

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4416403号
(P4416403)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int. Cl.		F I			
B 2 2 C	7/02	(2006.01)	B 2 2 C	7/02	1 0 1
B 2 2 C	9/04	(2006.01)	B 2 2 C	7/02	1 0 3
			B 2 2 C	9/04	C

請求項の数 14 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-571275 (P2002-571275)	(73) 特許権者	502265976
(86) (22) 出願日	平成14年3月7日(2002.3.7)		アドヴァンスト セラミックス リサーチ インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2005-500909 (P2005-500909A)		アメリカ合衆国 アリゾナ州 85706 -5013 ツーソン イースト ヘミス フィア ループ 3292
(43) 公表日	平成17年1月13日(2005.1.13)	(74) 代理人	100083806
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/006982		弁理士 三好 秀和
(87) 国際公開番号	W02002/072328	(72) 発明者	アーツ、 グレゴリー ジェイ、
(87) 国際公開日	平成14年9月19日(2002.9.19)		アメリカ合衆国 アリゾナ州 85730 ツーソン イー. デザート スプリン グ ストリート 8788
審査請求日	平成17年1月19日(2005.1.19)		
(31) 優先権主張番号	60/274,074		
(32) 優先日	平成13年3月7日(2001.3.7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	10/092,843		
(32) 優先日	平成14年3月6日(2002.3.6)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合構造のための水溶性工具材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モールドコアを製造するためのマトリックス組成物であって、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンのコポリマー、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される水溶性熱可塑性バインダーを含むマトリックス組成物と、

外面の望ましくない表面輪郭または亀裂を覆うことによって前記モールドコアの外面を平滑化するための仕上組成物であって、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンのコポリマーおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される水溶性熱可塑性バインダーおよび硬化性化合物を含む仕上組成物と、

を含む、複合部品の製造に使用されるモールドコアを製造するための材料系。

10

【請求項 2】

前記マトリックス組成物が、微小球、硬化性化合物、タルク、金属粒子、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、黒鉛粒子、コークス粒子、相溶化剤、分散剤、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される添加剤を含む請求項 1 に記載の材料系。

【請求項 3】

前記モールドコアの多孔度が 5 ~ 15 % である請求項 1 に記載の材料系。

【請求項 4】

前記マトリックス組成物が、前記組成物の重量を基準にして、3 %の熱可塑性バインダー、79.1 %の黒鉛およびコークス粒子、0.9 %の相溶化剤、および1.7 %の水を含む請求項 1 に記載の材料系。

20

【請求項 5】

前記仕上組成物が、前記組成物の重量を基準にして2 ~ 10 %の水溶性熱可塑性バインダーと、前記組成物の重量を基準にして25 ~ 50 %の硬化性化合物とを含む請求項 1 に記載の材料系。

【請求項 6】

複合部品を製造するための工具材料を調製するための複合混合物であって、主に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンのコポリマー、およびそれらの組み合わせと、

ポリマーマイクロビーズ、セラミックマイクロビーズ、金属マイクロビーズ、硬化性化合物、タルク、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、金属充填剤、セラミック充填剤、相溶化剤、分散剤、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される、前記混合物の機能性を向上させるための添加剤組成物と、

から成る複合混合物。

【請求項 7】

ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンのコポリマー、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されるポリマーバインダーを有するコア組成物を調製する工程と、

モールドコアを成形するための型枠に前記組成物を入れる工程と、

残留する水を除去するために前記モールドコアを乾燥させる工程と、

ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンのコポリマー、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されるポリマーバインダー、硬化性化合物および水を含む仕上組成物を前記モールドコアの外表面の少なくとも一部に塗布し、前記モールドコアの外表面を平滑にする工程と、

を含む、モールドコアの製造方法。

【請求項 8】

前記モールドコアを機械加工してモールドコアを所定の形状にする工程をさらに含む請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記仕上組成物の粘度が $10^6 \sim 10^7$ cP であり、前記仕上組成物は適用された場合に表面上でその位置を維持する請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記モールドコア上で複合物品を成形する工程をさらに含む請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

前記モールドコアを溶剤に溶解することによって、前記複合部品から前記モールドコアを除去する工程をさらに含む請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記溶剤が水を含む請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記モールドコアを除去する前に、前記モールドコアおよび複合部品を硬化させる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記モールドコアおよび複合部品を少なくとも 290 °C までの温度で硬化させる請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、海軍航空戦センター (Naval Air Warfare Center) により助成番号 N68335-01-C-0053 で授与された米国政府の支援によりなされた。したがって、米国政府は、本明細書に記載された発明について一定の権利を有する。

【0002】

10

20

30

40

50

(関連出願の相互参照)

