

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5410184号
(P5410184)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 2 C 9/02 (2006.01)

B 2 2 C 3/00 (2006.01)

B 2 2 C 9/02 1 O 3 B

B 2 2 C 3/00 B

請求項の数 10 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2009-170687 (P2009-170687)	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成21年7月22日 (2009.7.22)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(65) 公開番号	特開2010-29940 (P2010-29940A)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(43) 公開日	平成22年2月12日 (2010.2.12)		クタデイ、リバーロード、1 番
審査請求日	平成24年7月17日 (2012.7.17)	(74) 代理人	100137545
(31) 優先権主張番号	12/179,749		弁理士 荒川 聡志
(32) 優先日	平成20年7月25日 (2008.7.25)	(74) 代理人	100105588
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小倉 博
		(74) 代理人	100129779
			弁理士 黒川 俊久
		(72) 発明者	マイケル・フランシス・ザビエル・ジグリ
			オッティ
			アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコッ
			ティア、キイル・ドライブ、4 1 番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 方向性鋳造用の高エミッタンスシェルモールド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融材料を鋳造して物品を形成するためのシェルモールドであって、シェルモールドの内面上に配設されてその使用時に溶融材料に接触するフェースコートを含んでなり、前記フェースコートは熱放射性アルミナ固溶体からなる相を有し、熱放射性アルミナ固溶体はムライト及びコランダムであるか或いは酸化アルミニウムを含むスタックを伴うケイ酸ジルコニウム及びコロイドシリカである、シェルモールド。

【請求項 2】

ムライト及びコランダムであるアルミナ固溶体が酸化アルミニウム、緑色酸化クロム及び酸化ケイ素を含むスラリーから形成され、酸化アルミニウムは70～95重量%の量で存在し、酸化クロムは0重量%超～9重量%以下の量で存在し、二酸化ケイ素は0重量%超～27重量%以下の量で存在し、重量%はスラリーの全固形分を基準にした値である、請求項1記載のシェルモールド。

【請求項 3】

アルミナ固溶体が0重量%超～9重量%以下の量で二酸化チタンをさらに含むスラリーから形成される、請求項2記載のシェルモールド。

【請求項 4】

スラリーがさらに、FeO、Fe₂O₃、TiO₂、TaC、TiC、SiC、HfC、ZrC、これらの酸化物、及びこれらの組合せからなる群から選択される耐火性材料を含む、請求項2又は請求項3記載のシェルモールド。

【請求項 5】

スラリーが酸化アルミニウム、緑色酸化クロム、白色酸化チタン及び酸化ケイ素を含んでいて、酸化アルミニウムは70～95重量%の量で存在し、白色酸化チタン及び緑色酸化クロムの各々は0重量%超～9重量%以下の量で存在し、二酸化ケイ素は0重量%超～27重量%以下の量で存在し、重量%はスラリーの全固形分を基準にした値である、請求項2乃至請求項4のいずれか1項記載のシェルモールド。

【請求項 6】

ケイ酸ジルコニウムは70～95重量%の量で存在し、コロイドシリカは5～30重量%の量で存在し、重量%は乾燥後のスラリー組成物の全固形分を基準にした値である、請求項2乃至請求項5のいずれか1項記載のシェルモールド。

10

【請求項 7】

スタックがさらに二酸化チタン又は酸化クロムを含む、請求項1記載のシェルモールド。

【請求項 8】

シェルモールドの製造方法であって、
逃散性原型を用意する段階と、
酸化アルミニウム、緑色酸化クロム及び二酸化ケイ素を含むスラリー組成物中に原型を浸漬して、逃散性原型に接触するフェースコート層を形成する段階と、
フェースコート層上にスタック層を堆積させる段階と、
シェルを乾燥させる段階と、
鑄造すべき金属の融点より高い温度でシェルを焼成する段階と
を含んでなる方法。

20

【請求項 9】

酸化アルミニウム、緑色酸化クロム及び二酸化ケイ素が焼成後にムライト及びコランダムを生成する、請求項8記載のシェルモールドの製造方法。

【請求項 10】

酸化アルミニウムが70～95重量%の量で存在し、酸化クロムが0重量%超～9重量%以下の量で存在し、二酸化ケイ素が0重量%超～27重量%以下の量で存在し、重量%はスラリーの全固形分を基準にした値である、請求項8又は請求項9記載のシェルモールドの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般には方向性鑄造用のシェルモールドに関し、さらに詳しくは大きい温度勾配を与える高エミッタンスシェルモールド組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

タービンエンジン用のニッケル基超合金タービンブレード及びベーンのような部品の製造に際しては、エンジンのタービンセクションにおいて見られる高温で向上した機械的性質を有する柱状結晶粒及び単結晶の鑄造マイクロ組織を生み出すため、方向性凝固(DS)鑄造技法が従来使用されてきた。

40

【0003】

超合金の方向性凝固に関しては、良好な鑄造マイクロ組織を生み出すために固液界面が大きい温度勾配を必要とする。大きい温度勾配を得るためには、固体鑄造品から熱を除去する必要がある。しかし、鑄造プロセス中には、冷却によって金属が凝固すると金属は収縮してモールドから離れる。したがって、エアギャップを通して金属の表面からモールドの表面に熱を放射させなければならない、そこからは伝導によって熱が運び去られる。凝固及び冷却に伴う収縮は、鑄造品の寸法及び熱間亀裂の形成に影響を及ぼすと共に他の欠陥の一因ともなるので、多くの鑄造プロセスに関する検討事項である。連続鑄造プロセスでは、収縮に対処するためモールドにしばしばテーパが付けられているが、一般に凝固するシ

50

ェルの凝固及び冷却時における収縮現象についての基本的な理解が要求される。

【0004】

通常のモールドセラミックは、強度及び化学的不活性の点から選択される。超合金の方向性凝固のためには、モールド材料は通例、石英、融解石英、ジルコン、アルミナ、アルミノケイ酸塩及びイットリアから選択される。通例、モールドの製造方法は、バインダー及び耐火性材料を含むスラリー中にろう型を浸漬してろう型をスラリー層で被覆することを含んでいる。バインダーはしばしばシリカ系材料である。コロイドシリカはこの目的のために非常にポピュラーであり、インベストメント鑄造用モールドのために広く使用されている。この種の商業的に入手できるコロイドシリカグレードは、しばしば約10～50%のシリカ含有量を有している。多くの場合、次いで乾燥耐火性材料のスタックコーティングをスラリー層の表面に適用する。得られたスタック含有スラリー層を乾燥させる。追加のスラリースタック層を適宜に適用することで、ろう型の周囲に適当な厚さを有するシェルモールドが生み出される。完全に乾燥した後、ろう型をシェルモールドから除去し、モールドを焼成する。

10

【0005】

時には、シェルをこの高温加熱から冷却する前に、シェルに溶融金属を満たす。別法として、モールドを室温まで冷却し、後の使用のために貯蔵する。モールドの以後の再加熱は、亀裂を引き起こさないように制御する。シェル内に溶融金属を導入するためには、重力法、加圧法、真空法及び遠心法をはじめとする各種の方法が使用されてきた。鑄造用モールド内の溶融金属が凝固し、十分に冷えた後、鑄造品をシェルから取り出すことができる。

20

【0006】

時には、溶融鑄造金属とシェルモールドの表面との間に保護障壁を形成するためにフェースコートが使用される。例えば、米国特許第6676381号(Subramanian et al.)には、イットリア又は1種以上の希土類金属及び他の無機成分(例えば、酸化物、ケイ化物、ケイ酸塩及び硫化物)に基づくフェースコートが記載されている。フェースコート組成物はほとんどの場合にスラリーの形態を有するが、これは一般にバインダーをイットリア成分のような耐火性材料と共に含んでいる。溶融反応性鑄造金属がシェルモールド内に送入される場合、フェースコートは鑄造金属とモールドの壁体(即ち、フェースコート直下の壁体)との間の望ましくない反応を防止する。時には、(シェルモールド内の)中子について本来ならば鑄造金属に接触する部分を保護するため、フェースコートを同様な目的で使用することもできる。

30

【0007】

インベストメント鑄造用モールド内における溶融金属の凝固速度は、鑄造品のマイクロ組織、強度及び品質に顕著な影響を及ぼす。凝固速度が速すぎれば、液体金属を供給して凝固時の収縮に対処するための時間が足りず、その結果として多孔質になることがある。凝固速度が遅すぎれば、鑄造品は粗大なマイクロ組織を示すことがある。本発明者らは、インベストメント鑄造用モールド内における溶融金属の冷却速度を調節することで上記その他の欠点を回避又は抑制できることを発見した。

【0008】

したがって、良好な鑄造マイクロ組織を得るために高い熱エミッタンスを有するモールドに対するニーズが今なお存在している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】 米国特許第6676381号明細書

【特許文献2】 米国特許第3973750号明細書

【特許文献3】 米国特許第4247333号明細書

【特許文献4】 米国特許第4436485号明細書

【特許文献5】 米国特許第5297615号明細書

50

【特許文献 6】米国特許第 5 3 9 1 6 0 6 号明細書
【特許文献 7】米国特許第 5 6 8 0 8 9 5 号明細書
【特許文献 8】米国特許第 5 7 3 8 8 1 9 号明細書
【特許文献 9】米国特許第 6 8 1 4 1 3 1 号明細書
【特許文献 10】米国特許第 7 1 2 8 1 2 9 号明細書
【特許文献 11】米国特許第 7 2 9 6 6 1 6 号明細書
【特許文献 12】ロシア特許第 2 2 4 5 2 1 2 号明細書
【特許文献 13】ロシア特許第 2 2 3 1 4 1 8 号明細書
【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

10

【0010】

本明細書中には、高エミッタンスシェルモールド及びかかる高エミッタンスシェルモールドの製造方法が開示される。一実施形態では、熔融材料を鑄造して物品を形成するためのシェルモールドは、シェルモールドの内面上に配設されてその使用時に熔融材料に接触するフェースコートを含んでなり、前記フェースコートは高放射率アルミナ固溶体からなる相を有し、高放射率アルミナ固溶体は実質的にムライト及びコランダムである。

【0011】

別の実施形態では、熔融材料を鑄造して物品を形成するためのシェルモールドは、シェルモールドの内面上に配設されてその使用時に熔融材料に接触するフェースコートを含んでなり、前記フェースコートは高放射率アルミナ固溶体からなる相を有し、高放射率アルミナ固溶体はケイ酸ジルコニウム及びシリカを含むスラリー組成物から形成されると共に、酸化アルミニウムを含むスタックを伴っている。

20

【0012】

シェルモールドの製造方法は、逃散性原型を用意する段階と、酸化アルミニウム、緑色酸化クロム及び二酸化ケイ素を含むスラリー組成物中に原型を浸漬して、逃散性原型に接触するフェースコート層を形成する段階と、フェースコート層上にスタック層を堆積させる段階と、シェルを乾燥させる段階と、鑄造すべき金属の融点より高い温度でシェルを焼成する段階とを含んでなる。

【0013】

本発明は、本発明の様々な特徴に関する以下の詳細な説明及び本明細書中に含まれる実施例を参照することでさらに容易に理解できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

以下、図面について説明するが、図中では類似の構成要素に同じ番号が付けられている。

【図 1】図 1 は、酸化アルミニウム、緑色酸化クロム及び二酸化ケイ素組成物に関する三元状態図である。

【図 2】図 2 は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム及び二酸化ケイ素組成物に関する三元状態図である。

【図 3】図 3 は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム及び二酸化ケイ素組成物に関する三元状態図である。

40

【図 4】図 4 は、酸化アルミニウム、酸化クロム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドに関し、エミッタンスを波長の関数として示すグラフである。

【図 5】図 5 は、酸化アルミニウム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒マイクロ組織を示す顕微鏡写真である。

【図 5 A】図 5 A は、図 5 のマイクロ組織の領域 5 A に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 5 B】図 5 B は、図 5 のマイクロ組織の領域 5 B に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 5 C】図 5 C は、図 5 のマイクロ組織の領域 5 C に関してエネルギー分散型 X 線分光法

50

により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 5 D】図 5 D は、図 5 のミクロ組織の領域 5 D に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 6】図 6 は、酸化アルミニウム、3 % 酸化クロム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒ミクロ組織を第 1 の解像度で示す顕微鏡写真である。

【図 6 A】図 6 A は、図 6 のミクロ組織の領域 6 A に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 6 B】図 6 B は、図 6 のミクロ組織の領域 6 B に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

10

【図 6 C】図 6 C は、図 6 のミクロ組織の領域 6 C に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 6 D】図 6 D は、図 6 のミクロ組織の領域 6 D に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 7】図 7 は、酸化アルミニウム、3 % 酸化クロム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒ミクロ組織を第 2 の解像度で示す顕微鏡写真である。

【図 7 A】図 7 A は、図 7 のミクロ組織の領域 7 A に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 7 B】図 7 B は、図 7 のミクロ組織の領域 7 B に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

20

【図 7 C】図 7 C は、図 7 のミクロ組織の領域 7 C に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 8】図 8 は、酸化アルミニウム、6 % 酸化クロム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒ミクロ組織を第 1 の解像度で示す顕微鏡写真である。

【図 8 A】図 8 A は、図 8 のミクロ組織の領域 8 A に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 8 B】図 8 B は、図 8 のミクロ組織の領域 8 B に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

30

【図 8 C】図 8 C は、図 8 のミクロ組織の領域 8 C に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 8 D】図 8 D は、図 8 のミクロ組織の領域 8 D に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 9】図 9 は、酸化アルミニウム、6 % 酸化クロム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒ミクロ組織を第 2 の解像度で示す顕微鏡写真である。

【図 9 A】図 9 A は、図 9 のミクロ組織の領域 9 A に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 9 B】図 9 B は、図 9 のミクロ組織の領域 9 B に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

40

【図 9 C】図 9 C は、図 9 のミクロ組織の領域 9 C に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 9 D】図 9 D は、図 9 のミクロ組織の領域 9 D に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図 10】図 10 は、酸化アルミニウム、9 % 酸化クロム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒ミクロ組織を第 1 の解像度で示す顕微鏡写真である。

【図 10 A】図 10 A は、図 10 のミクロ組織の領域 10 A に関してエネルギー分散型 X 線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

50

【図10B】図10Bは、図10のマイクロ組織の領域10Bに関してエネルギー分散型X線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図10C】図10Cは、図10のマイクロ組織の領域10Cに関してエネルギー分散型X線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図10D】図10Dは、図10のマイクロ組織の領域10Dに関してエネルギー分散型X線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図11】図11は、酸化アルミニウム、9%酸化クロム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒マイクロ組織を第2の解像度で示す顕微鏡写真である。

【図11A】図11Aは、図11のマイクロ組織の領域11Aに関してエネルギー分散型X線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

10

【図11B】図11Bは、図11のマイクロ組織の領域11Bに関してエネルギー分散型X線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図11C】図11Cは、図11のマイクロ組織の領域11Cに関してエネルギー分散型X線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図11D】図11Dは、図11のマイクロ組織の領域11Dに関してエネルギー分散型X線分光法により得られた定性的元素分析結果を示している。

【図12A】図12Aは、二酸化チタン、酸化アルミニウム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒マイクロ組織を示す顕微鏡写真である。

【図12B】図12Bは、二酸化チタン、酸化アルミニウム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒マイクロ組織を示す顕微鏡写真である。

20

【図12C】図12Cは、二酸化チタン、酸化アルミニウム及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されたシェルモールドの結晶粒マイクロ組織を示す顕微鏡写真である。

