



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 07 385 T2 2004.05.27

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 016 639 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 07 385.5

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 309 899.5

(96) Europäischer Anmeldetag: 09.12.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.07.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.05.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27.05.2004

(51) Int Cl.⁷: C04B 35/111

C04B 35/65, B22C 9/10

(30) Unionspriorität:
224164 31.12.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, FR, GB, IT, LI

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(72) Erfinder:
**Klug, Frederic Joseph, Schenectady, New York
12303, US; Giddings, Robert Arthur, New York
12159, US**

(74) Vertreter:
**Sieb, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 69514
Laudenbach**

(54) Bezeichnung: **Matrizenzusammensetzungen und Formkörper mit verbesserter Leistung zum Giessen von Gasturbinenbauteilen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf Verbesserungen beim Präzisionsguss von gerichtet erstarrten eutektischen und Superlegierungs-Komponenten und mehr im Besonderen auf Aluminiumoxid-Maskenformen und -kerne zum Einsatz beim Gießen solcher Superlegierungs-Komponenten sowie ein Verfahren zum Herstellen solcher Aluminiumoxid-Maskenformen.

[0002] Turbinen-Schaufeln und -Düsen, die in den neuesten Gasturbinen eingesetzt werden, müssen zu genauen Abmessungen mit engen Toleranzen gegossen werden. Von besonderem Interesse ist die Herstellung von einkristallinen und gerichtet erstarrten Gusskörpern mit genauer Abmessungskontrolle der Dicke und Abmessungen der Metallwand, die das Kühlgas innerhalb der Turbinenschaufel vom heißen Gasstrom trennt. Die Abmessungskontrolle der Metallwand des Gusskörpers erfolgt vorwiegend durch die Eigenschaften der Keramik, als ein Kern bekannt. In dieser Hinsicht ist es wichtig, in der Lage zu sein, einen Kern mit einer Abmessungsgenauigkeit herzustellen, die den Abmessungen des erwünschten Metall-Gusskörpers entspricht.

[0003] Zusätzlich zum Erfordernis der Abmessungsgenauigkeit beim Gießen des Keramikkernes erfordert die Herstellung der oben beschriebenen, gerichtet erstarrten eutektischen Metalllegierungen und Superlegierungen auch, dass der Kern nicht nur abmessungsmäßig stabil, sondern auch genügend fest ist, um den Gusskörper zu enthalten und zu formen. Zusätzlich muss ein solcher Kern genügend haltbar und verformbar sein, um das mechanische Reißen (Heißreißen) des Gusskörpers während des Abkühlens und Erstarrens zu verhindern. Weiter müssen die Kernmaterialien in der Lage sein, Gießtemperaturen für Superlegierungen von 1.500°C bis 1.650°C zu widerstehen.

[0004] Der Stand der Technik schließt die Verwendung von Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Zirkon (Cristobalit) als Kern- und Form-Materialien ein. Die Abmessungskontrolle des Siliciumdioxid-Kernes ist aus mindestens zwei Gründen schwierig. Erstens sind die Siliciumdioxid-Materialien auf kristalliner Grundlage für das Kernmaterial für martensitische Phasenänderungen während des Gussverfahrens empfindlich. Praktisch können daher aus solchen Materialien hergestellte Kerne vor dem Einsatz beim Gießen nicht vollständig gesintert werden. Andererseits kann der Kern, nachdem er abgekühlt ist, reißen, während er sich noch in der zugehörigen Form befindet. Zweitens sind thermische Ausdehnungs-Unterschiede zwischen dem Siliciumdioxid-Kern und der dazugehörigen Form typischerweise sehr groß. Demgemäß ist es schwierig, wenn nicht unmöglich, den Siliciumdioxid-Kern innerhalb einer dazugehörigen Form genau zu fixieren, ohne den Siliciumdioxid-Kern empfindlich für ein Reißen zu machen.

[0005] Aluminiumoxid selbst wurde ohne ein chemisches oder physikalisches Bindermaterial auf der Grundlage sowohl der chemischen Verträglichkeit als auch der Auslaugbarkeit ebenfalls als ein potentielles Kern- oder Form-Material identifiziert. Unerträglicherweise ist bekannt, dass aus Aluminiumoxid-Verbundmaterialien zusammengesetzte keramische Materialien während des Glühens außerordentlich stark schrumpfen und im geglühten Zustand höhere als erwünschte Dichten aufweisen. Ein solches Schrumpfen ist für Anwendungen nicht akzeptabel, bei denen eine Abmessungs-Präzision während der Herstellung erforderlich auf, wie bei der Herstellung gerichtet erstarrter eutektische Metalllegierungen und Superlegierungen.