本出願は、(1) 同時係属中の米国仮出願第 60 / 274 , 074 号 (2001 年 3 月 7 日提出、発明の名称「複合構造のための水溶性工具材料」(Water Soluble Tooling Material For Composite Structures))、および (2) 同時継続中の米国出願 (2002 年 3 月 6 日提出 (現在のところまだ出願番号は不明である)、発明の名称「複合構造のための水溶性工具材料」(Water Soluble Tooling Material For Composite Structures)) に基づいており、これらの利益を請求する。

【 0003 】

(発明の分野)

本発明はポリマー複合材料のための新規コアおよび工具の材料に関する。特に、本発明は、複合部品の製造のためのコア材料の製造に使用される低密度で水溶性の複合混合物に関する。さらに、本発明は、工具材料の製造に使用される低密度で水溶性の複合混合物に関し、この混合物は所望の熱膨張率および熱伝導率が得られるように調整することが可能であり、そのため構造体の製造に使用される複合材料に適合した工具材料が提供される。

【 0004 】

(発明の背景)

複合部品は、重量に対する強度の比率、および重量に対する剛性の比率が高いために種々の用途での利用が増加している。複合部品が使用される産業分野の 1 つは航空宇宙産業である。最初の頃は、複合部品は、複合構造の設計に関する経験が制限されていたため、床板やエンジンカウリングなどの二次的構造に制限されていた。しかし、複合材料の機構がより理解されるようになりより高品質の材料が開発されるようになると、フラップ、翼形などの主要航空機部品、さらには胴体全体への使用が増加するようになった。

【 0005 】

現在では、完全に複合材料の胴体、および全体が複合材料で作製された翼を有する商用航空機が存在する。民間航空機の製造元は、効率が増加しより低コストであるというますます増加する要求に適合させるために、複合材料への依存が高まっている。複合材料は、性能の要求がより厳しくなりうる軍事および防衛用途でも使用されている。商用でも軍事用途でも航空宇宙用途で複合構造を使用することの大きな短所は、製造するために複雑で高価な工具が必要なことである。複合構造の製造には多くの異なる方法が存在し、工具の設計および材料に関して多くの異なる要求がある。通常、複合構造は、密閉モールド系または開放モールド系のいずれかを使用して製造される。密閉モールド系では、複合部品の両側の寸法精度が要求される。この種の複合構造としては、例えば、所望の航空力学的形状が両側に形成されるのに十分な厚さのエルロンまたはフラップが挙げられる。もう 1 つの方法の開放モールド法は、エンジンカウリングなどの部品の製造に使用することができるが、その理由は一方の面の外面 (したがってモールド表面) のみが重要だからである。いずれのモールド系でも、工具によって複合構造の最終形状が形成される。

【 0006 】

複合構造用の工具は、種々の材料から製造可能である。しかし、工具の設計にはいくつかの点を考慮する必要がある。例えば、モールド材料の熱膨張率は最も重要である。工具が加熱される場合、工具と複合材料の熱膨張率が大きく異なると、複合材料とは異なる速度で工具の形状が変化しうる。高温では複合材料は剛性になるが、冷却されると収縮する。複合材料と工具の間の熱膨張率の差によって、形状の不正確さおよび残留応力が生じうる。

【 0007 】

考慮すべきもう 1 つの重要なことは工具材料の熱伝導率である。工具材料の熱伝導率が低いと、複合部品を十分加熱するだけでもかなりの時間が必要となりうる。したがって、工具の厚い部分と薄い部分の間で硬化のむらが生じうる。これらのむらは、形状の不正確さおよび残留応力の原因にもなる。

【 0008 】

10

20

30

40

50

以上のような制約があるため、複合構造用の工具は、鋼、アンバー（invar）、アルミニウム、および炭素/BMIを含む場合が大部分である。アンバー（invar）および炭素/BMI材料を除けば、製造される複合材料よりも工具材料の熱膨張率ははるかに大きいことが多く、モールドの設計に関してこの膨張を考慮する必要がある。また、金属モールド材料は工具表面を形成するために複雑で時間のかかる機械加工作業が必要であることが多く、このため設計がさらに複雑になる。より大型の部品の場合、工具表面の形成のために必要な時間は許容できないものになる。さらに、部品の変更が後で分かった場合に、金属工具は一度作製されると修正が非常に困難となりうる。したがって、部品の変更が必要な場合には、元の工具を再加工するよりも新しい金属工具を作製することが容易であることが多い。

10

【0009】

複合材料による工具材料は熱膨張率が一致するため理想的となりうるが、このような工具の場合には工具自体の別の複雑な複合部品の製造サイクルが必要である。さらに、複合構造のより高い加工温度のため、工具材料のより高い硬化温度が必要となる。このため、一般に熱可塑性工具系の使用は困難であり費用がかかる。

