

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 531 067

②① N° d'enregistrement national : **83 12499**

⑤① Int Cl³ : C 04 B 35/02 // B 22 C 1/00.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28 juillet 1983.

③① Priorité GB, 28 juillet 1982, n° 82 21855.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 3 février 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : DOULTON INDUSTRIAL PRODUCTS LI-
MITED. — GB.

⑦② Inventeur(s) : Derek Taylor, Stephen Peter Howlett, Ho-
ward John Farr et Barbara Lilian Tickle.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Harlé et Phélip.

⑤④ Compact de céramique.

⑤⑦ Description d'un noyau, d'une cloison intérieure de sépa-
ration de moule ou d'un moule en céramique destiné à l'emploi
dans la coulée de super-alliage. Les compacts en céramique
décrits sont moulés à partir d'un matériau céramique constitué
par $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ et des mélanges de BaO et Al_2O_3 ayant des
compositions qui correspondent à ou sont comprises entre une
première et une deuxième composition eutectique, la première
et la deuxième composition eutectique étant voisines et ten-
dant vers la composition stœchiométrique $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ par l'un
ou l'autre côté de celle-ci dans un diagramme de phase du
système $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Les compositions contenant 38 à 76,5 %
en poids de BaO et 62 à 23,5 % en poids de Al_2O_3 sont
préférées. Le matériau céramique a une dimension de particule
de 1 000 μm et les compacts finis ont une porosité apparente
de 10 à 50 %.

FR 2 531 067 - A1

D

Cette invention concerne un compact de céramique convenant à l'emploi dans la coulée des superalliages.

La production d'aubes de turbine et d'autres pièces métalliques conçues pour fonctionner à haute température a conduit à un considérable effort de recherche dans le domaine des alliages ayant des températures de fusion élevées et dans le domaine de la technologie spéciale de coulée pour opérer avec ces alliages. Il y a deux types d'alliages communément employés dans l'industrie; les superalliages qui ont des points de fusion dans l'intervalle 1500-1650°C et les superalliages perfectionnés (ou alliages eutectiques) qui ont des points de fusion de 1700°C et au-dessus. Un problème particulier rencontré dans la fabrication des aubes de turbine est la nécessité de concevoir un évidement, souvent de géométrie complexe, à l'intérieur de chaque aube de turbine coulée. Ce vide est une caractéristique essentielle d'une aube de turbine haute pression car il permet le refroidissement de l'eau. Il est bien connu de fabriquer ces aubes par un procédé qui comporte la coulée de l'alliage désiré autour d'un noyau en céramique. Le noyau peut être ensuite retiré par des moyens mécaniques ou par lixiviation avec un agent dissolvant adéquat. Il est clair que le noyau en céramique joue un rôle important dans le processus de coulée et ce sont ces noyaux qui sont le sujet principal de la présente invention.

Il est connu aussi de couler une aube de turbine sous forme d'une paire de moitiés complémentaires d'aubes qui peuvent être ensuite soudées ensemble. (Aviation Week and Space Technology, 3 décembre 1979). Les demi-aubes sont coulées dans un moule qui comporte deux cavités séparées par un séparateur.

en céramique. Le séparateur, ou cloison intérieure de séparation peut être enlevé après refroidissement sans qu'il soit nécessaire de lixivier.

Pour être utilisable comme matériau pour
5 noyau, un matériau céramique doit être conforme à certains critères physiques. Il doit être dimensionnellement et thermiquement stable. Il ne doit pas réagir d'une façon significative avec l'alliage fondu ni former un composé d'interface excessivement épais
10 entre le noyau et l'alliage coulé. Il doit être suffisamment résistant pour résister au processus de coulée mais suffisamment compressible pour empêcher la formation de criques dans l'alliage coulé quand celui-ci se contracte au refroidissement. Il doit
15 être facile à retirer de la pièce coulée. Dans la plupart des cas, on satisfait à cette dernière condition en prévoyant un matériau céramique soluble dans les alcalis caustiques, de porosité élevée, cette porosité permettant à un agent dissolvant
20 liquide adéquat de pénétrer par perméation dans le noyau. Cette condition n'est pas une obligation préalable pour une cloison de séparation à l'intérieur du moule.

Un autre problème est le frittage aux
25 températures élevées, qui non seulement affecte les propriétés physiques du noyau, mais diminue de façon importante la porosité apparente du noyau. Une conséquence du frittage est que la porosité réduite provoque des difficultés importantes quand
30 on enlève le noyau après la coulée.