【図13】図13は、二酸化チタン及び二酸化ケイ素のスラリー組成物から形成されかつ酸化アルミニウムスタックを含むシェルモールドに関し、エミッタンスを波長の関数として示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書中には、電磁スペクトルの赤色及び赤外部分において高い熱エミッタンス（熱放射率）を示す鋳造用モールドが開示される。鋳造用モールドのフェースコートは、モールドの使用中にモールドが熱を周囲に伝達する能力を有利に増大させる熱放射化合物を含んでいる。一実施形態では、フェースコート組成物はアルミナーシリカ（ $Al_2O_3-SiO_2$ ）モールドスラリーへの緑色酸化クロム（III）の添加を含んでおり、以下に一層詳しく記載される通り、これは焼成後に熱放射セラミックモールドを生み出し、緑色酸化クロムを含まない基礎アルミナーシリカスラリーのエミッタンスより高いエミッタンスを示した。この実施形態では、モールドセラミックは $Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ の層を Al_2O_3 のスタックと共に含んでいる。別の実施形態では、組成物はアルミナーシリカスラリーへの酸化ジルコニウムの添加を含んでいる。さらに別の実施形態では、鋳造用モールド組成物はアルミナーシリカスラリーへの白色二酸化チタンの添加を含み、これは黒色の熱放射セラミックモールドを生み出す。これらの実施形態では、モールドセラミックはさらに、特に限定されないが Fe_2O_3 、 FeO 、 TiO_2 、 TaC 、 TiC 、 SiC 、 HfC 、 ZrC など並びにこれらの酸化物を含む耐火性酸化物を $Al_2O_3-SiO_2$ スラリーに添加することを含み得る。さらに別の実施形態では、モールドセラミックは（ Cr_2O_3 及び／又は TiO_2 をドーピングした） $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ の層を Al_2O_3 のスタックと共に含んでいる。

30

40

【0016】

上記に一般的に記載したスラリーを用いてモールドを形成するために使用する一般段階は、通常の方法によって所望の原型を形成することを含んでいる。例えば、所望の鋳造部品の形状を有する逃散性の（除去可能な）原型の周囲にモールドを形成できる。例を挙げれば、タービンプレード又はペーン鋳造品の製造に際しては、原型は所望のタービンプレ

50

ード又はベーンの形状を有する。原型は、上述のようにろう、プラスチック又は他の除去可能な材料から製造できる。

【0017】

最初に、通例は上述の組成を有するセラミックスラリー（塗料）中に原型を浸漬し、過剰のスラリーを原型から排液し、次いで湿っている間に比較的粗いセラミック粒子材料（スタック）でセラミックスラリーをスタック処理することで、鑄造すべき熔融金属又は合金に接触するための一次モールドフェースコート層を原型上に形成する。原型をセラミックスラリー中に浸漬し、過剰のスラリーを排液し、所望の層数に対応する所要の回数だけスタック処理するという手順を繰り返すことで、1以上の二次層をフェースコート層上にできる。一実施形態では、各スラリー／スタック層は、次の塗布及びスタック処理操作の前に乾燥される。フェースコート層及び各二次層（存在する場合）は、乾燥したセラミックスラリーからなる内部領域とセラミックスタックからなる外部領域とを含んでいる。

10

【0018】

一実施形態では、1以上のフェースコート層を形成するための特定のセラミックスラリーは、酸化アルミニウム、ケイ酸塩及び緑色酸化クロムを含んでいる。これらの実施形態では、セラミックスタックは酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）から形成できる。 Al_2O_3 及び緑色 Cr_2O_3 はいずれも、各種メッシュサイズの乾燥粒子（即ち、粉末）として商業的に入手できる。例えば、アルミナは98重量% Al_2O_3 を超える高純度アルミナであり得る。モールドが高標準の表面仕上要件を有するタービン部品の鑄造及び方向性凝固のために使用される場合には、 Al_2O_3 粉末を酸洗浄することで、好適な一次スラリーの処方にとって有害である鉄のような不純物を除去することができる。満足すべき鑄造品が所望される場合には、モールドの表面仕上及びモールドの透過性が重要であるので粒度が考慮される。高率の大きい粒子を含む粉末混合物は、粗雑なモールド内壁を生じる。このような粗雑さは鑄造品の表面上に再現される。高率の「微粉（fines）」を含む粉末は過剰量のバインダーを必要とすることがあり、モールド壁体の「座屈」を引き起こすことがある。したがって、使用するメッシュサイズについては注意深くバランスが取られる。

20

【0019】

一実施形態では、 Al_2O_3 粉末は-240メッシュ（約60 μm 未満）のメッシュサイズを有し、緑色 Cr_2O_3 粉末は-240メッシュ（約60 μm 未満）のメッシュサイズを有する。

30

【0020】

シリカは、好ましくはコロイドシリカの形態を有する。コロイドシリカは、Nalco Chemical Company及びDupont社のような多くの供給源から商業的に入手できる。かかる製品の非限定的な例は、米国特許第4947927号（Horton）に記載されている。シリカ含有量を変化させるため、コロイドシリカは通常脱イオン水で希釈される。

【0021】

一実施形態では、スラリー組成物は酸化アルミニウムを70～約95重量%の量で含み、緑色酸化クロム（III）を0.5重量%超～10重量%以下の量で含み、二酸化ケイ素を0重量%超～約27重量%以下の量で含んでおり、重量%は乾燥スラリー組成物の全固形分を基準にした値である。別の実施形態では、スラリー組成物は酸化アルミニウムを75～91重量%の量で含み、酸化クロム（III）を2～9重量%の量で含み、コロイドシリカを約6～約16重量%の量で含んでいる。さらに別の実施形態では、スラリー組成物は酸化アルミニウムを79～90重量%の量で含み、酸化クロム（III）を3～6重量%の量で含み、コロイドシリカを約7～約15重量%の量で含んでいる。この混合物は、逃散性原型をスラリー中に浸漬し又はスラリーを刷毛塗りすることで適用できる。

40

【0022】

図1は、三元 Al_2O_3 - Cr_2O_3 - SiO_2 組成物の状態図を示している。図示のように、三元組成物が固体状態（アルミナ固溶体相）である目標領域10は状態図のほぼ左側下部に位置しており、これは組成範囲に関して高い融点を表している。この目標領域10

50

では、三元組成物は実質的にムライト及びコランダムとして存在する固体状態相である。融点は1800℃を超える。

【0023】

有利には、熱放射線組成物は高融点金属金属間複合(RMIC)材料並びにニッケル基超合金の鑄造を行うために使用できる。適用可能なRMIC材料の例には、各種のニオブ-ケイ素合金(時には「ケイ化ニオブ」という)がある。RMIC材料はまた、各種の他の元素(例えば、チタン、ハフニウム、アルミニウム及びクロム)も含み得る。かかる材料は一般に、現行の部類の超合金よりはるかに高い温度性能を有している。RMIC材料を基材とする金属装入物に関する融点は、いうまでもなくRMICの個々の成分に依存するが、通常は約1500～約2100℃の範囲内にある。

10

【0024】

スラリーは、ある種の用途のために所望されるならば、追加の成分を含み得る。例えば、スラリーによるろう型の適切な濡れを保証するために湿潤剤を含めることができる。通例、粘度調整剤も含まれる。例えば、使用するバインダー(コロイドシリカ)との適合性を有する点で非イオン湿潤剤が一般に好ましい。また、混合操作中に過剰の泡がスラリー上に認められるならば、消泡剤を添加することもできる。得られたスラリーは、好ましくは安定性を維持するのに十分高いpHに保たれる。この目的のためには、各種の技法(例えば、金属水酸化物又は有機水酸化物の添加)が使用できる。

【0025】

任意には、耐火性金属、その炭化物及び/又はその合金酸化物を添加でき、或いは酸化クロム(III)の代わりに使用できる。好適な耐火性金属、炭化物及び合金酸化物には、特に限定されないが、FeO、Fe₂O₃、TiO₂、TaC、TiC、SiC、HfC、ZrCなどがある。

20

【0026】

本明細書中に記載されたスラリーは、標準的な技法(例えば、通常の混合装置の使用)によって調製できる。例えば、スラリーは、水性バインダー(例えば、コロイドシリカ)を金属又は金属酸化物(例えば、酸化アルミニウム及び緑色酸化クロム)及びその他の所望添加剤(例えば、上述のようにpHを所望レベルに維持するための1種以上の化合物)と混合することで調製できる。

30

【0027】

別の実施形態では、フェースコートスラリー組成物は、ケイ酸ジルコニウム(ZrSiO₄)を70～95重量%の量で含み、コロイドシリカを5～約30重量%の量で含んでおり、重量%は乾燥後のスラリー組成物の全固形分を基準にした値である。このフェースコートスラリー用のスタックとしては、緑色酸化クロム(III)を含むアルミナ、又は二酸化チタンを含むアルミナがある。図2及び図3は、3種の成分に関する三元状態図を示している。図2に示されるように、二酸化ジルコニウムはスラリー組成物と酸化アルミニウムスタックとの拡散カップルの結果としてフェースコート領域内に生じ得る。

【0028】

図3には、熱処理後に生じるモールドのマイクロ組織が記載されている。そこには、各種のマイクロ組織がモル%の関数として図示されている。焼成及び相互拡散により、スラリー+スタックの初期相(例えば、ジルコン、シリカ及びアルミナ(+クロミア又はチタニア))は相互拡散して高放射率のアルミナ-クロミア又はアルミナ-チタニア固溶体及び二酸化ジルコニウム+ムライト(即ち、ケイ酸アルミニウム)になり、高エミッタンス特性を有するモールドを提供する。

40

【0029】

本発明のセラミックシェルモールドの製造に関する典型的な実施形態では、所望のモールドキャビティに対応する形状及び構成を有するろう型をスラリー中に浸漬する。次いで、スラリーの湿ったコーティングを部分的に乾燥させることでろう型上に被覆を形成する。この被覆はフェースコートの第1の層として役立つ。次いで、原型をスラリー中に繰り

50

返して浸漬することでフェースコート进行所望の厚さに堆積させる。

【0030】

若干の実施形態では、フェースコートは組成又は粒度の異なる層を含んでいる。例えば、ある層はケイ酸アルミニウムのような1種のケイ酸塩から形成し得るのに対し、隣接する層はケイ酸ジルコニウムから形成し得る。さらに、1以上の層は微細粒度の材料を含み得るのに対し、1以上の層は粗大な粒子（例えば、約50 μmを超え、時には約100 μmを超える平均粒度を有するもの）を含み得る。複数の層（通常、フェースコートについては2～8の層）を交互に配置し続けることができる。スタック層の存在は、強度のような属性が要求される場合、モールドに大きな強度を付与するのに有用である。

【0031】

フェースコートの総合厚さは様々な因子に依存する。かかる因子としては、フェースコート材料の特定の組成、並びに完成したモールド内で鑄造される金属がある。通常、フェースコートは（モールドの焼成後に）約0.05～約2 mmの厚さを有している。

【0032】

スタック凝集体は、通常、200メッシュないし40メッシュの平均粒度を有する粗大粒子の形態を有する。例えば、スタック材料はイットリア又は一ケイ酸イットリウム或いはこれらの組合せを含み得る。スタック材料はアルミナを基材とする組成物である。かかる材料は当技術分野で公知であり、例えば米国特許第4247333号（Ledder et al）及び同第6352101号（Ghosh et al）（これらの開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす）に記載されている。Ledderの特許及び米国特許第5143777号（Mills）に記載されているように、熔融アルミナ、板状アルミナ又は焼結アルミナシリケートのような商業的に入手できる材料がしばしば使用される。さらに、2種以上の粒度（「粉末度」）を有するアルミナの混合物も使用できる。

【0033】

フェースコート上に適用される層（即ち、二次層）の数は、いうまでもなくシェルモールドの所望厚さに依存する。非限定的な例としては、約4～約20の総スラリー層／スタック層ペアが二次層としてしばしば使用される。典型的なシェルモールドは、焼成後、約0.25～約2.50 cm、好ましくは約0.50～約1.0 cmの全肉厚（フェースコートを含む、内壁から外壁までの厚さ）を有する。

【0034】

二次層セットについては、組成を段階的に変化させることで、シェルモールド壁体の厚さを横切って性質を変化させることができる。また、このような組成の段階的な変化によって他の物理的性質を調整することもできる。例えば、大きい高温クリープ抵抗性が所望される場合には、アルミナ濃度を比例的に増加させることが非常に有益であり得る。モールドの最外層については、アルミナ／酸化クロム／ケイ酸塩の比を変化させ続けることもできるし、或いは所定の比に固定することもできる。高温モールド安定性に関する厳しい要件によって促される若干の実施形態では、フェースコートから最も遠い二次層（例えば、約2～約4の二次層）は約90重量%以上のアルミナを含むことができ、或いは実質的にすべてアルミナからなることもできる。通常、層組成の変化は、所定層に対する所望成分を含む複数のスラリーの使用によって達成される。

【0035】

シェルモールドが完成した後、ロストワックス法で使用される任意の通常技法によって逃散性材料を除去する。逃散性材料が例えばろうである場合、約100～約200℃の温度で動作する蒸気オートクレーブ内にモールドを投入することでフラッシュ脱ろうを実施できる。通例、オートクレーブは蒸気圧（約90～120 psi）下で約10～20分間運転されるが、これらの条件は大幅に変化し得る。

【0036】

若干の実施形態では、次いでモールドを予備焼成する。典型的な予備焼成手順は、モールドを約800～約1150℃で約30分間ないし約4時間加熱することを含む。次いで

10

20

30

40

50

、通常の技法に従ってシェルモールドを焼成できる。一次焼成段階のための所要温度及び時間条件は、いうまでもなく肉厚、モールド組成、ケイ酸塩粒度などの因子に依存する。焼成用の時間／温度条件は、モールド中に残留する実質的にすべての遊離シリカを前述した1種以上の金属ケイ酸塩（例えば、ケイ酸イットリウム）に転化させるのに十分なものとすべきである。通例、焼成は約1200～約1800℃の範囲内の温度で実施され、他の実施形態では約1400～約1700℃の範囲内の温度で実施される。焼成時間は大幅に変化し得るが、通例は約5分間ないし約10時間の範囲内にあり、さらに多くの場合は約1～約6時間の範囲内にある。好ましい実施形態では、この熱処理後には、約1重量%未満の遊離シリカが結晶質状態又は非晶質（ガラス）状態で残留する。

【0037】

10

有利には、上述のような鑄造用モールドは方向性凝固鑄造プロセス中に向上した温度勾配を提供し、それによって鑄造品の品質を向上させる。固体金属層とモールド内面との間のギャップ中でモールド表面の分光エミッタンスを増大させることで熱抵抗を低下させる。

【実施例】

【0038】

以下の実施例は例示目的のみのために示すものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【0039】

実施例1

20

この実施例では、様々な量の緑色酸化クロムを含むアルミナーシリカスラリーからモールドを製造した。まず、アルミナ粉末、クロミア粉末及びコロイドシリカを混合することでスラリーを調製した。逃散性原型をスラリー中に浸漬し、次いで浸漬したばかりの原型上に乾燥アルミナ粒子を振りかけることでシェルを形成した。原型を耐火材スラリー中に浸漬し、次いで浸漬したばかりの原型上に乾燥耐火材粒子を振りかける段階は、シェルの所望厚さが得られるまで繰り返すことができる。スラリー及び粒子からなる各コートを空気乾燥した後、次のコートを適用した。次いで、シェルを約1000℃の温度でその安定化のために有効な時間だけ加熱し、さらに1650℃の温度で2時間加熱してモールドを形成した。

【0040】

30

図4は、様々な量のクロミアを含むスラリーに関し、一定の波長範囲にわたってエミッタンス(%)を示すグラフである。図示の通り、 Cr_2O_3 を含むモールドはエミッタンスの増大を示した。6%及び9%の Cr_2O_3 を含むモールドに関しては、約0.4μm～約4μmの波長におけるエミッタンスは、 Cr_2O_3 を全く含まない対照品より約3倍大きかった。

【0041】

図5ないし図11は走査電子顕微鏡写真を示しており、マイクロ組織中の様々な領域に対応したX線回折スペクトルを含んでいる。様々な量の酸化クロムを含む各種組成物に関しては、1500倍及び5000倍の顕微鏡写真を検査した。

【0042】

40

実施例2

この実施例では、二酸化チタン-シリカスラリー($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$)及びアルミナスタックからモールドを製造した。まず、二酸化チタンをコロイドシリカ中に混合することでスラリーを調製した。逃散性原型をスラリー中に浸漬し、次いで浸漬したばかりの原型上に乾燥アルミナ粒子を振りかけることでシェルを形成した。原型を耐火材スラリー中に浸漬し、次いで浸漬したばかりの原型上に乾燥耐火材粒子を振りかける段階は、シェルの所望厚さが得られるまで繰り返すことができる。スラリー及び粒子からなる各コートを空気乾燥した後、次のコートを適用した。次いで、シェルを約1000℃の温度で1時間加熱してシェルを安定化し、さらに真空中において1600℃の温度で1時間加熱してモールドを形成した。

