

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2015-507540
(P2015-507540A)

(43) 公表日 平成27年3月12日(2015.3.12)

(51) Int.Cl.
B 2 2 D 13/02 (2006.01)

F I
B 2 2 D 13/02

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2014-548936 (P2014-548936)	(71) 出願人	590001418
(86) (22) 出願日	平成24年12月21日 (2012.12.21)		ダウ コーニング コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成26年7月28日 (2014.7.28)		DOW CORNING CORPORA TION
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/071186		アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
(87) 国際公開番号	W02013/096738		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ ルツバーグ ロード 2 2 0 0
(87) 国際公開日	平成25年6月27日 (2013.6.27)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	61/579, 917		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成23年12月23日 (2011.12.23)	(74) 代理人	100165951
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 吉田 憲悟
		(74) 代理人	100195556
			弁理士 柿沼 公二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素共晶合金組成物及び回転注型法による製造方法

(57) 【要約】

ケイ素共晶合金組成物を調製する回転注型法を実施するために、ケイ素及び1種以上の金属元素Mを共に融解して、ケイ素と1種以上の金属元素Mとを含む共晶合金溶融物を生成する。共晶合金溶融物を入れた金型を、その長手方向の軸周りに、共晶合金溶融物の回転容積を金型の内側表面に接触させて生成するのに十分な速度で回転させる。共晶合金溶融物の回転溶液から熱を一方に追い出すことで共晶合金溶融物を方向性凝固させ、そしてケイ素と、1種以上の前記金属元素Mと、ケイ素を含む第1相と式M S i ₂ の第2相との共晶集合体であって、前記第2相がニケイ化物相である共晶集合体と、を包含する、共晶合金組成物を生成する。

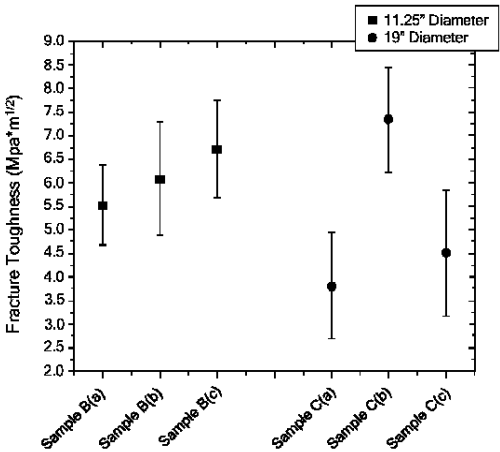


FIG. 13

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

回転注型による共晶合金組成物の製造方法であって、前記方法は、
ケイ素及び 1 種以上の金属元素 M を共に融解して、前記ケイ素と、前記 1 種以上の前記金属元素 M と、を含む共晶合金熔融物を形成する工程と、

前記共晶合金熔融物を入れた金型をその長手方向の軸周りに回転させる工程であって、前記鋳型は、前記共晶合金熔融物の回転容量を前記鋳型の内側表面と接触させて形成するのに十分な速度で回転させる工程と、

前記共晶合金熔融物の前記回転容量からの熱を一方向に追い出して前記共晶合金熔融物を方向性凝固させることにより、前記ケイ素と、1 種以上の前記金属元素 M と、ケイ素を含む第 1 相と式 MSi_2 の第 2 相との共晶集合体であって、前記第 2 相が二ケイ化物相である共晶集合体と、を包含する共晶合金組成物を形成する工程と、を含む、方法。

10

【請求項 2】

前記回転容量からの熱を一方向に追い出す前記工程が、前記回転容積を貫いて凝固前面を移動させる工程を含み、前記凝固前面は、前記共晶合金熔融物と前記共晶合金組成物との間の界面を画定しかつ約 1 分につき 0.1 ミリメートル～1 分につき約 3 ミリメートルの速度で前記回転容量を貫いて進む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記鋳型の外側表面が、1 分につき少なくとも摂氏 100 度 () の速度で冷却され、前記鋳型の壁によって前記外側表面が前記内側表面から分離されている、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

非反応性熱伝導性ライナーを前記鋳型の内側表面と前記共晶合金熔融物との間に配置する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記共晶合金熔融物が、前記鋳型の内部において真空環境下で又は非反応性ガス環境下で一方向に凝固される、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

共に融解する前記工程が、前記ケイ素および 1 種以上の前記金属元素 M を前記共晶合金組成物の過熱温度以上の温度まで加熱する工程を含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記二ケイ化物相が、 $CrSi_2$ 、 VSi_2 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 WSi_2 、 $CoSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 $ZrSi_2$ 、及び $HfSi_2$ からなる群から選択され、また、前記の 1 種以上の金属元素 M が、Cr、V、Nb、Ta、Mo、W、Co、Ti、Zr 及び Hf からなる群から選択される、請求項 1～16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

ケイ素共晶合金組成物であって、

ケイ素及び 1 種以上の前記金属元素 M を包含する共晶合金と、ケイ素を含む第 1 相と式 MSi_2 の第 2 相との共晶集合体であって、前記第 2 相が二ケイ化物相である共晶集合体と、を含む、主要部を含み、

40

前記共晶集合体の前記第 1 相と前記第 2 相のうち一方は、実質上整列された高アスペクト比の構造体のコロニーを 1 つ以上含み、

前記主要部は、少なくとも約 $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) の破壊靱性を含む、組成物。

【請求項 9】

前記破壊靱性が少なくとも約 $7.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ である、請求項 8 に記載のケイ素共晶合金。

【請求項 10】

50

前記二ケイ化物相が、 CrSi_2 、 VSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 MoSi_2 、 WSi_2 、 CoSi_2 、 TiSi_2 、 ZrSi_2 、及び HfSi_2 からなる群から選択され、また、前記の1種以上の金属元素Mが、Cr、V、Nb、Ta、Mo、W、Co、Ti、Zr及びHfからなる群から選択される、請求項8又は9に記載のケイ素共晶合金。

【請求項11】

ケイ素共晶合金組成物であって、

その長手方向の軸に対して対称性を有する主要部であって、前記主要部が、ケイ素及び1種以上の前記金属元素Mを包含する共晶合金と、ケイ素を含む第1相と式 MSi_2 の第2相との共晶集合体であって、前記第2相が二ケイ化物相である共晶集合体と、を含む、主要部を含み、

前記共晶集合体の前記第1相と前記第2相のうち一方は、長手方向の軸に対して半径方向に沿って配向した高アスペクト比の構造体を含む、組成物。

【請求項12】

前記高アスペクト比の構造体が、約0.5ミクロン～約50ミクロンまでの平均横寸法及び約10ミクロン～約1000ミクロンまでの平均長さで構成される、請求項11に記載のケイ素共晶合金組成物。

【請求項13】

前記第1相がケイ素元素相であり、そして前記二ケイ化物相が、 Si_2 、 VSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 MoSi_2 、 WSi_2 、 CoSi_2 、 TiSi_2 、 ZrSi_2 、及び HfSi_2 からなる群から選択され、また、前記の1種以上の金属元素Mが、Cr、V、Nb、Ta、Mo、W、Co、Ti、Zr及びHfからなる群から選択される、請求項11又は12に記載のケイ素共晶合金組成物。

【請求項14】

前記第1相が、 MSi 及び M_5Si_3 から選択される金属間化合物相であり、また、前記二ケイ化物相が、 CrSi_2 、 VSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 MoSi_2 、 WSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、及び TiSi_2 からなる群から選択される、請求項11～13のいずれか一項に記載のケイ素共晶合金組成物。

【請求項15】

前記共晶合金が、少なくとも50%のSi原子百分率を含む、請求項11～14のいずれか一項に記載のケイ素共晶合金組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般に共晶合金、特にケイ素(Si)を含む共晶合金組成物を目的とする。

【背景技術】

【0002】

良好な破壊靱性を有する耐食性及び耐摩耗性セラミック部品は、多くの産業において必要とされている。炭化ケイ素、窒化ケイ素などのような一般的な工業用セラミックは、ある種の用途に対して小規模にこの需要を満たす可能性があり得るが、それらを製造する粉末成形技術によって、得られる部品のサイズは制限される。

【0003】

最近になって、ケイ素共晶合金は、工業用セラミックと競合する特性を有し得るものであり、溶融鑄造法で製造可能であることが認められた(例えば、PCT国際公開WO 2011/022058)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

課題は、所望の一連の機械特性を示す配向した共晶微細構造を得るために溶融鑄造法によって十分に制御しながら、かかる合金を製造することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本明細書には、配向した共晶微細構造を有しかつ先に製造された共晶合金の破壊靱性値を上回る破壊靱性値を示すケイ素共晶合金組成物を製造するための回転注型法が記載されている。

【 0 0 0 6 】

一実施形態によれば、ケイ素共晶合金組成物は、ケイ素及び1種以上の金属元素Mを包含する共晶合金と、ケイ素を含む第1相と式 MSi_2 の第2相との共晶集合体であって、第2相が二ケイ化物相である共晶集合体と、を含む主要部を含む。共晶集合体の第1相と第2相のうち一方は、実質上整列された高アスペクト比の構造体のコロニーを1つ以上含んでおり、また、主要部の破壊靱性は、少なくとも約 $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となる。

10

【 0 0 0 7 】

別の実施形態によれば、ケイ素共晶合金組成物は、その長手方向の軸に対して対称性を有し、かつ少なくともケイ素及び1種以上の金属元素を包含する共晶合金と、ケイ素を含む第1相と式 MSi_2 の第2相との共晶集合体であって、第2相が二ケイ化物相である共晶集合体と、を含む、主要部を含む。共晶集合体の第1相と第2相のうち一方は、長手方向の軸に対して半径方向に沿って配向した高アスペクト比の構造体を含む。主要部の破壊靱性はまた、少なくとも約 $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であり得る。

【 0 0 0 8 】

回転注型法を実施するため、ケイ素と1種以上の金属元素Mを共に溶融して、ケイ素と1種以上の金属元素Mとを含む共晶合金溶融物を生成する。共晶合金溶融物を入れた金型を、その長手方向の軸周りに、共晶合金溶融物の回転容積を金型の内面と接触して生成させるのに十分な速度で回転させる。共晶合金溶融物を方向性凝固させるように共晶合金溶融物の回転容積から熱を一方に除去して、ケイ素と、1種以上の金属元素Mと、ケイ素を含む第1相と式 MSi_2 の第2相との共晶集合体であって、第2相が二ケイ化物相である共晶集合体と、を包含するケイ素共晶合金組成物を生成させる。

20

【 0 0 0 9 】

ケイ素共晶合金組成物は、良好な破壊靱性及び他の好ましい機械的性質を示す部品が求められるオイル及びガス、半導体、自動車、機械部品及びソーラー産業などのあらゆる多数の産業で有利に用いることができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【図1】ASM Alloy Phase Diagrams Center、P. Villars 監修、H. Okamoto及びK. Cenzual 編、ASM International, Materials Park, OH, USA、2006~2011年から得たCr-Si状態図である。

【図2】方向性凝固により調製された共晶合金試料の表面に対して垂直に整列されたロッド状の強化相構造体の光学顕微鏡画像である。

【図3】典型的な回転注型装置を示す。

【図4】Si-CrSi₂回転注型材料(ダイヤモンド)の内部及び金型表面の外側の両者から得た、回転注型中の典型的な温度履歴を示す。

40

【図5A】回転注型法により調製された典型的なSi-CrSi₂共晶合金の光学顕微鏡画像であり、ここで、試料は、成長方向と垂直に(A)及び成長方向と平行に(B)研磨したものである。

【図5B】回転注型法により調製された典型的なSi-CrSi₂共晶合金の光学顕微鏡画像であり、ここで、試料は、成長方向と垂直に(A)及び成長方向と平行に(B)研磨したものである。

【図6A】インベストメント鑄造Si-CrSi₂試料及びケイ素に比べて長期間(4~6ヶ月)の、熱処理及びブライン溶液中での処理の関数としてのSi-CrSi₂回転注型試料の破壊靱性を示す。

50

【図 6 B】シェブロン形切欠曲げ試験における、平行なクラック成長方向の平均粒径の関数としての破壊靱性を示す。

【図 7】A ~ D は、 $\text{Si} - \text{CrSi}_2$ 回転注型材料の試験後に得られた摩耗軌道の光学顕微鏡画像を示しており、囲み部分は摩耗軌道中に認められたネック部を示しており（図 7 A ~ 7 B）、摩耗減少領域では、 Si マトリックス中に組み込まれた CrSi_2 沈殿物と共に正常な共晶微細構造が認められ（図 7 C）、試料のこのネック領域の 3 D 光学干渉計画像（図 7 D）には、この正常な共晶微細構造に摩耗の減少が明確に示されている。

【図 8】回転凝固中の、時間の関数としての内部金型温度を示す。

【図 9】A ~ F は、 $\text{Si} - \text{CoSi}_2$ 鋳物の微細構造部分 a、b 及び c の走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示しており、表示したスケールバーは 100 ミクロンである。

【図 10】A ~ B は、3 種の異なる鋳物についての、溶融物を流し込んだ後の鋳型の内側及び外側における時間の関数としての温度を示す。

【図 11】A ~ F は、直径 28.58 cm（11.25 インチ）の鋳物のさまざまな領域の微小構造の SEM 画像を示しており、表示したスケールバーは 100 ミクロンである。

【図 12】A ~ F は、直径 48 cm（19 インチ）の鋳物のさまざまな領域の微小構造の SEM 画像を示しており、表示したスケールバーは 100 ミクロンである。

【図 13】直径 28.58 cm（11.25 インチ）（試料 B）及び直径 48 cm（19 インチ）（試料 C）の鋳物の各区画で測定された破壊靱性を示す。

【図 14】直径 28.58 cm（11.25 インチ）（試料 B）及び直径 48 cm（19 インチ）（試料 C）の鋳物の各区画における Si の百分率を示す。