Il est connu d'employer de la silice fondue ou des compositions silice/zircone fondues comme noyaux et moules pour la coulée d'alliages qui fondent à des températures allant jusqu'à 1500°C
35 et aux environs de 1500°C. Au-dessus de cette

température, ces compositions présentent des caractéristiques physiques qui limitent leur emploi. En particulier, l'intégrité mécanique d'un noyau de silice diminue lorsqu'on approche du point de fusion de la silice (environ 1700°C). A ces températures, il peut apparaître des réactions indésirables avec les constituants métalliques de l'alliage.

Dans la spécification européenne EP-A1-0001434, on décrit un certain nombre de céramiques à base d'alumine utilisables pour la fabrication de noyaux de fonderie. La demande vise des céramiques capables de résister aux conditions nécessaires pour couler des alliages eutectiques à solidification directionnelle et des superalliages à solidification directionnelle. C'est-à-dire, des céramiques qui satisfont aux critères mentionnés ci-dessus à des températures voisines de 1800°C. Les céramiques à base d'alumine utilisables décrites sont :

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces céramiques possèdent toutes une structure de β -alumine.

Toutefois, il subsiste dans l'industrie le besoin caractérisé d'un matériau céramique de haute stabilité, non réactif utilisable comme noyau, cloison intérieure de séparation et moule dans la coulée normale des superalliages.

La structure et les propriétés physiques des systèmes d'oxydes mixtes contenant BaO, CaO ou SrO et Al_2O_3 ont fait l'objet d'études scientifiques. (Voir par exemple, "Le comportement structural de la famille des nephélines: 1) les aluminates de Sr et Ba MAl_2O_4 "Mineralogical Magazine", volume 45, 1982, pages 111 à 127). Nous avons maintenant découvert qu'on peut employer ces matériaux pour produire des compacts en céramique cuits utilisables dans la coulée

des superalliages. Les compacts produits avec ces matériaux présentent un taux de frittage extraordinairement bas, ce qui a pour résultat une porosité apparente relativement élevée, et par conséquent facilite l'élimination du noyau par lixiviation.

Selon la présente invention, nous fournissons un compact en céramique cuit utilisable dans la coulée d'un superalliage, le compact céramique consistant en un matériau céramique constitué par une solution solide d'au moins $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, la composition de la solution solide correspondant à ou étant comprise entre une première et une deuxième composition eutectique, la première et la deuxième composition eutectique étant voisines et correspondant à la composition stoechiométrique $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ par l'un ou l'autre côté de celle-ci sur un diagramme de phase de la solution solide.

Le diagramme de phase du système $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ est publié dans Phase Diagrams for Ceramists Ed. E.M. Levin, R. Robbins, H.S. McMureie, publié par l'American Ceramics Society, page 97.

Dans cette spécification, le terme "compact" signifie une pièce formée par moulage du matériau céramique décrit. En particulier, le compact est un noyau, une cloison intérieure de séparation ou un moule. Nous avons découvert qu'un mélange de BaO et d' Al_2O_3 ayant une composition comprise entre des points eutectiques du système de phase $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ est particulièrement utilisable comme composition pour noyau, cloison intérieure de séparation ou moule pour la coulée des superalliages, de préférence par les techniques de la solidification directionnelle (DS) ou de coulée en monocristal.

De préférence, le compact en céramique consiste en un matériau céramique contenant de 38 à 76,5%

en poids de BaO et de 62 à 23,5% en poids de Al_2O_3 . Plus préférablement, le compact en céramique consiste en un matériau céramique contenant 40 à 70% en poids de BaO et 60 à 30% en poids de Al_2O_3 . D'une façon particulièrement préférable, le compact en céramique consiste en un matériau céramique à environ 60% en poids de BaO et environ 40% en poids de Al_2O_3 . Les matériaux céramiques utilisables dans l'invention peuvent être considérés comme $BaO.Al_2O_3$, bien que la composition stoechiométrique ne soit, au sens strict, qu'un des modes de réalisation de l'invention. La phase de la solution de $BaO.Al_2O_3$ définie ci-dessus existe sous forme d'une structure de tridymite. (La tridymite est une des modifications cristallines de la silice).