50

【0043】

図12はモールドの横断面を示す絵画図であって、モールドのフェースコート及び二次層を示している。再び図2の三元状態図を参照すれば、ケイ酸ジルコニウム ($ZrSiO_4$) は熱処理中にスラリー組成物と Al_2O_3 スタックとの拡散カップルの結果としてフェースコート領域内に生じる。二次フェースコートはアルミナ-酸化ジルコニウム-シリカから形成される。

【0044】

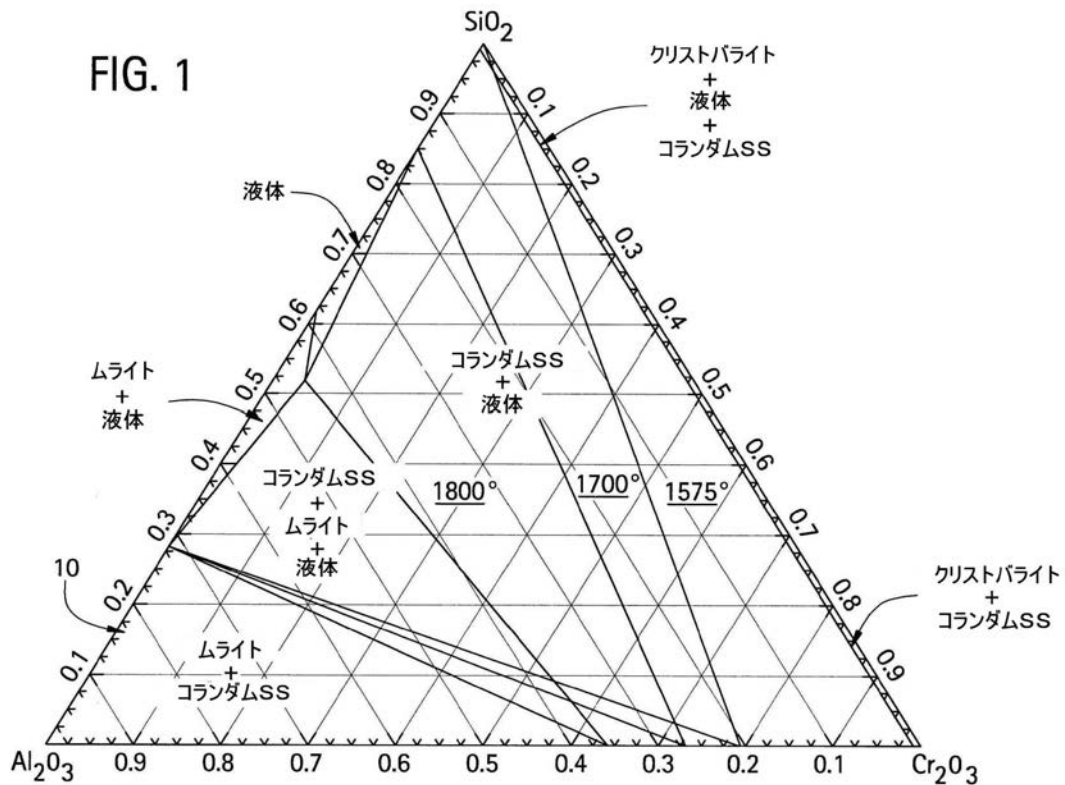
図13は、二酸化チタンを含むこの実施例2のモールド並びにアルミナ及びシリカのみを含む実施例1の対照モールドに関し、一定の波長範囲にわたってエミッタンス(%)を示すグラフである。二酸化チタンを含むモールドに関しては、約 $0.4\mu m$ ~ 約 $4\mu m$ の波長におけるエミッタンスは、対照モールドより最大約6倍大きかった。

10

【0045】

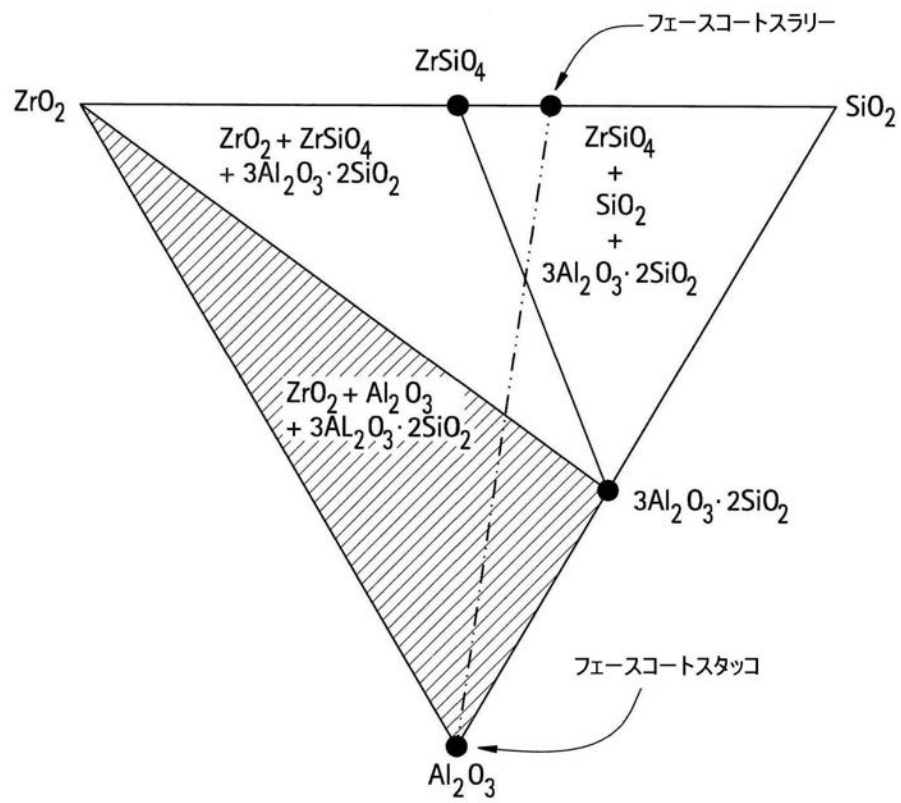
本明細書は、実施例を使用することにより、最良の実施形態を含めて本発明を開示すると共に、当業者が本発明を実施及び使用することを可能にする。本発明の特許可能範囲は特許請求の範囲によって定義されるが、当業者に想起される他の実施例を含むこともある。特許請求の範囲の字義通りの表現と違わない構造要素を有するならば、或いは特許請求の範囲の字義通りの表現とわずかな違いしかない同等な構造要素を含むならば、かかる他の実施例は特許請求の範囲内にあるものとする。