【0010】

ポリマーバインダー組成物で作製されたマンドレルを使用した、ロケットモーター、ハウジング、およびその他の独自の形状の部品の製造は公知である。例えば、米国特許第6,325,958号（この記載内容を本明細書に援用する）は、水溶性有機バインダーを含む混合物からマンドレルを製造する方法を開示している。より具体的には、好ましいバインダーは、ポリ（2-エチル-2-オキサゾリン）、ポリの誘導体（2-エチル-2-オキサゾリン）、およびそれらの混合物とともに、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンの誘導体およびコポリマー、ならびにそれらの混合物を含む。ポリ（2-エチル-2-オキサゾリン）は「PEO」または「PEO_x」とも呼ばれ、比較的高価な成分となることが多い。さらに、ガラス転位温度などのPEO_xの機能的性質は、マンドレルを使用して製造される部品の複合材料配合物に適合しない場合がある。

20

【0011】

マンドレルなどの工具の製造に使用される他の従来の材料としては、共晶塩、ケイ酸ナトリウムを接合させた砂、およびポリ（ビニルアルコール）を接合させたセラミック微小球が挙げられる。これらの材料では、硬化した部品からの材料の取り外しに関する工程上の問題、ならびに材料の廃棄に関する問題が生じる。共晶塩マンドレルは重く（ $> 2 \text{ g/cc}$ ）、高い線形熱膨張（ $> 6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ）を示す。さらに、塩のマンドレルは脆く、ダイヤモンド工具で加工するのを回避するために熔融状態で所望の形状に型どりする必要があり、共晶塩マンドレルは水溶性ではあるが、硬化部品から洗い流すときに腐食性で環境に悪影響のある廃棄物流が発生する。ケイ酸ナトリウムを接合させた砂のマンドレルは硬化した複合材料から容易に洗い流すことができ、腐食性廃棄物流も発生しない。残念ながら、ケイ酸塩を接合させたマンドレルは重く脆く、ダイヤモンド工具を使用せずに機械加工することは困難である。ポリ（ビニルアルコール）でセラミック微小球を互いに接合させて作製されたマンドレルは、低密度であり製造が比較的容易であるが、ポリ（ビニルアルコール）ポリマーバインダーは200°Cを超える温度で架橋が始まり、その場合には硬化した部品からマンドレルを洗い流すことが困難となるので、使用可能な温度範囲が制限される。

30

40

【0012】

したがって、複合部品の製造のためのコアおよび工具の材料として使用される適合性で費用対効果が大きく水溶性である組成物がなお必要とされている。

【0013】

（発明の要約）

本発明は、従来の材料に取って代わるコアおよび工具のシステムならびに材料を提供する。本発明は、複合部品のための新規低コストのコアおよび工具の材料を提供する。従来のコアおよび工具の材料とは異なり、本発明の材料は水に対して易溶性であり、完成部品

50

から容易に洗い流すことができる。さらに、本発明のコアおよび工具の材料は、従来可能であったものよりも高温で硬化しうる広範囲の複合物品の製造に使用することができる。

【0014】

したがって、本発明の目的は、費用対効果があり環境に優しく水溶性であるコアおよび工具の複合材料を提供することである。

【0015】

本発明の別の目的は、容易に成形可能であり硬化した複合部品から後に除去可能であるコアおよび工具の材料を提供することである。

【0016】

本発明のさらに別の目的は、強靱かつ軽量であり高い硬化温度にも耐えられるコアおよび工具の複合材料を提供することである。

【0017】

さらに、本発明の目的は、特定の熱膨張率および熱伝導率が得られるように調整可能な工具材料を提供し、それによって製造される複合構造に工具材料を適合させることができるようにすることである。

【0018】

(発明の詳細な説明)

本発明は、複合部品、特に複雑な形状を有する複合部品の製造における型として使用することができる新規水溶性コア材料および工具材料に関する。本発明の材料は、軽量であり、環境に優しく、水溶性であり、大部分の出発材料の価格も低い。本発明のコアおよび工具の材料を使用して製造される複合部品は、自動車、航空宇宙、および生物医学的人工器官などの広範囲の用途を有する。

【0019】

図1を参照すると、複合混合物から工具材料を製造するための工程が示されている。工具材料が成形された後には、複合部品の製造に使用することができる。本明細書で使用される場合、「工具材料」は、複合部品の製造に使用されるマンドレルやコアの形態などのあらゆる構造に関し、この構造は、複合部品が製造される場合に支持する鑄型となる。例えば、本発明の工具材料は、まわりで部品が成形される内部コアとして使用することができる。別の例として、内部に部品が成形される外部モールドとして、本発明の工具を使用することもできる。

