

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 83 01098

(54) Liants contenant des esters de l'acide titanique pour masses de revêtement et produits réfractaires, et procédé de préparation de ces liants.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 04 B 35/66; B 22 C 1/22; F 27 D 1/00.

(22) Date de dépôt 25 janvier 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : DE, 3 février 1982, n° P 32 03546.2.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 5-8-1983.

(71) Déposant : DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT. — DE.

(72) Invention de : Dieter Barfurth et Heinz Nestler.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé et Phelip,
21, rue de la Rochefoucauld, 75009 Paris.

LIANTS CONTENANT DES ESTERS DE L'ACIDE TITANIQUE POUR
MASSES DE REVETEMENT ET PRODUITS REFRACTAIRES, ET PROCEDE DE
PREPARATION DE CES LIANTS.

L'invention concerne des liants à base d'esters chéla-
5 tés de l'acide titanique. Ces liants sont utilisés tant pour
la fabrication de produits et moules céramiques, comme par exemple de
moules ou de noyaux pour la coulée des métaux, que dans les
pâtes de revêtement destinées à la protection, par exemple,
de creusets en un matériau ne résistant pas aux masses
10 métalliques fondues, et dans lesquelles doivent être fondus
des métaux ou alliages agressifs.

On sait déjà couler des métaux dans des moules cérami-
ques. Pour fabriquer ces moules, on mélange une matière
réfractaire finement divisée à un liant, le plus souvent
15 silicaté, et on applique ensuite le mélange sur un modèle
par immersion, pulvérisation ou arrosage. Le durcissement
de ces moules s'effectue par un simple séchage, ou par
l'utilisation d'un durcissant gazeux, liquide ou solide, par
exemple de l'ammoniac, de telle sorte qu'il se forme à par-
20 tir du liant liquide un gel qui, dans le cas du liant aux
silicates, le plus fréquemment utilisé, se transforme en
dioxyde de silicium lors de la cuisson. Dans le procédé
fréquemment utilisé de moulage à la cire perdue ou de mou-
lage de précision, le moule est fabriqué par couches, par
25 répétition multiple des opérations suivantes : immersion
du modèle perdu dans la barbotine céramique, application,
sur la couche encore humide, d'une matière de sablage
réfractaire à grosse granulométrie, et séchage intermédiaire;
après le séchage de la dernière couche, le modèle est
30 extrait par chauffage et on brûle le moule.

Avec ces moules et noyaux fabriqués par les procédés
connus, on n'obtient cependant pas toujours des résultats
de moulage satisfaisants. En particulier lors de la coulée
d'aciers fortement alliés ou d'aciers à teneur élevée en
35 carbone ou en chrome, ou de titane, il se produit fréquem-
ment des réactions de la masse métallique fondue avec les
constituants du moule, de sorte que les pièces moulées

obtenues présentent des surfaces défectueuses.

Les défauts mentionnés peuvent aussi se produire lors de la coulée des métaux ou alliages mentionnés ci-dessus, ou lors de l'entreposage intermédiaire de ces métaux ou alliages fondus pour une coulée dans des creusets en un matériau contenant du Si, par exemple en argile.

Une possibilité, connue en soi, d'éliminer ces défauts, consiste en l'utilisation de liants exempts de silicium pour les moules ou les masses de revêtement. Cependant, les dérivés organiques, analogues du silicate d'éthyle, du titane, de l'aluminium ou du zirconium, présentent vis-à-vis des silicates organiques une sensibilité considérablement plus grande à l'hydrolyse, car ils se décomposent déjà à l'humidité de l'air. Il n'est donc pas possible de transposer en l'état à ces matières de départ pour liants les procédés connus de la chimie des silicates. Le mode opératoire décrit dans DE-PS 22 04 531 décrit un procédé commode pour surmonter cette difficulté, en diminuant, par addition de certains agents chélatants, la sensibilité à l'hydrolyse, par exemple du sec-butylate d'aluminium, du n-butylate ou du n-propylate de zirconium et du titanate de tétra-isopropyle, au point qu'il soit possible de préparer à partir d'eux des liants et, en mélange avec des substances réfractaires correspondantes, des barbotines sans Si. Les barbotines préparées à partir de ces liants sans silicium présentent cependant l'inconvénient que les revêtements préparés à partir d'elles et destinés à des creusets en argile ou en mullite donnent, après passage au feu à 700°C, des surfaces qui sont ou bien relativement molles, ou bien fendues, de sorte qu'elles ne peuvent pas satisfaire d'une manière optimale à l'objectif prévu.