[0006] Das Schrumpfen mit einer dazugehörigen Abnahme der Porosität führt zu einem Keramik-Gegenstand mit ungeeigneten mechanischen Eigenschaften für das Gießen von Superlegierungen. Weil es im Allgemeinen eine beträchtliche Fehlanpassung bei der thermischen Ausdehnung zwischen der Keramik und der Legierung gibt, erfährt die Legierung beim Abkühlen von der Superlegierungs-Gießtemperatur Schrumpfspannungen und Längs-Zugspannungen. Ist der Keramik-Gegenstand sehr dicht (d. h., nicht porös) und hat er wenig Plastizität und eine hohe Beständigkeit gegen Verformung bei erhöhten Temperaturen, dann kann dies zu einem mechanischen Reißen oder Hitzereißen der Legierung in dem Keramik-Gegenstand führen.

[0007] US-PS 4,164,424 offenbart Keramikkerne geringer Schrumpfung aus Aluminiumoxid, die genügend Porosität aufweisen und daher zum Einsatz beim Präzisionsguss gerichtet erstarrter eutektischer und Superlegierungs-Materialien geeignet sind. Ein reaktionsfähiges unbeständiges bzw. flüchtiges Füllstoff-Material, das Aluminium einschließen kann, wird mit dem Aluminiumoxid-Pressling zur Bildung eines "grünen" bzw. ungesinterten Produktes vermischt. Das ungesinterte Produkt wird dann danach bei einer erhöhten Temperatur unter einer reduzierenden (z.B. Wasserstoffgas) oder inerten Atmosphäre geglüht, wodurch das Reaktanten-Material im unbeständigen Füllstoff Material den Anteil des Aluminiums reduziert, das teilweise im gasförmigen Zustand aus dem Pressling entfernt wird. Einige dieser Gase scheiden sich durch einen Dampfphasen-Transport auf anderen Aluminiumoxid-Körnern nieder, was deren Vergrößerung und Abrundung verursacht und ein Netzwerk enger verbindender Brücken zwischen den Aluminiumoxid-Körnern erzeugt. Mit der Bildung größerer Teilchen wird die Schrumpfung des Keramikkernes gemildert, was die Herstellung eines solchen Kernes mit Abmessungsgenauigkeit gestattet. Weiter wird genügend Porosität beibehalten, sodass der Kern keine zu grosse Festigkeit entwickelt.

[0008] Unerträglicherweise ist das Verfahren zur Herstellung von Keramik-Gegenständen; das in der US-PS 4,164,424 offenbart ist, relativ teuer und erfordert Öfen mit genauer Kontrolle des Wasserdampfdruckes. Besteht die kontrollierte Atmosphäre aus Wasserstoffgas, darin müssen wegen der explosiven Natur einer sol-

chen Atmosphäre zusätzliche Sicherheits-Vorkehrungen getroffen werden. Das Formverfahren im Zusammenhang mit dem "grünen" Zwischenprodukt in der US-PS 4,164,424, nämlich Hochdruckspritzguss, erfordert typischerweise eine teuere Ausrüstung, die eine häufige Instandsetzung erfordert, z. B. wegen Werkzeugabrieb, was die Fabrikation kommerziell unattraktiv macht.

[0009] Das in der US-PS 4,164,424 offenbarte Verfahren wird weiter durch die Verwendung von Wachsbindern gehindert. Wachsbinden werden typischerweise eingesetzt, um die Festigkeit des "grünen" Zwischenproduktes zu fördern. Die Entfernung eines solchen Binders während des Glühens ist sehr zeitaufwändig, da sie auf der Kapillarwirkung beruht, die durch Oberflächenkräfte, die granulare Teilchen umgeben, induziert wird. In jedem Falle muss die Herausnahme des "grünen" Produktes notwendigerweise langsam erfolgen, da ein solches "grünes" Produkt verletzbar ist für ein Reißen, Einsacken oder Bläschen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Gemäß den Lehren dieser Erfindung wird ein neuer und verbesserter Kern zum Einsatz beim Präzisionsguss von gerichtet erstarrten eutektischen und Superlegierungs-Materialien, ein "grünes" Zwischenprodukt und ein neues und verbessertes Verfahren zum Herstellen eines solchen Kernes und "grünen" Produktes geschaffen. Das neue und verbesserte Verfahren zum Herstellen eines solchen Kernes mildert die Wirkungen der Verdichtung während des Sinterns und erleichtert daher die Herstellung eines Kernes mit Abmessungsgenauigkeit. Das resultierende gesinterte Keramikprodukt ist abmessungsmäßig stabil und von einer erwünschten Festigkeit, um die Verformung während des Abkühlens und Verfestigens einer gegossenen Legierung zu gestatten. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung fördert Weiter die Effizienz des Herstellens solcher Kerne durch Erleichtern der Schaffung von festen, aber porösen "grünen" Zwischenprodukten, deren Binder während des Erhitzen des Kernes leicht entfernt (ausgetrieben) werden kann, was die gesamte Glühzeit verringert.