【0020】

工程の初期段階では、工具材料に使用される複合混合物が提供される。一般に、複合混合物は、ポリマーバインダー、水を含み、さらに任意に、バインダーの物理的性質を調整し完成工具材料の性質を向上させるように選択された1種類以上の添加剤を含む。これらの成分は所望の粘度を有する混合物を調製するために加えられる。例えば、工具材料の成形のために選択された方法、および完成工具材料に望まれる性質に応じて、複合混合物はスラリーまたはペーストとして調製することができる。

【0021】

複合混合物のポリマーバインダーは、熱安定性が高い水溶性熱可塑性バインダーが好ましい。ポリビニルピロリドン(PVP)(しばしばポリビニルピロリジノン(PVP)とも呼ばれる)などの水溶性ポリマーおよびそれらの混合物またはコポリマーを熱可塑性バインダーとして使用することができる。好ましくはバインダーはPVPである。PVPは比較的高いガラス転位温度(Tg)を有する。例えば、PEOのガラス転位温度は約65であるが、PVPのガラス転位温度は約190である。Tgがより高いと、より高温における劣化に対する乾燥工具材料の抵抗性が増加し、劣化に対する抵抗性が低いと硬化した複合部品の寸法が不正確になりうる。したがって、広範囲の複合部品の製造にPVP系工具材料を使用することができる。

【0022】

複合混合物を調製する場合、熱可塑性バインダーは水と混合されて溶液が調製される。所望により添加剤を溶液と混合して、複合混合物を得ることができる。添加剤としては、

10

20

30

40

50

微小球、プラスター、金属粒子、ポリエステル繊維またはポリプロピレン繊維、黒鉛粒子および/またはコークス粒子、アルカリリグノスルホン酸塩などの相溶化剤、およびそれらの混合物を挙げることができ、これらは工具材料の機能性を向上させるように選択される。

【0023】

微小球は、有機固体、金属またはセラミックの微小球、またはそれらの組み合わせであってよい。セラミックおよび金属の微小球が好ましい。微小球は中空でも中実でもよく、小さな粒子が意図される。多くの場合、微小球の粒径は約10～約200 μm であるが、この範囲外の材料も本発明の実施のための使用に考慮される。使用可能な好適な微小球の1つは、ペンシルバニア州バレーフォージのPQコーポレーション(PQ Corporation, Valley Forge, Pennsylvania)より名称エクステンドスフィアズ(Extendospheres)(登録商標)SLGグレード(SLG Grade)で市販されている。これらの微小球は、平均直径が約120 μm の中空セラミック微小球である。これらの微小球は軽量で低密度の充填剤として機能し、工具材料の大部分の相を形成する。

10

【0024】

プラスターなどの材料は、工具材料を製造するときに混合物の成形性を向上させるために複合混合物に使用することができる。使用可能なプラスターの種類としては、焼石膏や石膏プラスターが挙げられる。タルクまたはそれと類似の材料も、複合混合物の硬化速度を遅くするための充填剤として複合混合物に加えることができる。

20

【0025】

金属充填剤または高熱伝導率セラミック充填剤は、複合混合物の熱伝導率を向上させるために加えることができる。高熱伝導性セラミック充填剤としては、黒鉛、アルミナ、および炭化ケイ素が挙げられる。熱伝導率が高く熱膨張率は低い種々の金属粉末も使用することができる。このような金属充填剤の一例はアルミニウムである。アルミニウムフレーク、アルミニウムタドポール、アルミニウムニードルは、アルミニウム充填剤として機能しうる。一般に、選択される粒子の種類は、混合物に加えることができる金属充填剤量に影響する。例えば、アルミニウムフレークと比較するとアルミニウムタドポールの方が多くの量を加えることができると推測される。

30

【0026】

ポリエステル繊維またはポリプロピレン繊維は、特に硬化温度がより高温になると予想される場合に、工具材料の圧縮強さを向上させるためにポリマーバインダーと混合することができる。複合部品の硬化の温度が上昇し曝露時間が延長される場合、部品の形状の変形の原因となりうる圧縮強さの望ましくない減少を避けるために、工具材料の圧縮強さを監視することが望ましい。バインダーおよび複合部品に適合性である任意の好適な種類および形態のポリエステル繊維またはポリプロピレン繊維を使用することができる。例としては、細断されたポリエステルまたはポリプロピレン、あるいはその他の種類の合成繊維が挙げられる。好ましくはポリプロピレン繊維が使用される。