【図 15】回転注型法により調製された $\text{Si} - \text{CrSi}_2$ 共晶の直径変動調査における摩耗量測定値を示しており、ここでは、直径 28.58 cm（11.25 インチ）及び直径 48 cm（19 インチ）の試料を図 14 の略図に従って部分 a、b 及び c に分けた。

【図 16】試料 E、F 及び H における破壊靱性に対する金型ライナー材料の影響を示す。

【図 17】 SiC （試料 E）及びグラファイトホイル被覆金型（試料 F 及び H）を用いて回転注型法により調製された $\text{Si} - \text{CrSi}_2$ 試料における摩耗量測定値を示しており、ここで、記号 XC は、成長方向と垂直な粒状構造を有する断面試料の摩耗特性を表す。

【図 18】直径 28.58 cm（11.25 インチ）及び直径 48 cm（19 インチ）を有し、そして SiC 及びグラファイトホイルを包含する金型コーティングを用いた、いくつかの $\text{Si} - \text{CrSi}_2$ 回転注型部分のたわみ強さを示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

用語「含む」、「包含する」及び「有する」は、明確に記載された主題を単独で又は記載されていない主題と組み合わせて網羅する制約のない暫定用語として、本明細書及び特許請求の範囲全体で互換的に使用されることに留意すべきである。

【0012】

他の鋳造方法により調製された前記ケイ素共晶合金では、ケイ素自身（約 $0.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ）に比べてほんのわずかしが破壊靱性が改善されなかった（約 $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ）。明細書では、回転注型により調製されたケイ素共晶合金組成物が、配向した高アスペクト比の共晶構造体の望ましい微細構造に起因して、インベストメント鋳造合金よりも 3 倍高い破壊靱性を達成し得ることを実証している。本明細書に記載の前記合金組成物はまた、良好な耐摩耗性及び耐食性を包含する他の有利な特性をも発現し得る。

【0013】

回転注型法により調製されるケイ素共晶合金組成物は、ケイ素及び 1 種以上の金属元素 M を包含する共晶合金と、ケイ素を含む第 1 相と式 MSi_2 の第 2 相との共晶集合体であって、第 2 相が二ケイ化物相である共晶集合体と、を含む主要部を含む。第 1 相は、「ケイ素含有相」と称することもでき、ケイ素元素相又は金属間化合物相であり得る。

【0014】

共晶集合体の第 1 相がケイ素元素相である場合、第 1 相は、結晶性ケイ素及び / 又は非晶質ケイ素の形のケイ素を含む。第 1 相が金属間化合物相である場合、第 1 相は、ケイ素

10

20

30

40

50

と金属元素Mとを包含しかつ式 $M_x Si_y$ を有するものであり、前記式中、 x 及び y は整数である。一般に、金属間化合物相は、二ケイ化物相（第2相）とは異なるので、 x は1ではなく、そして y は2ではない。

【0015】

一実施形態によれば、共晶集合体の第1相及び第2相のうち一方は、実質上整列された高アスペクト比の構造体のコロニーを1つ以上含み、そして主要部の破壊靱性は、少なくとも約 $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となる。破壊靱性はまた、少なくとも約 $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であってよく、そして $25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以下であってよい。

【0016】

別の実施形態によれば、主要部は長手方向の軸に対して対称であり、また、共晶集合体第1相及び第2相のうち一方は、長手方向の軸に対して半径方向に沿って配向した高アスペクト比の構造体を含む。さらに、主要部の破壊靱性は、少なくとも約 $3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となり得る。破壊靱性はまた、少なくとも $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、又は少なくとも約 $7.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であってよく、そして $25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以下であってよい。

10

【0017】

その上、主要部の摩耗量は、米国材料試験協会（American Society of Testing and Materials (ASTM)）G133に従って測定したとき、約 $4 \times 10^{-8} \mu\text{m}^3$ 程度となり得る。摩耗量が大きいほど、耐摩耗性が低いことを示す。

20

【0018】

本発明の方法を詳述する前に、共晶反応及び合金について述べる。

【0019】

共晶反応及びSi共晶合金

図1の典型的な状態図を参照すると、Si元素と元素Mの共晶反応は以降のように説明することができる。

(1) $L = Si + MSi_2$ 、又は

(2) $L = M_x Si_y + MSi_2$ 、

ここで、液相(L)及び2つの固相(例えば、(1)のようなSi及び MSi_2 又は(2)のような $M_x Si_y$ 及び MSi_2)は、共晶組成物とその対応する共晶温度において平衡状態にある。二元共晶合金の場合、共晶組成及び共晶温度によって不動点(又は共晶点)が決まる。共晶組成を有する液体は、共晶温度から冷却されると共晶凝固を引き起こして、固相の共晶集合体から構成される共晶合金を生成する。共晶組成の共晶合金は、元素又は化合物成分及びそれらの任意の他の組成物よりも低い温度で融解する(「共晶」は、「融解し易い」という意味を表すギリシャ語の「eutektos」に由来する)。

30

【0020】

ケイ化物を生成する2つ以上の金属元素Mを包含する多成分共晶合金の場合、共晶境界曲線は、複数の不動点間で画定され得る。例えば、上記反応(1)を引き起こす少なくとも50%のSi原子百分率及び2種の金属元素($M = M_a, M_b$)を包含する三元共晶合金の場合、共晶境界曲線は2つの二元共晶点と交わり、一方はSiと $M_a Si_2$ で画定され、そしてもう一方はSiと $M_b Si_2$ で画定される。共晶境界曲線上のある組成の液体は、共晶凝固を引き起こして、冷却すると共晶合金を生成する。

40

【0021】

共晶組成において共晶温度から冷却したときに生成する固相(例えば、Si及び MSi_2 又は $M_x Si_y$ 及び MSi_2)によって、凝固過程に応じた形態を有する共晶集合体が定義される。共晶集合体は、固相が交互に重なった層を包含する層状形態を呈する可能性があり、この層状形態は、その各体積分率に応じてマトリックス相及び強化相と称されるが、強化相は、マトリックス相よりも体積分率が低いときに見られる。言い換えると、強化相は、体積分率が0.5未満のときに見られる。強化相は不連続な共晶構造体を含み得るが、マトリックス相は実質上連続であり得る。例えば、共晶集合体は、実質上連続的

50

なマトリックス相内に分散された、ロッド状、板状、針状及び／又は球状構造体からなる強化相を包含し得る。かかる共晶構造体は、「強化相構造体」と称されることがある。

【0022】

共晶集合体中の強化相構造体は更に、少なくとも一つの次元（例えば、長さ）が別の次元（例えば、幅、厚さ、直径）を2倍以上上回る場合、高アスペクト比の構造体と称されることもある。強化相構造体のアスペクト比は、光学顕微鏡又は電子顕微鏡により、標準測定及び画像解析ソフトウェアを用いて求めることができる。凝固法を制御することで、高アスペクト比の構造体をマトリックス相中に生成して整列させることも可能である。例えば、共晶合金を方向性凝固法により製造する場合、例えば図2に示すように、凝固方向に沿って複数の高アスペクト比の構造体を整列することも可能であり、ここで、図2は、典型的なSi-CrSi₂共晶合金試料の表面と垂直な方向に整列した（そして画像では先端をこちらに立てているように見える）ロッド状構造体の光学顕微鏡画像を表す。

10

【0023】

強化相構造体は、構造体の平均横寸法の0.5～2倍の平均特徴間隔で互いに離れていてもよい。例えば、平均直径約1ミクロン～約50ミクロンのロッド状構造体では、平均特徴間隔は約500nm～約100ミクロンであり得る。更に小さな強化相構造体（例えば、約1ミクロン～約5ミクロンまでの範囲の平均横寸法を有する更に小さな直径のロッド又は更に小さな粒子）の場合、平均特徴間隔は、約0.5ミクロン～約10ミクロンまで、又は約4ミクロン～約6ミクロンまでの範囲であり得る。強化相構造体の平均長さは、約10ミクロン～約1000ミクロンであり、より典型的には約100ミクロン～約500ミクロンであり得る。

20

【0024】

一般に、用語「特異な」又は「不規則な」及び「正常な」又は「規則的な」は、共晶集合体の均等度を説明するのに用いることができ、極端な均一性又はその近辺では、特異な又は不規則な共晶構造体はランダムに配向する及び／又はサイズが不均一であり、また、正常な又は規則的な共晶構造体はかなりの程度の整列及び／又はサイズ均一性を発現する。「かなりの程度」の整列（又は寸法均一性）とは、共晶構造体の少なくとも約50%が整列している及び／又は同じサイズである構造を指す。好ましくは、共晶構造体の少なくとも約80%が整列している及び／又は同じサイズである例えば、正常な共晶集合体は、ケイ素相に組み込まれた特定の幅又は直径のケイ化物ロッドであって、ケイ化物ロッドの約90%が整列した構造のものを包含し得る。共晶集合体のケイ化物ロッドは、ケイ素マトリックス全体に単一「コロニー」状又は複数のコロニー状で整列されていてもよく、各コロニーには、かなりの程度整列したロッドが包含される。フレーズ又は用語「実質上整列した」、「実質上平行な」及び「配向した」は、強化相構造体に関して用いる場合、「かなりの程度整列した」と同じ意味を指すと考えることができる。

30

【0025】

本明細書に記載の共晶合金はすべて又は一部が、ケイ素含有相と二ケイ化物相との共晶集合体から構成され得る。共晶合金がケイ素と金属元素Mをそれらの共晶濃度比で（すなわち、合金の共晶組成で）包含する場合は、共晶合金の100体積百分率（vol %）が共晶集合体から構成される。

40

【0026】

他方で、共晶合金がケイ素と金属元素Mを、ケイ素濃度が共晶濃度よりも小さい（下限がケイ素原子百分率>0%である）それらの亜共晶濃度比で包含する場合、共晶合金の100vol%未満が共晶集合体から構成される。これは、冷却時に共晶集合体が生成する前に非共晶相が生成するためである。

【0027】

同様に、共晶合金がケイ素と金属元素Mを、ケイ素濃度が共晶濃度を上回る（上限がケイ素原子百分率<100%である）それらの過共晶濃度比で包含する場合、冷却時に共晶集合体を生成する前に非共晶相が生成するために、共晶合金の100vol%未満が共晶集合体を包含し得る。

50

【0028】

ケイ素と金属元素Mの濃度比に応じて、少なくとも約70vol%、少なくとも約80vol%、又は少なくとも90vol%の共晶合金が共晶集合体から構成され得る。

【0029】

本明細書に記載の共晶合金は、0%を上回るSi原子百分率、例えば少なくとも約50%のSi原子百分率を包含する。合金はまた、金属元素Mと、各元素の共晶濃度比を用いるか、亜共晶濃度比を用いるか又は過共晶濃度比を用いるかに応じて、少なくとも約60%のSi原子百分率、少なくとも約70%のSi原子百分率、少なくとも約80%のSi原子百分率、又は少なくとも約90%のSi原子百分率でかつ最大で約90%のSi原子百分率、あるいは最大で約80%のSi原子百分率、あるいは最大で約70%のSi原子百分率、あるいは最大で約60%のSi原子百分率、あるいは前記最小値と最大値との任意の有効な組み合わせを包含してもよい。共晶合金は、ケイ素の原子百分率と1種以上の金属元素Mの原子百分率と任意の残りの不純物元素との合計原子百分率100%を包含する。

10

【0030】

ケイ素含有相は、前述の通り、結晶性ケイ素及び/又は非晶質ケイ素を包含するケイ素元素相であり得る。結晶性ケイ素は、ダイヤモンド立方晶構造を有し、そして粒度又は結晶サイズは約200ナノメートル(nm)~約5ミリメートル(mm)までの範囲であり得る。典型的に、粒度は、約1μm~約100μmである。

【0031】

金属元素Mは、クロム、コバルト、ハフニウム、モリブデン、ニッケル、ニオブ、レニウム、タンタル、チタン、タングステン、バナジウム及びジルコニウムのうちの1種以上であり得る。含まれる場合、金属間化合物相 M_xSi_y は、 MSi 及び M_5Si_3 、例えば、 $CrSi$ 、 $CoSi$ 、 $TiSi$ 、 $NiSi$ 、 V_5Si_3 、 Nb_5Si_3 、 Ta_5Si_3 、 Mo_5Si_3 、及び W_5Si_3 から選択される式を有し得る。ニケイ化物相 MSi_2 は、立方晶C1、正方晶C11_b、六方晶C40、斜方晶C49及び斜方晶C54構造から選択される結晶構造を有し得る。結晶構造は立方晶C1であってよい。結晶構造は正方晶C11_bであってよい。結晶構造は六方晶C40であってよい。結晶構造は斜方晶C49であってよい。結晶構造は斜方晶C54であってよい。ニケイ化コバルト($CoSi_2$)及びニケイ化ニッケル($NiSi_2$)はそれぞれ立方晶C1の結晶構造を有し、ニケイ化モリブデン($MoSi_2$)、ニケイ化レニウム($ReSi_2$)及びニケイ化タングステン(WSi_2)はそれぞれ正方晶C11_bの結晶構造を有し、ニケイ化ハフニウム($HfSi_2$)及びニケイ化ジルコニウム($ZrSi_2$)はそれぞれ斜方晶C49の結晶構造を有し、そしてニケイ化クロム($CrSi_2$)、ニケイ化ニオブ($NbSi_2$)、ニケイ化タンタル($TaSi_2$)及びニケイ化バナジウム(VSi_2)はそれぞれ六方晶C40の結晶構造を有する。ニケイ化チタン($TiSi_2$)は斜方晶C54の結晶構造を有する。

20

30

【0032】

以下の表1及び2に、典型的な二元Si共晶系の反応、その対応する不変点、及び反応で生じるニケイ化物相についての情報の一覧表を提示する。表1は、ケイ素元素相及びニケイ化物相をもたらす共晶反応を対象とし、そして表2は、ニケイ化物相及びニケイ化物相以外の金属間化合物相をもたらす共晶反応を対象としている。