[0011] Als ein Mittel zum Überwinden der Nachteile der Verfahren des Standes der Technik und als ein Mittel zum Herstellen eines neuen und verbesserten Kernproduktes zum Einsatz beim Präzisionsguss von gerichtet erstarrten eutektischen und Superlegierungs-Materialien stellt die vorliegende Erfindung in einem ihrer breiteren Aspekte ein verbessertes Verfahren zum Herstellen eines geglühten Keramik-Gegenstandes bereit, der geeignet ist zum Einsatz als ein Kern beim Präzisionsguss eines gerichtet erstarrten eutektischen und Superlegierung-Materials, umfassend die Stufen des Herstellens einer Keramik-Aufschämmung, umfassend Aluminiumoxid, Aluminium und eine Lösung eines polymerisierbaren Binders in einer Flüssigkeit, Formen der Aufschämmung zu einem "grünen" Produkt eines Körpers mit der Gestalt des Gegenstandes und Erhitzen des "grünen" Produktes in einer Sauerstoff haltigen Atmosphäre. Vorteilhafterweise fixiert der polymerisierbare Binder sterisch Aluminiumoxid-Teilchen in dem "grünen" Produkt, um eine Aluminiumoxid-Konzentration zu vermeiden und sicherzustellen, dass es weiterhin kontinuierlich im Kern dispergiert ist, um eine gleichmäßige Oxidation zu gestatten, wenn ein solcher Kern in einer Sauerstoff haltigen Umgebung angeordnet ist.

[0012] Im Kontext dieser Erfindung schließt die Flüssigkeit, die den polymerisierbaren Binder enthält, Wasser, eine organische Lösung oder eine Mischung von Wasser und einer organischen Lösung ein. Eine organische Lösung ist weiter als irgendeine Flüssigkeit definiert, die ein organisches Material enthält, das als Binder benutzte Monomer im Wesentlichen löst. Geeignete Beispiele von Flüssigkeiten, die in dieser Erfindung eingesetzt werden können, umfassen Wasser, Alkohole, Toluol, Hexan, deren Mischungen und Ähnliche.

[0013] Das Erhitzen des "grünen" Produktes der vorerwähnten Zusammensetzung in einer Sauerstoff haltigen Umgebung wird vorzugsweise bei Temperaturen ausgeführt, bei denen die in der Binderkomponente des "grünen" Produktes enthaltene Flüssigkeit rasch verdampft. Dies führt zu einem "grünen" Zwischenprodukt mit offener Porosität, unter anderem aufgrund der Verdampfung der Flüssigkeit, die es vorteilhafterweise Sauerstoff gestattet, besser in das "grüne" Produkt einzudringen, und dadurch die Oxidation des damit vermischten Aluminiums zu erleichtern. Die Oxidation von Aluminium im "grünen" Produkt beim Erhitzen ist außerordentlich erwünscht, da dies kleine Aluminiumoxid-Kristallite bildet, die sich mit ursprünglich vermischem Aluminiumoxid innerhalb des "grünen" Produktes verbinden und einen festeren Kern bilden. Aufgrund der volumenmäßigen Ausdehnung während des Reaktions-Binde-Prozesses vermindert sich die Schrumpfung des Produktes. Die resultierende Abnahme der Schrumpfung des Produktes ist außerordentlich erwünscht, da die Endabmessungen der Gestalt des Produktes einfacher zu kontrollieren sind und dies zu einer Reproduzierbarkeit des Keramikproduktes führt. Die bessere Reproduzierbarkeit der Abmessungen des Keramikproduktes führt zu einer verbesserten Abmessungskontrolle bei den präzisionsgegossenen Superlegierungen. Vorteilhafterweise ist der polymerisierbare Binder von einer Art, die beim Aussetzen gegenüber Wärme oxidiert und/oder verdampft. Im Besonderen verursacht die Erhitzungsstufe des vorerwähnten Verfahrens, das ein Erhitzen auf eine Temperatur (typischerweise im Bereich von etwa 300–1.350°C) einschließt, das Reaktions-Verbinden des Aluminiums innerhalb des grünen Produktes mit Aluminiumoxid, was besonders geeignet ist für ein grünes Produkt, das einen polymerisierbaren Binder aufweist, der beim Aussetzen gegenüber solchen Temperaturen verdampft werden kann. Im Besonderen ist ein polymerisierbarer Binder, der bei solchen Temperaturen verdampft oder "verbrennt" (d. h., oxidiert) erwünscht, da dies weiter zur Schaffung von Poren innerhalb des grünen Pro-

duktes mit den oben beschriebenen Vorteilen führt.

[0014] Bei einem solchen breiten Aspekt des Verfahrens der vorliegenden Erfindung stellt dieses Verfahren einen Kern aus der vorerwähnten Zusammensetzung bereit, wobei dessen Erhitzen und das Aussetzen gegenüber einer Sauerstoff haltigen Atmosphäre Folgendes bewirkt:

- (i) Verdampfung der den polymerisierbaren Binder enthaltenden Flüssigkeit, um eine poröse Struktur zu erzeugen;
- (ii) Vergasden des polymerisierbaren Binders, was zu einer stärker porösen Struktur führt und
- (iii) Oxidation des Aluminiums innerhalb des grünen Produktes zu Aluminiumoxid, was durch eine solche poröse Struktur beschleunigt wird, die zu einem Reaktions-Verbinden mit dem zuvor vorhandenen Aluminiumoxid führt und die Festigkeit des Kernes erhöht und zu einer volumenmäßigen Zunahme führt, die dem Schrumpfen aufgrund des Erhitzen entgegenwirkt, was zu einem im Wesentlichen abmessungsmäßig genauen und festen, aber zerkleinerbaren Kern führt.