【0027】

黒鉛およびコークスは、工具材料の熱伝導率を増加させるために複合混合物に加えることができる。黒鉛粒子の例としては、ニュージャージー州アズベリーのアズベリー・グラファイト(Asbury Graphite, Asbury New Jersey)のタイプ4012およびタイプA625の黒鉛が挙げられる。コークスの例としては、イリノイ州シカゴのスーパー・グラファイト・カンパニー(Superior Graphite Company, Chicago, Illinois)のタイプ9019などのニードルコークス、およびニュージャージー州アズベリーのアズベリー・グラファイトのグレード4349などの流動化コークスが挙げられる。

40

【0028】

無機充填剤の添加には、複合混合物中で粒子を懸濁状態に維持するために相溶化剤または分散剤が必要となることが多い。リグノスルホン酸塩は、種々の無機充填剤の分散剤と

50

して知られている。さらに、これらはフェノール含有率が高いので、フェノール性ヒドロキシル基とPVPポリマー主鎖に存在するアミドカルボニルとの間に存在する強い水素結合性相互作用によって、PVPと容易に混和性混合物を形成することができる。相溶化剤または分散剤を使用することによって、複合混合物のガラス転位温度が上昇する場合もある。分散剤とポリマーバインダーが架橋することによって、このような上昇が起こりうる。Tgの5～10の上昇でさえも、工具材料の熱安定性が実質的に向上しうると予想される。

【0029】

本発明の混合物は、注入可能なスラリー、成形可能な粘土状ペースト、あるいは固体となりうる。スラリーの場合、室温における粘度範囲は約 10^5 ～約 10^7 センチポアズ(cP)である。成形可能な粘土は、注入可能なスラリーよりも少なくとも2桁大きな粘度を有することが多い。複合混合物は型枠に入れて型をとることができる。通常、型枠は、複合混合物を脱水する手段を有する。例えば、型枠は、複合混合物から水を抜き取れるように構成することができる。すなわち、重力または部分真空の使用のいずれかでスクリーンを通して排水することによって脱水できるように、型枠の底面にスクリーンを備えることができる。

【0030】

脱水された工具材料は型枠から取り出され、乾燥作業が実施される。乾燥は、約100～約125の温度で所望の乾燥度が得られるまでの十分な時間、任意の乾燥オープン中で実施することができ、これによって工具材料の厚さは変化する。好ましい乾燥サイクルの1つは、材料の厚さ1インチ当たりで約100～約125で1時間からなる。微小球などの添加剤が複合混合物に使用される場合には、乾燥工程中、さらに場合によっては前の混合段階中にバインダー材料が添加剤上に吸着する。

【0031】

ある重要な態様では、所望の形状を有するモールドを作製するために、工具材料の複雑な加工を必要としない。開放モールドまたは密閉モールドのいずれかを作製するために、原型の部品周囲に工具材料の型を取ることができる。工具材料は、所望の形態に機械加工することもできる。両方の方法を併用することも可能である。

【0032】

工具材料10は所望の形状に仕上げられる。工具材料10は、材料硬化時の収縮が最小限となる。工具材料の表面が形成された後で、所望により従来技術を使用して表面仕上げを修復または研磨することができる。表面の亀裂またはその他の望ましくない形状は、後の複合部品の製造時の工具材料の性質を変化させない水溶性の仕上組成物12を使用して平滑にすることができる。好ましくは仕上組成物は、ポリマーバインダーおよびプラスターを含む。仕上組成物は、ポリエステル繊維またはポリプロピレン繊維を含むこともできる。好ましくは仕上組成物は、約2～約10%のPVPまたはPVPコポリマー、約25～約50%の焼石膏および/またはタルク、約25～約50%の水、ならびに約0～約2%のポリエステル繊維またはポリプロピレン繊維を含む。工具材料の外面に適用すると、流れたり脱落したりせずに外面に付着するように、仕上組成物はより高粘度であることが好ましい。仕上組成物の粘度は約 10^6 ～約 10^7 cPである。

【0033】

本発明の材料は、当技術分野で公知の従来の工具14を使用して機械加工が可能となる軟度も有する。例えば、カーバイド工具を使用し、好ましくはより遅い切削速度で、旋盤またはフライス盤で機械加工することができる。

【0034】

好ましくは、乾燥させた工具材料の多孔度は約5～約15%である。工具材料の多孔度が希望するよりも高い場合には、作製された工具材料の外面に水溶性シーラントを適用することもできる。このようなシーラントは、複合部品の樹脂が工具材料内部に移行するのを制限する。例えば、シーラントは、約10～約15重量%のPVP、約55～約65重量%の水、および約20～約30重量%のラテックスペイントコンディショナーを含むこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0035】