De préférence, le compact en céramique est produit par cuisson du matériau céramique à une température comprise entre 1450°C et 1750°C et de préférence entre 1600°C et 1700°C. De préférence, le matériau céramique est cuit pendant 10 minutes à 10 heures. D'une façon tout à fait préférable, le matériau en céramique est cuit à 1640 - 1660°C pendant 3 à 6 heures. De préférence, le matériau céramique a une dimension de particule inférieure à 1000 μm . La dimension des particules du matériau céramique dépend beaucoup de la dimension et de la complexité du compact en céramique fabriqué à partir de ce matériau. Par exemple, une petite forme de compact exige un matériau céramique ayant une dimension de particule inférieure à celle qui est nécessaire pour une pièce simple de grande dimension. De préférence, le compact en céramique a une porosité apparente de 10 à 50%. Le terme "porosité apparente" est très utilisé dans la technique de la céramique et est défini dans la norme britannique BS1902.

De préférence, le compact en céramique a une résistance à la rupture transversale à la température ambiante de 0,69 à 55,2 MPa et plus particulièrement de 20,7 à 34,5 MPa.

- 5 La méthode de fabrication des compacts en céramique selon la présente invention est la méthode normalisée et sera immédiatement évidente à l'homme de l'art. On peut employer comme matière première n'importe quel composé de baryum ou d'aluminium pourvu
- 10 que l'emploi de ce composé ait pour résultat que l'oxyde approprié s'incorpore à la solution solide pendant la cuisson du matériau céramique. Des composés adéquats sont les nitrates, et les oxalates, les carbonates étant particulièrement préférés.
- 15 On peut ajouter des oxydes réfractaires au matériau céramique, par exemple l'alumine, la zircone, la chaux, la strontiane, etc. On peut aussi ajouter un oxyde mixte par exemple la mullite.

- Nous allons décrire maintenant quelques
- 20 modes de réalisation de la présente invention. La description concerne la préparation et les propriétés de compacts en céramique constitués de $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Toutefois, il sera évident à l'homme de l'art que les procédés décrits sont également applicables à
- 25 la préparation de compacts en céramique constitués de $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

La description se réfère aux dessins ci-joints parmi lesquels:

- La figure 1 est une microphotographie
- 30 au microscope à balayage électronique d'une surface de fracture d'aluminate de baryum cuit à une température maximum de 1650°C;

- La figure 2 est une microphotographie
- au microscope électronique à balayage d'un matériau
- 35 d'alumine pure après cuisson jusqu'à une température maximum de 1650°C.

EXEMPLE 1

On prend du carbonate de baryum BaCO_3 (Vine Chemicals Limited) qualité réactif et de l'hydrate d'alumine Al(OH)_3 qualité réactif (British Aluminium Company) dans un rapport de 1 partie en poids de BaCO_3 à 0,788 partie de Al(OH)_3 . On mélange ces matières mécaniquement en utilisant un broyeur à boulet et une charge de corps broyant à haute teneur en alumine. Quand la poudre composée est complètement mélangée, on la calcine pour pré-former la solution solide de $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. La calcination se fait à 1200°C avec un maintien pendant 4 heures à la température maximum. La composition des phases est vérifiée par diffraction aux rayons X. La poudre obtenue est ensuite fondue par électro-fusion de façon à former un "lingot" solide de $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Le matériau électro-fondu est ensuite fragmenté jusqu'à la répartition granulométrique exigée par une combinaison de techniques. Premièrement, un concassage dans un concasseur à mâchoires produit un matériau à particules de 1 à 5 mm et, deuxièmement, le broyage à sec dans un broyeur cylindrique à boulet pendant 118 heures avec de l'alumine pure comme corps broyant. On emploie un agent anti-massant pour empêcher l'agglomération.

Le matériau est ensuite tamisé et divisé en différentes fractions granulométriques. Toutes les ouvertures de mailles se réfèrent aux normes britanniques, à savoir:

30	+ 60 mesh	(+251 μm)
	- 60 + 150 mesh	(-251 + 104 μm)
	-150 + 300 mesh	(-104 + 53 μm)
	-300 mesh	(- 53 μm).

Suivant la dimension et la géométrie des pièces à fabriquer, on peut mélanger différentes

quantités des fractions granulométriques ci-dessus pour donner les propriétés rhéologiques désirées. La poudre est mélangée dans un mélangeur du type à pale en Z avec un système liant à base de cire thermoplastique de façon à former un matériau convenant au moulage par injection.