[0015] Vorteilhafterweise kann die Heizstufe, um das Obige zu bewirken, in einer Stufe ausgeführt werden. Da die zum Verdampfen der flüssigen Komponente des grünen Produktes erforderliche Temperatur typischerweise gering ist (im Bereich von etwa 20°C bis etwa 200°C, da die Flüssigkeit gewöhnlich Wasser oder eine organische Lösung oder eine Mischung daraus ist), während die Temperatur, um eine relativ rasche Oxidation des Aluminiums und das Reaktions-Verbinden in der Sauerstoff haltigen Atmosphäre sowie die Vergasung des polymerisierbaren Binders im Bereich von etwa 300°C bis etwa 1.350°C liegt, und die Temperatur, die zum endgültigen Sintern des grünen Produktes zur Bildung einer gesinterten Keramikform erforderlich ist, im Bereich von etwa 1.360 bis etwa 1.650°C liegt, kann bei der tatsächlichen Ausführung die Heizstufe eine einzige Stufe unter graduell Erhitzen mit zunehmender Temperatur bis zu etwa 1.350 bis etwa 1.650°C bilden, wobei die Rate der Temperatur-Zunahme (des Erhitzen) langsam genug ist, um zugestatten, dass jede dieser Stufen einzeln nacheinander abgeschlossen wird.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform des obigen Verfahrens wird die Aufschlammung durch Gelgießen und vorzugsweise durch Extrudieren oder Gießen der Keramik-Aufschlammung in einen geschlossenen Hohlraum zu einem grünen Produkt geformt. Zum optimalen Reaktions-Verbinden von Aluminiumoxid mit Aluminium ist es bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid zu Aluminium innerhalb der Aufschlammung im Bereich von etwa 20 : 1 bis etwa 6 : 2 liegt, und es ist auch bevorzugt, dass das Aluminiumoxid innerhalb der Mischung der anfänglichen Aufschlammung ein geschmolzenes Aluminiumoxid ist.

[0017] Ein nach den vorbeschriebenen Verfahren hergestellter geglühter Keramik-Gegenstand wird ebenfalls offenbart und beansprucht.

[0018] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Endung bezüglich Aluminium- und Aluminiumoxid-haltiger Kerne und Formen wurde festgestellt, dass es beim Formen des grünen Produktes erwünscht ist, einen polymerisierbaren Binder einzusetzen, um die zeitliche Herstellung des Kernes oder der Form zu erleichtern und die Herstellung eines Kernes oder einer Form einer erwünschten Festigkeit zu erleichtern.

[0019] Gemäß einem anderen Aspekt der Endung stellt die vorliegende Erfindung ein neues grünes Produkt zum Einsatz als eine Maskenform oder als ein -kern beim Präzisionsguss gerichtet erstarrter eutektischer und Superlegierungs-Materialien bereit, bestehend aus einem Gelgegenstand, umfassend Aluminiumoxid, Aluminium, einen polymerisierbaren Binder und eine Flüssigkeit.

[0020] Der polymerisierbare Binder ist in der Lage, bei Anwendung von Wärme auf das grüne Produkt oxidiert oder vergast zu werden, um die Erzeugung einer porösen Struktur zu unterstützen, die zu den oben beschriebenen Vorteilen führt.

[0021] Die vorliegende Erfindung umfasst zusätzlich ein Verfahren zum Herstellen eines grünen Produktes zum Einsatz als eine Maskenform oder ein -kern beim Präzisionsguss gerichtet erstarrter eutektischer oder Superlegierungs-Materialien, umfassend:

- (i) Herstellen einer Keramikaufschlammung von Aluminiumoxid, Aluminium und einer Lösung eines polymerisierbaren Binders in einer Flüssigkeit;
- (ii) Verarbeiten der Aufschlammung zu einem ungesinterten Produkt eines Formkörpers mit der Gestalt des Gegenstandes und
- (iii) Erhitzen des ungesinterten Produktes in einer Sauerstoff haltigen Atmosphäre.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0022] Die vorliegende Erfindung umfasst in einem ihrer Aspekte ein Verfahren zum Herstellen von Kern-Zusammensetzungen und Präzisionsguss-Formen und schließt die Stufen des Herstellens einer Keramik-Aufschlammung, umfassend Aluminiumoxid und Aluminiummetall, Bilden eines grünen Produktes aus einer solchen Mischung unter Anwendung eines Formverfahrens unter geringem Druck, wie Gelgießen, und dann Glühen des grünen Produktes bis zu einer Temperatur von etwa 1.350°C bis etwa 1.650°C unter einer Sauerstoff-haltigen Atmosphäre ein. Dieses Verfahren erleichtert die Herstellung eines Kernes und einer Präzisions-

guss-Form mit Abmessungsgenauigkeit, um für die erwünschten Abmessungen der von einem solchen Kern oder Präzisionsguss-Form zu gießenden Superlegierung geeignet zu sein. Durch dieses Verfahren erzeugte Kerne und Präzisionsguss-Formen sind abmessungsmäßig stabil und von einer erwünschten Festigkeit, um deren Verformung während des Abkühlens und Erstarrens des Gusskörpers zu gestatten.