完成した工具材料は、複合製品の製造に使用することができる。例えば、マンドレルを製造する場合には、図2の成形コア10は、任意のコーティングまたは絶縁材16を外面に適用することができる。コア10の形状に成形して複合材料20を製造するために、繊維材料リボンのエポキシコーティング18を成形コア10上に巻き付けることができる。成形されたエポキシコーティングのケーシング20の硬化は、例えば熱や光を使用することで行われる。本発明のコアを使用する場合、コア10を有意に劣化させることなく少なくとも約550°F (290°C)の温度でエポキシコーティングを加熱することができる。

10

【0036】

重要な態様では、工具材料は水溶性である。水溶性工具材料を使用する場合、コア10を溶剤(好ましくは水)で洗浄してコア10を除去することができる。水によってコア材料は、混合物の成分、すなわち水溶性バインダーと添加剤に分解される。したがって、コア10をエンジンケーシング20から除去することができる。550°F (290°C)以上の温度に曝露した後でも水溶性を維持する工具材料を提供することが可能である。

【0037】

モールド材料が複合構造に組み込まれる構造の場合は、チャンネル、くぼみ、一体的補強材、および中空部分などの構造を、モールド材料に形成することができる。最終複合部品を硬化させると、最終部品のチャンネルまたはくぼみの中のモールド材料は簡単に洗い流すことができ、適切な部品形状が得られる。

20

【0038】

以上の構成に関しては種々の利点が存在する。例えば、本発明の材料は、バインダーが水溶性であるため、安全であり使用が容易である。本発明の混合物は、工具材料の熱安定性およびクリープ抵抗性を向上させる。さらに、本発明の混合物は、熱伝導率が増加するとともに熱膨張が低下し、一般に加熱時の工具材料の密度がほぼ維持される。

【0039】

(実施例)

以下の実施例によって、本発明の好ましい実施形態をさらに詳細に説明するが、これらの実施例は、添付の請求項に記載される本発明の範囲を限定するために構成されたものでは決していない。

30

【0040】

(実施例1)

この実施例は、複合部品の製造のためのコアとして使用される複合混合物を示す。このコア材料は、中空セラミックマイクロバルーンと、熱安定性の高い熱可塑性バインダーの複合混合物を含む。複合混合物を調製する場合、熱可塑性バインダーは水と混合され、第1の溶液が調製される。次に、この第1の溶液はセラミックマイクロスフィア充填剤と混合され、含水成形性ペーストの形態の複合混合物が得られる。このペーストを成形して、約100~約125で厚さ1インチ当たり約1時間乾燥オープンで乾燥させることができる。乾燥したペーストの型は、希望に応じて後に機械加工することができ、それによって、所望の形状を有するマンドレルまたはコアが完成する。PVPおよびセラミック微小球充填剤を含有する複合混合物の例を表1および2に示す。

40

【表 1】

表1

溶液		
	重量(ポンド)	重量%
PVP K90	0.24	15%
水	1.4	85%
合計	1.60	100%
ペースト		
	重量(ポンド)	重量%
溶液	1.60	20%
エクステンドスフィアズSLG	6.40	80%
合計	8.00	100%

10

【表 2】

表2

溶液		
	重量(g)	重量%
PVP	14.06	15%
水	79.7	85%
合計	93.75	100%
ペースト		
	重量(g)	重量%
溶液	10.00	20%
セラミック微小球	40.00	80%
合計	50.00	100%

20

複合混合物から成形されるマンドレルは、含水成形性ペーストをモールドの型に圧縮し、成形された部品を24時間乾燥させ、乾燥させた部品をシリコンでシーリングして、部品をさらに3日間乾燥させて製造した。次に、これらのマンドレルを予備成形品としてオートクレーブ操作に使用した。オートクレーブ操作では、S2/8551ガラス/エポキシプリプレグを使用した。15 psiの減圧、100 psiの外部圧力を使用し、250 °F (120 °C) で1時間、さらに350 °F (175 °C) で3時間硬化させた。

30

【0041】

25 ~ 180 の温度範囲で、表1および2に示す複合混合物から作製される試料の熱膨張率を測定すると $5 \times 10^{-6} \text{ mm/mm}$ であった。しかし、室温から180 の間の温度範囲で試料の寸法のわずかな収縮が見られた。試料の収縮を解消し寸法安定性を得るために、最終硬化温度における試料の焼きなまし処理を実施することができる。例えば、試料を190 で1時間焼きなました。焼きなまし後、表1および2に示す複合混合物から作製される試料の熱膨張率を測定すると $-1.04 \times 10^{-6} \text{ mm/mm}$ であった。

40

【0042】

(実施例2)