40

【0033】

MSi_2 の理論上の体積分率は、以下の手段を用いて得たものであって、Si-Cr系の特別な例について示しているが、表1及び2に記載の理論上の体積分率に到達するあらゆる共晶系にも一般化され得る。

【0034】

状態図からは、Si-Cr Si_2 共晶点はSi原子百分率85.5%及びCr原子百分率14.5%であることが分かる。重量百分率は、以降により算出される。

【0035】

【数 1】

$$(1) \frac{0.855 * 28.086 \text{ g/mol}}{\left(0.855 * \frac{28.086 \text{ g}}{\text{mol}}\right) + \left(0.145 * \frac{51.996 \text{ g}}{\text{mol}}\right)} = 0.76 * 100 = 76 \text{ 重量\% Si}$$

$$(2) \frac{0.145 * 51.996 \text{ g/mol}}{\left(0.855 * \frac{28.086 \text{ g}}{\text{mol}}\right) + \left(0.145 * \frac{51.996 \text{ g}}{\text{mol}}\right)} = 0.24 * 100 = 24 \text{ 重量\% Cr}$$

【0036】

試料 100 g とすると、

10

【0037】

【数 2】

$$(3) \frac{24 \text{ g}}{51.9 \text{ g/mol}} = 0.462 \text{ mol Cr}$$

$$(4) \frac{76 \text{ g}}{28.086 \text{ g/mol}} = 2.71 \text{ mol Si}$$

【0038】

反応中、 CrSi_2 は、金属 Cr を全て消費することによって生成されるので、 0.43 mol の CrSi_2 が存在する。 CrSi_2 の分子量は 108.168 g/mol である。

20

【0039】

【数 3】

$$(5) 0.462 \text{ mol CrSi}_2 * 108.168 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 49.9 \text{ g CrSi}_2$$

$$(6) (2.71 \text{ mol} - (2 * 0.462 \text{ mol})) * 28.086 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 50.1 \text{ g Si}$$

【0040】

各相の体積は、材料の密度で除することにより算出される。

30

【0041】

【数 4】

$$(7) \frac{49.9 \text{ g CrSi}_2}{5.01 \frac{\text{g}}{\text{cc}}} = 9.96 \text{ cc}$$

$$(8) \frac{50.1 \text{ g Si}}{2.33 \frac{\text{g}}{\text{cc}}} = 21.5 \text{ cc}$$

【0042】

各相の理論上の体積百分率は、各相の体積を総体積で除したものである。

40

【0043】

【数 5】

$$(9) \frac{9.96 \text{ cc}}{9.96 \text{ cc} + 21.5 \text{ cc}} = 0.316 = \text{体積分率 CrSi}_2$$

$$(10) \frac{21.5 \text{ cc}}{9.96 \text{ cc} + 21.5 \text{ cc}} = 0.683 = \text{体積分率 Si}$$

【0044】

【表 1】

表 1. 典型的な共晶反応 $L \rightarrow Si + MSi_2$

共晶反応	不変点又は共晶点		MSi_2 (体積分率)	MSi_2 (Si重量%)
	組成 (Si重量%)	温度(°C)		
$L \rightarrow Si + MoSi_2$	93.5	1400	0.04	37
$L \rightarrow Si + WSi_2$	93.8	1390	0.02	23.4
$L \rightarrow Si + VSi_2$	94.7	1400	0.06	52.5
$L \rightarrow Si + NbSi_2$	93.7	1395	0.045	37.7
$L \rightarrow Si + TaSi_2$	80.6	1395	0.08	23.7
$L \rightarrow Si + CrSi_2$	76.0	1328	0.316	52.9
$L \rightarrow Si + TiSi_2$	75.5	1330	0.472	54
$L \rightarrow Si + CoSi_2$	62.1	1259	0.570	48.8

10

【0045】

【表 2】

表 2. 典型的な共晶反応 $L \rightarrow M_x Si_y + MSi_2$

共晶反応	不変点又は共晶点		MSi_2 (体積分率)	MSi_2 (Si重量%)
	組成 (Si重量%)	温度(°C)		
$L \rightarrow Mo_5Si_3 + MoSi_2$	25.6	1900	0.511	37
$L \rightarrow W_5Si_3 + WSi_2$	18.2	2010	0.716	23.4
$L \rightarrow V_5Si_3 + VSi_2$	44.2	1640	0.743	52.5
$L \rightarrow Nb_5Si_3 + NbSi_2$	28.6	1887	0.623	37.7
$L \rightarrow Ta_5Si_3 + TaSi_2$	19.8	1980	0.791	23.7
$L \rightarrow CrSi + CrSi_2$	41.7	1408	0.412	52.9
$L \rightarrow TiSi + TiSi_2$	51.0	1473	0.841	54
$L \rightarrow CoSi + CoSi_2$	43.5	1314	0.738	48.8
$L \rightarrow NiSi + NiSi_2$	38.04	949	0.390	48.9

20

30

【0046】

共晶合金が2種以上の元素Mを包含する多成分共晶合金である場合、二ケイ化物 ($M_a Si_2$ 及び $M_b Si_2$) 又は金属間化合物 (MSi 又は $M_5 Si_3$) はそれぞれ、同じ結晶構造を有し、しかも単一の強化相 (例えば、 $(M_a, M_b) Si_2$ 、 $(M_a, M_b) Si$ 、 $(M_a, M_b)_5 Si_3$) を本質的に生成するように互いに溶解し合うことが有利であり得る。例えば、二ケイ化物相の場合、 M_a 及び M_b は、Co 及び Ni、又は Mo 及び Re であり得る。多成分共晶合金はまた、多成分共晶合金が2つ以上の不溶性ケイ化物相を包含するように、異なる結晶構造を有する二ケイ化物又は金属間化合物を生成する2種以上の金属元素Mが包含し得るとも考えられる。例えば、 M_a 及び M_b は、Cr 及び Co、又は Cr 及び Ni であり得、その場合、不溶性の二ケイ化物相を生成し得る。したがって、典型的な三元共晶合金は、2種の金属元素Mを包含することができ、ここで、Mは、表3に記載の通り、 M_a 、 M_b である。

40

【0047】

【表 3】

表 3. 三元 Si 共晶合金における金属元素の典型的な組み合わせ

M	
M _a	M _b
Co	Ni
Mo	Re
Mo	W
Re	W
Hf	Zr
Cr	Nb
Cr	Ta
Cr	V
Nb	Ta
Nb	V
Ta	V
Cr	Co
Cr	Ni

10

20

【0048】

ケイ素共晶合金の製造

本明細書に記載の回転注型法は、図 3 に示すような装置を用いて行うことができ、図 3 に典型的な回転注型機の略図を提示する。この方法は、ケイ素と 1 種以上の金属元素 M を共に融解して、ケイ素と 1 種以上の金属元素 M を含む共晶合金熔融物を生成する工程、を包含する。金型 1 は、図 3 に示す長手方向の軸 2 に対して対称でかつ共晶合金熔融物を収容しており、長手方向の軸周りに、回転容積の共晶合金熔融物を金型 1 の内部表面と接触して生成するのに十分な速度で回転する。

30

【0049】

金型を回転させながら、回転容積から熱を一方向に除去することで、共晶合金熔融物の方向性凝固が生じる。図 4 は、回転注型中に金型内部（菱形）及び金型の外側（四角）から得られる典型的な熱プロファイルを示す。したがって、ケイ素と、1 種以上の金属元素 M と、ケイ素を含む第 1 相と式 MSi_2 の第 2 相との共晶集合体であって、第 2 相が二ケイ化物相である共晶集合体と、を包含する共晶合金組成物が生成され得る。

【0050】

共晶合金熔融物の方向性凝固は、回転容積を貫く凝固前面の移動がきっかけで生じ、ここで、凝固前面は、（液状の）共晶合金熔融物と（固化した）共晶合金組成物との間の界面を画定する。そのため、方向性凝固の速度は、凝固前面が回転容積を貫いて進む速度に相当し、結果として、熱除去速度に依存する。凝固前面の速度は、約 0.1 ミリメートル / 分 (mm / 分) ~ 約 100 mm / 分であり得る。この速度はまた、約 0.1 mm / 分 ~ 約 50 mm / 分、約 0.5 mm / 分 ~ 約 10 mm / 分、約 1 mm / 分 ~ 約 5 mm / 分、又は約 0.5 mm / 分 ~ 約 1.5 mm / 分でもあり得る。

40

【0051】

凝固前面は一般に、内側表面と接触している回転容積の一部で最初に凝固が生じるように、金型の内側表面から離れる方向に進む。凝固前面は、内側表面に対して法線方向に及び / 又は金型の長手方向軸に対して半径方向に、金型の内側から離れて進み得る。

50

【0052】

金型の外側表面は、金型の壁によって内側表面から分離されており、能動的に冷却されると、回転容積からの熱の除去を増強し、そして内側表面から離れる方向への凝固前面の移動を促進し得る。例えば、金型の外側表面は、1分につき摂氏約50度（/分）以上、約100 /分以上、約200 /分以上、又は約300 /分以上の速度で冷却されてよく、あるいは金型の外側表面は、約500 /分未満、あるいは約400 /分未満、あるいは約300 /分未満の速度で、あるいは前記下限値と上限値との任意の有効な組み合わせで冷却されてもよい。能動的な冷却は、例えば水冷により、空気又は強制による冷却により、あるいは熱拡散率を調整して温度勾配の制御を維持するように金型表面を改良することにより行われ得る。これはまた、内側から外側へ又は外側から内側への凝固を可能にする、鑄造中心からの気流による能動的冷却も包含する。言い換えれば、凝固前面は、金型の中心領域から半径方向外向きに金型の内側表面に向かって進む可能性もあると考えられる。

10

【0053】

金型の外側表面を能動的に又は受動的に冷却した結果として、熱が、共晶合金溶融物の回転容積から約25 /分以上、約50 /分以上、約100 /分以上、又は約200 /分以上の速度で除去される可能性があり、あるいは金型の外側表面が、約400 /分程度、あるいは約300 /分程度、あるいは約200 /分程度の速度で、あるいは前記下限値と上限値との任意の有効な組み合わせで冷却される可能性がある。

【0054】

20

金型の回転速度は、好ましくは、共晶合金溶融物の回転容積を金型の外側表面と接触させて生成させるのに十分である。従って、金型の回転速度は、秒の二乗につき約9.8メートル(m/s^2)～約3,920 m/s^2 （すなわち、約1G～約400Gであって、ここで、 $G = 9.8 m/s^2$ である。）の有効重力加速度（Gの力）を生じさせるように選択され得る。Gの力は、約29.4 m/s^2 ～約1176 m/s^2 （すなわち、約3G～約120G）であってよい。長手方向の軸周りの金型の回転速度並びに共晶合金溶融物の温度及び流動性が適正であれば、回転容積は、金型の内側表面全体にわたって均一に分布され得る。

【0055】

典型的な回転速度は、1分につき100回転（rpm）～約1000 rpmである。好ましい範囲は、約600 rpm～約800 rpmである。回転速度は、一定であっても可変であってもよい。例えば、回転速度は、共晶合金溶融物が金型空洞に導入している間は最初低い値であってよいが、その後、所望の更に高い値まで速やかに増加させてよい。場合によっては、回転速度は、共晶合金溶融物を金型空洞に導入するとき、ゼロrpmであってもよい（すなわち、金型は、固定されていてもよく、又は $> 0 rpm \sim < 20 rpm$ までの回転速度であってもよい）。

30

【0056】

共晶合金溶融物を調製するために、ケイ素及び1種以上の元素Mは、形成される共晶合金組成物の共晶温度以上の温度に加熱され得る。例えば、これらを共に融解する工程は、ケイ素及び金属元素Mを、共晶温度以上でかつ共晶合金成分の過熱温度未満の温度まで加熱する必要があり得る。あるいは、これらを共に融解する工程は、ケイ素及び金属元素Mを、共晶合金成分の過熱温度以上の温度まで加熱する必要があり得る。

40

【0057】

過熱温度は、好ましくは、極端に長い保持時間を伴わずに（例えば、約60分以下の保持時間で）迅速な拡散を促進して均一な溶融物を生成できるほど十分に共晶温度を上回る。凝固前に均一な溶融物を得ることは、溶融物の全容積が冷却中に共晶凝固を生じるので、共晶組成物における合金には特に重要である。共晶合金溶融物の局所領域が共晶組成物からのずれを包含していると、前記局所領域で、凝固中に望ましくない非共晶相の沈殿及び結晶粒の粗大化が生じる可能性がある。

【0058】

50

したがって、過熱温度は、共晶合金のための共晶温度よりも少なくとも約50 高い、共晶温度よりも少なくとも約100 高い、共晶温度よりも少なくとも約150 高い、共晶温度よりも少なくとも約200 高い、共晶温度よりも少なくとも約250 高い、又は共晶温度よりも少なくとも約300 高いことが有利である。過熱温度はまた、共晶温度よりも最高で約500 高い、あるいは共晶温度よりも最高で約400 高い、あるいは共晶温度よりも最高で約300 高い、あるいは共晶温度よりも最高で約200 高くてもよく、あるいは前記最小値と最大値との任意の有効な組み合わせであってもよい。例えば、Si-CrSi₂系では、過熱温度は約1400 ~ 約1600 までの範囲内にあり得るが、これは、Si-Cr共晶系の共晶温度よりも約65 ~ 約265 高い。