[0023] Es folgt nun eine detaillierte Beschreibung eines solchen Verfahrens der vorliegenden Erfindung.

[0024] Vor der Bildung des grünen Produktes wird eine Keramik-Aufschlämmung auf Aluminiumoxid und Aluminium erzeugt.

[0025] Geeignetes Aluminiumoxid für dieses Verfahren ist geschmolzenes Aluminiumoxid mit folgender Teilchen-Verteilung:

Teilchengröße*	Gewichtsprozent
120 Maschen (etwa 100 µm)	0 bis 33%
240 Maschen (60 µm)	25 bis 100%
400 Maschen (35 µm)	0 bis 33%
900 Maschen (10 µm)	0 bis 20%

(US-Standard-Siebgröße)

[0026] Bei der Schaffung der Keramik-Aufschlämmung sollte das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid zu Aluminium im Bereich von etwa 20 : 1 bis etwa 5 : 2 liegen.

[0027] Die Aluminium-Teilchengröße liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 4 bis etwa 24 um: Kleinere Aluminium-teilchen könnten benutzt werden, könnten jedoch eine Feuergefahr darstellen. Im Allgemeinen sind für den Zweck verringter Schrumpfung des gesinterten Endproduktes größere Teilchen von Aluminium bevorzugt.

[0028] Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung zum Bilden eines grünen Produktes und eines gesinterten Keramik-Gegenstandes wird nun beschrieben.

[0029] Eine anfängliche Vormischung wird gebildet, umfassend geschmolzenes Aluminiumoxid und Aluminiummetall in einem Verhältnis von etwa 20 : 1 bis etwa 5 : 2 zusammen mit polymerisierbarem Binder in Form einer 20 gew.-%igen wässerigen Lösung von N-Hydroxymethylacrylamid ("HMAM") in destilliertem Wasser, einem Verdickungsmittel, wie mikrokristalliner Cellulose mit Natriumcarboxymethylcellulose (NTC-80TM), einer Handelsmarke des FMC Corporation für eine ihrer chemischen Verbindungen, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose, erhältlich von FMC Corporation, einem Entflockungsmittel, wie DARVANTM, und einem Weichmacher, wie Glycerin, zum Modifizieren der viskoelastischen Eigenschaften eines resultierenden Gels, sodass die Neigung des Gels, während des Trocknens zu reißen, verringert wird, die alle in einer Aufschlämmung miteinander vermischt sind. HMAM ist ein Monomer, das mit dem Aluminiumoxid vernetzt und ein Gel bildet, wenn es mit Aluminiumoxid und N,N,N',N'-Tetramethylendiamin ("TEMED") und Ammoniumpersulfat ("APS") vermischt ist. TEMED und APS werden zu der Vormischung erst unmittelbar vor der Formoperation hinzugegeben, um keine vorzeitige Gelierung auszulösen. Weil HMAM eine besondere Neigung zum Vernetzen in Gegenwart von Aluminiummetall in Wasser hat, wird auch 4-Methoxyphenol (MEHQ) zu der Vormischung hinzugegeben, um das vorzeitige Vernetzen und damit die vorzeitige Gelbildung zu hemmen. Andere polymerisierbare Binder, die ähnliche Fähigkeiten aufweisen, mit Aluminiumoxid oder Aluminium zu vernetzen, und die bei der Anwendung von Wärme geeignet sind zu vergasen oder zu oxidieren und daher für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen Methylacrylamid, N,N'-Methylenbisacrylamid, Methylenbisacrylamid und andere Monomere der Acrylamid-Familie, Vinyl-2-pyrrolidin und Poly(ethylenglykol)-1000-dimethacrylat und deren Kombinationen ein.

[0030] Es können weitere Verbindungen zu der Vormischungs-Ausschlämmung hinzugegeben werden. So können, z. B., Yttrium und Hafnium ebenso wie Yttriumaluminat und Seltenerdaluminate hinzugegeben werden, um die Reaktivität der Aluminiumoxid-Maskenform oder des -kernes während des Gießens von Superlegierungen, die Yttrium und Hafnium enthalten, zu vermindern. Kolloidales Siliciumdioxid kann als ein Binder zu der Aufschlämmung hinzugegeben werden. Magnesium und Zirkonium können in der Vormischungs-Aufschlämmung ebenfalls vorhanden sein, um die hoch schmelzenden Eigenschaften der Maskenform- oder -kern-Zusammensetzung zu verbessern.