On a moulé par injection des barreaux échantillons de 175 mm x 12 mm x 4 mm et on les a cuits. On a d'abord cuit les échantillons à une température augmentant de 25° à l'heure jusqu'aux 300°C nécessaires pour éliminer le liant cireux et on les a ensuite cuits par chauffage au gaz jusqu'à la température maximum de frittage. On a examiné les propriétés physiques des barreaux d'essai en fonction de la température maximum de cuisson. Les propriétés physiques sont résumées dans le tableau suivant.

20	Température maximale de cuisson en °C, maintien pendant 4 heures	Résistance à la rupture transversale, MPa	Porosité apparente, %	Retrait linéaire, %
25	1450	1,76	39,0	+0,15
	1550	2,98	39,6	+0,05
	1650	14,5	33,0	-2,07
	1700	48,2	15,0	-8,5

EXEMPLE 2

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, à l'exception du fait que 5% en poids de la poudre d'alumine de baryum employée pour formuler la composition à mouler sont remplacés par de l'alumine fondue -53 µm. On fabrique des échantillons de barreaux d'essai par injection par moulage. Les propriétés du matériau après cuisson jusqu'à une température maximale de 1650°C pendant 4 heures sont les suivantes :

Résistance à la rupture transversale: 15,9 MPa

Porosité apparente : 32,0%

Retrait linéaire : 2,3%.

EXEMPLE 3

5 On répète le mode opératoire de l'exemple 1, à l'exception du fait que 10% en poids de l'aluminate de baryum dans la composition à mouler sont remplacés par de l'alumine fondue -53 μm . On moule par injection des échantillons d'essai et on les cuit à 1650°C en
10 les y maintenant pendant 4 heures.

EXEMPLE 4

La figure 1 présente une microphotographie typique, prise au microscope électronique à balayage, d'une surface de fracture d'aluminate de baryum cuit
15 à une température maximale de 1650°C pendant 4 heures. A titre de comparaison, la figure 2 présente une microphotographie d'un matériau d'alumine pure pour les mêmes conditions de cuisson.

La figure 1 montre la structure très ouverte de la composition $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ et le faciès cristallin hexagonal très clairement défini du $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.
20 En comparaison, le matériau d'alumine de la figure 2 a une microstructure caractéristique des stades initiaux du frittage, avec les communications en forme de cols aux joints de grains clairement visibles sur
25 les surfaces des grains. Le matériau d'aluminate de baryum engendre le faciès cristallin hexagonal aux dépens du frittage. Par conséquent, le matériau $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ forme un compact ayant un très bas degré
30 de frittage et par conséquent un faible retrait et un haut degré de broyabilité, ces propriétés étant souhaitables pour les noyaux préformés.

EXEMPLE 5

On suit le mode opératoire de l'exemple 1,
35 à l'exception du fait qu'on fabrique par injection par

moulage des échantillons en champ de courses de dimension 38,1 mm x 0,74 mm x 0,99 mm. Les noyaux préformés cuits sont employés comme pour des coulées en monocristal. Pour l'élimination des noyaux, une solution de NaOH et une solution de KOH en autoclave sous pression élevée donnent toutes les deux une vitesse de lixiviation typique de 2,9 mm/heure. Pour des noyaux analogues en alumine pure, la vitesse de lixiviation est de 0,9 mm/heure.

10 EXEMPLE 6

On suit le mode opératoire de l'exemple 1, à l'exception du fait qu'après le mélangeage initial, le matériau composé de BaCO_3 et de Al(OH)_3 est calciné à 1550°C, avec maintien pendant 2 heures à la température maximale. Ensuite, on broie le matériau dans un broyeur à boulet en utilisant des corps broyants à haute teneur en alumine. Ensuite, on mélange le matériau broyé en utilisant un mélangeur du type à pale en Z avec un liant à base de cire de façon à former un composé pour moulage par injection. On fabrique des échantillons de barreaux d'essai, on les cuit suivant le schéma préféré et on constate qu'ils conviennent à la fabrication de noyaux préformés.

Les exemples ci-dessus décrivent des modes de réalisation de la présente invention dans lesquels des compacts ont été cuits à des températures comprises entre 1450 et 1700°C pendant une période de 4 heures. On a fait des expériences analogues dans lesquelles les compacts ont été cuits pendant une période de 5h. Les compacts produits avaient des propriétés physiques légèrement améliorées.