【0059】

ケイ素及び1種以上の元素Mを共に融解する工程は、例えば誘導炉内の金型の外側で行ってもよく、共晶合金溶融物はその後、レードル、角度の付いたノズル噴出口、真っ直ぐなノズル噴出口、又は共晶合金溶融物と反応しない耐熱性材料製の流し込み用ポートなどの、加熱された移送装置を用いて金型空洞に移送され得る。共晶合金溶融物は、金型の一方の端部で、金型の両端から、金型内部から（ランス又は分配機を介して）、又はこれらの組み合わせで導入され得る。すでに回転している金型空洞に共晶合金溶融物を導入する場合、その初期速度を金型の回転方向にして溶融物が内側表面にわたって均一に分布するのを容易にするような方法で有利に導入される。

【0060】

典型的に、金型の内側表面は、共晶合金溶融物を金型空洞に導入する前に（又は共晶合金溶融物が金型内で調製される場合はケイ素及び1種以上の元素Mを金型空洞に導入する前に）予熱温度に予熱される。内側表面の予熱温度は、例えば、約50 ~ 約1600、又はより典型的には約1000 ~ 約1600 であり得る。金型の内側表面は、形成される共晶合金組成物の共晶温度を上回る温度まで予熱するのが有利であり得る。いくつかの実施形態では、金型の外側表面もまた予熱され得る。例えば、金型の外側表面は、約30 ~ 約350 の温度まで予熱されてよく、また、金型の内側表面は、約1100 ~ 約1550 の温度まで予熱されてよい。

【0061】

金型は、当該技術分野において既知の多くの加熱装置のいずれで加熱されてもよく、また、金型の内側表面及び外側表面を加熱するのに使用される装置は、同一であってもよく、又は異なってよい。好適な加熱装置の例としては、例えば、水素/酸素トーチ、炉、燃料ガスヒーター/バーナー、電熱器、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0062】

共晶合金溶融物の金型空洞への導入及びその回転注型法は、真空環境下で（例えば、 $> 0 \text{ Pa}$ (0 Torr) でかつ約 10^{-2} Pa 以下 (10^{-4} Torr 未満)、及び好ましくは約 10^{-3} Pa 以下 (10^{-5} Torr 未満) の圧力で) 又は非反応性（例えば、不活性）ガス環境下で行われてよい。共晶合金溶融物はまた、金型に導入する前に又はそれと同時に濾過されて不純物を除去してもよい。好適なフィルターとしては、例えば、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、及び/又は酸化アルミニウム/グラファイトセラミックフィルターを挙げることができる。

【0063】

回転注型に使用される金型は、円筒形、円錐形、先細の形状、又は別の長手方向に対して対称な形状であり得る。金型はまた、金型空洞が長手方向の軸に対して対称な中空のボアを取り囲んだ、チューブ様の形状であってもよい。金型は、長手方向の軸が水平又は非水平（例えば、垂直）となるように配向されてよく、高温暴露に適した材料で製造されていてよい。金型に好適な材料の例としては、鋳鉄、合金鋼、モリブデン、チタン、タンタル、タングステン、セラミック及び他の耐熱性材料が挙げられるが、これらに限定されない。例えば、円筒形の鋼鉄製鋳型は、実質上水平な向きに維持されながら回転注型するのに利用され得る。加工中の共晶合金溶融物の漏出を防止ために1つ以上の端部キャップを金型に利用してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

金型の内側表面は、共晶合金溶融物と鑄型材料との間に界面（例えば、熱界面）を付与しかつ鑄造後の離型を容易にするために、非反応性の耐熱性材料の層を備えてよい。好適な耐熱性材料の例としては、例えば、シリカ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、マグネシア、アルミナ - ケイ酸塩、及びこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、耐熱性材料は、少なくとも 1 重量パーセント（重量 %）のシリカを含む。いくつかの実施形態では、耐熱性材料は、約 1 0 重量 % ~ 約 1 0 0 重量 % のシリカを含む。例えば、約 3 0 重量 % のシリカ ~ 約 9 8 重量 % のシリカを含む耐熱性材料を用いると良好な結果を得ることができる。耐熱性材料は、有利なことに金型の内側表面に均一に適用され、そして例えば、スプレーコーティング又は紡糸用鑄型への手動充填を包含する、任意の好適な手段で適用され得る。

10

【 0 0 6 5 】

非反応性耐熱性材料の層（「耐熱性ライナー」）に加えて又はその代わりに、鑄型の内側表面には、グラファイト、炭化ケイ素又はガラス状炭素などの非反応性の熱伝導性材料の層（「伝熱性ライナー」）が備わっていてもよい。用語「非反応性」とは、共晶合金溶融物に対して実質上不活性であることを表す。有利なことに、伝熱性ライナーは、少なくとも約 1 0 W / (m · K) の熱伝導率を有し、熱伝導率はまた、少なくとも約 1 0 0 W / (m · K) であってもよい。伝熱性ライナーは、金型の内側表面（若しくは存在する場合は耐熱性ライナー）と接着しているか又は別の方法でしっかりと接触しているロール状の箔又はシームレスシート若しくはチューブの形状であってもよい。以降の実施例において述べるように、金型の内側表面と溶融物との間又は耐熱性ライナーと溶融物との間の非反応性伝熱性ライナーの存在は、改善された化学的一様性及び破壊靱性を有する溶融物を生じさせ得ることが分かった。

20

【 0 0 6 6 】

回転注型に関する別の詳細は、一般に、2 0 1 1 年 6 月 9 日発行の P C T 国際公開 W O 2 0 1 1 / 0 6 8 7 3 6、「回転注型法（Rotational Casting Process）」に見出すことができ、この公報の内容全てが本明細書に参照として組み込まれる。

【 0 0 6 7 】

共晶合金溶融物は、ケイ素及び 1 種以上の金属元素 M をそれらの共晶濃度比で包含し得る。あるいは、共晶合金溶融物は、ケイ素及び 1 種以上の金属元素 M をそれらの亜共晶濃度比で包含してもよく、この場合の亜共晶濃度比は、S i 原子百分率 > 0 % のケイ素濃度に基づく下限を有する共晶合金溶融物はまた、ケイ素及び 1 種以上の金属元素 M をそれらの亜共晶濃度比で包含してもよく、この場合の亜共晶濃度比は、S i 原子百分率 < 1 0 0 % のケイ素濃度に基づく上限を有すると考えられる。

30

【 0 0 6 8 】

鑄造中、共晶混合物週具體の第 1 相又は第 2 相のいずれかの高アスペクト比の共晶構造体は、凝固前面の進行方向と実質上平行に配向されてよく、前記方向は、金型の内側表面に対して正常な（垂直な）方向及び / 又は長手方向の軸に対して半径方向であり得る。凝固中に生成する高アスペクト比の構造体は、約 1 ミクロン ~ 約 5 0 ミクロンの平均横寸法、及び約 1 0 ミクロン ~ 1 mm、又は約 1 0 0 ミクロン ~ 約 8 0 0 ミクロンまでの範囲の平均長さを有し得る。共晶合金溶融物の回転注型により生成されるケイ素が豊富な共晶合金組成物は、前述の属性及び化学的性質のいずれかを更に有し得る。

40

【 0 0 6 9 】

凝固中に生成される高アスペクト比の構造体の寸法は、熱除去速度（冷却速度）を制御することにより制御可能であり得る。特定のサイズの回転注型では、これは、冷却速度を変更することによって達成され得る。例えば、金型は、上述の通り、鑄物から熱をより有効に除去するために液体（例えば、金型を取り巻くジャケットの中を流れる水）又は気体の流れを用いて能動的に冷却され得る。冷却速度を増加させて鑄物を更に迅速に凝固させることにより、凝固した鑄物の中で形成される高アスペクト比の構造体のサイズを小さくすることができる。逆に、冷却速度を低下させて鑄物をさらにゆっくりと凝固させること

50

により、形成される高アスペクト比の構造体のサイズを大きくすることができる。

【0070】

鋳物の寸法（例えば、直径）を変更することにより、凝固時に形成される高アスペクト比の構造体のサイズを操作することも可能であり得る。異なる直径の2つの受動的に冷却される鋳物の場合、熱は、直径の小さな鋳物であって、冷却する容積の小さな鋳物の方から迅速に追い出すことができるので、直径の小さな鋳物の微細構造は、直径の大きな鋳物と比べると緻密であり得る。このことは、以降の実施例7で述べる。

【0071】

Si-CrSi₂ 共晶合金インゴットを調製するための典型的な回転注型法は、以降の実施例1で詳述する。凝固した後、実施例2に記載の通りにインゴットを切断して微細構造を分析した。さらに、破壊靱性及び摩耗特性については、実施例3及び4に記載の通り、インベストメント鋳造試料と比較して環境処理の関数として評価した。調製されたSi-CrSi₂ 合金試料は、実施例5で述べるように、ブライン浴、熱処理、又はブラインと熱処理の両方で6ヶ月間処理した。

【0072】

2種のその後の回転注型試験の結果については、実施例6～8に記載する。Si-CrSi₂ 以外の他の組成（例えば、Si-CoSi₂）、並びに鋳物の直径及び/又は金型の内壁のセラミック（耐火物）ライナーと溶融物との間の伝熱性ライナーの存在を包含するプロセスパラメータについて評価した。評価した合金の概要を表4に記載する。

【0073】

【表4】

表4. 実施例1～8のSi共晶合金の組成、サイズ及び密度の概要

試料	合金	組成 (重量%)	量 (kg(ポンド))	直径 (cm(インチ))	合金の密度 (g/cc)	金型のライナー
A	Si-Cr	76/24	~200	~19	3.67	高純度シリカ
B	Si-Cr	76/24	157	11.25	3.67	高純度シリカ
C	Si-Cr	76/24	351	19	3.67	高純度シリカ
D	Si-Co	62.4/ 37.86	313	15	3.83	高純度シリカ
E	Si-Cr	76/24	157	11.25	3.67	SiC
F	Si-Cr	76/24	110	10	3.67	グラファイトホイル
G	Si-Cr	76/24	26	6	3.67	高純度シリカ
H	Si-Cr	76/24	110	11.75	3.67	グラファイトホイル

【0074】

実施例1：Si-CrSi₂ 共晶合金組成物の回転注型

ここでは、Si-CrSi₂ 共晶合金組成物（表4中の試料A）についての典型的な回転注型の実行を説明する。

【0075】

21.8kgのクロムと残りの量のケイ素とを包含する90kgのバッチを、セラミックるつぼ（Engineered Ceramics HycorモデルCP-2457）で被覆されかつ耐熱性の頂部キャップ（Vesuvius Cercast 3000）で塞いだ453.6kg（1000ポンド）の誘導炉内で融解させた。融解プロセス中、炉は、液体点滴法によってアルゴンでパージしてSiOガス及び二酸化ケイ素の形成を抑制した。

【0076】

ケイ素共晶溶融物を、耐熱し処理した移送レードル（Cercast 3000）に流

し込む前に1524まで加熱した。移送レードルは、プロパン/空気燃料トーチアセンブリを用いて1600まで予熱した。移送レードル中のケイ素共晶熔融物の温度は、回転注型装置へ流し込む前に1520で測定した。炉及び移送レードルの両方から得た融解した材料は、元素分析においてベースライン材料組成を確立させるのに用いた。

【0077】

回転注型装置 (Centrifugal Casting Machine Co.、モデルM-24-22-12-WC) に、直径の交渉寸法420mm×長さ635mmの交渉寸法を有する耐熱処理された鋼鉄鑄型を取り付けた。この実験で作製された共晶合金鑄物は、直径372mm×長さ635mm×壁厚さ74mmであると測定された。

【0078】

共晶合金熔融物を回転注型する前に、Advantage W5010鑄型洗浄液を回転している鑄型の内側表面に噴霧して、厚さ約1mmのベースコーティングを施した。鋼鉄鑄型を58rpmで回転させ、外部バーナーアセンブリを用いて175まで予熱した。次に、鑄型の速度を735rpmまで増加させ、18cm厚(19mm厚)の第1耐熱層を鑄型内に遠心力で形成させるのに十分な容量のCercast 3000耐熱性物質を手動で充填した。鑄型はその後、熱処理炉に移送させることにより、鑄型を175で更に4時間保持してから、周囲温度まで徐々に冷却させた。

【0079】

次に、Vesuvius Surebond SDM 35を金型空洞に手動で充填して、鑄型を735rpmで回転させることで、第1耐熱層上に6mm厚の第2耐熱層を均一に生成させた。30分回転させてから、鑄型アセンブリを停止し、そして12時間風乾させた。

【0080】

プロパン/酸素トーチを用いて、金型内部の耐熱性表面を1315まで予熱した。トーチのノズルは、端部キャップの100mm開口部に差し込んで配置させ、鑄型の中の方へ向け、そして反対側の端部キャップに開いた後部100mm開口部から排出させた。

【0081】

移送レードルは、Challenger 2モデル3360計量装置に支持されており、誘導路から回転注型鑄型への共晶合金熔融物の移送に使用した。共晶合金熔融物は、1520の移送レードルから耐熱被覆された鑄型へ、当該鑄型を735rpmの速度で回転させながら流し込んだ。

【0082】

鑄型速度は735rpmを4分間維持して、不純物及びスラグを分離させた。鑄型速度をその後、材料が紡糸用金型の底部に溜まっているように視覚的に見え、しかも液滴が金型の上部に落下しているように見える程度(レイニング点付近)まで徐々に低下させた。金型速度は140rpmと測定され、それを周囲空気での冷却のみにより30分間維持した。金型速度をその後、735rpmまで増加させて、方向性凝固を63分間続けた。アルミナセラミックロッドを金型のキャップの100mm開口部に差し込んで、鑄物のコアがまだ液状であることを確かめた。実験は、鑄物が視覚的に固体と見なされてしかも浸かっているロッドが鑄物の内側表面に侵入できない時点で終了した。