[0031] Die Vormischung wird dann in einer Kugelmühle homogenisiert, unter Vakuumbedingungen entgast, mit TEMED und APS vermischt und zu einem grünen Produkt verarbeitet. Das grüne Produkt der Keramik-Aufschlämmung kann nach einem von Niederdruck-Formverfahren und vorzugsweise durch Gelgießen hergestellt werden. Die Aufschlämmung wird entweder in einen geschlossenen Hohlraum, wie ein Werkzeug, gegossen oder stranggepresst. Vorzugsweise, wird, wo das Strangpressen benutzt wird, die Keramik-Aufschlämmung unter geringem Druck (weniger als 344,7 kPa (50 psi)) in ein Werkzeug stranggepresst und dann geliert. Das Gelbildungs-Verfahren erfolgt vorzugsweise mittels Wärme zur raschen Herstellung. Raumtemperatur-Gelbildung ist jedoch bevorzugt, wo die Aluminium-Reaktivität zu stark ist, wobei Aluminium zum Reagieren mit verfügbarem organischen Material unter Erzeugen unerwünschter Wasserstoffgas-Bläschen neigt.

[0032] Man lässt das grüne Produkt für 1–2 Stunden bei Raumtemperatur (20°C) oder für 16 Minuten bei 50°C im Werkzeug abbinden. Nach der Gelbildung wird das grüne Produkt aus der Düse bzw. dem Werkzeug entfernt und unmittelbar zu einer Reihe von Trockenkammern mit kontrollierter Feuchtigkeit bewegt, um ein Reißen oder ungleichmäßiges Schrumpfen aufgrund raschen Troknens zu vermeiden. Die relative Feuchte in der ersten Kammer kann bei 76% für 12 Stunden aufrechterhalten werden. In der zweiten Kammer wurde die relative Feuchte bei 50% für 8 Stunden beibehalten. Schließlich wurde das grüne Produkt in einem Ofen bei etwa 50°C für mindestens 8 Stunden angeordnet, in dem die Feuchte nicht kontrolliert war. Es können kürzere oder längere Zeiten benutzt werden. Die Zeit hängt von der Querschnittsvariation oder Dicke des grünen Produktes ab.

[0033] Nach dem Trocknen wird das grüne Produkt in einem konventionellen Ofen unter einer Sauerstoff haltigen Atmosphäre bis zu einer maximalen Temperatur von etwa 1.350°C bis etwa 1.650°C für eine Gesamtperiode von etwa 2 bis etwa 48 Stunden erhitzt. Die Heizrate bis zu dieser Temperatur beträgt etwa 50 bis etwa 200°C/Stunde.

[0034] Bei Temperaturen von etwa 50°C oder mehr wird das Polymer dehydratisiert. Da das Gel des grünen Produktes typischerweise mehr als 90 Gew.-% Wasser umfasst, erzeugt die Entfernung des Wassers Zwischenräume innerhalb der Keramik, die zu einem offenporigen Zwischenprodukt führen, was die Entfernung des Binders stark unterstützt. Eine solche Struktur beschleunigt die Binder-Entfernung während des Sinterns durch Fördern einer rascheren Oxidation (d. h., eines Abbrennens) des Polymerbinders ebenso wie eine vollständigere Oxidation der Aluminium-Komponente innerhalb des grünen Produktes. Dies erfolgt, weil der Massentransport des Sauerstoffgases durch die offenporige Struktur erleichtert wird.

[0035] Die Rate der Binder-Entfernung in der vorliegenden Erfindung, bei der eine offenporige Struktur erzeugt wird, kann im Gegensatz stehen zur Rate der Binder-Entfernung, wo Wachsbinden eingesetzt werden. Im letzteren Falle ist die Rate der Binder-Entfernung relativ gering, weil das Zwischenprodukt wenig oder kein Wasser umfasst und daher keine offenporige Struktur während des Erhitzens entwickelt. Als ein Resultat wird die Binder-Entfernung durch Oberflächen-Spannungskräfte zwischen den Keramikteilchen und dem geschmolzenen Wachsbinden bewirkt, was ein relativ zeitaufwändiges Verfahren ist.

[0036] Die vorliegende Erfindung stellt eine Anzahl wichtiger Vorteile durch Schaffung eines Niederdruck-Verfahrens zum Herstellen eines geglühten Keramik-Gegenstandes zum Einsatz als eine Maskenform oder -kern für den Präzisionsguss von gerichtet erstarrten eutektischen und Superlegierungs-Materialien bereit, und diese sind abmessungsmäßig stabil und von einer erwünschten Festigkeit, sodass sie während des Abkühlens und Erstarrens des Gusskörpers zur Deformation in der Lage sind. In dieser Hinsicht ist der geglühte Keramik-Gegenstand genügend porös, um eine solche Verformung zu erleichtern. Die geringe Schrumpfung des geglühten Keramik-Gegenstandes ist zumindest teilweise dem Einsatz von Aluminium in der Vormischung der Keramik-Aufschämmung zuzuschreiben. Während des Erhitzens des grünen Zwischenproduktes oxidiert das Aluminium zu Aluminiumoxid und hilft dabei, die Festigkeit ohne Glühen aufrechtzuerhalten, bis der geglühte Keramik-Gegenstand gebildet ist. Die mit der Oxidation von Aluminium während des Erhitzens des grünen Zwischenproduktes verbundene Volumenausdehnung kompensiert die Schrumpfung der Materialien während des Glühens des grünen Produktes. Durch Mildern der Wirkungen der Schrumpfung in dieser Weise wird der Keramik-Gegenstand mit Abmessungsgenauigkeit hergestellt, was seinen Einsatz als Maskenform oder -kern für das Gießen gerichtet erstarrter eutektischer und Superlegierungs-Materialien erleichtert. Das durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gebildete grüne Zwischenprodukt besteht aus einem gelierten Gegenstand, der die rasche und vollständige Entfernung des dazugehörigen Binders gestattet, was dem Verfahren kommerzielle Brauchbarkeit verleiht.