この実施例は、複合部品の製造のための工具材料として使用される複合混合物を示す。この工具材料は、熱安定性の高い熱可塑性バインダーと、金属充填剤または高熱伝導性セラミック充填剤のいずれかを有する複合混合物を含む。複合混合物に使用される金属充填剤またはセラミック充填剤は、混合物全体の熱伝導率を増大させ、そのため、特定の熱膨張率および熱伝導率を有するように調整可能な工具材料を得ることができる。従来の工具材料は、安価であるが、熱膨張率および熱伝導率の調整は不可能であったことが欠点であ

50

る。

【0043】

黒鉛、アルミナ、および炭化ケイ素などの高熱伝導性セラミック充填剤を本発明で使用することができる。表3および4は、PVPおよび黒鉛粉末を含有する複合混合物を示している。セラミック充填剤として黒鉛粉末を含有する複合混合物には、黒鉛粉末用の分散剤が必要であることに注意されたい。

【表3】

表3

溶液1				
	重量(g)	重量%		
PVP K90 25% 及び水	60.00	25%		
水	180.00	75%		
合計	240.00	100%		
溶液2				
バッチサイズ: 1900 cc				
材料	体積%	密度	重量%	重量
水	10.00%	1.00	10.37%	190.00
リグノスルホン酸	0.25%	1.00	0.26%	4.75
黒鉛球	89.75%	0.96	89.37%	1637.04
合計	100.0%		100%	1831.79
ペースト				
バッチサイズ: 1900 cc				
材料	体積%	密度	重量%	重量
溶液1	12.00%	1.00	12.2%	228.00
溶液2	88.00%	0.98	87.8%	1638.56
合計	100.0%		100%	1866.56

10

20

30

【表4】

表4

溶液1				
	重量(g)	重量%		
PVP及び水	50.00	25%		
水	150.00	75%		
合計	200.00	100%		
溶液2				
バッチサイズ: 1900 cc				
材料	体積%	密度	重量%	重量
水	10.00%	1.00	4.7%	190.00
分散剤	0.25%	1.00	0.1%	4.75
黒鉛球	89.75%	2.25	95.2%	3836.81
合計	100.0%		100%	4031.56
ペースト				
バッチサイズ: 1900 cc				
材料	体積%	密度	重量%	重量
溶液1	12.00%	1.00	6.4%	228.00
溶液2	88.00%	2.00	93.6%	3344.00
合計	100.0%		100%	3572.00

10

20

表3および4に記載の複合混合物を調製する場合、第1の溶液は、熱可塑性バインダーを水と混合して調製される。次に、この第1の溶液を、水、分散剤、および黒鉛粉末を含有する第2の溶液と混合する。互いに混合すると、第1および第2の溶液から、含水成形性ペーストが調製される。このペーストを成形して、所望の形状のモールドを作製することができる。

【0044】

100 ~ 180 の温度範囲では、表3および4に示す複合混合物から作製した試料の熱膨張率を測定すると $9 \times 10^{-6} \text{ mm/mm}$ であった。しかし、室温から180の間の温度範囲で試料の寸法のわずかな収縮が起こった。最終モールドの収縮を解消し寸法安定性を得るために、最終硬化温度における試料の焼きなまし処理を実施することができる。例えば、試料を190 で1時間焼きなました。焼きなまし後、表3および4に示す複合混合物から作製した試料の熱膨張率を測定すると $1.81 \times 10^{-6} \text{ mm/mm}$ であった。従来の工具材料であるアンバー (invar) の熱膨張率は、23 の熱膨張率が $1.3 \times 10^{-6} \text{ mm/mm}$ であると報告されている。これから分かるように、表3および4に示す複合混合物から作製した試料の熱膨張率はアンバー (invar) と同等でありながら、密度はアンバー (invar) よりも1桁小さい。

30

【0045】

(実施例3)

この実施例は、マンドレルの作製とその機械加工可能な性質とを示す。図2に示されるマンドレルは、比重が0.3 (乾燥) および0.8 (湿潤) である。重要な性質を表5に示す。

40

【表 5】

表5

性質	値
圧縮強さ	およそ 700-1000 psi
密度	28.1 ポンド/立方フィート(湿潤) 23.1 ポンド/立方フィート(乾燥)
熱膨張率	6×10^{-6} インチ/インチ°C

(実施例 4)

この実施例は、型どり可能であり貯蔵寿命が約 30 ~ 45 分間である配合物を示す。この配合物は、粉末の形態で供給される。代表的な処方を表 6 に示す。表 6 に示されるように、この配合物は、バインダーを比較的少量しか含有せず、感湿性の低い配合物が得られる。この配合物を水と 3 : 2 の比率で混合して、モールドに型どりした。熱膨張率測定を行うと約 5×10^{-6} mm/mm であった。この配合物の密度 31.8 ポンド/立方フィートは、実施例 3 で使用した配合物よりも高かった。