【図1】



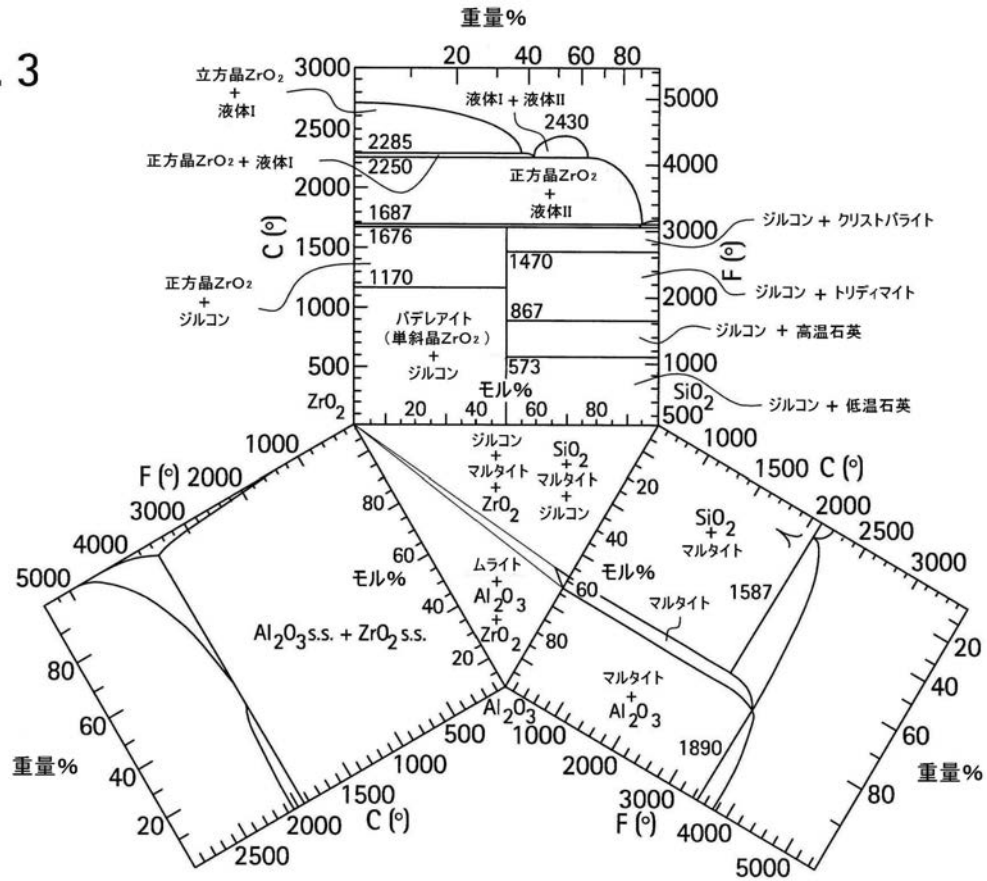
【図 2】

FIG. 2



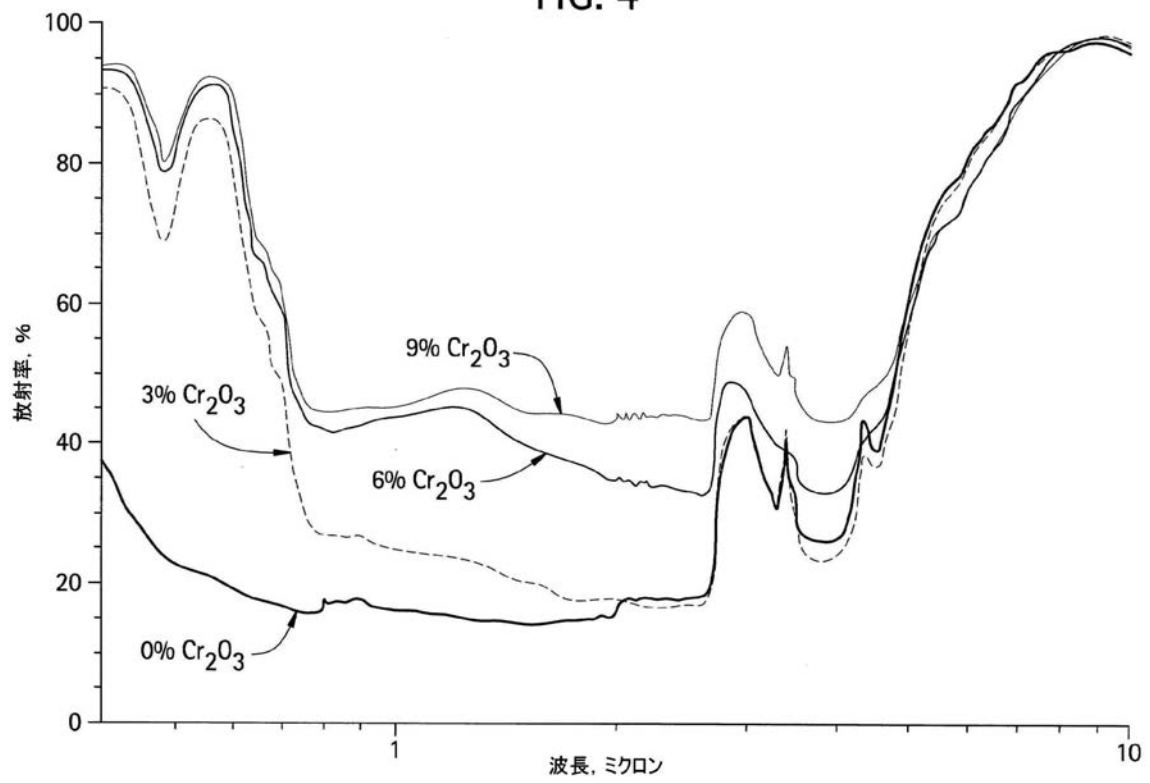
【図 3】

FIG. 3



【図 4】

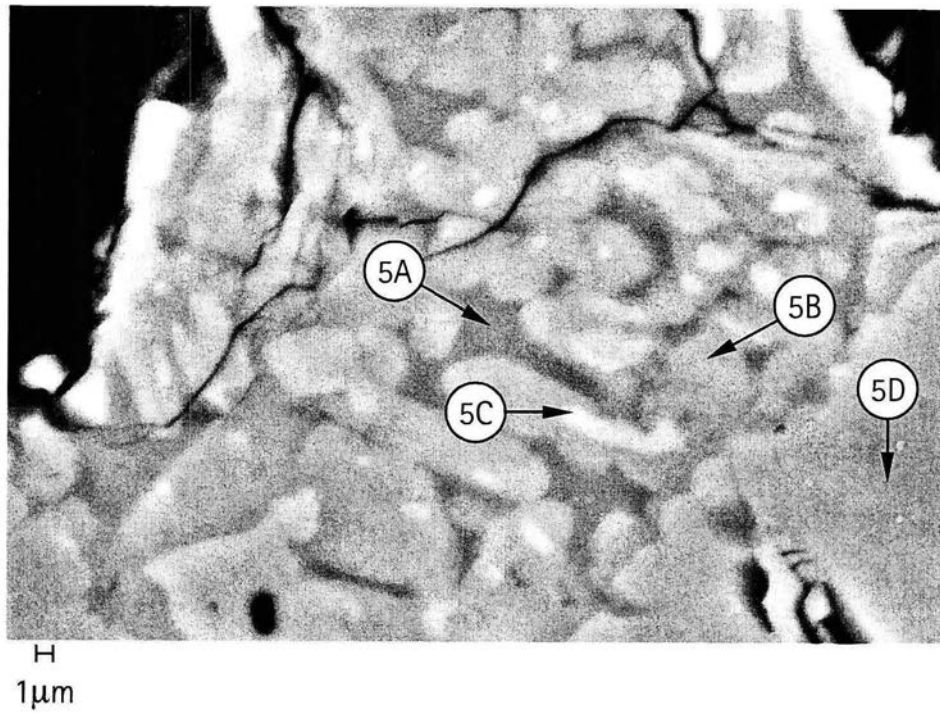
FIG. 4



【図 5】

FIG. 5

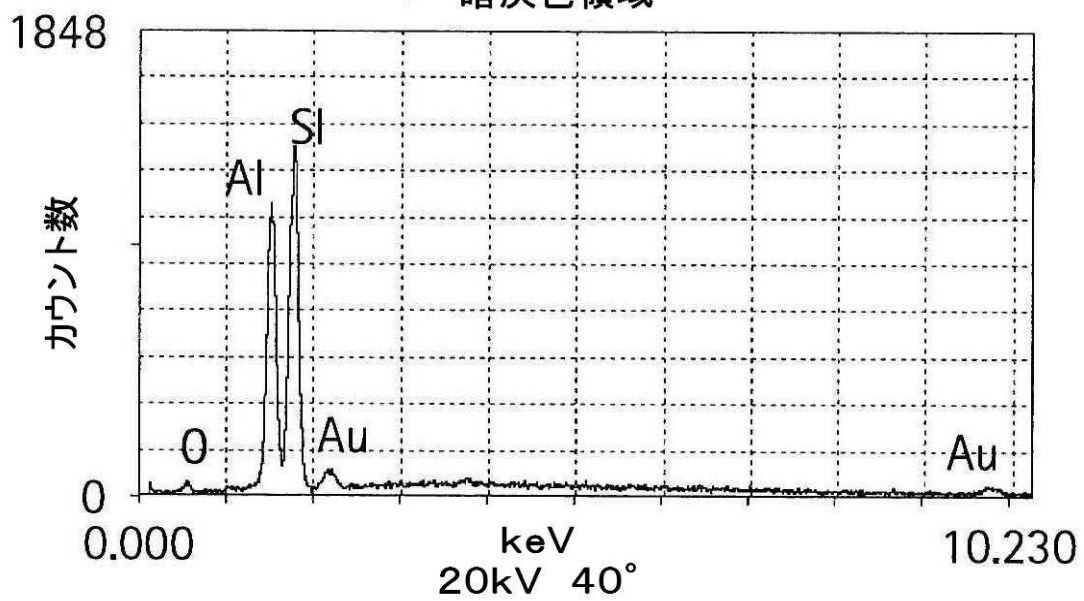
0%Cr 1650°C 2時間



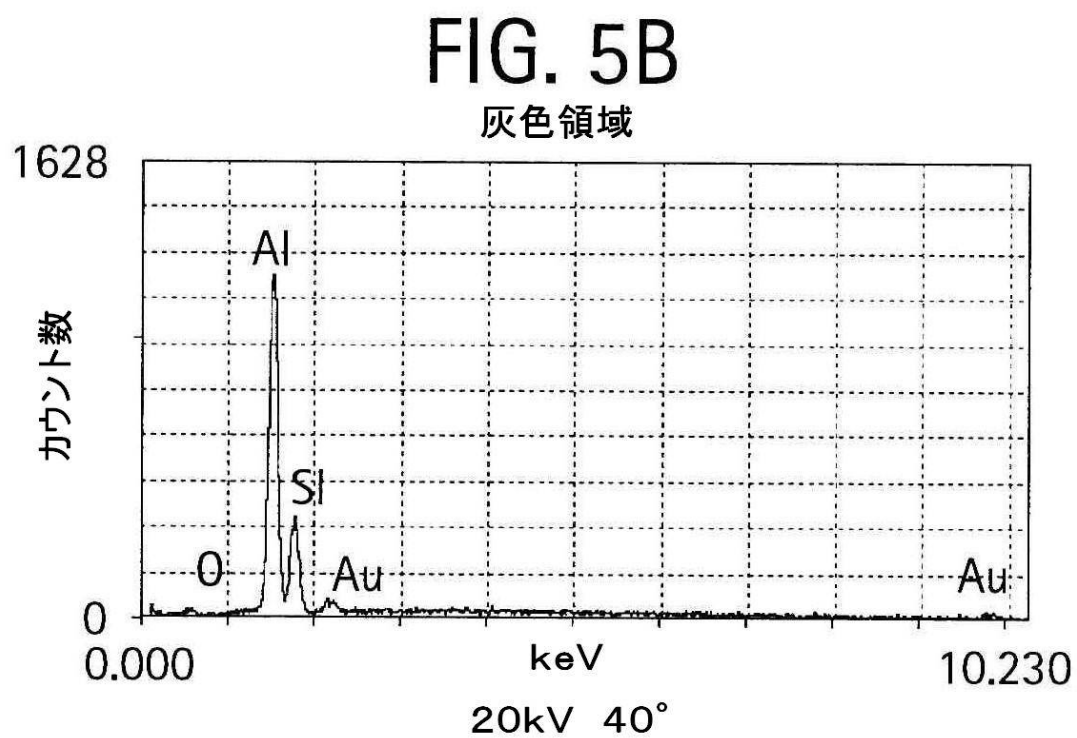
【図 5 A】

FIG. 5A

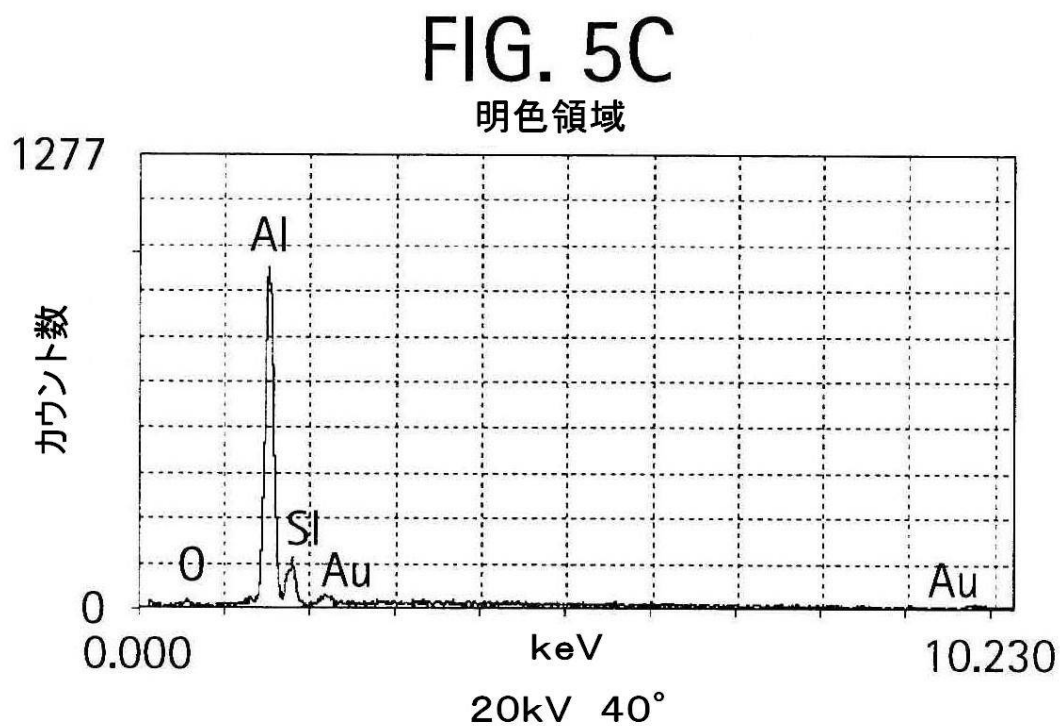
暗灰色領域



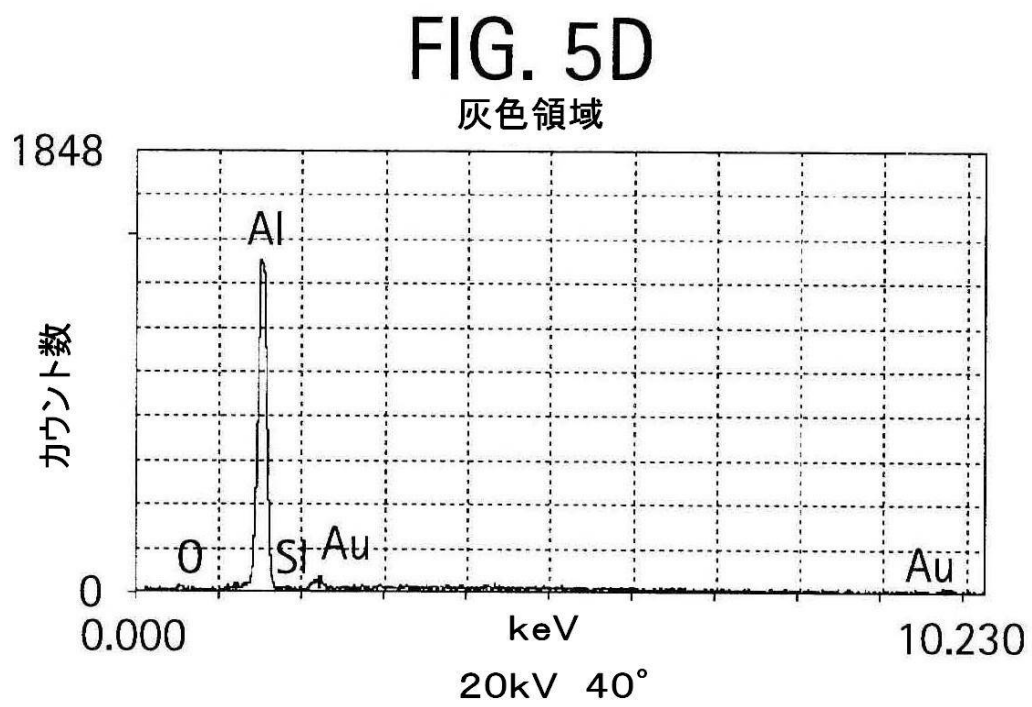
【図 5 B】



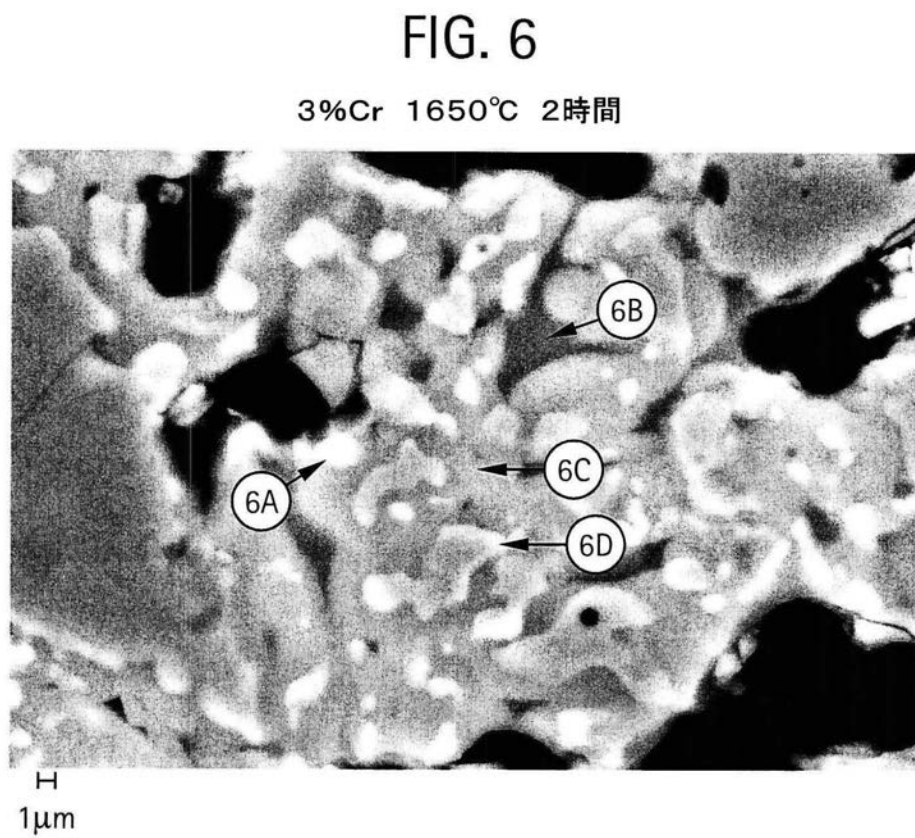
【図 5 C】



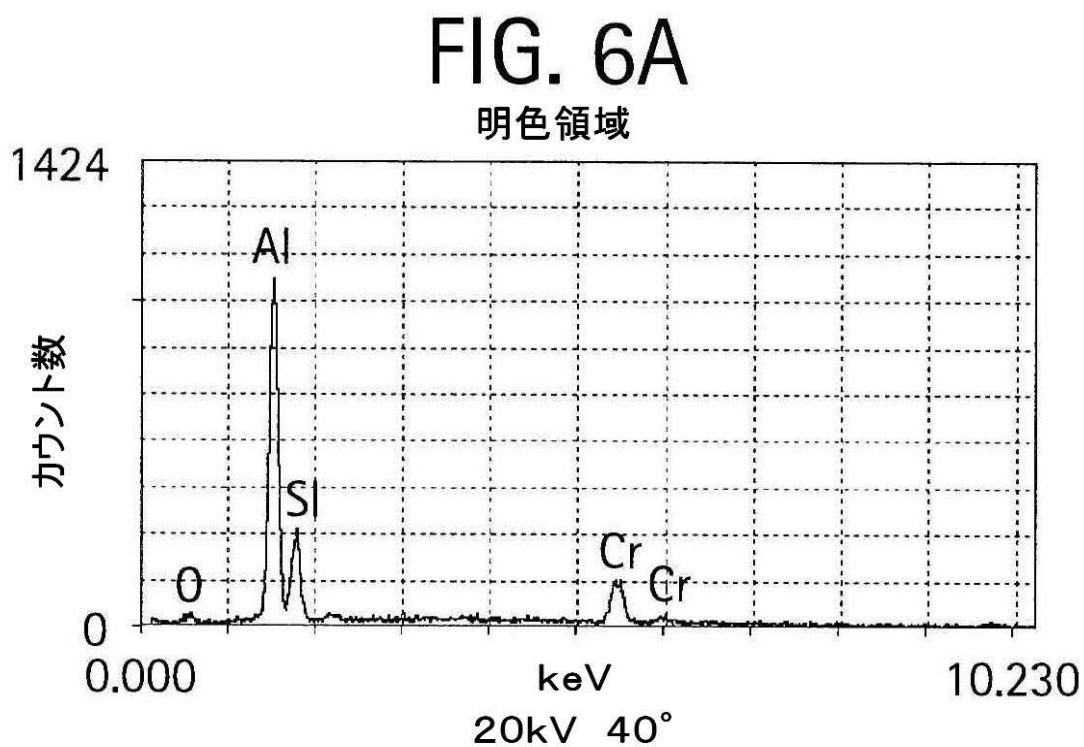
【図 5 D】



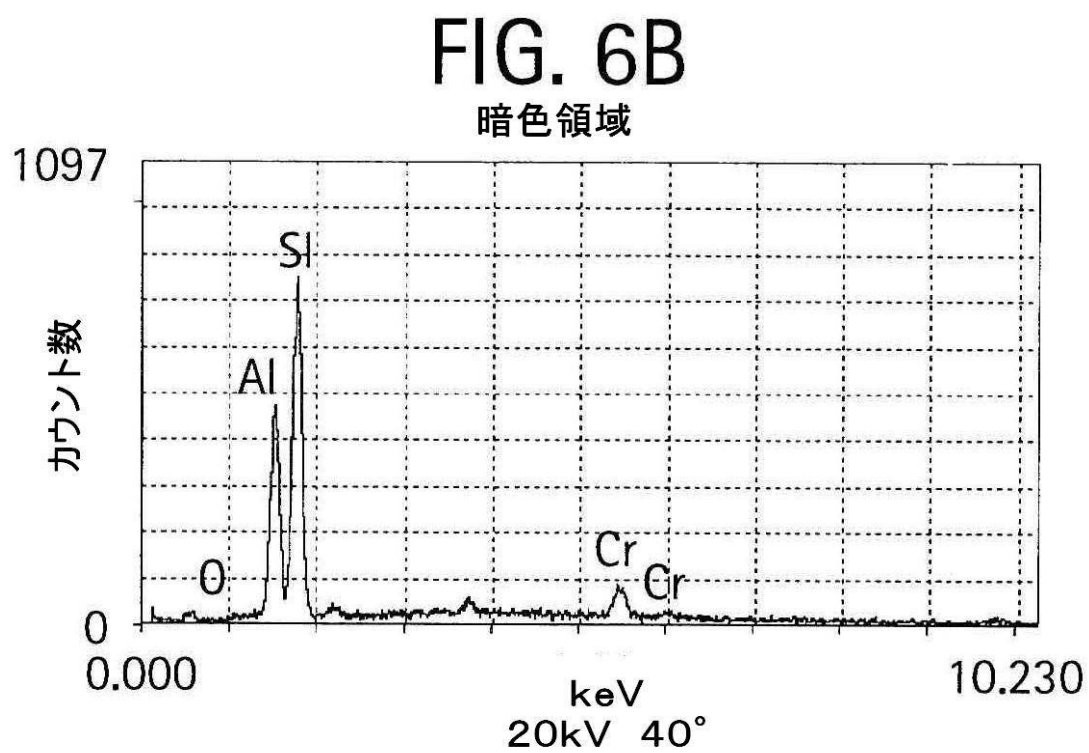
【図 6】



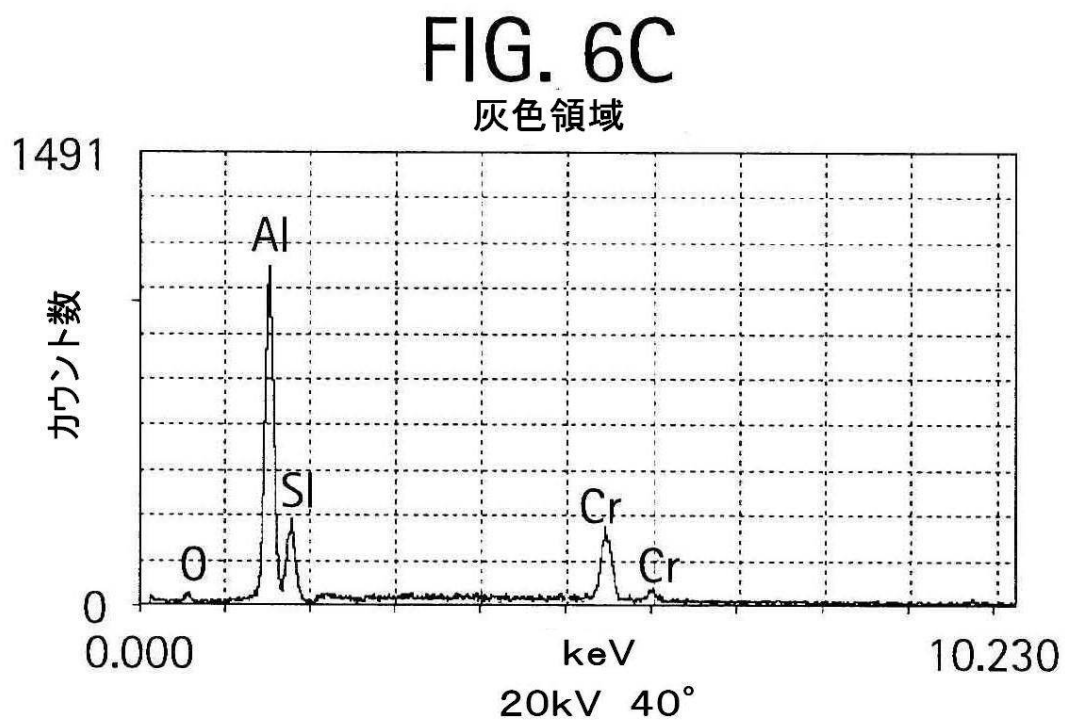
【図 6 A】



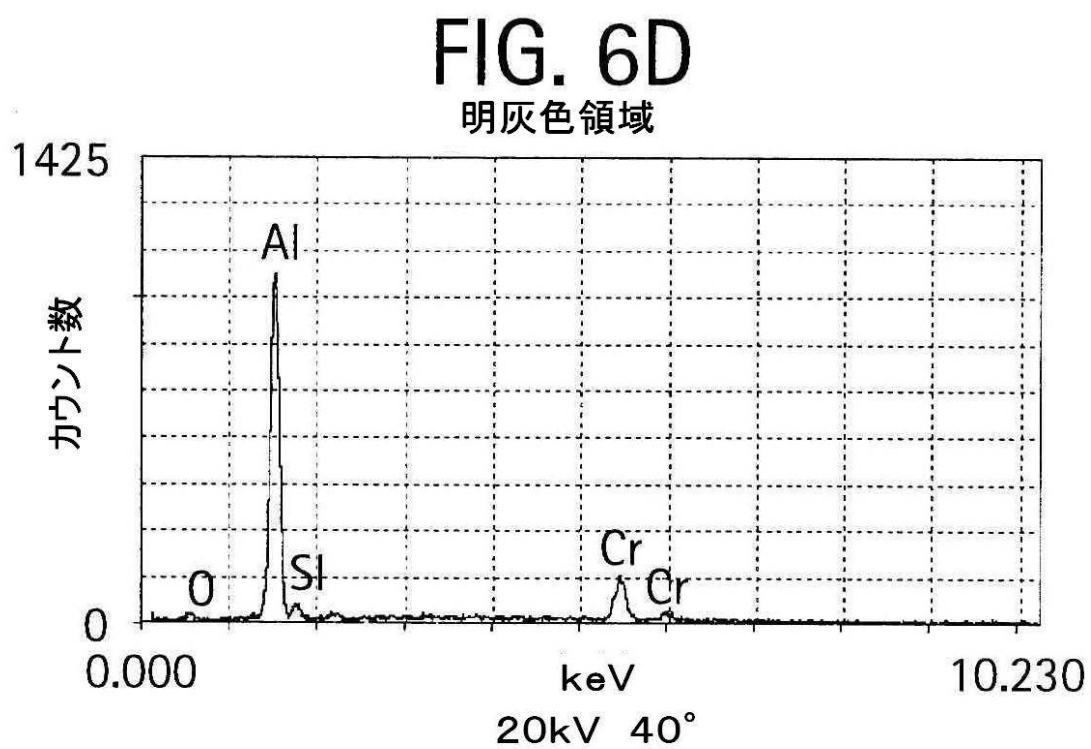