Il existait donc un problème consistant à trouver un liant pour des barbotines en un matériau réfractaire, lequel donne, après le durcissement de la barbotine ainsi préparée, des moules pour métaux ou alliages métalliques agressifs, dont la surface présente une résistance mécanique élevée, soit exempte de fissures et ne soit pas attaquée par les

métaux mentionnés ci-dessus à l'état fondu. Il doit par ailleurs être possible, à partir des barbotines, de préparer des revêtements pour creusets ou d'autres récipients en argile ou en un matériau contenant du silicium, dans
5 lesquels puissent être conservées des masses fondues de métaux ou alliages métalliques agressifs.

Pour résoudre ce problème, on a maintenant trouvé un liant pour masses de revêtement à base d'esters chélatés de l'acide titanique, caractérisé en ce que l'ester de
10 l'acide titanique est un ester polymère de l'acide titanique.

Les barbotines préparées à l'aide d'un tel liant se sont avérées, lors de la préparation de moules pour moulage de précision, supérieures aux barbotines dont les liants avaient été préparés à partir de composés métalliques mono-
15 mères chélatés, correspondant à l'état de la technique mentionné ci-dessus. On obtient des composés polymères chélatés du titane par mélange d'esters polymères de l'acide titanique, par exemple de titanate de butyle polymère, à des agents chélatants, comme par exemple l'acétylacétone,
20 un ester de l'acide acétylacétique ou la triéthanolamine. Le titanate d'alkyle polymère est préalablement préparé par condensation partielle, à partir du titanate d'alkyle monomère correspondant ou, plus fréquemment, à partir du tétrachlorure de titane, par réaction avec de l'alcool
25 aqueux, c'est-à-dire simultanément avec une estérification et une condensation partielle.

Cependant, la préparation des composés polymères chélatés du titane peut être effectuée aussi à partir d'un titanate monomère, par exemple le titanate de tétra-n-butyle,
30 si l'on amène à ce dernier, simultanément, de l'eau et le chélatant, auquel cas l'eau ne perturbe pas la chélatation et le chélatant ne perturbe pas la condensation; l'alcool éliminé est alors extrait par distillation. Il se crée ainsi, par exemple à partir d'une mole de titane de
35 butyle, par addition d'un mélange de 0,8 mol d'eau, 0,8 mol d'acétylacétone et 0,6 mol de butanol (en tant que tiers-solvant), chauffage à environ 120°C et élimination de 2,2

mol de butanol par distillation, un produit ayant une teneur en TiO_2 d'environ 25 %, lequel correspond au produit obtenu par mélange (théorique) d'un atome-gramme de titane sous la forme de titanate de butyle polymère et de 0,8 mol d'acétylacétone. Ce mode de fabrication, simple et imprévu, des nouveaux liants, présente encore l'avantage supplémentaire que les rapports molaires mentionnés ci-dessus, ou les propriétés souhaitées, peuvent être conservés, quand on part d'un titanate monomère rigoureusement défini, beaucoup plus longtemps et d'une manière beaucoup plus précise que quand on part d'un titanate polymère, lequel, pour sa part, et même à l'état de produit technique, présente une certaine amplitude de variation au niveau du degré de condensation, de la teneur en TiO_2 et de la viscosité.

Le constituant ester du titanate est de préférence un groupe ester d'alkyle, à 1 à 8 atomes de carbone, de préférence à 2 à 4 atomes de carbone.

Conviennent en tant que chélatants pour les liants selon l'invention les composés β -dioxo connus en tant que chélatants, comme par exemple l'acétylacétone, l'acétylacétate d'éthyle, la benzoylacétone et le dibenzoylméthane, ou des polyalcools pouvant être des bialcools, des tri-alcools ou des alcools supérieurs, et qui peuvent éventuellement contenir de l'azote, comme par exemple l'éthanediol-1,2, le 2-méthylpentanediol-(2,4), le 2-éthylhexanediol-(1,3), la glycérine, la di- ou le triéthanolamine. On peut aussi utiliser en tant que chélatants des composés du groupe des composés oxyoxo, comme par exemple l'acide lactique ou l'alcool diacétonique.