[0037] Einige der Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch die folgenden spezifischen, nicht einschränkenden Beispiele gezeigt:

BEISPIEL 1

[0038] Eine Lösung, enthaltend 20 Gew.-% N-Hydroxymethylacrylamid (HMAM) und 2 Gew.-% NTC-80 (einer mikrokristallinen Cellulose), in Wasser wurde hergestellt. In der obigen Situation wurden DARVAN™ (12,5 g), Glycerin (8,79 g) und eine wässrige Lösung von 2 Gew.-% MEHQ (0,5 ml) zu 500 g von Aluminiumoxid-Kügelchen mit einem Durchmesser von 1,91 cm (3/4 inch) in einem 2 l-Nalgene-Mahlgefäß hinzugegeben. Geschmolzenes Aluminiumoxid und das AF-Metall wurden in den in der folgenden Tabelle 1 spezifizierten Mengen der Mischung im Gefäß hinzugegeben, um eine Aufschämmungs-Mischung zu erzeugen, und durch Kugelmahlen gründlich vermischt. Die Mischzeit beträgt typischerweise mindestens 2 Stunden.

[0039] Nach dem Vermischen wurde die Aufschämmung vom Mahlgefäß in einen anderen Behälter gegossen und gewogen. Die Aufschämmung wurde dann in einem Vakuum angeordnet und zu einem Sieden bei geringem Druck gebracht, um irgendwelche eingeschlossene Luft zu entfernen (d. h., entlüftet). Eine typische Zeit unter Vakuum beträgt 6 Minuten. Während des Röhrens der entlüfteten Aufschämmung wurden 0,01 ml von TEMED/100 g der Aufschämmung hinzugegeben. Als Nächstes wurden unter Röhren 0,2 ml einer

10%-igen Lösung von APS/100 g der Mischung hinzugegeben und diese dann in ein Werkzeug gegossene oder gespritzt. Die Aufschämmung wurde dann nochmals für 5 Minuten entlüftet. Das Teil wurde dann für 1/2 Stunde in einem Ofen von 50°C angeordnet, um die Aufschämmung in ein vernetztes Gel umzuwandeln. Das Teil wurde aus dem Werkzeug entfernt und langsam getrocknet, um ein Reißen und Verbiegen des gegossenen oder gespritzten Teils zu verhindern. Nach dem Trocknen bei 50°C wurde das Teil in Luft bei 1.500 bis 1.650°C gesintert.

[0040] Nach dem Sintern hatten die Teile eine Abmessungs-Änderung von weniger als 2% linear in der Abmessung gegenüber der Werkzeuggröße und eine Dichte von 60% der Theorie. Eine Abmessungs-Änderung von weniger als 2% oder eine Dichte zwischen 45 und 75% waren für die Keramikkerne zum Präzisionsguss erforderlich.

[0041] Die bei diesem Verfahren hergestellten Proben wären geeignet zum Einsatz in einem Verfahren zum Präzisionsguss zur Herstellung von Gasturbinenteilen. Andere Zusammensetzung-Bereiche, die in dieser Anmeldung spezifiziert sind, können auch unter Anwendung dieser Technik hergestellt werden. Es wären jedoch geringfügige Modifikationen der Menge der Flüssigkeit zur Herstellung einer Aufschämmung der erwünschten Rheologie, die gegossen oder gespritzt werden kann, erforderlich.

Tabelle 1

Geschmolzenes Aluminiumoxid	Gewicht
120 Maschen-Aluminiumoxid (etwa 100 µm)	240,00 g
240 Maschen-Aluminiumoxid (60 µm)	360,00 g
400 Maschen Aluminiumoxid (35 µm)	240,00 g
900 Maschen Aluminiumoxid (10 µm)	60,00 g
Aluminiummetall (4 µm)	100,00 g

BEISPIEL 2

[0042] Beispiel 2 benutzte das gleiche Verfahren wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass anstelle des 4 µm-Aluminiums 14 µm-Aluminium eingesetzt wurde. Nach dem Sintern hatten die Teile eine Abmessungs-Änderung von weniger als 2% linear in den Abmessungen gegenüber der Werkzeuggröße und eine Dichte von 50% der Theorie. Solche Teile sind geeignet zum Einsatz beim Präzisionsguss-Verfahren zur Herstellung von Gasturbinenteilen.