【図 6 B】



【図 6 C】



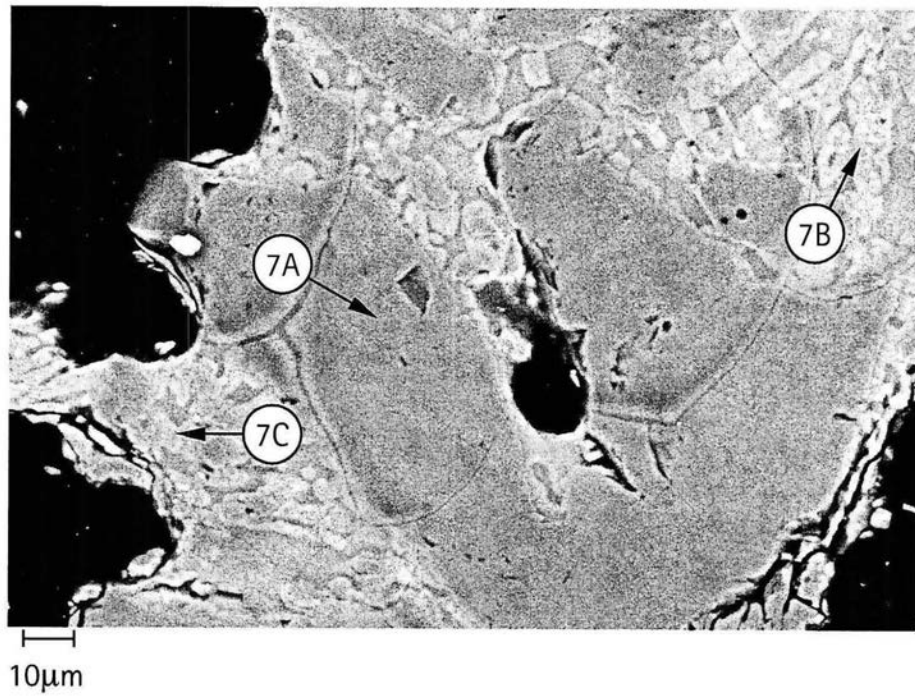
【図 6 D】



【図 7】

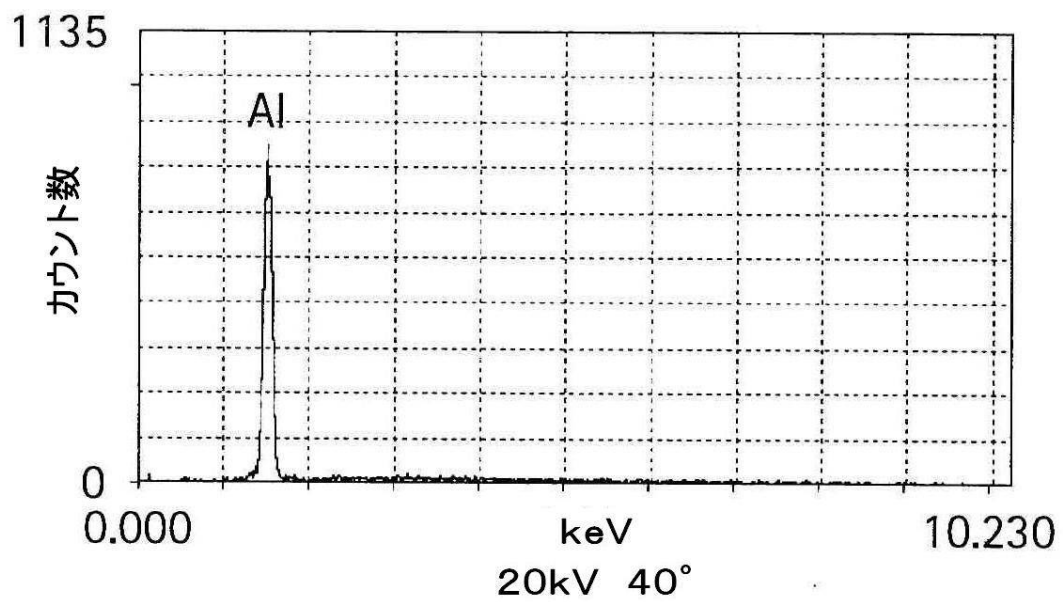
FIG. 7

3%Cr 1650°C 2時



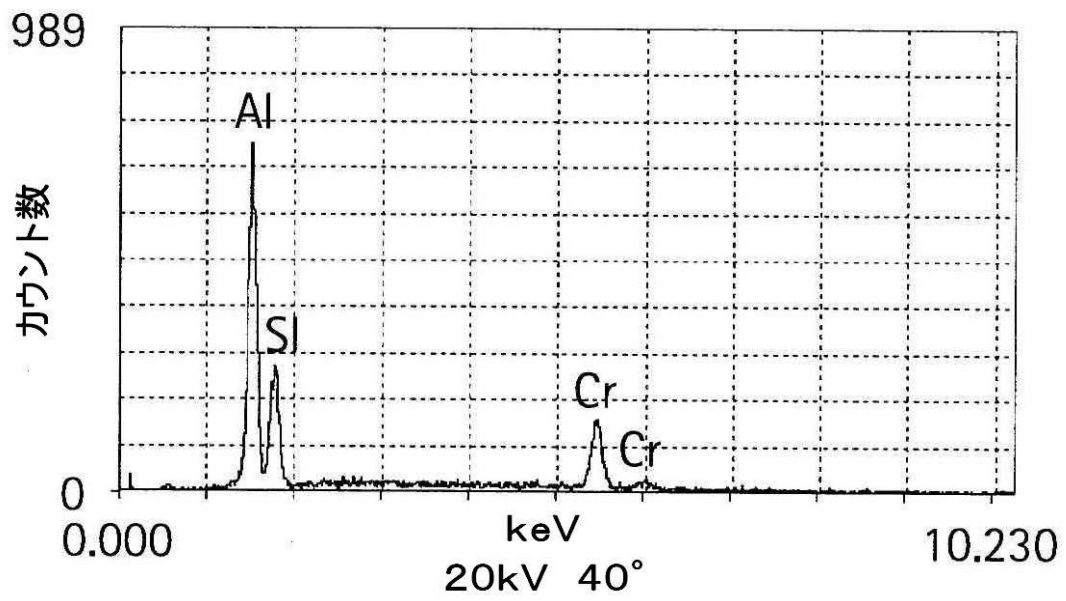
【図 7 A】

FIG. 7A



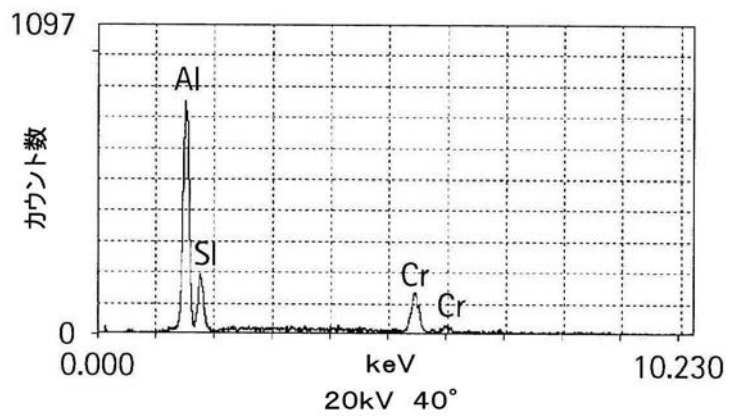
【図 7 B】

FIG. 7B



【図 7 C】

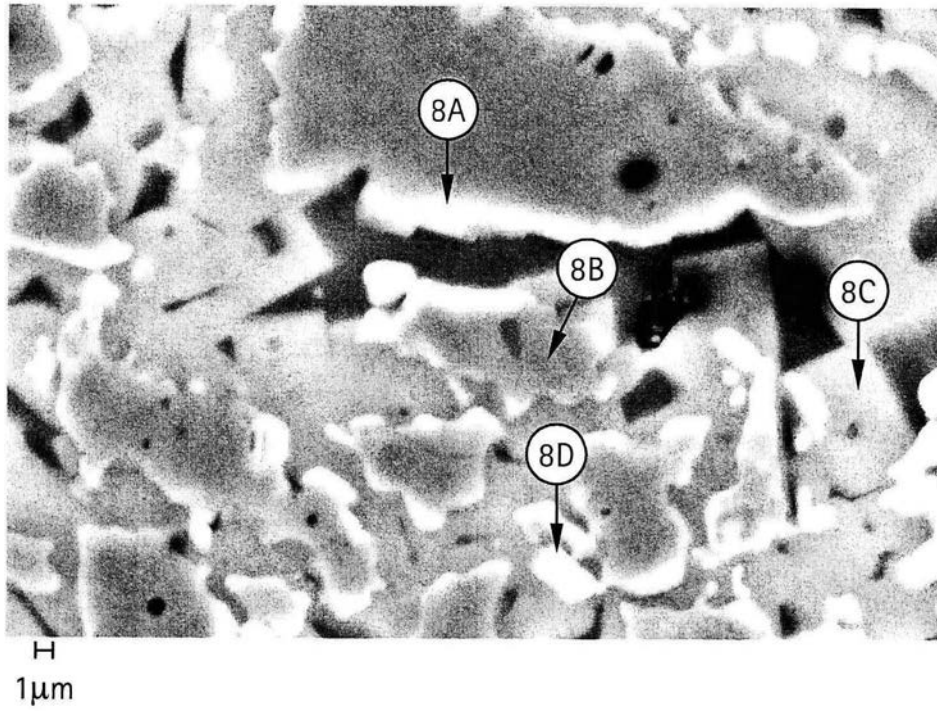
FIG. 7C



【図 8】

FIG. 8

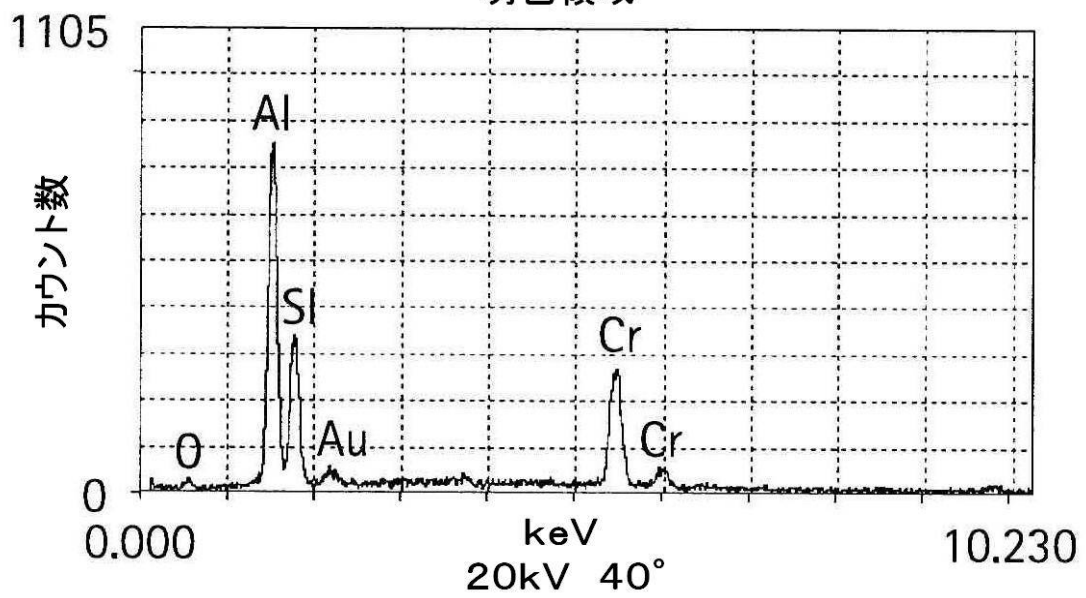
6%Cr 1650°C 2時間



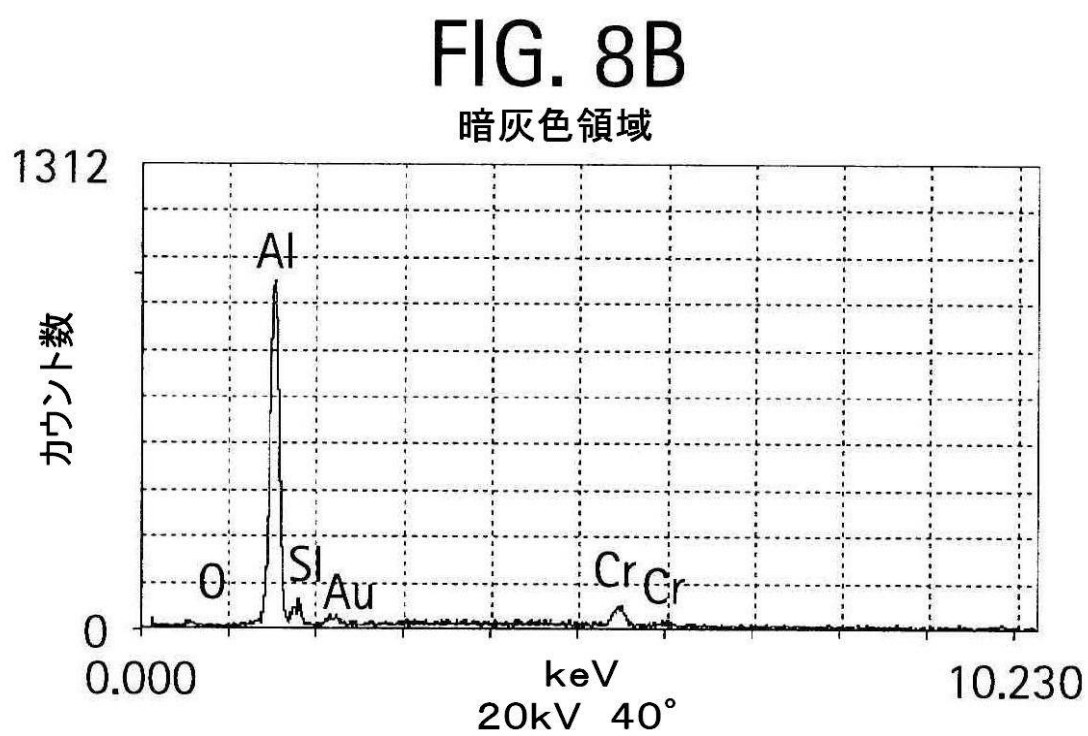
【図 8 A】

FIG. 8A

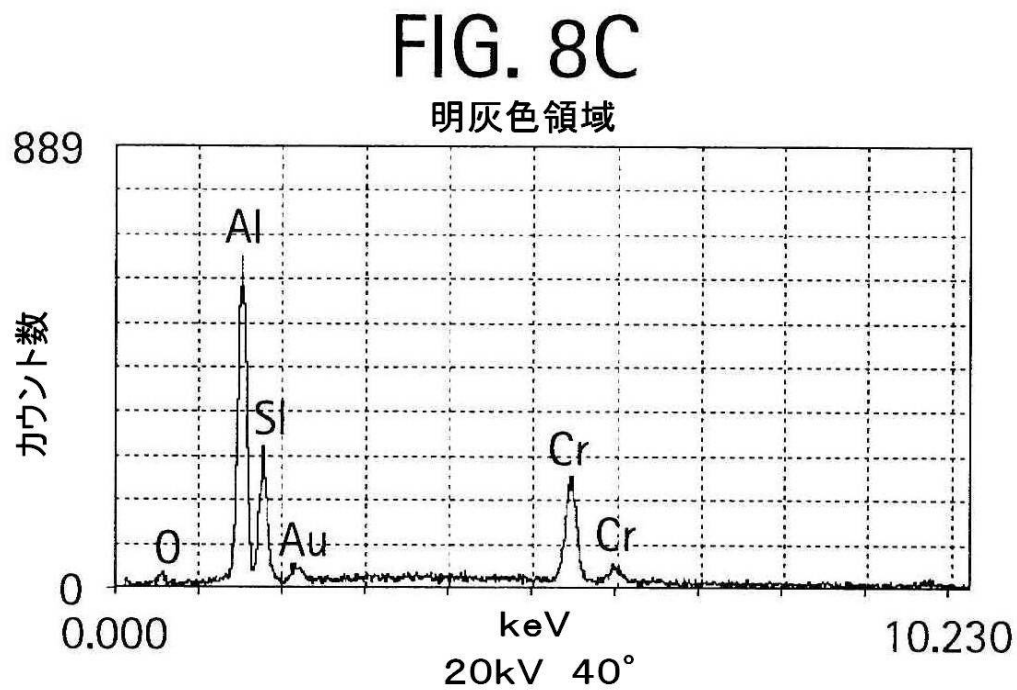
明色領域



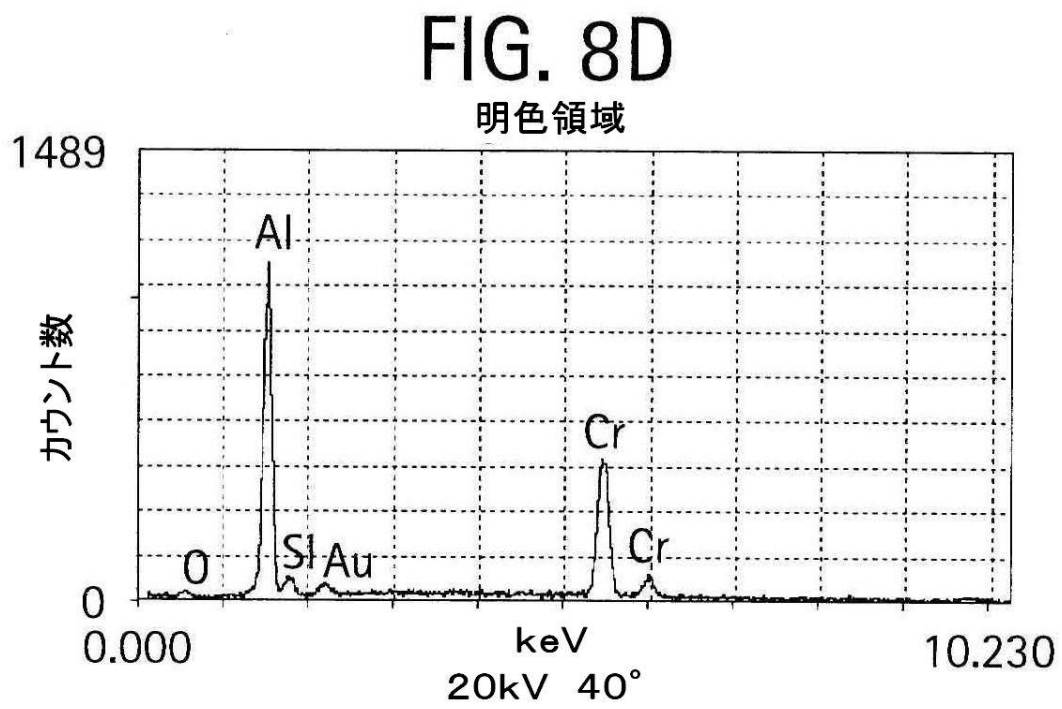
【図 8 B】



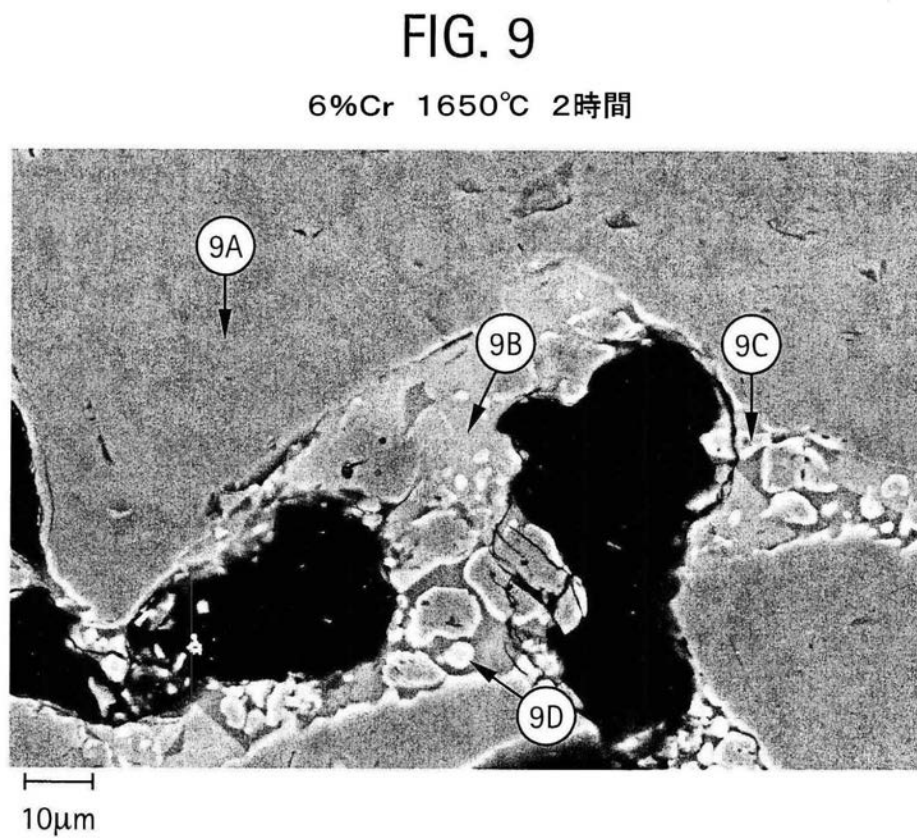
【図 8 C】



【図 8 D】