La quantité du chélatant ajouté doit d'une part être suffisante pour empêcher l'hydrolyse immédiate du titanate lors de la préparation de la barbotine ; cependant, elle ne doit par ailleurs pas être trop importante, de façon que la réactivité des liants vis-à-vis de l'humidité de l'air ne diminue pas d'une manière indésirable après application de la barbotine sur un subjectile. Ce sont des quantités

d'environ 0,2 à 1 mol de chélatant par atome de titane qui satisfait au mieux au but prévu.

Quand la préparation des liants selon l'invention s'effectue à partir d'un titanate monomère, avec addition d'un chélatant et d'eau, la quantité d'eau utilisée pour la formation du polymère est de préférence comprise entre 0,5 et 1 mol d'eau par atome de titane. La teneur du polymère obtenu en titane est alors comprise entre 20 et environ 35 % de TiO_2 , selon le titanate d'alkyle et selon le chélatant utilisés, et selon le degré d'élimination, par distillation, de l'alcool qui s'est dissocié du titanate. De préférence, la teneur des nouveaux liants en titane est comprise entre 22 et 33 % en poids de TiO_2 ; cela correspond à un degré de condensation de 3-5 atomes de Ti par composés du titane polymère.

L'alcool libéré lors de la chélation n'a pas besoin d'être éliminé par distillation, car, lors de l'utilisation des liants selon l'invention dans des barbotines destinées à des masses de revêtement ou à des noyaux de fonderie, il sert aussi de solvant ou de liquide de transport. Lors de l'utilisation de certaines substances réfractaires dans la barbotine, on souhaite cependant quelquefois, selon l'application, une teneur plus élevée du liant en TiO_2 ; dans ce cas, l'alcool dissocié est partiellement ou totalement éliminé par distillation. Cela peut aussi être le cas quand la barbotine doit avoir en tant que solvant ou liquide de transport un alcool différent de l'alcool dissocié.

Les barbotines convenant au revêtement de substrats et aux bains d'immersion, dans le cas du procédé de moulage de précision, et dans lesquelles sont utilisés les liants selon l'invention, se composent du titanate polymère chélaté et d'une substance réfractaire finement divisée, sans Si, comme par exemple l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde de magnésium ; on peut aussi utiliser en tant que réfractaires CaO ou Y_2O_3 . Dans ce cas, jouent un rôle tant la répartition granulométrique du réfractaire que

la viscosité de la barbotine, laquelle doit être d'environ 20 à 80 secondes de temps d'écoulement (coupe consistométrique DIN, buse 4 mm), et qui peut éventuellement être corrigée par addition de solvants appropriés, comme
5 l'éthylglycol. Lors de l'utilisation de l'oxyde de zirconium, on a obtenu de bons résultats, par exemple avec un rapport de mélange liant:ZrO₂ = 1:3,3, et une composition granulométrique de 2 parties de 0 à 60 µm + 1 partie de 0 à 10 µm.

10 Les barbotines obtenues avec les liants selon l'invention sont transformées d'une manière connue en soi en des revêtements ou moules pour moulage de précision. Les revêtements obtenus avec ces masses présentent, dès un séchage de 12 heures à l'air, une dureté superficielle de H (dureté
15 au crayon). Un chauffage d'une heure à 200°C élève la dureté au crayon à 2H, et même un chauffage à 700°C ne fait tomber la dureté qu'à HB. Dans tous les cas, les revêtements ne présentent pas de fissures. Par contre, les revêtements préparés selon l'état de la technique, présenté dans DE-PS
20 22 04 531, sont considérablement plus tendres après une cuisson aux températures mentionnées, pendant la même durée ; ces couches considérablement plus tendres présentent une résistance plus faible vis-à-vis du métal fondu qui s'écoule sur elles, subissent une abrasion mécanique plus facilement
25 que dans le cas des revêtements réalisés avec des barbotines obtenues à partir du liant selon l'invention.