【0083】

鑄型の外側温度についての実験温度データは、Fluke 65赤外線放射温度計測定装置を用いて記録した。内部温度及びレードル温度は、モデルOS524赤外線放射温度計(Omega Engineering, Inc.、Stamford、CT)を用いて測定した。鑄型の回転速度(rpm)は、内蔵式赤外線放射温度計を有する光/接触式タコメータ(Extech Instruments、Nashua、NH)を用いて測定した。共晶合金熔融物の温度は、浸漬温度センサ(Heraeus Electroniteモデル)を用いて測定した。

【0084】

100%凝固した後、鑄物は、更に45分間回転させて鑄型を空冷させてから回転注型

10

20

30

40

50

装置から取り出した。鋳型と鋳物をその後、取り出して、一晚にわたって徐々に冷却した。

【0085】

油圧プレスを用いて鋳物を鋼鉄鋳型本体から取り出した。耐熱性シェルを分離して、鋳物にシリカ粗粒を吹き付けて、残存する耐熱性物質の痕跡を取り除いた。

【0086】

実施例2：Si-CrSi₂共晶合金の微細構造分析

凝固した共晶合金組成物の微細構造の特性評価は、光学及び走査型電子顕微鏡を用いて行った。回転注型された試料を切断して、共晶成長方向と平行な方向と垂直な方向の両方を研磨した。回転注型された共晶合金試料のいくつかの代表的な光学顕微鏡写真を図5A ~ 5Bに示す。回転注型された材料中には、方向性冷却の関数として発展したロッド状の構造体が存在しており、ロッドの直径は30 ~ 100 μmで長さは数百ミクロンである。このアスペクト比は、靱性を改善し、しかも配向していない構造体では不可能な繊維引き機構によって材料を強化できるものである。材料内には、特異な構造と更には正常な共晶構造の別の領域との両方が分布していることが認められる。

10

【0087】

ケイ素共晶合金の機械的性質は、鋳造材料の微細構造と相関し得る。共晶凝固において、冷却が迅速なほど緻密な微細構造が得られ、その結果、強化のための界面の密度が向上する。その上、方向性凝固は、回転注型された試料に認められるように、配向した又は実質上整列した微細構造を生じさせ、それが特定の成長配向における破壊靱性を有意に改善する。回転注型された材料は、特異なロッド状成長のコロニーに組み込まれた正常な共晶粒子のコロニーを含有する。この複合材料には、靱性をも改善し得るコア-シェル型のロッド状沈殿物もまた存在する。ケイ素共晶合金には、微細構造と加工条件と機械特性の間に相関関係が存在する。

20

【0088】

実施例3：Si-CrSi₂共晶合金の破壊靱性

回転注型された部品の破壊靱性は、ASTM 1421に規定されているようなシェブロン形切欠曲げ(CNB)試験を用いて測定した。この試験は、材料の棒状(3mm×4mm×40mm)試料において切欠を正確に切り取って安定破壊のための亀裂開始点を提供することに依存している。これら材料の脆性が原因で、亀裂伝播中の破損は概して致命的となるが、シェブロン形切欠曲げ試験を用いることにより軽減され得る。破壊靱性測定には別の方法もあるが、脆性複合材料の場合、CNBは、平坦な又は上昇R曲線を用いて複合材料の靱性を正確に測定できる標準的な試験である。試験されたSiが豊富な共晶合金試料に加えて、2種の標準物質、すなわちSiC及び窒化ケイ素(NIST SRM-2100)も試験して、この方法を検証した。

30

【0089】

図6A及び6Bを参照すると、破壊靱性測定値からは、すべてのSi-CrSi₂共晶試料がケイ素に比べて改善された靱性を有するが、回転注型された試料は、インベストメント鋳造された試料及び更にはいくつかの工業用セラミック材料と比べても、有意に改善された靱性を有することが分かる。改善された靱性は、この試料を強化する繊維引き機構に起因するが、インベストメント鋳造試料には、二ケイ化物相の界面で亀裂たわみを生じるという利点しかないという可能性が高い。このことは、図6Bに示されており、破壊靱性が粒径の関数として表示されている。測定した試料では、同様のサイズの粒子でも回転注型された試料の方が高い靱性を有することは明白である。同様のサイズのCrSi₂沈殿物でも、配向成長試料は改善された靱性を発現することから、配向成長が靱性に大いに影響を及ぼす可能性が高い。

40

【0090】

実施例4：Si-CrSi₂共晶合金の摩耗特性

破壊靱性に加えて、Si合金の摩耗特性も、ベアリング及びバルブなどのいくつかの用途において特に重要である。摩擦係数及び摩耗率は、ASTM G133を用いて測定し

50

た。この試験では、特定のおもりを装着した往復運動する固定治具にWCボールを固定する。試験中、ボールが、平坦に研磨された試料の表面を摩耗させる。材料が削り取られている間に生じた摩耗軌道を測定し、それを用いて摩耗定数を算出する。摩耗定数に加えて、試験中に摩擦力を測定し、それを用いて、与えられた材料間の摩擦係数を算出する。これらの数量は、摩耗が重要な性能パラメータである他の工業用セラミックと比較するのに使用できる。

【0091】

図7A～7Bは、回転注型された試料の往復運動式の摩耗試験から得られた摩耗痕を示す。摩耗痕には、摩耗軌道中の重要なネック部が存在する。このネック部を更に調べると、ネック部の形態が、非常に微細に配向した CrSi_2 共晶構造体の存在と相関し得ることが分かる(図7C)。これらの正常な共晶構造体は、周囲の粒子と比べると摩耗がかなり低減している。正常な共晶微細構造を更に拡大すると、亀裂が視認でき、それは、二ケイ化物とSiマトリックスとの間の界面に亀裂たわみがあることの完全な証拠である(図7D)。この亀裂たわみ機構は、材料を強化し、かつ試料のこの領域で有意に改善された耐摩耗性を生じさせるものである。凝固中に熱流量を注意深く制御することにより、配向した正常な共晶の大部分が生成できる可能性がある。正常な共晶の前記領域内のきずの断面積を外挿すると、摩耗量 $2.36 \times 10^6 \mu\text{m}$ が算出された。これは、SiC基準物質の摩耗量測定値に相当し、また、場合により、それよりも良好である。

10

【0092】

実施例5: Si-CrSi₂合金のブライン処理の結果

20

図6Aのデータは、高温への暴露(1000で24時間)後の、回転注型により調製されたSi-CrSi₂合金試料の破壊靱性と、鑄放しの熱処理されたSi-CrSi₂材料をブライン中で4～6ヶ月間処理した後の破壊靱性と、を示す。分かるように、熱処理又は環境暴露後の試料の破壊靱性には変化が認められなかった。試料の耐摩耗性には、観測可能な変化が示されず、また、ブライン浴に浸出したCrの測定可能な量も示されなかった。熱/環境への曝露後の材料の安定性、及び浸出しにくいことから、それらが、オイル及びガス産業で見受けられるのと同様の、海水環境下でのバルブ構成要素として長期間の使用に好適であり得ることが分かる。

【0093】

実施例6: Si-CoSi₂共晶合金組成物の回転注型及び試験

30

142kg(313ポンド)のSi-CoSi₂共晶合金組成物を、直径38cm(15インチ)で長さ61cm(24インチ)のCercast被覆鋼鉄シリンダー(金型)内での回転注型を使用して調製した。表4(試料D)及び以降の実験の詳細欄を参照のこと。凝固中、金型の内部温度をモニターした。それを図8に示す。分かるように、液体の温度は、材料が約65分後に凝固するまでは共晶温度(1260)よりも高かった。

【0094】

真空鑄造及び静的真空誘導溶解を用いて調製した場合、Si-CoSi₂は魚の骨形/層状の微細構造を有していた。この構造は、CoSi₂の体積分率が57%でありしかも立方晶二ケイ化物と立方晶ケイ素マトリックスとに共通点があるために生じる。先に特性評価した、真空鑄造されたSi-CoSi₂共晶の靱性は約 $2.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 及び圧縮強度は約1500～2000MPaであり、しかも強度は大きいが靱性が低いという点で、Si-CrSi₂と比較して製品を差別化する機会を与える。

40

【0095】

回転注型により調製された円筒状の鑄物は、冷却中に亀裂が入り、そしてハンマーを用いて寸法を更に小さくされた。次に、この鑄物の3つの異なる区画(端部、1/4、及び中央)から一部を切断して研磨することで、たわみ強さ、摩耗試験、破壊靱性、及び微細構造の特性評価のための試料を調製した。Si-CoSi₂の微細構造の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を図9A～9Fに示す。いくつかの魚の骨形微細構造の配向成長がはっきり表れている。

【0096】

50

S i - C o S i ₂ 鋳物の機械的性質は、適切な A S T M 規格に従って測定した。破壊靱性値 3 . 5 4 (0 . 5) M P a ・ m ^{1 / 2} 及び 2 . 6 (0 . 6) M P a ・ m ^{1 / 2} は、鋳物の区画 A 及び区画 B で測定した。靱性値は、真空鋳造により調製された S i - C o S i ₂ の靱性測定値と同様である。鋳物の 2 つの区画から認められた差は、単一鋳物内での冷却速度の差に起因し得る不均等性を表している。この試料の摩耗特性は、A S T M 往復運動式摩耗試験を用いて調べ、そして摩耗量測定値 (2 ~ 4 μ m ³) は、真空鋳造された材料と同様であった。魚の骨形の微細構造に起因して、C o S i ₂ 共晶合金は、限られた方向性凝固能を有し得る。

【 0 0 9 7 】

実施例 7 : S i - C r S i ₂ 共晶合金の回転凝固に対する鋳物直径の影響

10

共晶凝固中の冷却速度が共晶の間隔及びサイズに影響を及ぼし得ることは周知である。間隔は、

【 0 0 9 8 】

【 数 6 】

$$\lambda = \sqrt{\frac{c}{v}}$$

として成長速度に関係し、ここで、 λ は、ロッドの間隔であり、 c は、2 つの相の体積分率と表面エネルギーに関する定数であり、そして v は、成長速度である。回転注型の直径 (材料の量を示すもの) は、この冷却速度を変更する可能性があり、その結果、得られる凝固鋳物の微細構造及び機械的性質に影響を及ぼすと考えられる。

20

【 0 0 9 9 】

各鋳物 (表 4 中の試料 A、B 及び C) について、鋳型の内部及び外部の温度を流し込んだ後に測定した。これを図 1 0 A 及び 1 0 B に示す。3 種の異なる直径の S i - C r S i ₂ では、冷却速度に明らかな違いが認められる。約 1 1 . 4 c m (4 . 5 インチ) の厚さを有する直径 4 8 c m (1 9 インチ) の鋳物の場合、内部での凝固時間が約 1 時間 1 0 分であるとは、凝固前面の成長速度が約 1 . 6 m m / 分であることを表す。直径 2 8 . 5 8 c m (1 1 . 2 5 インチ) の鋳型は、それと同じ厚さの鋳物を有しており、約 5 5 分かけて凝固し、凝固前面の成長速度約 2 . 1 m m / 分に相当する。この約 3 0 % の成長速度の増加は、ロッド状の C r S i ₂ 相のサイズ及び間隔を低下させると見込まれる。事実、微細構造のサイズ依存は、微細構造と成長速度との既知の関係に基づいて期待されるものと一致しており、ここで、 d は成長速度の平方根に反比例する。この成長速度の変化が、観測された微細構造及び得られた機械的性質に違いを生じさせ得る。

30

【 0 1 0 0 】

直径 4 8 c m (1 9 インチ) 及び 2 8 . 5 8 c m (1 1 . 2 5 インチ) の鋳物の走査型電子顕微鏡画像を図 1 1 A ~ 1 1 F 及び図 1 2 A ~ 1 2 F に示す。直径の小さな鋳物 (図 1 1 A ~ 1 1 F) は、直径の大きな鋳物 (図 1 2 A ~ 1 2 F) よりも 3 0 % 速く冷却され、更に細かな微細構造を有することは明らかである。

【 0 1 0 1 】

鋳物における第 2 相の平均粒径及び間隔は、I m a g e J の半径方向の平均自己相関関数を用いた位相解析により求めた。解析からは、2 8 . 5 8 c m (1 1 . 2 5 インチ) の鋳物は、4 8 c m (1 9 インチ) の鋳物と比べて、長さが短くて直径が非常に小さなロッドを有することが分かる。2 8 . 5 8 c m (1 1 . 2 5 インチ) の鋳物の平均ロッド直径は約 2 6 μ m であり、ロッドの平均長さは 1 1 8 μ m である。直径 4 8 c m (1 9 インチ) の鋳物では、平均直径は約 4 5 μ m であり、長さは 5 0 0 μ m 超である。この長さ及び直径における差は、機械的性質に顕著な影響を及ぼし得る。

40

【 0 1 0 2 】

2 種の異なる直径の鋳物についての破壊靱性測定値を図 1 3 に示す。試料は大文字で示し、また、区画は括弧内に小文字で示す。例えば、試料 B (a) とは、試料 B の区画 a を指す。直径 2 8 . 5 8 c m (1 1 . 2 5 インチ) の鋳物の靱性は、直径 4 8 c m (1 9 インチ) の鋳物の区画 b を除き、直径 4 8 c m (1 9 インチ) の試料よりも高い。この区画

50

から得た追加材料を評価して、高い靱性を検証した。データからは、微細構造が細かいほど平均靱性が高くなることが分かる。直径 28.58 cm (11.25 インチ) のインゴットでは、鋳物の中心 (領域 C) に向かって靱性が増加する傾向があるようにも見える。この靱性の傾向をより理解するために、試料を破碎して、粉末 X 線回折で分析した。

【0103】

共晶合金中の Si の割合を、粉末 X 線回折データの最少二乗回帰適合により求めた。これを図 14 に示す。中心区画は、シェブロン形切欠曲げ測定用に棒状試験片を切断した箇所であって、Si の割合が 2 種に鋳型間で一致しており、鋳物のこの区画内では公称化学量論からのずれがほとんど認められないことを示す。しかし、回転注型された材料の表面と内側では Si の公称割合にずれがあり、これは、インゴットがこの領域でわずかに亜共晶又は過共晶であったことを示し得る。この相分離は、回転注型されたインゴット全体に組成勾配を付与する手段として制御されてよく、結果として、シリンダーの直径範囲にわたる機械的性質の制御を可能にする。