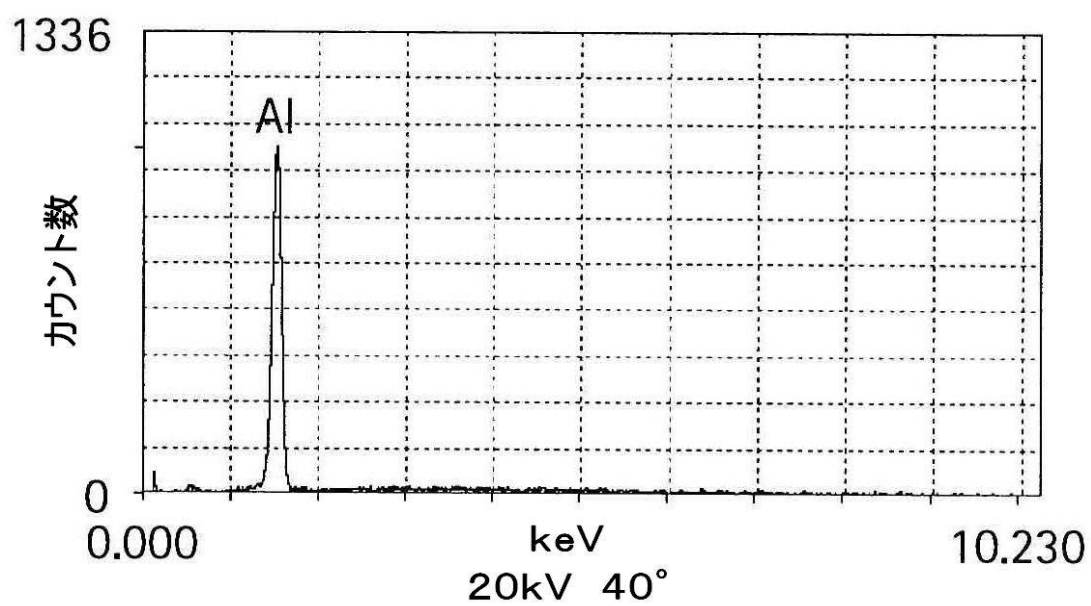


【図 9】



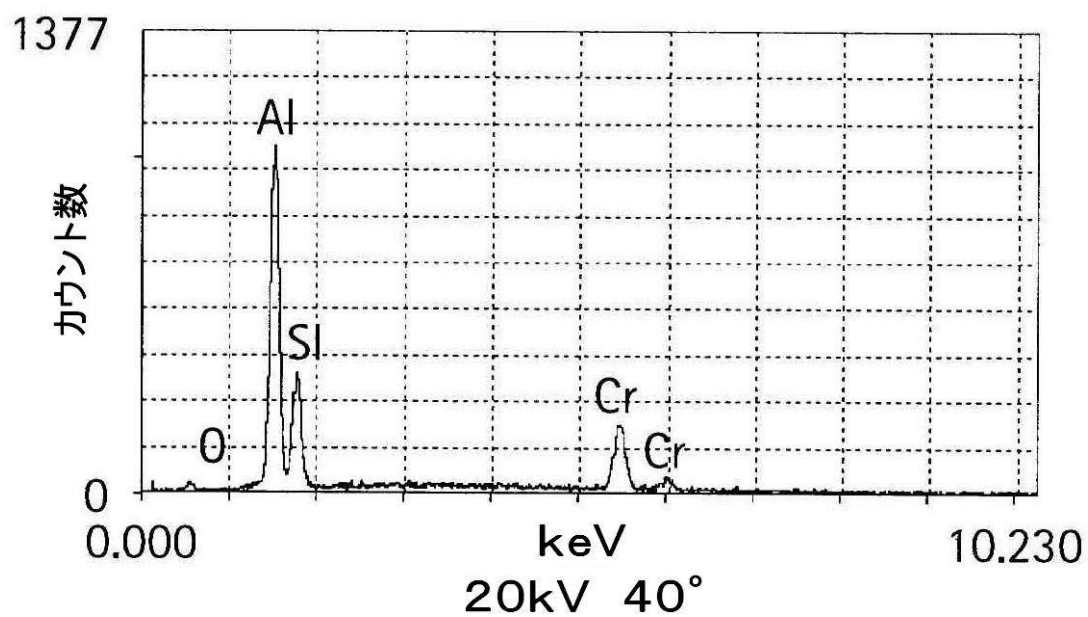
【図 9 A】

FIG. 9A



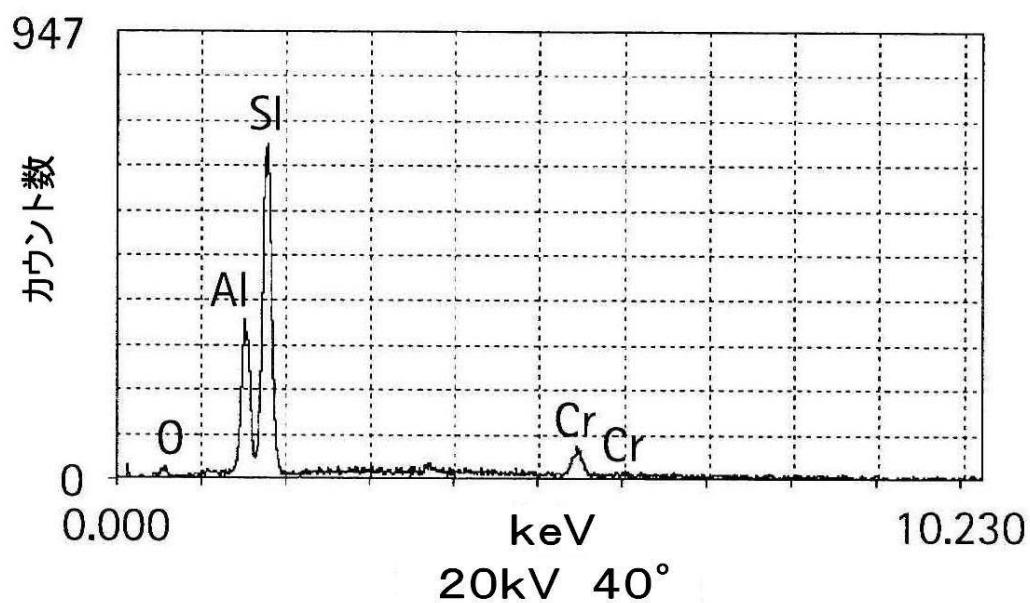
【図 9 B】

FIG. 9B



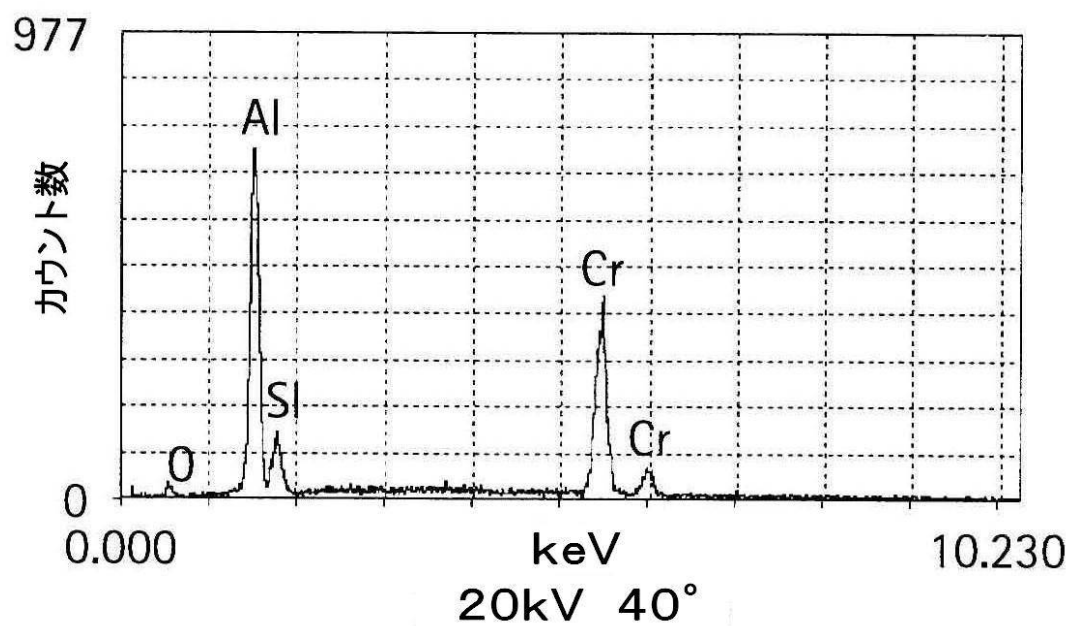
【図 9 C】

FIG. 9C



【図 9 D】

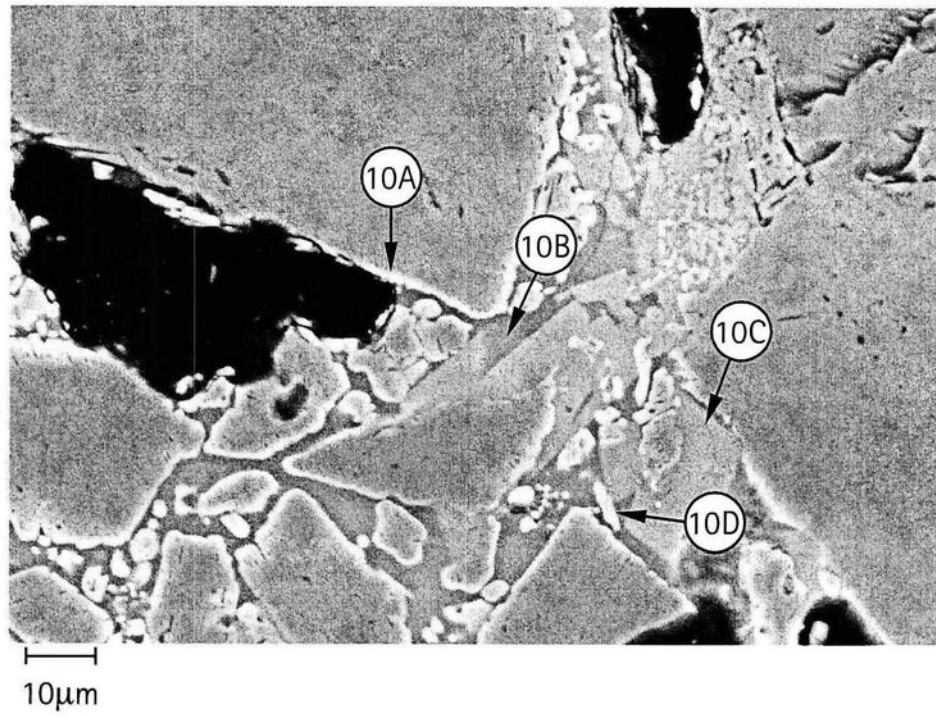
FIG. 9D



【図 10】

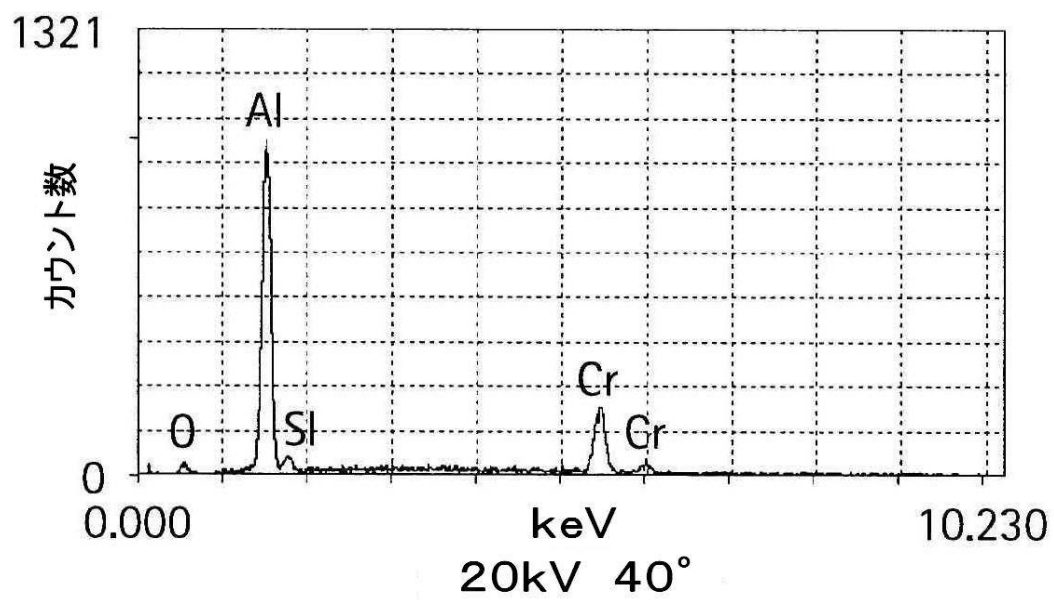
FIG. 10

9%Cr 1650°C 2時間



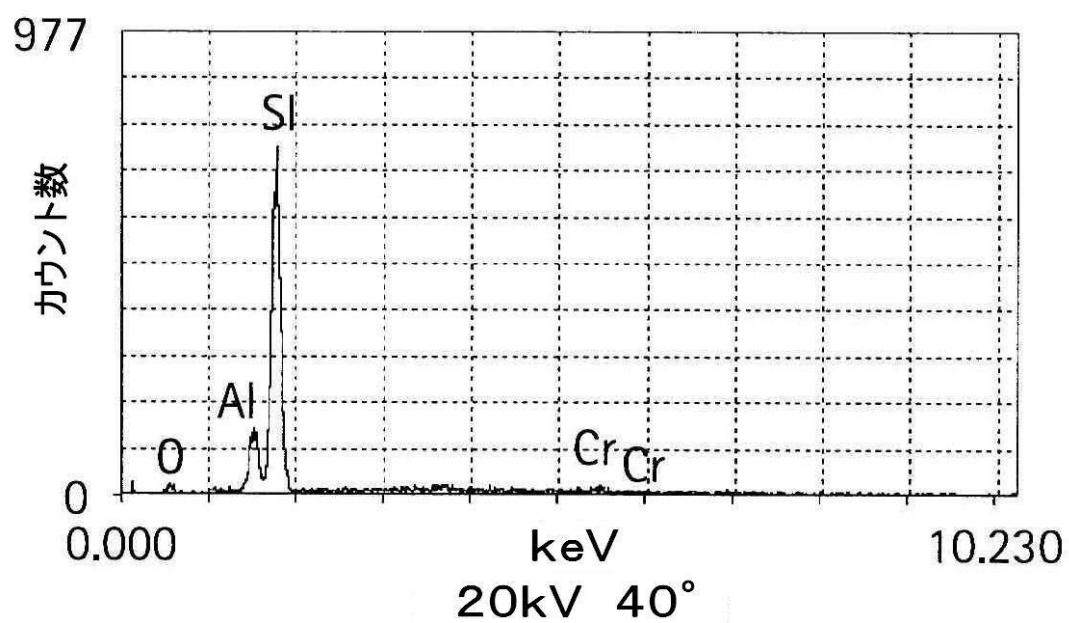
【図 10 A】

FIG. 10A



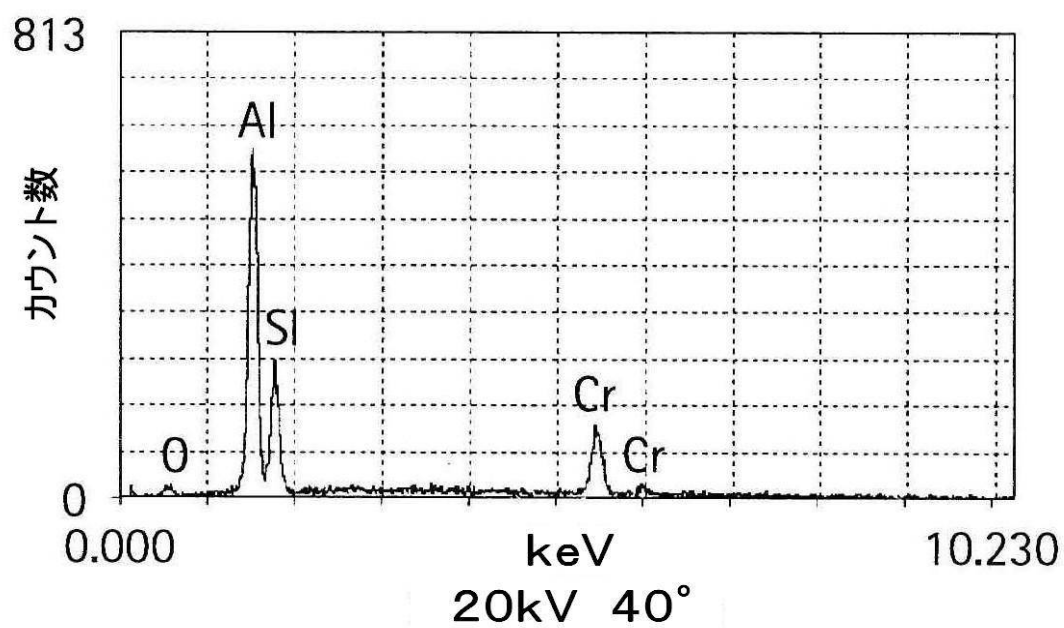
【図10B】

FIG. 10B



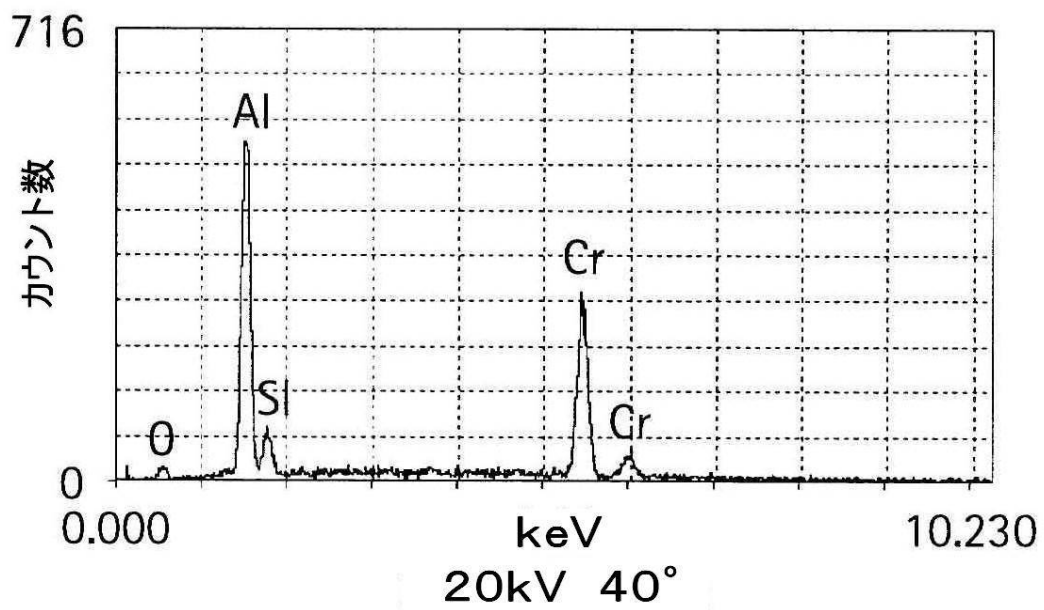
【図10C】

FIG. 10C



【図10D】

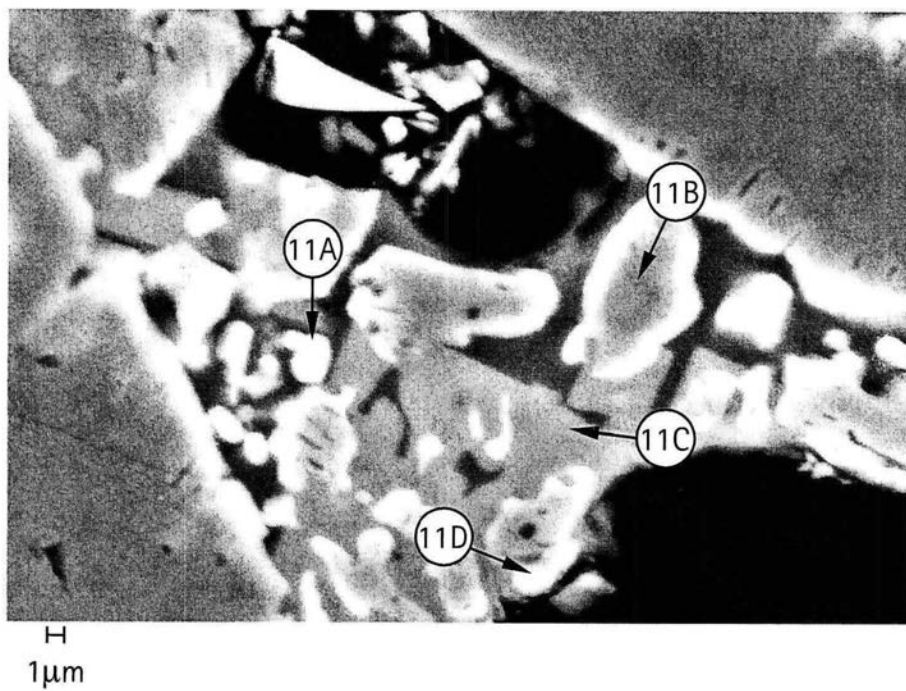
FIG. 10D



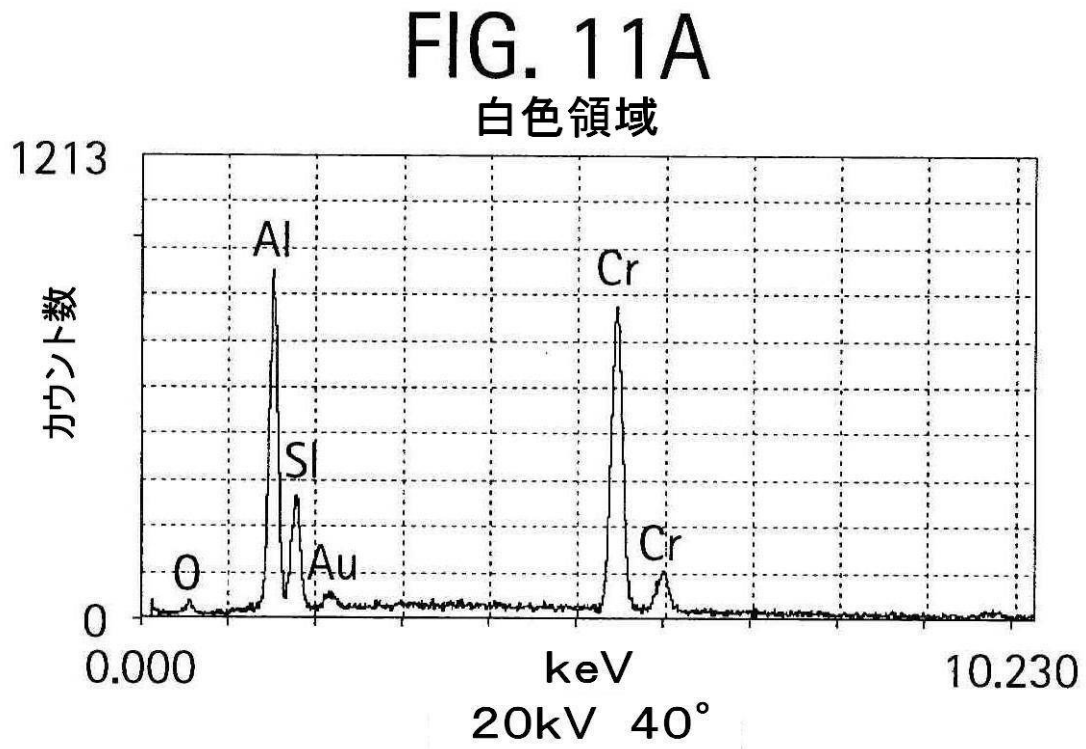