L'utilisation de la barbotine décrite ci-dessus pour la fabrication de moules pour moulage de précision s'effectue d'une manière connue en soi, en sablant la couche encore
30 humide, après immersion du modèle de cire dans le bain d'immersion, avec un matériau convenable plus grossier, et en répétant l'opération après un séchage et un durcissement de plusieurs heures de la couche. Pour des raisons économiques, on effectue la suite de la constitution du
35 moule, à partir de la troisième ou de la quatrième couche, d'une manière connue avec un liant silicaté et un réfractaire correspondant. Ici aussi, l'on obtient, après la

cuisson à 1000°C, des couches internes résistant à l'abrasion, qui, par rapport à celles qui ont été fabriquées selon l'état de la technique, présentent une dureté plus élevée et une structure superficielle plus fine.

5 Exemple 1

On place dans un ballon à quatre cols de 1 litre avec agitateur, thermomètre, ampoule à brome et réfrigérant à reflux, 470 g de titanate de butyle polymère (34 % $\text{TiO}_2 \approx 2$ atomes g Ti), et on y ajoute par portions, sous agitation, 10 160 g d'acétylacétone (pentanedione-2,4 $\approx 1,6$ mol). La température de la masse réactionnelle monte alors à 45 à 50°C. Puis on chauffe le mélange (à environ 100 à 105°C) pour achever la réaction jusqu'à ébullition du butanol dissocié, puis on laisse refroidir. Le liant ainsi obtenu est un 15 liquide rouge-brun, contenant 25,4 % de TiO_2 et 18,8 % de butanol.

Exemple 2

On place dans un ballon à quatre cols de 1 litre, avec agitateur, thermomètre, ampoule à brome et réfrigérant à 20 reflux, 510 g de titanate de butyle monomère (23,5 % TiO_2 , 1,5 mol), et on y ajoute par portions, sous agitation, un mélange de 120 g d'acétylacétone (1,2 mol), 21,6 g d'eau (1,2 mol) et 66,6 g de n-butanol (0,9 mol). La température de la masse réactionnelle monte alors à 55 à 60°C. Puis on 25 remplace le réfrigérant à reflux par un pont de distillation, et on chauffe le mélange réactionnel jusqu'à ébullition, ce qui chasse par distillation le n-butanol (3,3 mol = 244 g). Le liant préparé selon ce procédé correspond au matériau obtenu selon l'Exemple 1.

30 Exemple 3

On place dans un ballon à quatre cols de 1 litre avec agitateur, thermomètre, ampoule à brome et réfrigérant à reflux 510 g de titanate de butyle monomère (23,5 % TiO_2 , 1,5 mol), et on ajoute sous agitation un mélange de 134 g 35 de triéthanolamine (0,9 mol), 13,5 g d'eau (0,75 mol) et 22 g de n-butanol (0,3 mol). La température de la masse réactionnelle monte alors à 45 à 50°C. On remplace ensuite

le réfrigérant à reflux par un pont de distillation et on chauffe le mélange réactionnel jusqu'à ébullition, ce qui élimine par distillation le n-butanol (1,8 mol = 133 g). Le liant contient environ 22 % de TiO_2 .

5 Exemple 4. Exemple témoin.

On place dans un ballon à quatre cols de 1 litre avec agitateur, thermomètre, ampoule à brome et réfrigérant à reflux 510 g de titanate de butyle monomère (23,5 % TiO_2 , 1,5 mol), et on ajoute sous agitation 120 g d'acétylacétone (1,2 mol) de façon que la température de la masse réactionnelle monte à environ 65 à 70°C. Pour achever la réaction, on chauffe la masse réactionnelle jusqu'à ébullition (température de la masse réactionnelle environ 100 à 105°C), puis on la laisse refroidir sous agitation. Le liant témoin ainsi obtenu est, comme les produits des Exemples 1 et 2, un liquide rouge-brun, mais il ne contient que 19,0 % de TiO_2 .

15 Exemple 5

Préparation de revêtements sur plaques d'argile au moyen du liant selon l'invention et du liant témoin en combinaison avec de l'oxyde de zirconium.

