

De telles fibres, qui sont uniformément réparties dans le bloc réfractaire se ramollissent lorsque celui-ci atteint une certaine température (128°C pour le polypropylène) puis, finissent par brûler lorsque
35 cette température s'élève, (à 165°C pour le polypropylène) de façon à créer au sein du bloc un réseau organisé de canaux capillaires microscopiques qui favorisent l'évacuation de l'eau sous forme de vapeur et diminuent les risques d'explosion dus aux contraintes thermiques.

Selon l'invention il est essentiel que le dosage des fibres, c'est-à-dire le nombre de fibres synthétiques par cm^3 de mélange céramique soit choisi de sorte que ces fibres soient suffisamment en contact les unes avec les autres pour créer une répartition homogène de capillaires
5 dans toute la masse du bloc réfractaire.

Il est à noter que les fibres synthétiques ont également pour fonction de contribuer à la cohésion mécanique du mélange céramique avant la cuisson du moule.

Les mélanges céramiques conformes à cette deuxième et
10 cette troisième variante de l'invention s'avèrent d'autant plus avantageux qu'actuellement, les manufacturiers de pneumatiques de voitures s'orientent vers le développement de géométries toujours plus complexes.

Par suite, la phase de démoulage de l'élastomère pour l'obtention du bloc réfractaire est très délicate et exige que le mélange ré-
15 fractaire ait une excellente résistance mécanique pour ne pas risquer la rupture des petits pavés qui constituent la structure du futur pneumatique.

Or, l'introduction de chamotte de granulométrie 0,5/1 mm permet de satisfaire aux nouvelles contraintes géométriques des pneuma-
20 tiques et présente en outre l'avantage de permettre d'obtenir des revêtements très perméables, comparables aux revêtements moussés traditionnellement utilisés dans ce domaine, mais bien plus fragiles.

REVENDEICATIONS

- 1°) Mélange céramique à base de plâtre réfractaire et de charges minérales à résistance mécanique améliorée destiné à la fonderie de précision par le procédé moule - bloc ou un procédé dérivé,
5 caractérisé en ce qu'
il renferme en proportions massiques de 15 à 35 % de silice ou d'alumine, de 15 à 35 % de composés silico-alumineux, notamment de chamotte, de granulométrie 0/0,5 mm, de 5 à 50 % de chamotte plus grossière de granulométrie 0,5/1 mm, ainsi que jusqu'à 0,25 % de fibres de verre.
- 10 2°) Mélange céramique selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fibres de verre ont une longueur inférieure à 12 mm.
- 15 3°) Mélange céramique selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'
il renferme en proportions massiques de 15 à 50 % de plâtre réfractaire.
- 4°) Mélange céramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
20 destiné à la coulée d'alliages d'aluminium dans le domaine industriel, notamment dans le domaine de l'automobile, de l'électronique ou de l'aéronautique,
caractérisé en ce qu'
il renferme en proportions massiques, de 20 à 30 % de plâtre réfractaire,
25 de 25 à 35 % de silice, de préférence de granulométrie 0/1 mm, de 20 à 30 % de composés silico-alumineux, notamment de chamotte, de granulométrie 0/0,5 mm, de 15 à 25 % de chamotte de granulométrie 0,5/1 mm, et de 0,05 à 0,25 % de fibres de verre.
- 30 5°) Mélange réfractaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, destiné à la coulée d'alliages d'aluminium dans l'industrie de la chaussure,
caractérisé en ce qu'
il renferme en proportions massiques, de 45 à 50 % de plâtre réfractaire,
35 de 20 à 25 % de silice, de préférence de granulométrie 0/1 mm, de 15 à 25 % de composé silico-alumineux, notamment de chamotte, de granulométrie 0/0,5 mm, de 5 à 10 % de chamotte de granulométrie 0,5/1 mm et de 0,05 à 0,25 % de fibres de verre.

- 6°) Mélange réfractaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, destiné à la coulée d'aluminium dans l'industrie du pneumatique, caractérisé en ce qu'
- il renferme en proportions massiques de 15 à 20 % de plâtre réfractaire, de 20 à 30 % de silice de préférence de granulométrie 0/1 mm, de 15 à 25 % de composés silico-alumineux, notamment de chamotte, de granulométrie 0/0,5 mm, de 35 à 45 % de chamotte de granulométrie 0,5/1 mm et de 0,05 à 0,25 % de fibres de verre.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 625664
FR 0212914

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 34 45 484 C (DIDIER WERKE AG) 31 octobre 1985 (1985-10-31) * le document en entier *	1-3	C04B35/82 B22C1/22 B22C9/04
A	"Heat resistant hardened body mfr. - by moulding mixt. of inorganic hydraulic powder, heat resistant material, water and fibres, etc" DERWENT, XP002243388 * le document en entier *	1-6	
A	GB 2 096 153 A (COSWORTH RES & DEV LTD) 13 octobre 1982 (1982-10-13) * le document en entier *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C04B B22C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 juin 2003		Gattinger, I	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

3

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0212914 FA 625664**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-06-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 3445484 C	31-10-1985	DE 3445484 C1	31-10-1985
		CN 85108487 A	10-06-1986
		IT 1182958 B	05-10-1987
GB 2096153 A	13-10-1982	EP 0062193 A1	13-10-1982
		JP 57177846 A	01-11-1982
		US 4440864 A	03-04-1984

EPO FORM P0465

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