【図11】

FIG. 11

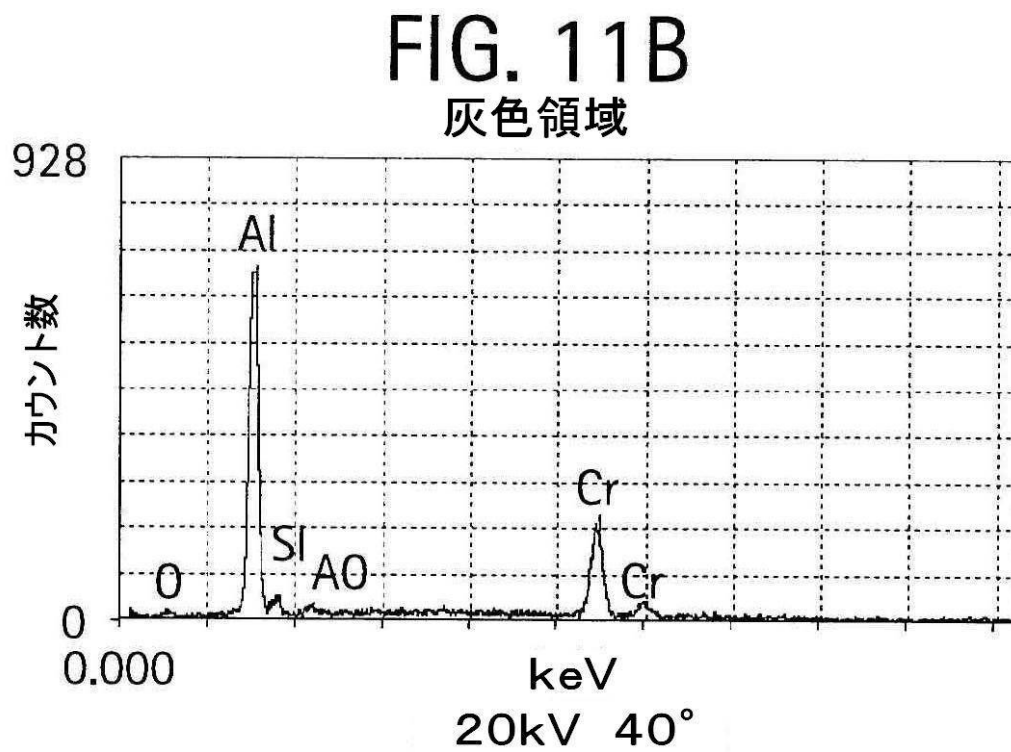
9%Cr 1650°C 2時間



【図 1 1 A】



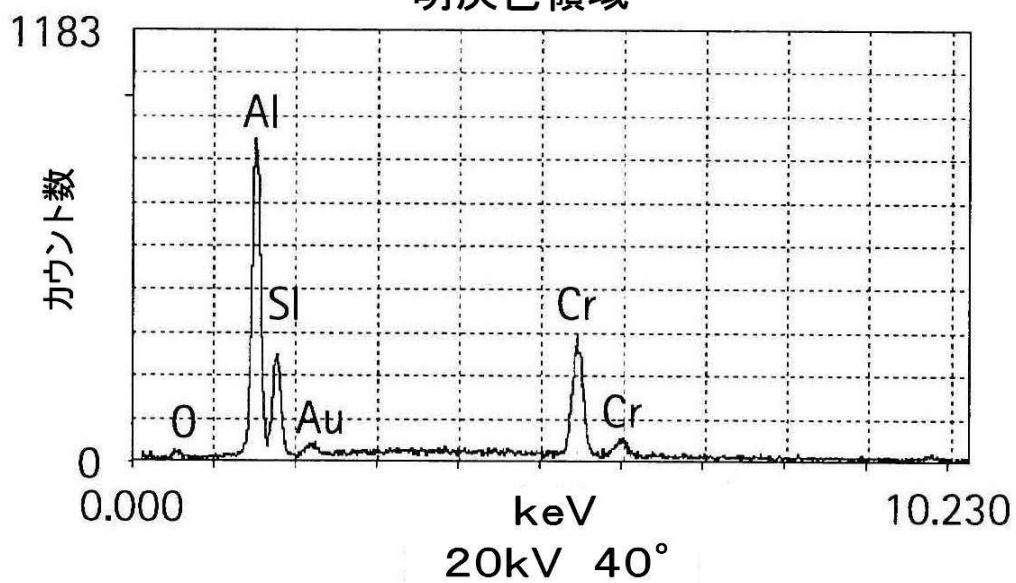
【図 1 1 B】



【図 1 1 C】

FIG. 11C

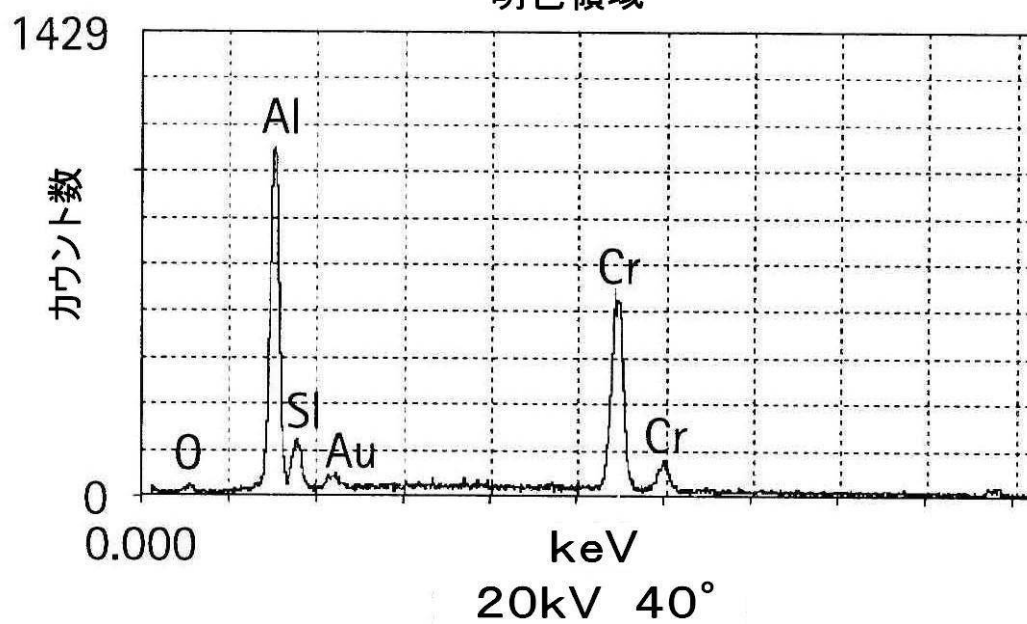
明灰色領域



【図 1 1 D】

FIG. 11D

明色領域



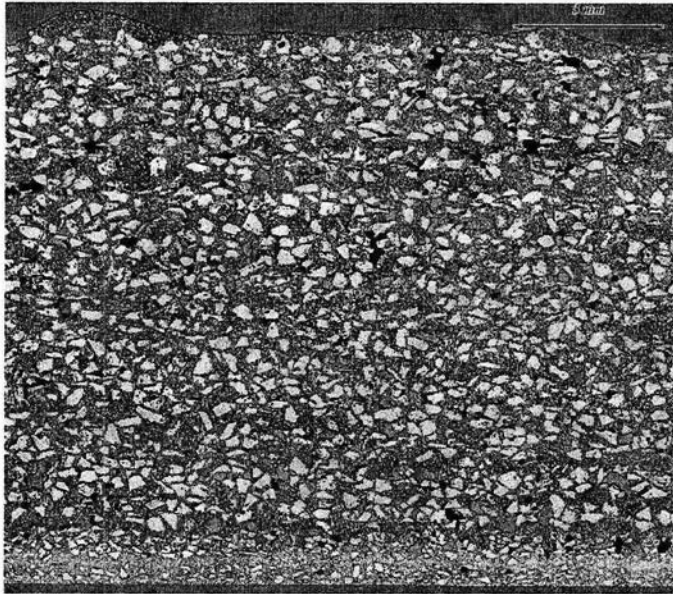
【図 1 2 A】

FIG. 12A

基礎モールド

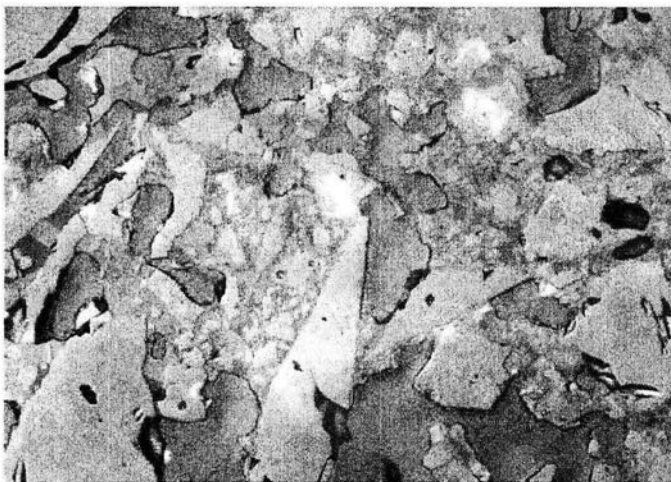
1000°C 1h AC

1550°C 1h AC



【図 1 2 B】

FIG. 12B

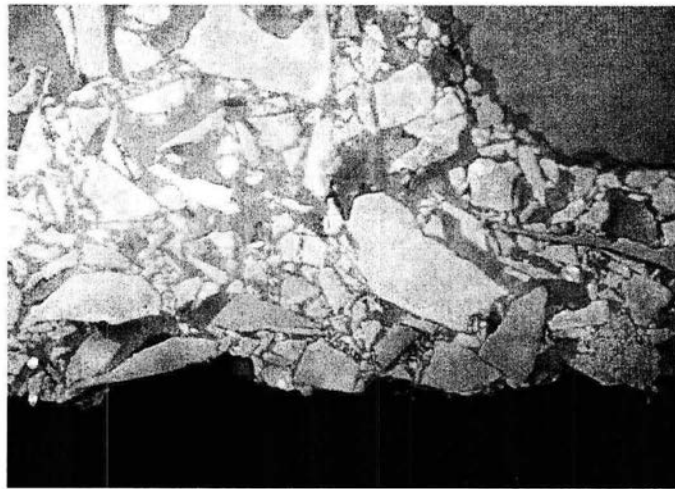


82574C: 1550°C 二次コート

— 20μm

【図 1 2 C】

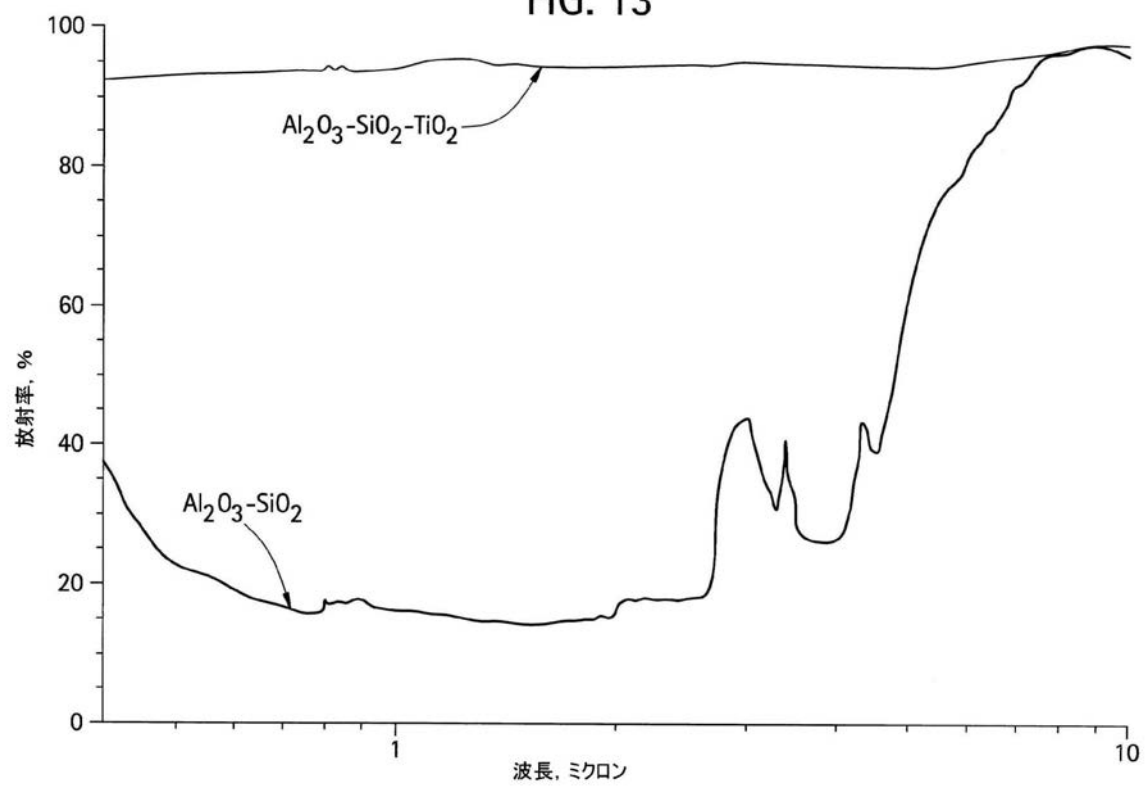
FIG. 12C



82574C:1550°C ジルコンフェースコート — 20μm

【図 1 3】

FIG. 13



フロントページの続き

- (72)発明者 シーチン・ファン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、レイサム、スターボード・ウェイ、6番
- (72)発明者 アデボイエガ・マストド・マキンデ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、アレキシス・アベニュー、2115番
- (72)発明者 ロジャー・ジョン・ペッターソン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、フルトンビル、リバーサイド・ドライブ、20番
- (72)発明者 スティーブン・フランシス・ルトコウスキ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、デュアンズバーグ、ダロー・ロード、1966番
- (72)発明者 ヴェンカット・スブラマニウム・ヴェンカタラマニ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、サクソニー・ストリート、5番

審査官 川崎 良平

- (56)参考文献 特開平11-156483 (JP, A)
特開平06-007882 (JP, A)
国際公開第2007/126895 (WO, A1)
特表平06-504233 (JP, A)
特開平09-155503 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B22C 9/02, 9/04