【表 6】

表6

	重量 (g)	重量%
焼石膏	92.50	37.00%
セラミック微小粒子	150.00	60.00%
PVP	7.50	3.00%
合計	250.00	100.00%

(実施例 5)

この実施例は、複合混合物における黒鉛/コークス粒子の使用を示す。水溶性配合物の熱伝導率を増加させるために、黒鉛/コークスの粒径および粒径分布の最適化を行った。水および樹脂への黒鉛粒子の分散性を向上させるために相溶化剤を使用した。

【0046】

複合混合物は、約 3 重量%の PVP、約 39.55 重量%の黒鉛粒子、約 39.55 重量%のコークス粒子、約 0.9 重量%のリグノスルホン酸塩、および約 1.7 重量%の水を含有した。同量の 44 μm 黒鉛と 450 μm ニードルコークス（これらはそれぞれ個々の材料の粒径である）を使用する。黒鉛とコークスのそれぞれの粒径分布は以下の通りである。

【0047】

- ・ ~ 44 μm 黒鉛 (アズペリー・グラファイトのタイプ 4012 およびタイプ A625)
 - ・ 61.4% < 44 μm
 - ・ 26.4% > 44 μm
 - ・ 12.0% > 75 μm
 - ・ 0.2% > 150 μm
- ・ ~ 450 μm ニードルコークス (スーペリアー・グラファイト・カンパニーのタイプ 9

0 1 9)

- ・ 2 . 7 8 % < 1 5 0 μ m
- ・ 1 . 9 7 % > 1 5 0 μ m
- ・ 1 3 . 3 2 % > 1 8 0 μ m
- ・ 3 7 . 9 5 % > 2 5 0 μ m
- ・ 4 3 . 5 9 % > 4 2 5 μ m
- ・ 0 . 3 9 % > 8 5 0 μ m

【 0 0 4 8 】

本発明の意図および範囲から逸脱することなく、本明細書に記載し説明してきた技術および構造に関する多数の修正および変形を行うことが可能である。したがって、本発明の実施の修正および変形は、以上の本発明の詳細な説明を考慮すれば当業者には明らかである。以上では好ましい実施形態について説明し、添付の図面を例示したが、これらまたは他の特定の実施形態に本発明の範囲を限定することを意図するものではない。したがって、このようなあらゆる修正および変形は、請求項の範囲内に含まれることを意図している。

10

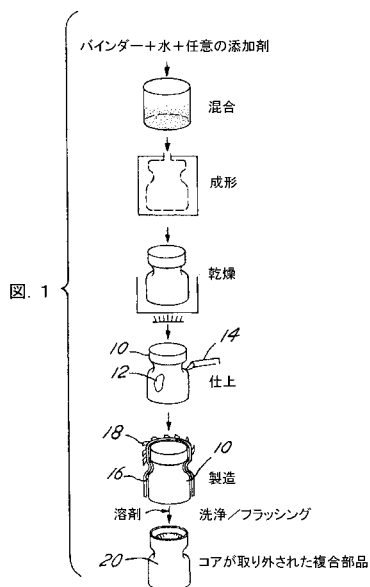
【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 9 】

【 図 1 】 本発明による複合部品の製造の工程を示す概略フローチャートである。

【 図 2 】 図 1 の方法により製造されたマンドレルの平面図である。

【 図 1 】



【 図 2 】

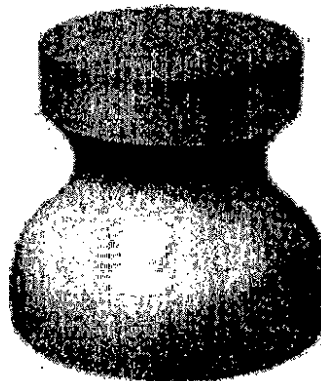


FIG. 2

フロントページの続き

- (72)発明者 ロンバルディ、 ジョン エル。
アメリカ合衆国 アリゾナ州 85716 ツーソン エヌ. カミノ ミラモンテ 831
- (72)発明者 ヴァイドヤナサン、 ケイ. ランジ
アメリカ合衆国 アリゾナ州 85715 ツーソン エヌ. サーフ ドライブ 2301
- (72)発明者 ワリッシュ、 ジョゼフ
アメリカ合衆国 アリゾナ州 85539 マイアミ サトル ループ 8

審査官 福島 和幸

- (56)参考文献 特開平04-123834(JP,A)
特開平08-090148(JP,A)
特開昭61-286037(JP,A)
特開昭61-046350(JP,A)
米国特許第03425982(US,A)
米国特許第06045745(US,A)
特開平04-123838(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B22C 5/00- 9/30