【0104】

直径 28.58 cm (11.25 インチ) 及び 48 cm (19 インチ) の鋳物のさまざまな区画における摩耗特性を図 15 に示す。直径の差は、破壊靱性測定値ほど摩耗量測定値に影響を及ぼさない。鋳物の摩耗特性における実際の差よりもむしろ、往復運動する軌道の終点における摩耗層の摩耗軌道の蓄積の差が原因で、摩耗特性に偏りが生じる可能性も高い。にもかかわらず、除去された容量は、真空鋳造された Si - Cr Si₂ 試料よりも有意に高いように見える。

【0105】

圧縮強度もまた、鋳物の直径の関数として測定した。直径 48 cm (19 インチ) の鋳物から 29 個の試験片を切り出して試験した。このうち 11 個は粒子成長と平行な方向にコア処理されたが、残りの 18 個は、粒子成長と垂直な方向にコア処理された。11 個の平行な試験片は、変位量 0.51858 mm / 分の速度で試験したが、これは、適度な時間内に破損を誘発するのに適切な速度であった。11 個の試料のうち、5 個 (45.5%) は、粒子成長と平行な方向における複合材料の圧縮強度を測定する際の使用に容認できる破損状態となった。望ましくない破損としては、分割及び剥離によって生じる不安定な亀裂伝播が挙げられる。適正な破損は、試料中心が粉々になる。

【0106】

粒子成長に対して垂直方向にコア処理された 18 個の試験可能な試験片のうち、最初の 9 個を 0.51858 mm / 分の速度で試験した結果、3 個が有効な試験であった。その結果、次の 9 個を 0.17286 mm / 分で試験して、5 個が容認できる破損状態となった。平行方向では、平均圧縮強度が 600 ± 65 MPa であることが分かったが、垂直方向では、平均圧縮強度は 306 ± 81 MPa と算出された。

【0107】

直径 28.58 cm (11.25 インチ) の鋳物から切り出された合計 18 個の試料が試験に適合すると見なされた。このうち 7 個は粒子成長方向と平行な方向にコア処理されたが、残りの 11 個は成長方向と垂直な方向にコア処理された。平行な試験片は、変位量 0.33894 mm / 分の速度で試験した。平行方向では、平均圧縮強度が 577 ± 95 MPa であることが分かったが、垂直方向では、平均圧縮強度は 465 ± 60 MPa と算出された。これら回転注型された材料の強度は、鋳物の欠陥密度を低下させることによって改善され得る。

【0108】

実施例 8 : 凝固合金に対する不活性鋳型ライナーの影響

鋳造中、界面材料 (例えば、SiO₂) は、典型的に、溶融物とセラミック (例えば、Cercast) 鋳型ライナーとの間の反応を抑制するために用いられる。先の鋳造実験では、SiO₂ がインゴットの半径を通して移動して、円筒状鋳物の中心に堆積され得ることが分かった。それに応じて、複数の別の材料も試験した。

【0109】

先ず、SiC 研磨剤を鑄型洗浄剤として用いた。SiC は、DSC により Si - Cr Si₂ 共晶と非反応性であり、しかも不活性ライナーとしての使用に好適であることが分かった。SiC に加えて、グラファイトホイル（例えば、「Graphoil」）もまた、最初は、鑄造中の遠心力によって所定の位置に保持されたロール状の構造で用いた。別の実験では、グラファイトホイルは、接着剤（この実施例では、フェノール樹脂）を使用して鑄型の内壁に対して所定の位置に保持した。一般に、不活性鑄型ライナーの使用は、回転注型された Si - Cr Si₂ の性能を有意に改善することが分かった。これらの各試験の結果を以降に更に詳述する。

【0110】

図 16 では、異なる鑄型ライナーを用いて調製されたさまざまな試料（E、F 及び H）の破壊靱性を比較している。同一直径（28.58 cm（11.25 インチ））の前記鑄物とは異なり、鑄物内部では位置に対する靱性依存は強くないように見える。SiC ライナーを用いた各インゴット又はグラファイトホイル被覆物による鑄物のどちらの内部のさまざまな領域間にも差がほとんどない。その上、靱性測定値は、前記鑄物（約 5 ~ 6.5 MPa・m^{1/2}）に比べると高い（約 7.5 MPa・m^{1/2}）。付加性鑄型ライナーの使用は、鑄物内部での破壊靱性の均一性に明白な影響を及ぼすように見える。

10

【0111】

さまざまな鑄型ライナーを用いて調製された鑄物それぞれの摩耗特性もまた測定して、同一のサイズ及び容量の前記鑄物と比較した。摩耗量は、ASTMG - 133 に従って測定した。図 17 に示すように、断面試料を除き、試料はすべて同様の摩耗特性を有する。これら試料は、高い密度値の Cr Si₂ 強化ロッドとの相互作用のために、やや低い摩耗特性を有する。前記断面は、チューブライナーとしての適用中に摩耗する可能性が最も高く、成長と平行な方向に比べると摩耗率が低いと見込まれる。

20

【0112】

さまざまな直径で調製された複数の異なる Si - Cr Si₂ 鑄物のたわみ強さを図 18 に示す。SiO₂ を鑄型ライナーとして用いて調製された試料は、非常に低くかつより様々なたわみ強さを表す。直径の大きな試料と直径の小さな試料のたわみ強さには差があるが、各鑄物の内部にもばらつきがあり、場合により、各鑄物の区画に関してもいくつかの傾向がある。

30

【0113】

不活性鑄型ライナーを用いて調製された試料は、アルミナ（約 350 MPa）又は炭化ホウ素（約 250 MPa）などの典型的なセラミックに相当する高い平均たわみ強さを有するが、SiC（450 ~ 500 MPa）ほどではない。たわみ強さは、多くの潜在的な自動車及び軍事用途において重要である。融解された Si と鑄型界面の間の不活性な相互作用層の存在は、共晶ケイ素合金の機械的信頼性を改善するのに好都合であるように見える。グラファイト又は SiC などの他のライナー材料は溶融物又は凝固材料内での任意の二次的な材料汚染を防止すると見込まれる。

40

【0114】

要約すると、配向した微細構造を有するケイ素共晶合金は、回転注型法により調製され得る。これら配向した共晶は更に、鑄造鑄型の直径のばらつきによってサイズを調整することもでき、大きな鑄物ほど、徐々に冷却されると大きな強化ロッドをもたらし傾向がある。この鑄造方法における鑄型ライナーは、均一性に有意な差をもたらし、そして不活性ライナーを用いると破壊靱性が有意に改善できることも実証された。以下に、これら構造材料の機械的性質をまとめた表を付け加える。

【0115】

【表 5】

表 5. 回転注型された Si が豊富な共晶合金の機械的性質測定値の概要

	組成物	破壊靱性 (MPa m ^{1/2})	圧縮強度(MPa)	摩耗量 (μm ³)	たわみ強さ (MPa)
A	Si-CrSi ₂	6	II 600~800	3×10 ⁷ — 2×10 ⁸	NM
B	Si-CrSi ₂	5.5~6.7	⊥ 465 II 577	1×10 ⁸ — 3×10 ⁸	175~225
C	Si-CrSi ₂	3.8~7.3	⊥ 306 II 600	1×10 ⁸ — 4×10 ⁸	100~175
D	Si-CoSi ₂	2.6~3.5	NM	2×10 ⁸ — 4×10 ⁸	NM
E	Si-CrSi ₂	6.6~8.8		1×10 ⁸ — 3×10 ⁸	250~300
F	Si-CrSi ₂	7.4~7.9		1×10 ⁸ — 3×10 ⁸	250~350
G	Si-CrSi ₂	データなし—試験するには試料が小さ過ぎた			
H	Si-CrS ₂	8.2~8.3		2×10 ⁸ — 3×10 ⁸	NM

10

20

【0116】

実験の詳細

1. 回転注型実験

回転注型実験は、Geronimo Alloys (Geronimo, TX) で実施した。基本出発原料を 45.4 g (0.1 ポンド) の精度で計量した。ケイ素 (Intermediate C 及び PV1101、Dow Corning)、クロム (Remelt Sources、99.66%)、及びコバルト (Remelt Sources、99.8%) は、それ以上生成せずにそのまま使用した。基本出発原料は、アルミナセラミックるつぽ (Engineered Ceramics Hycor model CP-2457) を用いて Inductotherm の 453.6 kg (1000 ポンド) 誘導炉内で融解した。SiC、グラファイトホイル及び位シリカを包含するさまざまな鋳型ライナーを Cercast 被覆鋼鉄チューブに加えた。チューブは、遠心鋳造装置 (Centrifugal Casting Machine Co.、モデル M-24-22-12-WC) によって約 2000 RPM の速度で回転させて、融解した材料を鋳型ライナーの表面上に保持するのに必要な遠心力を促進した。ケイ素と好適な金属とをアルミナるつぽ内で加熱した。溶融物は、加熱された移送レードルへ流し込む前に好適な過熱温度まで昇温した。好適な過熱温度は、共晶溶融物温度よりも約 100~150 高くなるように確かめた。移送レードルを溶融物炉よりも下方の位置まで移動させて、融解した材料をすべて移送する。移送レードルを次に、遠心鋳造装置の端部の位置まで移動させて、融解した材料を、加熱された耐熱性被覆された炉から、回転している鋳型の中へと流し込んだ。流し込み速度は、前記耐熱性被覆された炉に入れた材料が流し込み中に固化できないことを確実にするように、流し込み中、調整した。鋳物は、鋳型の内部及び外部の回転と温度を携帯型パイロメータ (OS524 赤外線放射温度計、Omega Engineering, Inc.、Stamford、CT) を用いて記録しながら冷却させた。その後、鋳物を鋳型から取り出して室温まで冷却させてから、円筒状鋳物を特性評価のために分割した。

30

40

【0117】

2. シェブロン切欠入り棒状試験片の調製手順

円筒状試料を、図 14 に示す略図に従って a、b 及び c の領域に分割した。(「a」は外縁から、「c」は真ん中から、そして「b」は「a」と「c」の間から採取した。)こ

50

れら区画それぞれを、 $3.00\text{ mm} \times 4.00\text{ mm} \times 45.00\text{ mm}$ ($\pm 0.05\text{ mm}$) の棒状試験片に切断し、ASTM 1421に従って切欠を形成した。まず、区画をそれぞれ、Buehler Oscillamet Abrasive Cutter (4500 RPM)を用いて、作業するのに更に扱いやすい断片 ($約50\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 70\text{ mm}$) に切断した。適切な断片の切断後、その試料をAllied Techcut 5 (4000 RPM)を用いて約 $4.50 \sim 5.00\text{ mm}$ 厚のプレートに切断した。このプレートを、Buehler Standard Polisher (4500 RPM)を使用して好適な厚さまで、(Allied High Tech Products製の $70\text{ }\mu\text{m}$ のDia-Grid Polishingパッドを用いて)厚さ 4.00 mm ($\pm 0.05\text{ mm}$)まで正確に研磨した。プレートの研磨が速すぎた場合は、厚さを正確に 3.00 mm ($\pm 0.05\text{ mm}$)に調整した。これらのプレートを次に、長さ 45.00 mm まで切断した。プレートを次いで、Buehler Isomet 1000精密のこぎり (900 RPM)を用いて長方形の平行六面体に切断した。プレートを切断し、そして正確な長さ及び厚さまで研磨した後、それらを、少量のSPI Supplies Crystalbond 509取付用接着剤を用いて鉄鋼マウント上部のプレカットガラスに取り付けた。次に、MTI CNC精密のこぎり (3000 RPM)を用いて正確な棒状試料に切断した。Crystalbondをアセトンで除去して、棒状試験片の寸法を確認した。棒状試験片がスペック ($3.00\text{ mm} \times 4.00\text{ mm} \times 45.00\text{ mm}$ ($\pm 0.05\text{ mm}$)) 範囲外であった場合は、それらを正確な寸法まで研磨した。その後、棒状試験片には、特注試料ホルダーを用い、MTI CNC精密のこぎり (3000 RPM)を使用して切欠を形成した。

【0118】

3. たわみ棒状試験片の調製手順

CNB棒状試験片の調製と同様の手順を利用して、たわみ試験に好適なサイズ $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ の棒状試験片を調製した。棒状試験片は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 及び $9\text{ }\mu\text{m}$ の一連のパッドが付いたBuehler Standard Polisher (4500 RPM)を用いて好適な仕上げまで研磨し、試料の両面を 3.05 mm まで研磨した。 $6\text{ }\mu\text{m}$ パッド及び $6\text{ }\mu\text{m}$ のAllied多結晶ダイヤモンド水性懸濁液を用いて試料の両面を、試料全体が滑らかな鏡仕上げとなるまで研磨した。この工程を $1\text{ }\mu\text{m}$ 及び $0.05\text{ }\mu\text{m}$ のパッド並びに前記液を用いて繰り返す。たわみ試験測定は、最大負荷容量 1 kN のBruker UMT-3万能試験装置において3点曲げ設定を用いて実施した。以降の変更点を含むASTM C1161を注意して行った。間隔 40 mm 及び直径 4.5 mm のベアリングを用いるのではなく、直径 10 mm のダイヤモンドベアリングの間隔を 32 mm に設定した。この設定は、Bruker機構の設定のために調整したものであり、今後変更されてもよい。その他の試験手順はすべてASTM規格に従って行った。