REVENDEICATIONS

en

1. Compact/céramique cuit convenant
à l'emploi dans la coulée d'un superalliage, caracté-
risé en ce que le compact en céramique consiste en un
5 matériau céramique constitué par une solution solide
d'au moins BaO et Al_2O_3 et en ce que la composition de
la solution solide correspond à ou est comprise entre
une première et une deuxième composition eutectique,
la première et la deuxième composition eutectique étant
10 voisines et tendant vers la composition stoechiométrique
 $BaO.Al_2O_3$ par l'un ou l'autre côté de celle-ci
dans un diagramme de phase de la solution solide.
2. Compact en céramique selon la re-
vendication 1, caractérisé en ce que le matériau en
15 céramique contient de 38 à 76,5% en poids de BaO et
de 62 à 23,5% en poids de Al_2O_3 .
3. Compact en céramique selon la re-
vendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau
en céramique contient de 40 à 70% en poids de BaO et
20 de 60 à 30% en poids de Al_2O_3 .
4. Compact en céramique selon l'une
quelconque des revendications précédentes, caractérisé
en ce que le matériau céramique contient environ 60%
en poids de BaO et environ 40% en poids de Al_2O_3 .
- 25 5. Compact en céramique selon l'une
quelconque des revendications précédentes, caractérisé
en ce que le matériau céramique est cuit à une tempé-
rature comprise entre 1450 et 1750°C.
6. Compact en céramique selon l'une
30 quelconque des revendications précédentes, caractérisé
en ce que le matériau céramique est cuit à une tempé-
rature comprise entre 1600 et 1700°C.
7. Compact en céramique selon l'une
quelconque des revendications précédentes, caractérisé
35 en ce que le matériau céramique est cuit pendant une
durée de 20 minutes à 10 heures.

8.Compact en céramique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau céramique est cuit à une température comprise entre 1640 et 1660°C pendant 3 à 6 heures.

5 9.Compact en céramique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau céramique a une dimension de particule inférieure à 1000 μm .

10 10.Compact en céramique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a une porosité apparente de 10 à 50%.

11.Compact en céramique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a une résistance à la rupture transversale à la température ambiante de 0,69 à 55,2 MPa.

15 12.Compact en céramique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a une résistance à la rupture transversale à la température ambiante de 20,7 à 34,5 MPa.



FIG. 1

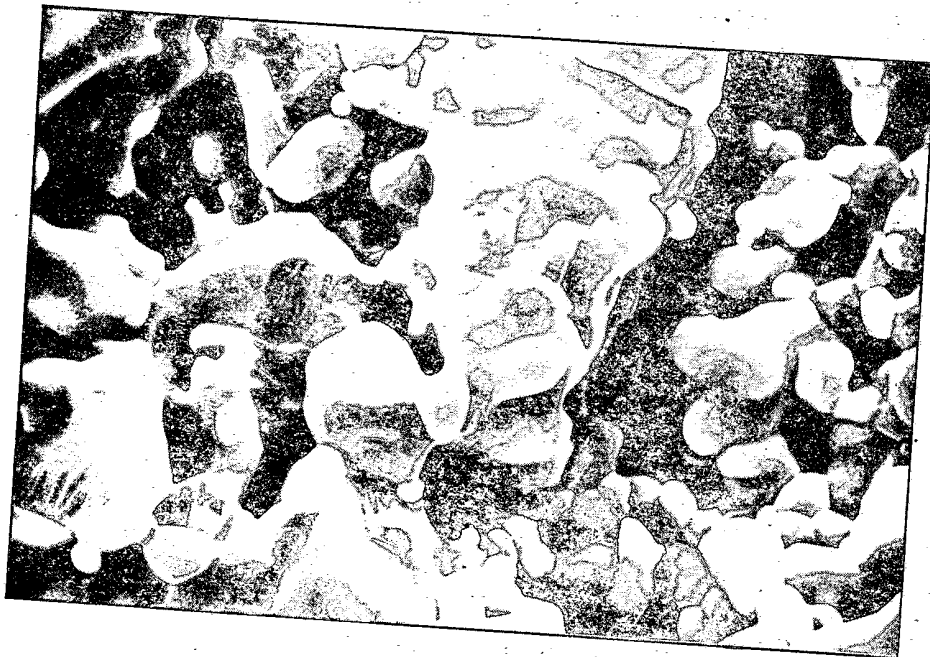


FIG. 2