20 a)

Préparation de la masse de revêtement :

On délaye dans 100 g de chacun des liants selon les Exemples 2 et 4 (à titre de témoin) 215 g d'oxyde de zirconium de granulométrie 0 à 60 μm et 115 g d'oxyde de zirconium de granulométrie 0 à 10 μm . Ces mélanges présentent une viscosité de 45 à 60 secondes de temps d'écoulement dans la coupe consistométrique DIN, buse de 4 mm.

30

b)

On applique sur des plaques d'argile du commerce, non émaillées, à l'aide d'un pinceau, les masses préparées selon a), et on les sèche pendant 12 heures à l'air ou pendant 1 heure dans un four à moufle, à 200°C ou 700°C. Le tableau ci-après présente les résultats de l'essai de dureté aux crayons effectué sur les revêtements obtenus :

Liant	Dureté aux crayons après séchage à		
	20°C/12h	200°C/1 h	700°C/1 h
Selon l'Exemple 2	H	2H	HB
5 Selon l'Exemple 4 (témoin)	H	2B	6B

Echelle de dureté aux crayons : H → 6H plus dur

HB moyen

B → 6B plus tendre

Exemple 6

Préparation de moules pour moulage de précision au moyen du liant selon l'invention en combinaison avec de l'oxyde de zirconium.

- 15 On prépare selon les indications données dans l'Exemple 5a des mélanges de liant-oxyde de zirconium pour utilisation en tant que bain d'immersion pour modèles en cire pour moulage de précision. On plonge dans ces bains d'immersion, en tant que substituts de modèle en cire perdue,
- 20 des tubes à essai revêtus de paraffine, de dimensions 10 x 100 mm, et on sable immédiatement la couche restante, dans un lit fluidisé chargé d'oxyde de zirconium de granulométrie 0,12 à 0,25 mm. Après séchage jusqu'au lendemain dans une atmosphère saturée en humidité, on répète l'immer-
- 25 sion et le sablage comme ci-dessus. Après un nouveau séchage jusqu'au lendemain, on applique quatre couches d'une matière de soutien en un hydrolysate de silicate du commerce et en mullite synthétique, d'une manière connue en soi, et on durcit par de la vapeur d'ammoniac.
- 30 On enlève le tube à essai paraffiné des coquilles pour moulage de précision ainsi obtenues, en les plongeant rapidement dans de l'eau très chaude. Le moule céramique restant est cuit pendant 3 heures à 1000°C dans un four à moufle, puis, après refroidissement, il est scié pour per-
- 35 mettre l'évaluation de la couche intérieure. Les résultats obtenus dans l'Exemple 5 à propos de la dureté superficielle ont été confirmés dans ce mode opératoire.

Revendications

1. Liant pour masses de revêtement, à base d'esters chélatés de l'acide titanique, caractérisé en ce que l'ester de l'acide titanique est un ester polymère de l'acide titanique.
5
2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ester polymère de l'acide titanique est chélaté par 0,2 à 1 mol de chélatant par atome de titane.
3. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'ester polymère de l'acide titanique est chélaté par un composé β -dioxo.
10
4. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'ester polymère de l'acide titanique est chélaté par un polyalcool.
5. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient une teneur en TiO_2 comprise entre 20 et 35 %.
15
6. Procédé de préparation de liants selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on chauffe un titanate de tétraalkyle, avec un chélatant et la quantité d'eau nécessaire à l'obtention du degré voulu de condensation de l'ester polymère de l'acide titanique, et que l'on chasse ensuite, par distillation, la quantité d'alcool dissociée lors de la condensation.
20
7. Procédé de préparation de liants selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on chasse aussi, par distillation, partiellement ou en totalité, l'alcool dissocié par le chélatant.
25
8. Utilisation des liants selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans des masses de barbotine pour revêtements.
30
9. Utilisation des liants selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans des masses de barbotine pour préparer des moules céramiques réfractaires.
10. Utilisation des liants selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9 dans des masses de barbotine contenant, en tant que constituants solides, des oxydes réfractaires en corindon, oxyde de magnésium ou dioxyde de zirconium.
35