【0119】

4. 摩耗試料の調製手順

区画a、b及びcから得た各鋳物部分を、陶器製カップに合うように約 $10\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ の部分に分けた。Buehlerエポキシ樹脂と硬化剤と導電性充填剤との $15:3:15$ の比率の混合物を陶器製カップに流し込んでから、試料を入れた。この混合物を24時間硬化させた後、陶器製カップから取り出した。Allied High Tech Products製の $70\text{ }\mu\text{m}$ Dia-Grid研磨パッドを用いて研磨を行った。その後、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 及び $9\text{ }\mu\text{m}$ の一連のダイヤモンド研磨パッドを用いて試料を滑らかに又は引っ掻傷が見えなくなるまで研磨した。 $6\text{ }\mu\text{m}$ パッドと $6\text{ }\mu\text{m}$ Allied多結晶ダイヤモンド水性懸濁液に続いて、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 及び $0.05\text{ }\mu\text{m}$ パッドと前記液を用いて、試料の研磨を仕上げた。

【0120】

5. 圧縮強度の測定

鋳造材料から得た試験片を、ASTM C1424-10、付録X2に規定された試験片の寸法、仕様及び許容誤差に従って機械加工した。鋳造試料のブロックのうち、大きめ

のコアは、セラミックの加工用に改良されかつダイヤモンドチップ付きコアビットを装備した Bridgeport 縦フライス盤を用いてミーリング加工した。コア処理された試料をその後、好適な直径 (12.64 ~ 12.76 mm) まで、220 グリット (約 60 ミクロン) の砥石車を装備する Harig 表面研削盤に装着された Unison Corporation 製の DedTru モデル C 芯なし研削アダプターを用いて芯なし研削を行った。コア処理されかつ研磨された試料を次いで、ダイヤモンド被覆ブレードを用いて小さな円筒形に切り分けた。最後に、試料を、220 グリット (約 60 ミクロン) のダイヤモンド砥石車を装備する Harig 表面研削盤を用いて好適な高さ (6.32 ~ 6.35 mm) まで研磨した。

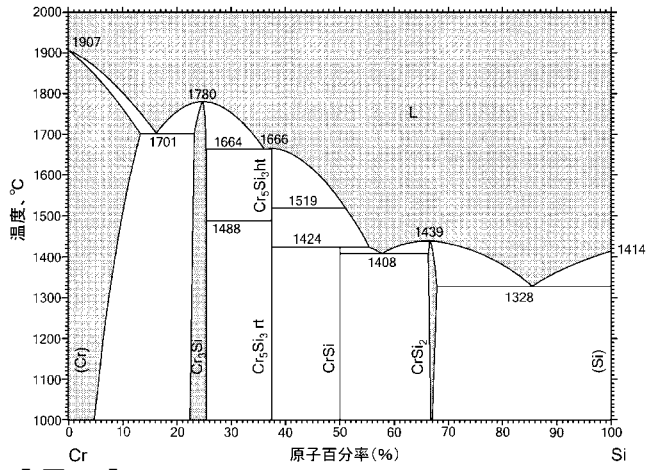
【0121】

試験は、最大容量 200 kN の Instron 5985 万能試験架を用いて行った。試験固定治具には、最大荷重 200 kN の認定を受けた直径 50 mm の上部及び下部圧縮プラテンが備わっていた。上部プラテンは、250 kN のロードセルに直接取り付けられた最大荷重 300 kN の認定を受けた自己整合型球状シートによって作業頭部に据付けた。下部のプラテンは、測定試験架のベースユニットに直接据え付けた。ASTM C1424-10 に規定された試験手順に従った。炭化タングステン-コバルトサーメットディスク (直径 25.4 mm × 高さ 15 mm) を、分析を行うときに圧縮プラテンと試験試料との間の荷重ブロックとして用いた。荷重ブロックは、Innovative Carbide 製であり、表面粗さの許容誤差が 0.10 マイクロメートルであった。変位速度が制御された試験モードを用いて、圧縮力を加えた。弾性係数 178 GPa の SiC 共晶試料に関する最少許容速度は 0.17826 mm/分であり、これは歪み速度 10^{-5} 秒⁻¹ に相当する。最大許容速度は 1.92 mm/min であり、これは歪み速度 15^{-1} 秒⁻¹ に相当する。

【0122】

本発明は、これらのいくつかの実施形態を参照しながら十分な詳細を記載されてきたが、本発明から逸脱することなく、他の実施形態が可能である。したがって、添付の特許請求の範囲の趣旨及び範囲は、本明細書に含まれる好ましい実施形態の説明に限定されるべきではない。特許請求の範囲の中に意味をもたらすすべての実施形態は、文字通り、又は均等物によってのいずれであっても、その中に包含される。更に、上記の利点は、必ずしも発明の唯一の利点ではなく、記載されたすべての利点が本発明のあらゆる実施形態によって達成されることを必ずしも期待しない。

【図 1】



【図 2】

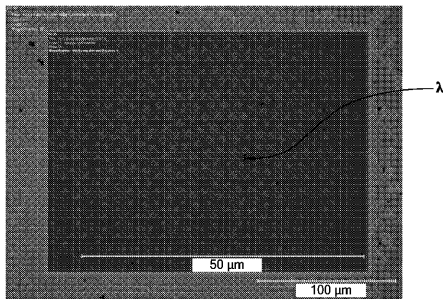


FIG. 2

【図 3】

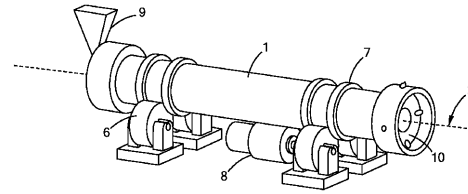
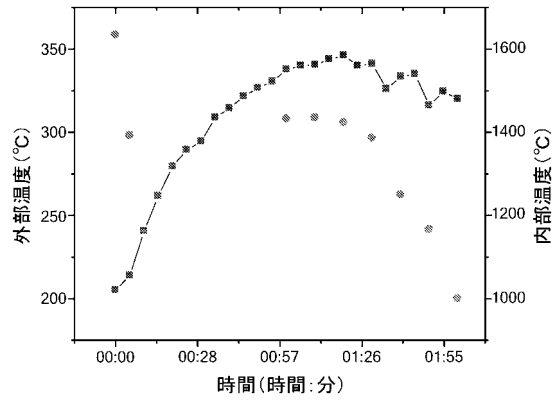


FIG. 3

【図 4】



【図 5 A】

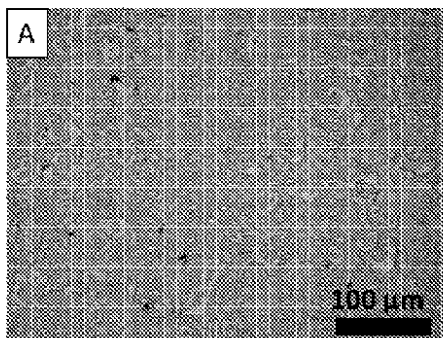


FIG. 5A

【図 5 B】

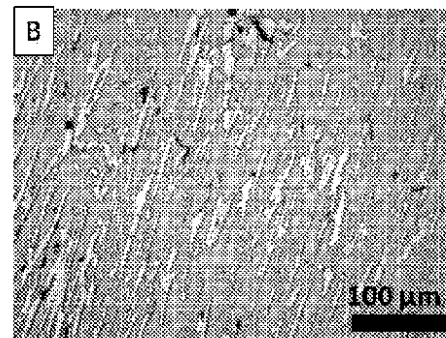
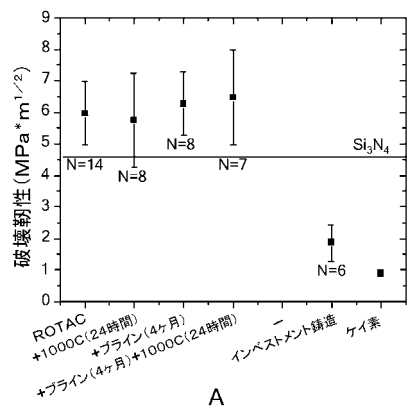


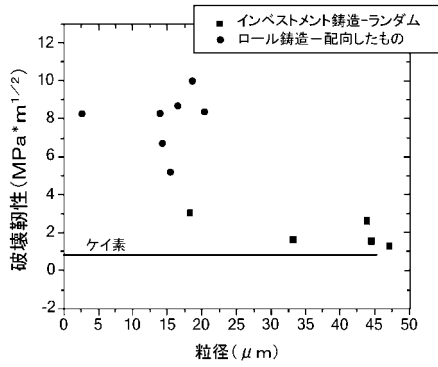
FIG. 5B

【図 6 A】



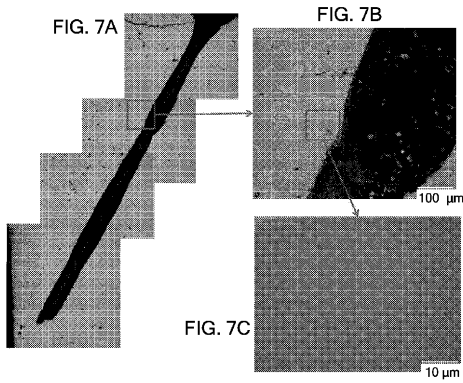
A

【図 6 B】

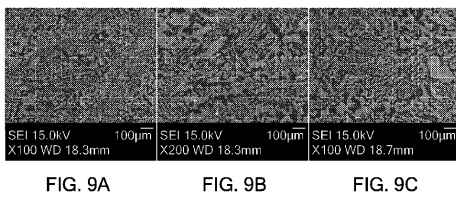


B

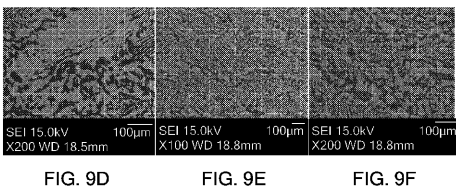
【図 7 A - 7 C】



【図 9 A - 9 C】



【図 9 D - 9 F】



【図 7 D】

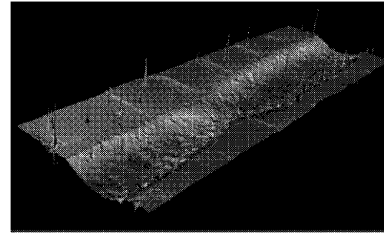
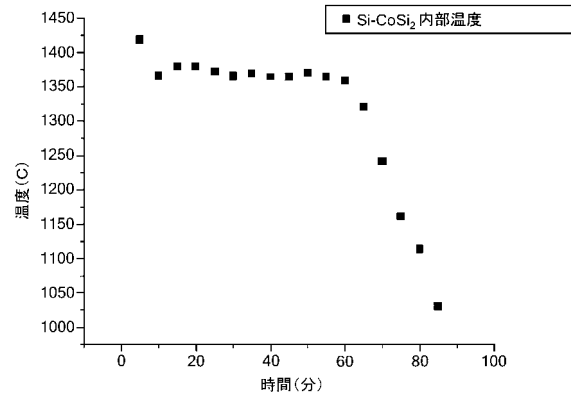
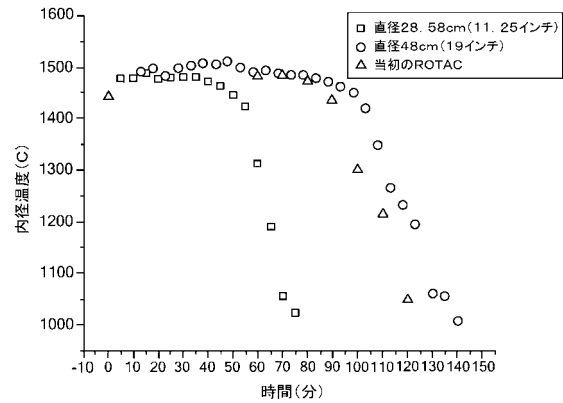


FIG. 7D

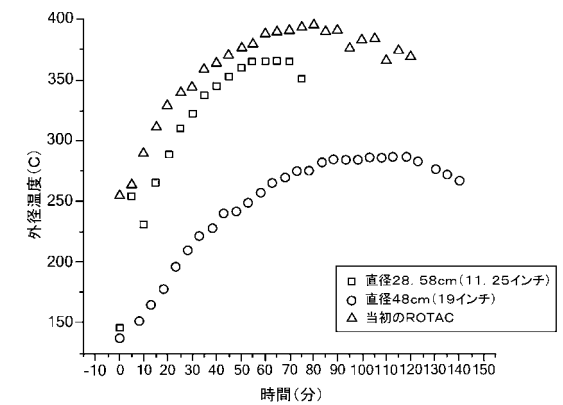
【図 8】



【図 10】



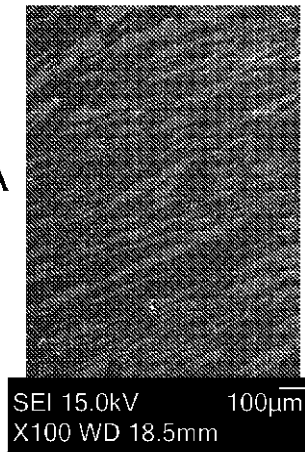
A



B

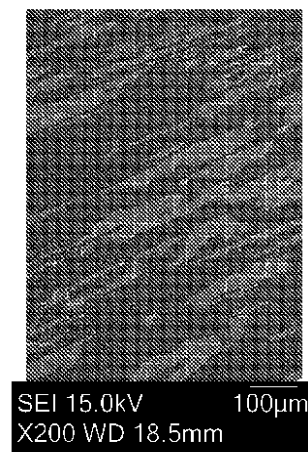
【図 11 A】

FIG. 11A



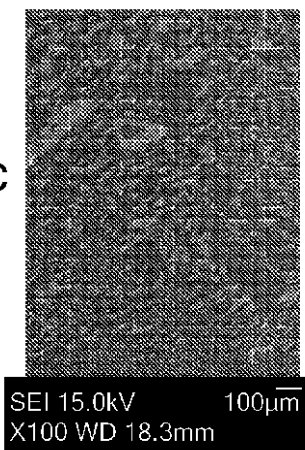
【図 11 B】

FIG. 11B



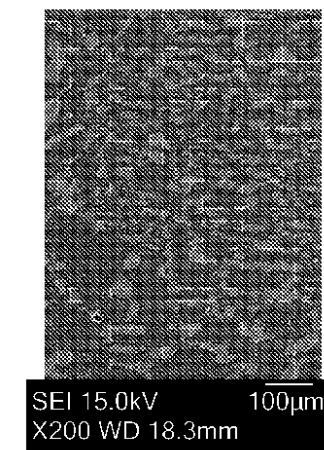
【図 11 C】

FIG. 11C



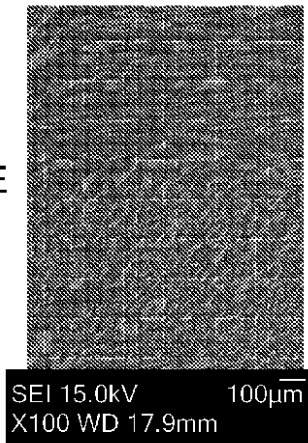
【図 11 D】

FIG. 11D



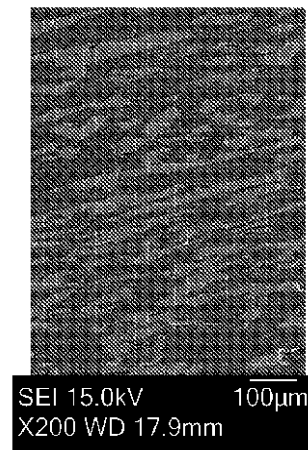
【図 1 1 E】

FIG. 11E



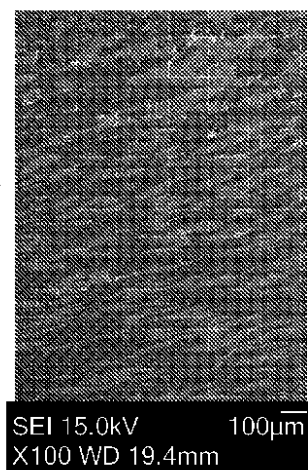
【図 1 1 F】

FIG. 11F



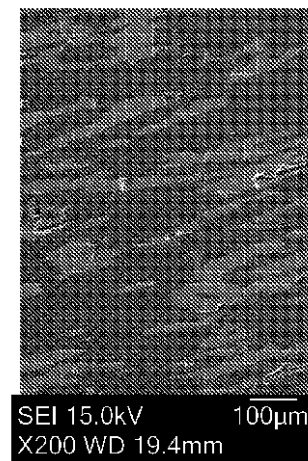
【図 1 2 A】

FIG. 12A



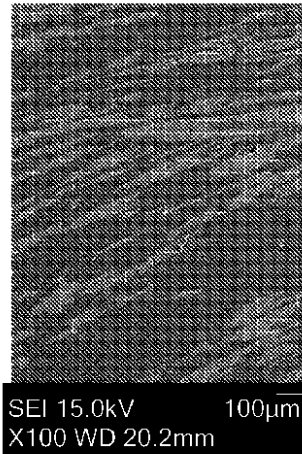
【図 1 2 B】

FIG. 12B



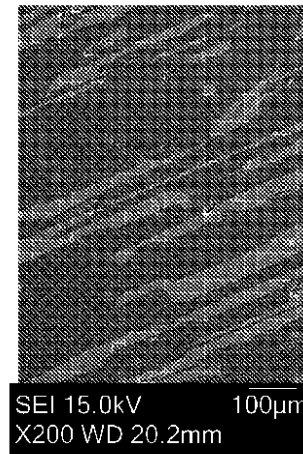
【図 12 C】

FIG. 12C



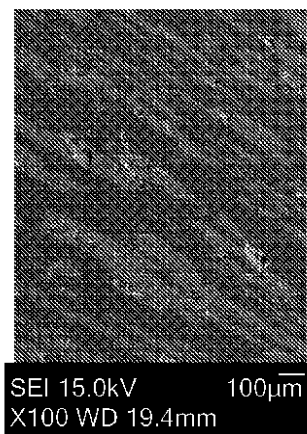
【図 12 D】

FIG. 12D



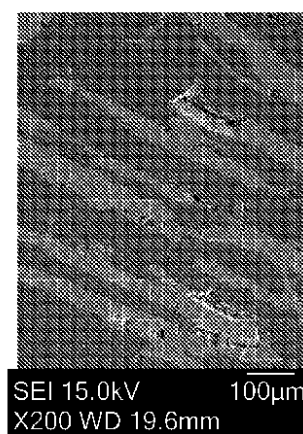
【図 12 E】

FIG. 12E

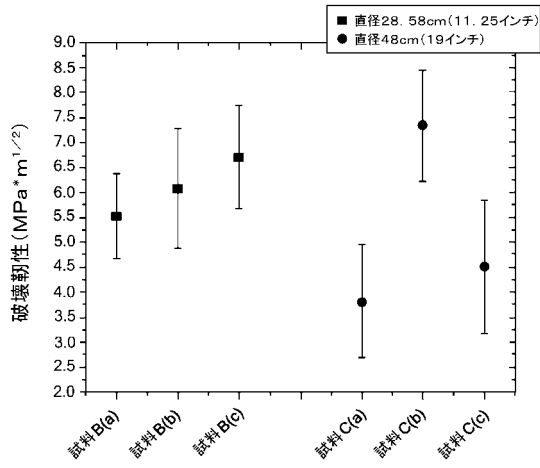


【図 12 F】

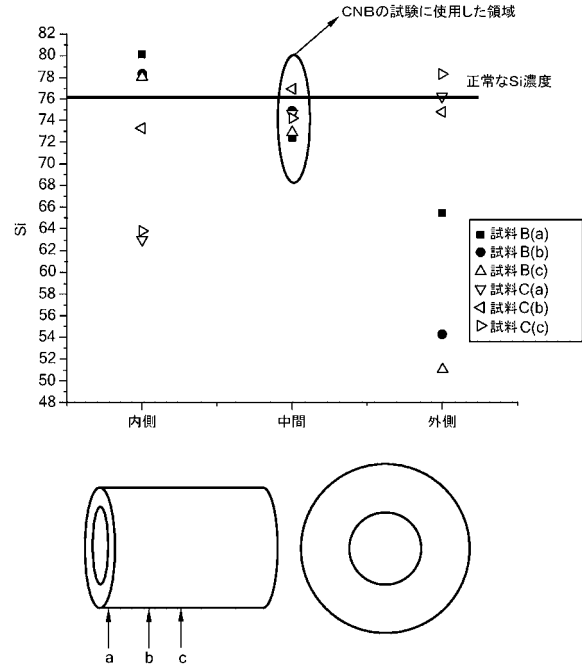
FIG. 12F



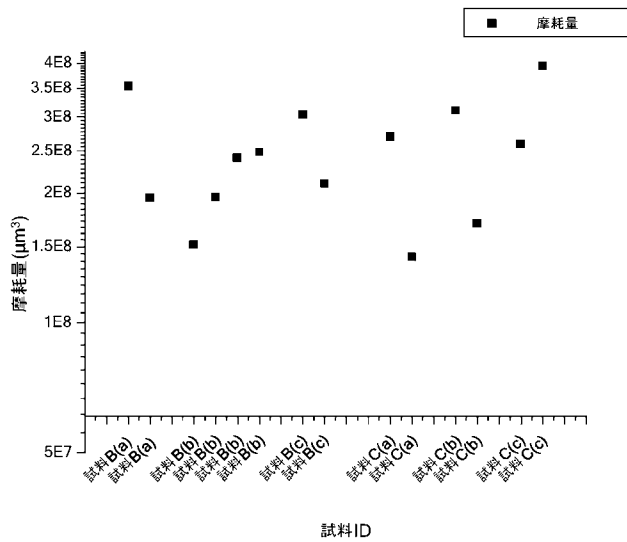
【図 1 3】



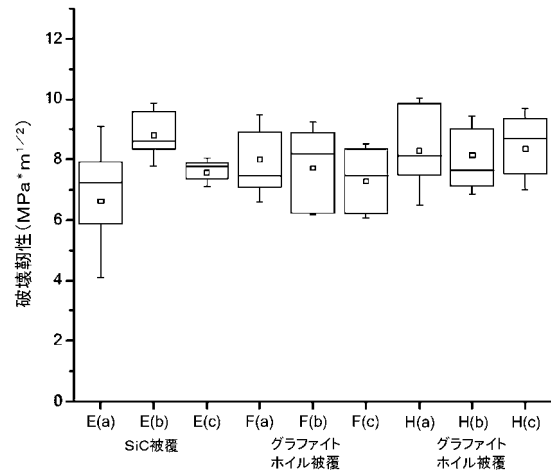
【図 1 4】



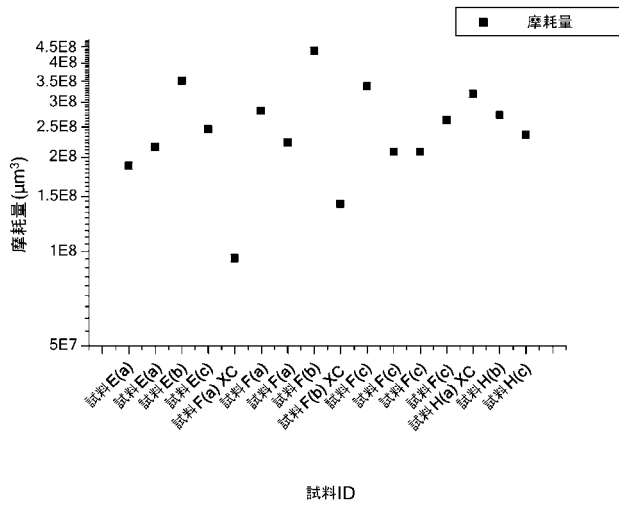
【図 1 5】



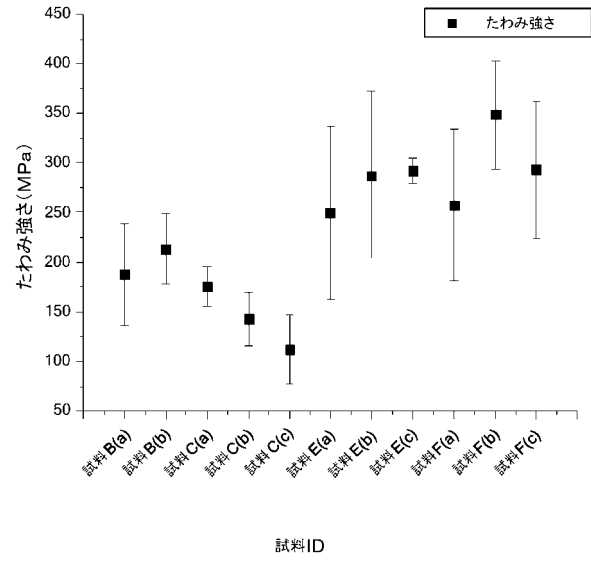
【図 1 6】



【図 17】



【図 18】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/071186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C22C28/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/022058 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; SCHUH CHRISTOPHER A [US]; FISCHER) 24 February 2011 (2011-02-24) cited in the application p. 2, 1.1-19; p. 5-6, p. 10, table 1; p. 37, table 35 ----- -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2013

Date of mailing of the international search report

26/04/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radeck, Stephanie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/071186

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHIRITA ET AL: "Advantages of the centrifugal casting technique for the production of structural components with Al-Si alloys", MATERIALS AND DESIGN, LONDON, GB, vol. 29, no. 1, 18 September 2007 (2007-09-18), pages 20-27, XP022255908, ISSN: 0261-3069, DOI: 10.1016/J.MATDES.2006.12.011 Abstract; p. 20-22; page 23 -----	1-15
X	BUTKEVICH L M ET AL: "Microstructure and crystallography of directionally crystallized eutectic silicon alloys", INORGANIC MATERIALS, PLENUM PUBLISHING CO., NEW YORK, NY, US, vol. 17, no. 12, 1 December 1981 (1981-12-01), pages 1637-1639, XP009168339, ISSN: 0020-1685 the whole document -----	8-10
A	WO 2011/068736 A1 (DOW CORNING [US]; BURNS GARY T [US]; HARMER ROBERT J [US]) 9 June 2011 (2011-06-09) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/071186

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2011022058	A1	24-02-2011	CA	2771342 A1		24-02-2011
			CN	102498226 A		13-06-2012
			EP	2467506 A1		27-06-2012
			JP	2013502368 A		24-01-2013
			KR	20120063485 A		15-06-2012
			US	2012238439 A1		20-09-2012
			WO	2011022058 A1		24-02-2011

WO 2011068736	A1	09-06-2011	CN	102639439 A		15-08-2012
			EP	2507170 A1		10-10-2012
			KR	20120116952 A		23-10-2012
			US	2012231186 A1		13-09-2012
			WO	2011068736 A1		09-06-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ザッカリー パウアー

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 2 6 ヘムロック グラティオット ロード 1 3 2 8 5

(72)発明者 ジェレミー ビービ

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ゲティーズバーグ ストリート 3 8
1 1

(72)発明者 マシュー ゲイブ

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 0 3 サギノー ソーミル クリーク トレイル 5 5

(72)発明者 ダレン レール

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド スコット ストリート 1 2 0 0

(72)発明者 ヴァスゲン シャマミアン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド オーチャード ドライブ 4 4 1 2

(72)発明者 ランドール シーゲル

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド サウス シックス アンド ハーフ
マイル ロード 1 1 3 2

(72)発明者 ジョセフ スーツマン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 2 3 フリーランド ナットラッシュ ドライブ 7 7 4 9

(72)発明者 ジェームズ ヤング

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド ノースゲート 3 1 1