BEISPIEL 3

[0043] Beispiel 3 benutzte das gleiche Verfahren wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass anstelle des 4 µm-Aluminiums 32 µm-Aluminiummetall benutzt wurde. Nach dem Sintern waren Kerne aus dieser Zusammensetzung zu schwach zum Handhaben. Diese Proben wären nicht brauchbar zum Einsatz bei dem Präzisionsguss-Verfahren.

[0044] Obwohl die obige Offenbarung bevorzugte Ausführungsform der Endung beschreibt sollte klar sein, dass die Endung nicht auf diese speziellen Ausführungsformen beschränkt ist. Dem Fachmann sind viele Variationen und Modifikationen zugänglich. Für eine vollständige Definition der Endung sollte auf die beigefügten Ansprüche Bezug genommen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Keramikgegenstandes, geeignet zum Einsatz als eine Maskenform oder ein -kern beim Präzisionsguss von gerichtet erstarrten eutektischen und Superlegierungs-Materialien, umfassend die Stufen:

- (i) Herstellen einer Keramikaufschämmung von Aluminiumoxid, Aluminium und einer Lösung eines polymerisierbaren Binders in einer Flüssigkeit;
- (ii) Verarbeiten der Aufschämmung zu einem ungesinterten Produkt eines Formkörpers mit der Gestalt des Gegenstandes und
- (iii) Erhitzen des ungesinterten Produktes in einer Sauerstoff haltigen Atmosphäre zur Bildung eines gesinterten Keramikgegenstandes.

2. Verfahren zum Herstellen eines gebrühten Keramikgegenstandes nach Anspruch 1, worin die Heizstufe umfasst:

- (i) Erhitzen des ungesinterten Produktes in einer Sauerstoff haltigen Atmosphäre bei Temperaturen zur Verdampfung der Flüssigkeit und auch zum Oxidieren des Aluminiums in dem ungesinterten Produkt und

(ii) danach Sintern des ungesinterten Produktes bei einer Temperatur oberhalb 1.000°C oder
(i) Erhitzen des ungesinterten Produktes bei einer Temperatur zur Verdampfung der Flüssigkeit;
(ii) Aussetzen des erhitzen ungesinterten Produktes gegenüber einer Sauerstoff haltigen Atmosphäre und
(iii) danach Sintern des ungesinterten Produktes bei einer Temperatur oberhalb etwa 1.000°C.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin der polymerisierbare Binder gasförmig wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin die Heizstufe weiter das Erhitzen des ungesinterten Produktes auf eine Temperatur zum Vergasen des polymerisierbaren Binders umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin der polymerisierbare Binder ein Acrylamid-Monomer ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin der polymerisierbare Binder ausgewählt ist auf der Gruppe bestehend aus N-Hydroxymethylacrylamid, N,N'-Methylenbisacrylamid, Methylenbisacrylamid, Vinyl-2-pyrrolidin und Poly(ethylenglykol)₁₀₀₀-dimethyacrylat.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin das ungesinterte Produkt durch Gelguss oder durch Strangpressen der Keramikaufschlämmung in einen geschlossenen Hohlraum gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, das unmittelbar vor Stufe (ii) die Stufe des Hinzugebens eines Gelierungsmittels zu der Aufschlämmung umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Lösung des polymerisierbaren Binders in einer Flüssigkeit eine wässrige Lösung von N-Hydroxymethylacrylamid mit dem Bereich von 1–20 Gew.-% ist.

10. Ungesintertes Produkt zum Einsatz bei der Herstellung eines Keramikgegenstandes zum Gebrauch als eine Maskenform oder ein -kern beim Präzisionsguss gerichtet erstarrter eutektischer und Superlegierungs-Materialien, bestehend aus einem gelierten Gegenstand, umfassend Aluminiumoxid, Aluminium, einen polymerisierbaren Binder und eine Flüssigkeit.

11. Verfahren zum Herstellen eines ungesinterten Produktes zur Verwendung als eine Maskenform oder ein -kern beim Präzisionsguss gerichtet erstarrter eutektischer und Superlegierungs-Materialien, umfassend:
(i) Herstellen einer Keramikaufschlämmung von Aluminiumoxid, Aluminium, und einer Lösung eines polymerisierbaren Binders in einer Flüssigkeit;
(ii) Verarbeiten der Aufschlämmung zu einem ungesinterten Produkt eines Formkörpers mit der Gestalt des Gegenstandes und
(iii) Erhitzen des ungesinterten Produktes in einer Sauerstoff-haltigen Atmosphäre.

12. Verfahren zum Herstellen eines ungesinterten Produktes nach Anspruch 11, bei dem unmittelbar vor Stufe (ii) ein Gelierungsmittel zu der Aufschlämmung hinzugegeben wird.

13. Verfahren zum Herstellen eines ungesinterten Produktes nach Anspruch 12, worin das Gelierungsmittel N,N,N,N-Tetramethylendiamin und Ammoniumpersulfat umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 11, worin ein Inhibitor zum Hemmen vorzeitigen Vernetzens und Gelierens zu der Aufschlämmung in Stufe (i) hinzugegeben wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, worin der Inhibitor 4-Methoxyphenol ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen