

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6334526号  
(P6334526)

(45) 発行日 平成30年5月30日(2018.5.30)

(24) 登録日 平成30年5月11日(2018.5.11)

(51) Int.Cl.	F 1	
<b>C04B 35/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 4 B 35/00
<b>B22D 41/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 D 41/02
<b>B22D 21/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 D 21/06
<b>F27B 14/10</b>	<b>(2006.01)</b>	F 2 7 B 14/10
<b>C22C 1/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 1/02
		5 0 3 E

請求項の数 15 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2015-524320 (P2015-524320)
(86) (22) 出願日	平成25年7月17日 (2013.7.17)
(65) 公表番号	特表2015-531733 (P2015-531733A)
(43) 公表日	平成27年11月5日 (2015.11.5)
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/050850
(87) 国際公開番号	W02014/018330
(87) 国際公開日	平成26年1月30日 (2014.1.30)
審査請求日	平成28年7月12日 (2016.7.12)
(31) 優先権主張番号	13/559,656
(32) 優先日	平成24年7月27日 (2012.7.27)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、ニューヨーク州 123 45、スケネクタディ、リバーロード、1 番
(74) 代理人	100137545 弁理士 荒川 聰志
(74) 代理人	100105588 弁理士 小倉 博
(74) 代理人	100129779 弁理士 黒川 俊久
(74) 代理人	100113974 弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 るつぼ及びフェースコート組成物、並びにチタン及びチタンアルミナイト合金の溶融方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

チタン及びチタン合金を溶融するためのるつぼ(100)であって、当該るつぼが、バルク(200)と、内部でチタン及びチタン合金を溶融するためのキャビティ(300)と、前記バルク(200)と前記キャビティ(300)との間に形成される厚さ10μm~450μmの内在性フェースコート(400)とを含んでおり、前記バルク(200)及び内在性フェースコート(400)が、カルシウムモノアルミネートを含むカルシウムアルミナセメントを含んでいる、るつぼ(100)。

## 【請求項 2】

前記内在性フェースコート(400)が、連続的な内在性フェースコートを含む、請求項1に記載のるつぼ(100)。

## 【請求項 3】

前記カルシウムアルミナセメント(120)が、カルシウムジアルミネート、マイエナイト、又はカルシウムジアルミネートとマイエナイトを更に含む、請求項1に記載のるつぼ(100)。

## 【請求項 4】

前記るつぼ(100)のバルク(200)と内在性フェースコート(400)とが異なる組成を有し、前記内在性フェースコート(400)が50μm未満の粒径のカルシウム

アルミニートを含む、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のるつぼ (100)。

【請求項 5】

前記るつぼ (100) のバルク (200) と内在性フェースコート (400) とが異なる組成を有し、前記るつぼ (100) のバルク (200) が、50  $\mu\text{m}$  超のアルミニナ粒子 (110) を含む、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のるつぼ (100)。

【請求項 6】

前記るつぼ (100) のバルク (200) が 50  $\mu\text{m}$  超のアルミニナ粒子 (110) を含み、前記内在性フェースコート (400) が 50  $\mu\text{m}$  未満の粒径のカルシウムアルミニート粒子を含む、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のるつぼ (100)。

【請求項 7】

前記内在性フェースコート (400) は、前記るつぼ (100) のバルク (200) よりも重量分率で カルシウムモノアルミニートが 20 % 以上多い、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のるつぼ (100)。

【請求項 8】

前記内在性フェースコート (400) は、前記るつぼ (100) のバルク (200) よりも重量分率で アルミニナが 20 % 以上少ない、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載のるつぼ (100)。

【請求項 9】

前記内在性フェースコート (400) は、前記るつぼ (100) のバルク (200) よりも、重量分率で、カルシウムモノアルミニートが 20 % 以上多く、アルミニナが 20 % 以上少なく、マイエナイトが 50 % 以上少ない、請求項 3 に記載のるつぼ (100)。

【請求項 10】

前記内在性フェースコート (400) 中のカルシウムモノアルミニートの重量分率が 0.60 超 あり、マイエナイトの重量分率が 0.10 未満 である、請求項 3 に記載のるつぼ (100)。

【請求項 11】

前記るつぼ (100) のバルク (200) 中のカルシウムモノアルミニートの重量分率が 0.05 ~ 0.95 であり、前記内在性フェースコート (400) 中のカルシウムモノアルミニートの重量分率が 0.10 ~ 0.90 である、請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項に記載のるつぼ (100)。

【請求項 12】

酸化アルミニウム粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化カルシウム粒子、酸化ジルコニア粒子、酸化チタン粒子、酸化ケイ素粒子又はこれらの組成物を更に含む、請求項 1 乃至請求項 11 のいずれか 1 項に記載のるつぼ (100)。

【請求項 13】

請求項 1 乃至請求項 12 のいずれか 1 項に記載のるつぼ (100) を形成する方法 であつて、

カルシウムアルミニートを液体と混合して、粘度 50 ~ 150 センチポアズのカルシウムアルミニートのスラリーを生成するステップであつて、初期カルシウムアルミニート / 液体セメント混合物中の固形分が 60 % ~ 80 % である、ステップと、

粗大酸化物粒子 を有する最終カルシウムアルミニート / 液体セメント混合物中の固形分が 65 % ~ 90 % となるように酸化物粒子を前記スラリーに加えるステップと、

前記スラリーをるつぼ型 (60) の キャビティ (60a) に導入するステップと、

前記導入ステップの前又は後に、前記るつぼ型 (60) の キャビティ (60a) 内に挿入される除去可能なるつぼ キャビティ 模型 (70) の周りで前記スラリーを硬化させるステップであつて、前記スラリーを前記るつぼ型 (60) の キャビティ (60a) 内で硬化させて、チタン含有物品の製造に有用なチタン及びチタン合金の溶融用るつぼ (100) を形成するステップと

を含む方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

チタン及びチタン合金の溶融方法であって、  
請求項 1 3 に記載の方法で製造されるるつぼ(100)を用意するステップと、  
前記るつぼ(100)を予熱するステップと、  
加熱るつぼ(100)内でチタン又はチタン合金を溶融して、溶融チタン又は溶融チタン  
合金を生成するステップと  
を含む方法。

## 【請求項 1 5】

チタン及びチタン合金の鋳造方法であって、  
請求項 1 4 に記載の方法を実施して、溶融チタン又は溶融チタン合金を得るステップと、  
前記溶融チタン又は前記溶融チタン合金をインベストメント<sub>10</sub>鋳型に流し込むステップと、  
前記溶融チタン又は前記溶融チタン合金を凝固させて、凝固したチタン又はチタン合金の  
鋳物を形成するステップと、  
前記凝固したチタン又はチタン合金の鋳物を前記インベストメント<sub>10</sub>鋳型から取り出すステ  
ップと  
を含む方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、るつぼ及びフェースコート組成物、並びにチタン及びチタンアルミナイト合  
金の溶融方法に関する。 20

## 【背景技術】

## 【0002】

現代のガス又は燃焼タービンは、信頼性、重量、能力、経済性及び有効動作寿命に関する最も高い要求を満足させなければならない。このようなタービンの開発では、基準を満たし、要求を満足させる上で、材料選択、好適な新規材料の探求、並びに新しい生産方法の探求が、特に重要な役割を果たす。

## 【0003】

ガスタービン用の材料としては、チタン合金、ニッケル合金（超合金とも呼ばれる。）  
及び高強度鋼が挙げることができる。航空機エンジンでは、チタン合金は一般に、圧縮機  
部品に使用され、ニッケル合金は、航空機エンジンの高温部品に適しており、高強度鋼は  
、例えば、圧縮機ハウジング及びタービンハウジングに使用される。高負荷又は高応力ガ  
スタービン部品、例えば、圧縮機用部材などは通常、鍛造部品である。一方、タービン用  
の部材は通常、インベストメント鋳造部品として具体化される。 30

## 【0004】

インベストメント鋳造は新しいプロセスではないが、更に入り組んだ複雑な部品の需要  
が増加しているため、インベストメント鋳造の市場は成長し続けている。高品質、高精度  
の鋳物の需要が大きいため、更に迅速に、効率よく、安価に、より高品質のインベストメ  
ント鋳物を製造する新しい方法を開発することが絶えず必要とされている。

## 【0005】

従来のるつぼは、チタン合金などの反応性合金の鋳造には適していない。1つの理由は  
、溶融チタンとるつぼとが反応するためである。溶融合金とるつぼとが反応すると、最終  
的な鋳物の特性が損なわれる。こうした劣化としては、気泡による劣った表面仕上げのよ  
うに単純なものから、更に深刻な場合には、鋳物の化学的性質、ミクロ組織及び特性が損  
なわれることもある。

## 【0006】

従前課題とされてきたのは、チタン及びチタンアルミナイト合金とさほど反応しない  
るつぼの製造である。この点に関して、構造用チタン及びチタンアルミナイト合金に関する  
要件を満たす従来の流し込みセラミックインベストメント化合物は、存在するとしてもわ  
ずかである。したがって、チタン及びチタンアルミナイト合金とさほど反応しないセラミ 50

ツクるつぼが必要とされている。従前、チタン合金の溶融には、セラミックシェルるつぼを用いた手法が採用されてきた。従来の例では、従来のインベストメントるつぼ化合物の制約を減らすために、別のるつぼ又は鑄型材料がいくつか開発されてきた。例えば、酸化マグネシウム又はジルコニアを主成分として用い、金属ジルコニウムを主成分に添加して鑄造金属の凝固による収縮を補う酸化膨張タイプの鑄型インベストメント化合物が開発されている。したがって、金属又は金属合金とさほど反応しないインベストメントるつぼ内で金属又は金属合金を容易に溶融することのできる簡単で信頼性の高い溶融及びインベストメント鑄造方法も必要とされている。

## 【0007】

誘導溶融は一般に、非導電性耐熱合金酸化物から作られたるつぼ内で、るつぼ内の金属装填物が液状に溶解するまで金属を加熱するものである。チタン又はチタン合金などの反応性の高い金属を溶融する際には、酸化物系セラミックるつぼではなく、コールドウォール又はグラファイトるつぼを用いる真空誘導溶解が常用されている。

10

## 【0008】

チタン合金などの反応性の高い合金を溶融する際、溶融に必要な温度での合金元素の反応性のため、支障が生じかねない。ほとんどの誘導溶融システムでは、誘導炉内のるつぼに耐熱合金酸化物を使用するが、チタンアルミナイト(TiAl)などの合金は反応性が高いので、るつぼを侵し、チタン合金を汚染する可能性がある。例えば、アルミナ、マグネシア及びシリカを含有するるつぼのようなセラミックるつぼは通常避けられるが、その理由は、反応性の高い合金は、るつぼと反応して、チタン合金が酸素で汚染される可能性があるためである。同様に、グラファイトるつぼを用いる場合、チタン基合金及びチタンアルミナイト基合金は、るつぼから大量の炭素がチタン合金中に溶解して汚染をまねくおそれがある。このような汚染は、チタン合金の機械的特性の損失をもたらす。

20

## 【0009】

コールドクルーシブル溶解には、上述の反応性の高い合金の加工に関して冶金学的な利点があるが、これにも、低い過熱度、スカル形成による収量低下、高い所要電力、限られた溶融能力を含む技術的及び経済的な制約がいくつかある。これらの制約により、その商業化が制限される可能性がある。

## 【0010】

したがって、反応性の高い合金の溶融に使用するためのセラミックるつぼであって、現在の応用例よりも汚染されにくく、技術的及び経済的な制約が少ないるつぼが依然として必要とされている。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0011】

【特許文献1】米国特許出願公開第2010/139550号明細書

## 【発明の概要】

## 【0012】

本明細書では、るつぼ組成物、溶融方法、鑄造方法並びに従来技術の制約を克服する鑄造物品について開示する。本明細書のいくつかの態様は、航空宇宙産業向けの部品、例えば、エンジンタービン動翼の製作に関するものであるが、本システムの態様は、任意の産業における任意の部品、特にチタン及び/又はチタン合金を含む部品の製作にも用いることができる。

40

## 【0013】

一実施形態は、チタン及びチタン合金を溶融するためのるつぼであって、カルシウムモノアルミネートを含むカルシウムアルミナセメントを含むバルクと、内部でチタン及びチタン合金を溶融するためのキャビティとを含むるつぼである。別の実施形態では、るつぼは更に、バルクとキャビティとの間に約10 $\mu\text{m}$ ～約450 $\mu\text{m}$ 形成される内在性フェースコートを含んでいてもよく、上記内在性フェースコートは、カルシウムモノアルミネートを含むカルシウムアルミナセメントを含む。別の実施形態では、カルシウムアルミナセ

50

メントは更に、カルシウムジアルミネート、マイエナイト、又はカルシウムジアルミネートとマイエナイトとを含んでいてもよい。

【0014】

二実施形態は、チタン及びチタン合金を溶融するためのるつぼであって、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイトを含むカルシウムアルミナセメントを含んでおり、るつぼは、るつぼのバルクとるつぼキャビティとの間に約10 $\mu$ m～約450 $\mu$ mの内在性フェースコートを有している。別の実施形態では、フェースコートは、連続的な内在性フェースコートである。フェースコートは、るつぼの内面つまりるつぼキャビティに隣接するるつぼの領域として画成される。有効性を高めるため、フェースコートは連続的である。フェースコートの背後のるつぼキャビティから遠位側の領域をるつぼのバルクという。別の実施形態では、上述のるつぼは更に、シリカ、例えば、コロイダルシリカを含む。

【0015】

るつぼは、一例では、るつぼのバルクと内在性フェースコートとを含んでおり、るつぼのバルクと内在性フェースコートとは、異なる組成を有し、内在性フェースコートは、約50 $\mu$ m未満の粒径のカルシウムアルミネートを含む。別の実施形態では、るつぼは、るつぼのバルクと内在性フェースコートとを含んでおり、るつぼのバルクと内在性フェースコートとは、異なる組成を有し、るつぼのバルクは、約50 $\mu$ mより大きなアルミナ粒子を含む。るつぼは、別の例では、るつぼのバルクと内在性フェースコートとを含んでおり、るつぼのバルクは、約50 $\mu$ mより大きなアルミナ粒子を含み、内在性フェースコートは、約50 $\mu$ m未満の粒径のカルシウムアルミネート粒子を含む。

【0016】

特定の実施形態では、内在性フェースコートは、るつぼのバルクよりも重量分率でカルシウムモノアルミネートが20%以上多い。二実施形態では、内在性フェースコートは、るつぼのバルクよりも、重量分率で、アルミナが20%以上少ない。別の実施形態では、内在性フェースコートは、るつぼのバルクよりも、重量分率で、カルシウムアルミネートが20%以上多く、アルミナが20%以上少なく、マイエナイトが50%以上少ない。

【0017】

一例では、内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.60超であり、マイエナイトの重量分率は0.10未満である。二実施形態では、るつぼのバルク中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は約0.05～0.95であり、内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.10～0.90である。別の実施形態では、るつぼのバルク中のカルシウムジアルミネートの重量分率は0.05～約0.80であり、内在性フェースコート中のカルシウムジアルミネートの重量分率は0.05～0.90である。更に別の実施形態では、るつぼ組成物のバルク中のマイエナイトの重量分率は約0.01～約0.30であり、内在性フェースコート中のマイエナイトの重量分率は約0.001～0.05である。特定の実施形態では、るつぼのバルク中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.05～0.95であり、内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.1～0.90であり、るつぼのバルク中のカルシウムジアルミネートの重量分率は0.05～約0.80であり、内在性フェースコート中のカルシウムジアルミネートの重量分率は0.05～0.90であり、るつぼ組成物のバルク中のマイエナイトの重量分率は約0.01～約0.30であり、内在性フェースコート中のマイエナイトの重量分率は約0.001～0.05である。

【0018】

一例では、るつぼは更に、るつぼのバルク中に外形寸法が約500 $\mu$ m未満の酸化アルミニウム粒子を含む。一例では、酸化アルミニウム粒子は、るつぼの製造に使用される組成物の約40重量%～約68重量%をなす。これらの酸化アルミニウム粒子は、中空であってもよい。別の実施形態では、カルシウムアルミナセメントは、るつぼの製造に使用される組成物の30重量%超をなす。二実施形態では、るつぼは更に、るつぼ組成物の約10重量%超約50重量%未満の酸化カルシウムを含む。

10

20

30

40

50

## 【0019】

一例では、るつぼは更に、酸化アルミニウム粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化カルシウム粒子、酸化ジルコニア粒子、酸化チタン粒子、酸化ケイ素粒子又はこれらの組成物を含む。

## 【0020】

るつぼの製造に使用される初期カルシウムアルミネート - 液体セメント混合物中の固形分は、一例では、約60～約80%である。別の例では、粗大アルミナを伴い、るつぼの製造に使用される最終カルシウムアルミネート - 液体セメント混合物中の固形分は、約65%～約90%である。固形分は、混合物中の全固形物を混合物中の液体及び固形物の全質量で除して、%で表したものと定義される。

10

## 【0021】

本システムの一態様は、るつぼ内で溶解されたチタン又はチタン合金から形成されるチタン含有物品である。物品は、一例では、チタンアルミナイト含有タービン動翼を含む。二態様では、本物品は、本明細書に記載のるつぼであり、るつぼは、チタン含有物品を形成するチタン又はチタン合金を溶融するのに用いられる。関連する一実施形態では、チタン含有物品は、チタンアルミナイト含有タービン動翼を含む。

## 【0022】

一態様は、チタン含有物品の鋳造に使用するためのチタン合金を溶融するために用いられるるつぼのフェースコート組成物であり、フェースコート組成物は、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイトを含み、フェースコート組成物は、内在性フェースコートであり、厚さ約10 $\mu\text{m}$ ～約450 $\mu\text{m}$ であり、るつぼのバルクとるつぼキャビティ側に面したるつぼ表面との間に位置している。内在性フェースコートは、一例では、約50 $\mu\text{m}$ 未満の粒径のカルシウムアルミネートを含む。一実施形態では、内在性フェースコート組成物は更に、シリカ、例えば、コロイダルシリカを含む。

20

## 【0023】

一例では、内在性フェースコートは、るつぼのバルクよりも、重量分率で、カルシウムアルミネートが20%以上多く、アルミナが20%以上少なく、マイエナイトが50%以上少ない。内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は、一例では0.60超であり、マイエナイトの重量分率は0.10未満である。一実施形態では、内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.10～0.90であり、内在性フェースコート中のカルシウムジアルミネートの重量分率は0.05～0.90であり、内在性フェースコート中のマイエナイトの重量分率は0.001～0.05である。

30

## 【0024】

本技術の一態様は、チタン含有物品の鋳造に有用なチタン及びチタン合金溶融用の溶融るつぼの形成方法であり、本方法は、初期カルシウムアルミネート / 液体セメント混合物中の固形分が約60%～約80%となり、スラリーの粘度が約10～約250センチポアズとなるように、カルシウムアルミネートを液体と混合して、カルシウムアルミネートのスラリーを生成するステップと、粗大(50 $\mu\text{m}$ 超)酸化物粒子を含む最終カルシウムアルミネート / 液体セメント混合物中の固形分が約65%～約90%となるように酸化物粒子をスラリーに加えるステップと、消失模型を含むるつぼ型キャビティにスラリーを導入するステップと、るつぼ型キャビティ内でスラリーを硬化させて、チタン含有物品の鋳造に有用なチタン及びチタン合金溶融用のるつぼを形成するステップとを含む。

40

## 【0025】

別の態様は、チタン及びチタン合金の溶融方法であり、カルシウムアルミネートを液体と混合してカルシウムアルミネートのスラリーを生成し、粗大アルミナを含む最終カルシウムアルミネート / 液体セメント混合物中の固形分が約65%～約90%であり、内在性フェースコートを有するるつぼが得られるように、カルシウムアルミネート及び酸化アルミニウムを含む溶融るつぼ組成物を得るステップと、消失模型を含む容器に溶融るつぼ組成物を流し込むステップと、溶融るつぼ組成物を硬化させるステップと、消失模型を容器

50

から除去して、るつぼを得るステップと、るつぼを予熱するステップと、加熱るつぼ内でチタン又はチタン合金を溶融して、溶融チタン又は溶融チタン合金を生成するステップとを含む。

【0026】

別の例は、チタン及びチタン合金の铸造方法であり、カルシウムアルミネートを液体と混合してカルシウムアルミネートのスラリーを生成し、粗大アルミナを含む最終カルシウムアルミネート／液体セメント混合物中の固形分が約65%～約90%であり、内在性フェースコートを有するるつぼが得られるように、カルシウムアルミネート及び酸化アルミニウムを含む溶融るつぼ組成物を得るステップと、消失模型を含む容器に溶融るつぼ組成物を流し込むステップと、溶融るつぼ組成物を硬化させるステップと、消失模型を容器から除去して、るつぼを得るステップと、るつぼを予熱するステップと、加熱るつぼ内でチタン又はチタン合金を溶融して、溶融チタン又は溶融チタン合金を生成するステップと、溶融チタン又は溶融チタン合金を铸型に流し込むステップと、溶融チタン又はチタン合金を凝固させて、凝固したチタン又はチタン合金の铸物を形成するステップとを含む。次いで、凝固したチタン又はチタン合金の铸物は、铸型から取り出すことができる。一実施形態では、この方法は、溶融チタン又はチタン合金をるつぼから铸型内へ送る前に、铸型を焼成するステップを含んでいてもよい。一実施形態では、本明細書で教示される溶融及び铸造方法によって製造されるチタン又はチタン合金物品が提供される。

【0027】

本システムの一態様は、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイトを含むカルシウムアルミナセメントを含む、チタン又はチタン合金を溶融するためのるつぼ組成物である。一実施形態では、るつぼ組成物は更に、酸化アルミニウムの中空粒子を含む。別の態様は、カルシウムアルミネートを含むチタン含有物品溶融-るつぼ組成物である。例えば、本システムの態様は、チタン含有及び／又はチタン合金含有物品、或いは部品、例えば、チタン含有タービン動翼の铸造に使用するためのチタン又はチタン合金を溶融するためのるつぼ内で用いられるるつぼ組成物の提供に固有に適してもよい。

【0028】

別の態様は、るつぼ型を内部に保持するためのチャンバを含む台座と、除去可能なるるつぼキャビティ模型をチャンバ内に挿入しチャンバから取り出すための作動アームであつてるつぼキャビティ模型を作動アームの終端に取り外し可能に取り付けるためのアダプタ部分を含む作動アームと、作動アームをチャンバの上方の所望の位置に支持及び配置するための支持体とを含むるつぼ硬化装置であり、上記るつぼ硬化装置は、チタン含有物品の形成に使用するためのチタン又はチタン合金を溶融するための必要な耐熱衝撃性をもたらするつぼを生成するのに効果的である。一実施形態では、チタン又はチタン合金の溶融は、1500超1700以下の温度で、1秒以上5分以下の時間、特定の実施形態では、約5～30秒間行うことができる。

【0029】

本明細書で用いる「除去可能なるるつぼキャビティ模型」という用語は、硬化るつぼのキャビティの形成に用いられる任意の模型を指す。用語「除去可能なるるつぼキャビティ模型」は、本明細書では、「消失模型」、「ワックス模型」などの用語と同義で用いられる。

【0030】

溶融るつぼの重要な性質は、溶融サイクル時に、るつぼ内のるつぼ及び合金装填物を加熱する際の温度勾配に耐える能力であり、この性質は、耐熱衝撃性と呼ぶことができる。るつぼの壁を通じて軸方向及び半径方向に生じる温度勾配、及び溶融サイクル時の経時的な温度勾配の変化は、るつぼの割れにつながるおそれがある応力をるつぼの壁内に発生させる。るつぼの壁内に割れが発生すると、溶湯がるつぼから漏れ出るおそれがあり、ひいては铸造不良を招くおそれがある。

【0031】

一実施形態では、るつぼの壁厚は、30%を超えて変化しないように構成されるが、そ

10

20

30

40

50

の理由は、壁厚が、るつぼの熱性能に影響を与えるためである。具体的には、るつぼの壁の壁厚、並びに弾性率、強度、熱伝導率及び熱膨張率などの特性が、るつぼの耐熱衝撃性を支配する。るつぼの壁厚が、るつぼの壁全体にわたって均一でない場合は、るつぼの壁は、均一に昇温されず、そのためるつぼの壁内の不都合な熱応力を招くおそれがあり、これらの応力が、铸造前の溶融時のるつぼの割れ、及びるつぼからの溶湯の漏れをもたらすおそれがある。

【0032】

るつぼの壁厚が、るつぼの壁全体にわたって均一でない場合は、るつぼの壁の弾性剛性及び破壊応力が変化し、溶融時にるつぼが受ける熱サイクルに対する、るつぼの壁の機械的な反応が変化するが、これはるつぼの壁内の不都合な熱応力を招くおそれがあり、これらの応力が、铸造前の溶融時のるつぼの割れ、及びるつぼからの溶湯の漏れをもたらすおそれがある。

10

【0033】

上述の通り、一実施形態では、るつぼの壁厚は、るつぼの全体積にわたって30%を超えて変化しない。特定の実施形態では、るつぼの壁厚は、るつぼの全体積にわたって20%を超えて変化しない。別の特定の実施形態では、るつぼの壁厚は、るつぼの全体積にわたって15%を超えて変化しない。

【0034】

別の態様は、チタン含有物品の形成に使用するためのチタン又はチタン合金を溶融するためのるつぼを生成するための方法であって、本方法は、るつぼ硬化装置を用意するステップと、るつぼ硬化装置のチャンバ内に、るつぼ型キャビティを含むるつぼ型を配置するステップと、カルシウムアルミネートのスラリーを、チャンバ内に配置されたるつぼ型のるつぼ型キャビティに導入するステップと、るつぼ型キャビティ内でスラリーを硬化させて、チタン含有物品を形成するためのチタン及びチタン合金溶融用のるつぼを形成するステップとを含み、上記硬化させるステップは、上記導入ステップの前、又は上記導入ステップの後のいずれかでるつぼ型キャビティ内に挿入される除去可能なるつぼキャビティ模型の周りでスラリーを硬化させるステップを含む。一実施形態では、スラリーは、以下の工程：初期カルシウムアルミネート／液体セメント混合物中の固形分が約60%～約80%となり、スラリーの粘度が約50～約150センチポアズとなるように、カルシウムアルミネートを液体と混合して、カルシウムアルミネートのスラリーを生成するステップ、及び粗大酸化物粒子を含む最終カルシウムアルミネート／液体セメント混合物中の固形分が約65%～約90%となるように酸化物粒子をスラリーに加えるステップによって生成される。

20

【0035】

本発明の上記その他の態様、特徴及び利点は、本発明の様々な態様に関する以下の詳細な説明を添付図面と併せて参照することにより、明らかになるであろう。

30

【0036】

本発明とみなされる主題については、本明細書に添付する特許請求の範囲に具体的かつ明瞭に記載する。本発明の上記その他の特徴及び利点については、本発明の態様に関する以下の詳細な説明を添付図面と併せて参照することにより理解を深めることができるであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1A】本明細書の記載によるるつぼの一実施形態の概略断面図であって、バルク及びキャビティを有するるつぼの断面図である。

【図1B】本明細書の記載によるるつぼの一実施形態の概略断面図であって、バルク、キャビティ及び内在性フェースコートを有するるつぼの断面図である。

【図2A】本明細書の記載によるるつぼの様々な実施形態のミクロ組織の断面図の顕微鏡写真（倍率50倍。線マーカーは100μmを示す。）である。1000で焼成したるつぼの断面の走査型電子顕微鏡像（後方散乱電子像）であり、高温焼成後のるつぼのミク

50

口組織の例として顕微鏡写真を撮影した。るつぼ中に含まれるアルミナ粒子110、るつぼの内在性フェースコート112、るつぼのバルク114、るつぼの内面116、及びるつぼ中に含まれる微細カルシウムアルミナセメント120を示している。

【図2B】本明細書の記載によるるつぼの様々な実施形態のミクロ組織の断面図の顕微鏡写真(倍率50倍。線マーカーは100 $\mu\text{m}$ を示す。)である。1000で焼成したるつぼの断面の走査型電子顕微鏡像(後方散乱電子像)であり、高温焼成後のるつぼのミクロ組織の例として顕微鏡写真を撮影した。るつぼ中に含まれるアルミナ粒子110、るつぼの内在性フェースコート112、るつぼのバルク114、るつぼの内面116、及びるつぼ中に含まれる微細カルシウムアルミナセメント120を示している。

【図3】本明細書の記載によるるつぼの実施形態のミクロ組織の断面図の顕微鏡写真(倍率250倍。線マーカーは100 $\mu\text{m}$ を示す。)である。1000で焼成したるつぼの断面の走査型電子顕微鏡像(後方散乱電子像)であり、高温焼成後のるつぼのミクロ組織の例として顕微鏡写真を撮影した。図3は、るつぼの内在性フェースコート112中に含まれるアルミナ粒子110a及び微細カルシウムアルミナセメント120を示している。図3は、るつぼの内面116も示している。

【図4A】本明細書に記載の態様による種々の方法を示すフローチャートである。チタン含有物品を鋳造するためのチタン及びチタン合金を溶融するためのるつぼを形成するための方法を示す、本開示の態様によるフローチャートを示している。

【図4B】本明細書に記載の態様による種々の方法を示すフローチャートである。チタン及びチタン合金を溶融するためのるつぼを用いるチタン及びチタン合金の鋳造方法を示す、本開示の態様によるフローチャートを示している。

【図5】本発明のるつぼの一実施形態の種々の図の例示である。

【図6】本発明のるつぼを生成するのに用いられるるつぼ型の一実施形態の図の例示である。示したるつぼ型は、本発明により製造されたポリウレタン型のものである。図6に示したるつぼ型は、るつぼ硬化装置のチャンバ内に収まるように構成されている(図7Aから図7C参照)。

【図7A】本発明のるつぼ硬化装置の一実施形態の態様の種々の図の例示である。るつぼ硬化装置の台座、台座のチャンバ、作動アーム、及び作動アームの支持体を示す図である。

【図7B】本発明のるつぼ硬化装置の一実施形態の態様の種々の図の例示である。内部に挿入されたるつぼ型を有するチャンバ、並びにチャンバ及びるつぼ型の上方に配置された作動アームの近景である。

【図7C】本発明のるつぼ硬化装置の一実施形態の態様の種々の図の例示である。チャンバ及びるつぼ型の上方に配置された作動アームを備え、装置の台座のチャンバに挿入されたるつぼ型を有するるつぼ硬化装置の図である。作動アームの位置によって、るつぼ型キャビティ内の模型の位置を制御する。るつぼ型キャビティ内の模型の位置によって、るつぼの壁厚、及びるつぼの壁の厚さの均一性を制御する。一実施形態では、るつぼの壁厚は、30%を超えて変化しないが、その理由は、壁厚が、るつぼの熱性能に影響を与えるためである。具体的には、るつぼの壁の壁厚、並びに弾性率、強度及び熱膨張率などの特性が、るつぼの耐熱衝撃性を支配する。

【図8A】除去可能なるつぼキャビティ模型の挿入、並びにチャンバ及びるつぼ型からの除去の間の、るつぼ硬化装置の一実施形態の例示である。るつぼ硬化装置の台座のチャンバ内に入れたるつぼ型に部分的に挿入されている、作動アームの端部に取り付けられた除去可能なるつぼキャビティ模型を示す図である。

【図8B】除去可能なるつぼキャビティ模型の挿入、並びにチャンバ及びるつぼ型からの除去の間の、るつぼ硬化装置の一実施形態の例示である。るつぼ硬化装置の台座のチャンバ内に入れたるつぼ型に部分的に挿入されている、作動アームの端部に取り付けられた除去可能なるつぼキャビティ模型を示す図である。

【図8C】除去可能なるつぼキャビティ模型の挿入、並びにチャンバ及びるつぼ型からの除去の間の、るつぼ硬化装置の一実施形態の例示である。るつぼ硬化装置の台座のチャン

10

20

30

40

50

バ内に入れたるつぼ型に完全に挿入された除去可能なるつぼキャビティ模型を示す図である。

【図 8 D】除去可能なるつぼキャビティ模型の挿入、並びにチャンバ及びつぼ型からの除去の間の、るつぼ硬化装置の一実施形態の例示である。るつぼ硬化装置の台座のチャンバ内に入れたるつぼ型に完全に挿入された除去可能なるつぼキャビティ模型を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

本システム及び技術は概して、るつぼ組成物、並びにるつぼ、及びるつぼ内で溶解した合金から铸造された物品を製造する方法に関し、更に具体的には、るつぼ組成物、及びチタン含有物品を溶融及び铸造するための方法に関し、並びにチタン含有物品に関する。 10

【0039】

本システムは、タービン動翼又は翼形部などのチタン及びチタンアルミナイト部品を溶融するための新しい手法を提供する。実施形態は、例えば、航空宇宙、工業及び海産業に使用するための、溶融るつぼのための物質の組成物、並びに改善されたチタン及びチタン合金部品を提供する溶融方法を提供する。いくつかの態様では、るつぼ組成物は、るつぼ製造時のるつぼ強度を改善し、且つノ又は溶融時の金属との反応に対する耐性を向上する相を含むるつぼを提供する。本システムの態様によるるつぼは、ニアネットシェイプ铸造方法に望ましい高圧での铸造に使用するための溶融チタン又はチタン合金を調製することができる。改善された特性を備えたるつぼを提供する、例えば、カルシウムアルミナセメント及びアルミナ粒子、並びに好ましい成分相を含むるつぼ組成物を明らかにした。 20

【0040】

一態様では、るつぼの成分相は、カルシウムモノアルミネートを含む。カルシウムモノアルミネートは、少なくとも2つの理由で望ましいことが判明した。第1に、カルシウムモノアルミネートは、るつぼ製造の初期段階でセメント粒子間の水硬性結合の形成を促進し、この水硬性結合は、るつぼ製造時にるつぼ強度をもたらすと考えられる。第2に、カルシウムモノアルミネートは、チタン及びチタンアルミナイト系合金との反応速度が極めて遅い。特定の実施形態では、カルシウムモノアルミネートは、本システムのるつぼ組成物、例えば、インベストメントるつぼに、カルシウムアルミナセメントの形態で提供される。一態様では、るつぼ組成物は、カルシウムアルミナセメントとアルミナ(すなわち酸化アルミニウム)との混合物を含む。 30

【0041】

一態様では、るつぼ組成物は、溶融時の合金との反応を最小限に抑え、るつぼは、铸造物に必要な部品特性を与える。铸造品の外部特性には、形状、幾何形状、表面仕上げなどの特徴が挙げられる。铸造品の内部特性には、機械的特性、ミクロ組織、特定のサイズ未満及び許容限度内の(空孔及び介在物などの)欠陥が挙げられる。

【0042】

本開示のるつぼは更に、フェースコートを含んでいてもよいが、このようなフェースコートを含む必要はない。さらに具体的には、フェースコートは、外在性フェースコートではなく、内在性フェースコートとすることができます。本明細書で用いる「内在性フェースコート」という用語は、親るつぼ配合組成と1種以上の共通する成分を含有し得るるつぼのフェースコートをいう。対照的に、「外在性フェースコート」という用語は、親るつぼ配合組成の一部ではない成分を含有するフェースコートをいう。本明細書でさらに詳しく説明する通り、るつぼの内在性フェースコートは、連続的又は実質的に連続的である。 40

【0043】

一実施形態では、るつぼは、るつぼのバルクとるつぼキャビティとの間に、連続的な内在性フェースコートを含む。関連する実施形態では、内在性フェースコートは、約50 $\mu$ m～約450 $\mu$ mである。特定の例では、内在性フェースコートは、約50 $\mu$ m未満の粒径のカルシウムアルミネートを含む。るつぼ組成物は、るつぼのバルクが約50 $\mu$ mより大きなアルミナ粒子を含むものであってもよい。特定の実施形態では、内在性フェースコ 50

ートは、るつぼのバルクよりもアルミナ含有量が少なく、フェースコートは、るつぼのバルクよりもカルシウムアルミネート含有量が多い。

【0044】

初期カルシウムアルミネート - 液体セメント混合物中の固形分、及び最終カルシウムアルミネート - 液体セメント混合物中の固形分は特徴である。一例では、初期カルシウムアルミネート - 液体セメント混合物中の固形分は、約60% ~ 約80%である。別の例では、粗大アルミナ粒子(>100 $\mu\text{m}$ )を含む最終カルシウムアルミネート - 液体セメント混合物中の固形分は、約75% ~ 約90%である。初期カルシウムアルミナセメント及び微細(10 $\mu\text{m}$ 未満)アルミナを水と混合し、均一且つ均質なスラリーを生成し、粗大(100 $\mu\text{m}$ 超)アルミナを初期スラリーに加え、均一な混合物にするために2 ~ 15分間混合することにより、最終的なるるつぼ混合物を生成する。

【0045】

一態様のるつぼ組成物によって、チタンアルミナイト(TiAl)タービン動翼、例えば、TiAl低圧タービン動翼の低コストの溶融及び鋳造が実現する。るつぼ組成物は、従来のシェルるつぼ及び重力鋳造技術を用いて製造された部品よりも少ない機械加工及び/又は処理を必要とするニアネットシェイプ部品を鋳造する能力を提供してもよい。本明細書で用いる「ニアネットシェイプ」という表現は、物品の初期製造物が、物品の最終的な(ネット)形状に近く、広範な機械加工及び表面仕上げなど、追加の処理の必要性が減っていることを示唆している。本明細書で用いる用語「タービン動翼」は、蒸気タービン動翼及びガスタービン動翼をいう。

【0046】

したがって、本システムは、チタン及びチタンアルミナイト合金とさほど反応しないるつぼ、例えば、インベストメントるつぼの製造の課題に対処する。更に、いくつかの態様によれば、るつぼの強度及び安定性によって、遠心鋳造などの高圧鋳造の手法が可能になる。技術面での利点の1つは、一態様では、本システムによって、例えば、カルシウムアルミナセメント及びアルミナインベストメントるつぼから生成することができるネットシェイプ鋳造の構造健全性を改善できることである。部品強度が高いほど、例えば、疲労強度が高いほど、より軽い部品の製作が可能になる。更に、より高い疲労強度を有する部品は、更に長持ちするため、ライフサイクルコストが低くなる。

【0047】

溶融るつぼ組成物

本開示の態様は、チタン及びチタン合金の改善された部品を提供することができるるつぼのための物質の組成物を提供する。一態様では、カルシウムモノアルミネートは、カルシウムアルミナセメントの形態で提供することができる。カルシウムアルミナセメントは、「セメント」又は「バインダー」とも呼ばれる。特定の実施形態では、カルシウムアルミナセメントをアルミナ微粒子と混合して、キャスタブルインベストメントるつぼ混合物を生成する。カルシウムアルミナセメントは、キャスタブルるつぼ混合物中で、約30重量%を超えてよい。特定の実施形態では、カルシウムアルミナセメントは、キャスタブルるつぼ混合物中で約30重量% ~ 約60重量%である。キャスタブルるつぼ混合物(溶融るつぼ組成物)中で、30重量%を超えるカルシウムアルミナセメントを使用することが、別の特徴である。適切なカルシウムアルミナセメントの化学的性質及びアルミナの配合の選択が、るつぼの性能における要因である。一態様では、チタン合金との反応を最小限に抑えるために、十分な量の酸化カルシウムをるつぼ組成物中に供給してもよい。

【0048】

一態様では、るつぼ組成物、例えば、インベストメントるつぼ組成物は、カルシウムアルミナセメント及びアルミナ粒子の多相混合物を含んでもよい。カルシウムアルミナセメントは、例えば、バインダーとして機能してもよく、カルシウムアルミナセメントバインダーは、るつぼ構造の主骨格構造を形成してもよい。カルシウムアルミナセメントは、るつぼ内の連続相を含んでもよく、硬化、焼成及び溶融時に強度を与えてよい。るつぼ組成物は、カルシウムアルミナセメント及びアルミナからなっていてもよく、すなわち、力

10

20

30

40

50

ルシウムアルミナセメント及びアルミナは、実質的にるつぼ組成物の成分のみを、他の成分はほとんど又は全く伴わずに含んでいてもよい。一実施形態では、本システムは、カルシウムアルミネートを含むチタン含有物品溶融 - るつぼ組成物を含む。別の実施形態では、溶融 - るつぼ組成物は更に、酸化物粒子、例えば、中空酸化物粒子を含む。他の態様によれば、酸化物粒子は、酸化アルミニウム粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化カルシウム粒子、酸化ジルコニア粒子、酸化チタン粒子、酸化ケイ素粒子、これらの組み合わせ、又はこれらの組成物でもよい。二実施形態では、酸化物粒子は、1つ又は複数の異なる酸化物粒子の組み合わせでもよい。

## 【0049】

溶融 - るつぼ組成物は更に、酸化アルミニウムを、例えば、中空粒子、すなわち、酸化物によって実質的に取り囲まれた中空コア、又は実質的に中空のコアを有する粒子の形態で含んでいてもよい。これらの中空酸化アルミニウム粒子は、約99%の酸化アルミニウムを含んでもよく、幅又は直径などの外形寸法が約10mm以下でもよい。一実施形態では、中空酸化アルミニウム粒子は、幅又は直径などの外形寸法が約1mm以下である。別の実施形態では、酸化アルミニウムは、約10 $\mu\text{m}$ ～約10mmの範囲の外形寸法を有してもよい粒子を含む。特定の実施形態では、中空酸化物粒子は、(通常、直径が100 $\mu\text{m}$ を超える)中空アルミナ球を含んでもよい。中空アルミナ球は、溶融 - るつぼ組成物中に取り込まれてもよく、中空球は、円形粒子、又は不規則な凝集体など、様々な幾何形状を有してもよい。特定の実施形態では、アルミナは、円形粒子及び中空球を含んでもよい。一態様では、これらの幾何形状が、インベストメントるつぼ混合物の流動性を高めることが判明した。酸化アルミニウムは、外形寸法が約10 $\mu\text{m}$ ～約10,000 $\mu\text{m}$ の範囲の粒子を含む。特定の実施形態では、酸化アルミニウムは、外形寸法、例えば、直径又は幅が約500 $\mu\text{m}$ 未満の粒子を含む。酸化アルミニウムは、約0.5重量%～約80重量%の溶融 - るつぼ組成物を含んでもよい。或いは、酸化アルミニウムは、約40重量%～約60重量%の溶融 - るつぼ組成物を含む。或いは、酸化アルミニウムは、約40重量%～約68重量%の溶融 - るつぼ組成物を含む。

## 【0050】

一実施形態では、溶融 - るつぼ組成物は更に、酸化カルシウムを含む。酸化カルシウムは、溶融 - るつぼ組成物の約10重量%を超えてよく、約50重量%未満でもよい。最終的なるつぼは、通常、2g/cm<sup>3</sup>未満の密度、及び500ポンド/平方インチ[psi]を超える強度を有してもよい。一実施形態では、酸化カルシウムは、溶融 - るつぼ組成物の約30重量%超約50重量%未満である。或いは、酸化カルシウムは、溶融 - るつぼ組成物の約25重量%超約35重量%未満である。

## 【0051】

一態様は、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイトを含むカルシウムアルミナセメントを含む、チタン含有物品を溶融するためのるつぼであり、るつぼは、るつぼのバルクとるつぼキャビティとの間に約10 $\mu\text{m}$ ～約450 $\mu\text{m}$ の内在性フェースコートを有する。二実施形態では、フェースコートは、連続的な内在性フェースコートである。

## 【0052】

特定の実施形態では、溶融 - るつぼ組成物は、カルシウムアルミナセメントを含む。カルシウムアルミナセメントは、カルシウム及びアルミニウムを含む3以上の相又は成分、すなわち、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイトを含む。内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.60を超えてよく、マイエナイトの重量分率は0.10未満でもよい。二実施形態では、るつぼのバルク中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.05～0.95であり、内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.1～0.90である。別の実施形態では、るつぼのバルク中のカルシウムジアルミネートの重量分率は0.05～約0.80であり、内在性フェースコート中のカルシウムジアルミネートの重量分率は0.05～0.90である。更に別の実施形態では、るつぼ組成物のバルク中のマイエ

10

20

30

40

50

ナイトの重量分率は約0.01～約0.30であり、内在性フェースコート中のマイエナイトの重量分率は約0.001～0.05である。

【0053】

るつぼのバルクと内在性フェースコートの厳密な組成は異なっていてもよい。例えば、るつぼのバルク中のカルシウムモノアルミニートの重量分率は0.05～0.95であり、内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミニートの重量分率は0.1～0.90であり、るつぼのバルク中のカルシウムジアルミニートの重量分率は0.05～約0.80であり、内在性フェースコート中のカルシウムジアルミニートの重量分率は0.05～0.90であり、るつぼ組成物のバルク中のマイエナイトの重量分率は約0.01～約0.30であり、内在性フェースコート中のマイエナイトの重量分率は約0.001～0.05である。 10

【0054】

カルシウムアルミナセメント中のカルシウムモノアルミニートの重量分率は、約0.4を超えてもよく、カルシウムアルミナセメント中のマイエナイトの重量分率は、約0.15未満でもよい。別の実施形態では、カルシウムアルミナセメントは、溶融・るつぼ組成物の30重量%を超える。実施形態では、カルシウムアルミナセメントは、約50 $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する。

【0055】

実施形態では、るつぼのバルクのセメント中でのこれらの相の好適な重量分率は、カルシウムモノアルミニートについては0.05～0.95、カルシウムジアルミニートについては0.05～0.80、マイエナイトについては0.01～0.30である。実施形態では、るつぼのフェースコート中でのこれらの相の重量分率は、カルシウムモノアルミニートについては0.1～0.90、カルシウムジアルミニートについては0.05～0.90、マイエナイトについては0.001～0.05である。別の実施形態では、フェースコート中のカルシウムモノアルミニートの重量分率は約0.6超であり、マイエナイトの重量分率は約0.1未満である。実施形態では、るつぼのバルクのセメント中のカルシウムモノアルミニートの重量分率は約0.5超であり、マイエナイトの重量分率は約0.15未満である。 20

【0056】

実施形態では、カルシウムアルミナセメントは、約50 $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する。50 $\mu\text{m}$ 未満の粒径は、3つの理由で好ましい。第1に、微細粒径は、るつぼの混合及び硬化時の水硬性結合の形成を促進すると考えられる。第2に、微細粒径は、焼結時に粒子間の焼結を促進すると理解されており、これにより、るつぼ強度を向上させることができる。第3に、微細粒径は、るつぼの表面仕上げを改善すると考えられ、これが、るつぼからの溶湯の送り出しに役立つ。カルシウムアルミナセメントは、粉末として提供されてもよく、その内在的な粉末形態、又は噴霧乾燥凝集体などの凝集形態のいずれかで用いることができる。カルシウムアルミナセメントは、微細（例えば、粒径10 $\mu\text{m}$ 未満）アルミナとプレブレンドすることもできる。微細アルミナは、高温焼成時の焼結により、強度を向上させると考えられる。特定の例では、より粗大（すなわち、粒径10 $\mu\text{m}$ を超える）アルミナを、微細アルミナと共に又は微細アルミナなしで、添加してもよい。特定の実施形態では、約80%のカルシウムアルミナセメントは、約10 $\mu\text{m}$ 未満の粒径を有する。 40

【0057】

中空アルミナ粒子は、2以上の機能を果たす。[1]中空アルミナ粒子は、強度の低下を最小限に抑えつつ、るつぼの密度及び重量を低減し、約2g/cc以下の密度で、約500psi以上の強度レベルが得られる。[2]中空アルミナ粒子は、るつぼの弾性率を低減し、溶融サイクル時にるつぼを加熱する際のコンプライアンスを増加させるのに役立つ。

【0058】

カルシウムアルミナセメント組成物

本明細書に記載の通り、カルシウムアルミナセメントは、カルシウムモノアルミニート

を含む。一実施形態では、カルシウムアルミナセメントは、カルシウムモノアルミネート及びカルシウムジアルミネートを含んでいてもよい。別の実施形態では、カルシウムアルミナセメントは、カルシウムモノアルミネート及びマイエナイトを含んでいてもよい。

#### 【0059】

特定の実施形態では、特定の態様で用いられるカルシウムアルミナセメントは通常、カルシウム及びアルミニウムの3つの相又は成分、すなわち、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイトを含んでいてもよい。カルシウムモノアルミネートは、カルシウムアルミナセメント中に存在する水硬性鉱物である。カルシウムモノアルミネートの水和は、インベストメントるつぼの高い早期強度に寄与する。マイエナイトは、水硬性結合の急速な形成により、るつぼ硬化の初期段階に強度をもたらすため、セメントにおいて望ましい。しかし、マイエナイトは通常、溶融前のるつぼの焼成／熱処理時に除去される。

#### 【0060】

一態様では、初期カルシウムアルミナセメント配合は通常、セメント製造キルンでの焼成後、熱力学的平衡にない。しかし、るつぼ製造及び高温焼成の後、るつぼ組成物は、熱力学的に安定な構造へと進み、この安定性は、その後の溶融工程に有利である。一実施形態では、セメント中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.5を超える、マイエナイトの重量分率は0.15未満である。マイエナイトは、るつぼ内でのるつぼのバルク及びフェースコートの両方に取り込まれるが、その理由は、マイエナイトが、急速硬化するカルシウムアルミネートであり、硬化の初期段階に、るつぼのバルク及びフェースコートに強度をもたらすと考えられるためである。硬化は、低温、例えば、15～40の温度で実施してもよく、その理由は、消失ワックス模型が、温度の影響を受けやすく、約35を上回る熱暴露により、その形状及び特性を損なうためである。るつぼは、30未満の温度で硬化するのが好ましい。

#### 【0061】

カルシウムアルミナセメントは通常、高純度アルミナを高純度酸化カルシウムと混合することによって生成してもよい。化合物の混合物は通常、炉又はキルン内で高温、例えば、1000～1500の温度に加熱して反応させる。

#### 【0062】

更に、カルシウムアルミナセメントは、最小限の量のシリカ、ナトリウム、及び他のアルカリ、並びに酸化鉄など、不純物が最小限となるように設計及び処理される。これらの不純物の値を最小限にして、るつぼによる溶湯の汚染を最小限に抑えるようにする。一態様では、カルシウムアルミナセメントに対する目標レベルは、Na<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTiO<sub>2</sub>の合計を約2重量%未満にすることである。一実施形態では、Na<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTiO<sub>2</sub>の合計は、約0.05重量%未満である。

#### 【0063】

一態様では、アルミナ(A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)で35重量%を上回るバルクアルミナ濃度、及び65重量%未満の酸化カルシウムを含むカルシウムアルミナセメントを提供する。関連する実施形態では、酸化カルシウムのこの重量は、50%未満である。一例では、セメントの最大アルミナ濃度は、約85%（例えば、約15%のCaO）でもよい。一実施形態では、カルシウムアルミナセメントは高純度であり、最大70%のアルミナを含む。カルシウムモノアルミネートの重量分率は、溶融前の焼成るつぼにおいて最大になってもよい。溶解する合金とるつぼとの間の反応を最小限に抑えるために、最小限の量の酸化カルシウムが必要になることがある。セメント中に50%を超える酸化カルシウムがある場合、マイエナイト、トリカルシウムアルミネートなどの相につながる可能性があり、これらは、溶融時にカルシウムモノアルミネートと同様には機能しない。酸化カルシウムの好ましい範囲は、約10重量%超約50%未満である。

#### 【0064】

上述の通り、るつぼ内のカルシウムアルミナセメント／バインダー中の3つの相は、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイトである。フェー

10

20

30

40

50

スコートを生成するセメント中のカルシウムモノアルミネートは、他のカルシウムアルミネート相と比べて3つの利点を有する。1)カルシウムモノアルミネートは、るつぼ内に取り込まれ、その理由は、カルシウムモノアルミネートが、速い硬化応答を有し(但し、マイエナイトほど速くない。)、硬化の初期段階に、るつぼに強度をもたらすと考えられるためである。るつぼ強度が迅速に発生することにより、溶融るつぼの寸法安定性がもたらされる。2)カルシウムモノアルミネートは、溶解しているチタン及びチタンアルミニド合金に対して化学的に安定である。カルシウムモノアルミネートは、カルシウムジアルミネート、及びより高いアルミナ活性を持つ他のカルシウムアルミネート相と比べて好みしい。これらの相は、鋳造しているチタン及びチタンアルミニド合金との反応性がより高い。3)カルシウムモノアルミネート及びカルシウムジアルミネートは、低膨張相であり、硬化、脱ろう、及びその後の溶融時のるつぼ内の高いレベルの応力の発生を低減すると理解される。

#### 【0065】

##### フェースコート

特定の実施形態では、るつぼは更に、るつぼのバルクとるつぼキャビティとの間に配置される内在性フェースコートを含む。内在性フェースコートは、連続的な内在性フェースコートである。るつぼは、るつぼ製造時のるつぼ強度が改善される相を含むよう設計され、フェースコートは、溶融時の反応に対する耐性が向上するよう設計される。改善された特性を備えた鋳物を生成するためのチタン及びチタン合金を溶融するのに用いることができる改善された特性を備えたるつぼを提供する、溶融るつぼ組成物、フェースコート組成物、及びフェースコート及びるつぼのバルクのための好みしい成分相が今回同定された。

#### 【0066】

フェースコートは、るつぼ内の内面、すなわち、るつぼキャビティに隣接するるつぼの領域として画成される。実施形態では、フェースコートは一般に、厚さ約100 $\mu\text{m}$ の領域とみなされる。有効性を高めるため、フェースコートは連続的である。フェースコートの背後のるつぼキャビティから遠位側の領域をるつぼのバルクという。

#### 【0067】

一態様は、チタン含有物品の溶融及び鋳造に用いられるるつぼのフェースコート組成物であり、フェースコート組成物は、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイトを含んでおり、フェースコート組成物は、内在性フェースコートであり、厚さ約10 $\mu\text{m}$ ~約450 $\mu\text{m}$ であり、るつぼのバルクとるつぼキャビティ側に面したるつぼの表面との間に位置している。特定の実施形態では、るつぼのフェースコートは、約10 $\mu\text{m}$ ~約200 $\mu\text{m}$ の厚さにすることができる。フェースコートは、一例では、約50 $\mu\text{m}$ 未満の粒径のカルシウムアルミネートを含む。

#### 【0068】

内在性フェースコートの使用は、外在性フェースコートの使用と比べて、利点を有する。具体的には、イットリア又はジルコンフェースコートのような鋳造に用いられる鋳型内の外在性フェースコートは、鋳型処理及び鋳造時、特に高圧鋳造時に、劣化したり、割れたり、剥離したりする可能性がある。外在性フェースコートは、例えば、るつぼ又は鋳型を除去可能な模型の周りに形成する前に、除去可能な模型に施工される。溶融時に外在性フェースコートから剥離したフェースコートの破片は、るつぼを排出して、鋳型に溶湯を満たしたときに、鋳造品内に混入するおそれがあり、セラミックのフェースコートが、最終的な部品内の介在物となる。介在物は、鋳造品から生成される部品の機械的性能を低下させる。

#### 【0069】

実施形態では、溶融るつぼのための内在性フェースコート組成物、及びバルクるつぼ組成物は、チタン及びチタン合金の改善された鋳造部品と共に提供する。実施形態では、るつぼは、カルシウムアルミニナセメント及びアルミニナ粒子を含む。一例では、カルシウムアルミニナセメントは、2つの機能を果たす。第1に、セメントは、消失模型の除去により生成されるるつぼのキャビティ内に内在性フェースコートを生成し、第2に、セメント

10

20

30

40

50

は、フェースコートの背後のるつぼのバルク中のアルミナ粒子間のバインダーとして働く。二実施形態では、るつぼ中のCaOのバルク組成物の範囲は、10～50重量%である。二実施形態では、フェースコート中のCaOの組成物は、15～40重量%である。

#### 【0070】

るつぼは、るつぼのバルクと内在性フェースコートとを含んでもよく、るつぼのバルクと内在性フェースコートとは異なる組成を有し、内在性フェースコートは、約50 $\mu\text{m}$ 未満の粒径のカルシウムアルミネートを含む。るつぼは、るつぼのバルクと内在性フェースコートとを含んでもよく、るつぼのバルクと内在性フェースコートとは、異なる組成を有し、るつぼのバルクは、約50 $\mu\text{m}$ より大きなアルミナ粒子を含む。るつぼは、一例では、るつぼのバルクと内在性フェースコートとを含んでおり、るつぼのバルクは、約50 $\mu\text{m}$ より大きなアルミナ粒子を含み、内在性フェースコートは、粒径約50 $\mu\text{m}$ 未満のカルシウムアルミネート粒子を含む。

#### 【0071】

本開示は、チタン及びチタン合金の改善された部品を提供することができる溶融るつぼ組成物、並びに溶融及び鋳造工程を提供する。二実施形態では、るつぼは、カルシウムアルミナセメント、すなわちバインダー、及びアルミナ粒子を用いて造る。実施形態では、るつぼは、るつぼのバルクとるつぼキャビティとの間に内在性フェースコートを含む。内在性フェースコート中の粒子の粒径は通常、50 $\mu\text{m}$ 未満である。るつぼのバルク中の粒子の粒径は、50 $\mu\text{m}$ より大きくすることができる。二実施形態では、るつぼのバルク中の粒子の粒径は、1mmを超える。二実施形態では、内在性フェースコート中の粒子の粒径は、50 $\mu\text{m}$ 未満であり、るつぼのバルク中の粒子の粒径は、50 $\mu\text{m}$ を超える。一般に、フェースコートは連続的な内在性フェースコートであり、それによってより効果的になる。

#### 【0072】

フェースコートは、るつぼのバルクよりもアルミナ含有量が少なくてもよく、るつぼのバルクよりも多いカルシウムアルミナセメントを有してもよい。内在性フェースコートは、るつぼのバルクよりも重量分率でカルシウムモノアルミネートが20%以上多くてもよい。内在性フェースコートは、るつぼのバルクよりも重量分率でアルミナが20%以上少なくてもよい。内在性フェースコートは、るつぼのバルクよりも重量分率でマイエナイトが50%以上少なくてもよい。二実施形態では、内在性フェースコートは、るつぼのバルクよりも、重量分率で、カルシウムモノアルミネートが20%以上多く、アルミナが20%以上少なく、マイエナイトが50%以上少なくてもよい。内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.60超であってもよく、マイエナイトの重量分率は0.10未満であってもよい。一例では、内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率は0.1～0.9であり、内在性フェースコート中のカルシウムジアルミネートの重量分率は0.05～0.90であり、内在性フェースコート中のマイエナイトの重量分率は0.001～0.05である。内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネートの重量分率が増加すると、溶融時の溶融合金とるつぼとの反応の速度が低下する。別の実施形態では、内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネート及びジアルミネートの重量分率が増加すると、溶融時の溶融合金とるつぼとの反応の速度が低下する。

#### 【0073】

特定の実施形態では、フェースコートの成分相並びにるつぼのバルクの成分相は、鋳造のために生成される溶湯の特性にとって重要である。本明細書に開示されている通り、るつぼのフェースコートは、溶融時の合金との反応を最低限に抑え、その結果、るつぼは、鋳物に必要な部品特性を与える。鋳造品の外部特性には、形状、幾何形状、表面仕上げなどの特徴が含まれる。鋳造品の内部特性には、機械的特性、ミクロ組織、及び限界サイズ未満の（空孔及び介在物などの）欠陥が含まれる。

#### 【0074】

るつぼ及びるつぼのバルクのフェースコートの成分相に関して、カルシウムモノアルミ

10

20

30

40

50

ネットは、少なくとも 2 つの理由で望ましい。第 1 に、カルシウムモノアルミネートは、るつぼ製造の初期段階でセメント粒子間の水硬性結合の形成を促進し、この水硬性結合は、るつぼ製造時にるつぼ強度をもたらす。第 2 に、カルシウムモノアルミネートは、チタン及びチタンアルミナイト系合金との反応速度が極めて遅い。

【 0 0 7 5 】

一実施形態では、フェースコートは、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイト、並びにアルミナを含む。一実施形態では、フェースコート中の粒子の粒径は、 $50 \mu\text{m}$  未満である。フェースコートにおけるカルシウムモノアルミネートとカルシウムジアルミネートとの合計は 50 重量 % を超え、アルミナ濃度は、50 重量 % 未満である。一実施形態では、フェースコート中に 30 重量 % を超えるカルシウムモノアルミネートがある。フェースコートの背後のるつぼキャビティから遠位側の領域をるつぼのバルクという。るつぼのバルク中で、一実施形態では、カルシウムモノアルミネートとカルシウムジアルミネートとの合計は、50 重量 % 未満であり、るつぼのバルク中のアルミナ濃度は、50 重量 % を超える。別の実施形態では、内在性フェースコート中の粒子の粒径は、 $50 \mu\text{m}$  未満である。

10

【 0 0 7 6 】

カルシウムアルミナセメントは、セメント又はバインダーと呼び、一実施形態では、カルシウムアルミナセメントをアルミナ微粒子と混合して、キャスタブルインベストメントるつぼ混合物を製造する。カルシウムアルミナセメントは通常、キャスタブルインベストメントるつぼ混合物中で、30 重量 % を超える。カルシウムアルミナセメントをこの割合で使用することが、本システムの特徴であり、その理由は、るつぼと溶湯との間の相互作用のレベルの低減に有利であるためである。出願人らは、適正なカルシウムアルミナセメントの化学的性質及びアルミナの配合の選択が、るつぼの性能の決定に重要であることが判明した。

20

【 0 0 7 7 】

一実施形態では、フェースコートは、約  $50 \mu\text{m}$  未満の粒径のカルシウムアルミナセメントを含む。別の実施形態では、カルシウムアルミナセメントの粒径は、約  $10 \mu\text{m}$  未満である。一例では、るつぼのバルクは、 $50 \mu\text{m}$  を超える粒径の粒子を有し、アルミナを含んでいてもよい。

【 0 0 7 8 】

30

初期セメントスラリーは、 $50 \sim 150$  センチポアズの粘度を有するように混合する。一実施形態では、粘度範囲は、 $80 \sim 120$  センチポアズである。粘度が低すぎる場合、スラリーは、すべての固形物を懸濁状態に維持することができず、硬化時に、より重い粒子が沈降して、偏析につながり、内在性フェースコートは形成されない。粘度が高すぎる場合、カルシウムアルミネート粒子は、消失模型に分配することができず、内在性フェースコートは形成されない。カルシウムアルミナセメント及びアルミナ粒子を含む最終的なスラリーを混合して、約  $1000 \sim 8000$  センチポアズの粘度を有する。一実施形態では、この最終的なスラリーの粘度範囲は、 $2000 \sim 6000$  センチポアズである。最終的なスラリー / 混合物の粘度が高すぎる場合、最終的なスラリー混合物は消失模型の周りを流れず、るつぼの内部のキャビティは、最終的な必要な部品を溶融するのに適したものにならない。最終的なスラリー混合物の粘度が低すぎる場合、より重い粒子の沈降が硬化時に起こり、るつぼは、るつぼのバルク全体にわたって均一な必要な組成を有していない。

40

【 0 0 7 9 】

インベストメントるつぼは、微細 ( $< 50 \mu\text{m}$ ) カルシウムアルミナセメント粒子、微細 ( $< 50 \mu\text{m}$ ) アルミナ粒子、及び、粗大 ( $> 100 \mu\text{m}$ ) アルミナ粒子の多相混合物を含んでいてもよい。内在性フェースコートは、 $50 \mu\text{m}$  を超えるどのようなアルミナ粒子も含まない。内在性フェースコートは、 $50 \mu\text{m}$  を超えるどのようなカルシウムアルミナセメント粒子も含まない。水性インベストメント混合物中の懸濁状態の微細セメント粒子は、るつぼ製造時に、消失 / ワックス模型に優先的に分配され、微細カルシウムアルミ

50

ナセメント粒子（ $< 50 \mu\text{m}$ ）及びアルミナ粒子に富む内在性フェースコート層を形成するため、内在性フェースコートが形成されると考えられる。一実施形態では、内在性フェースコート中に、粗大アルミナ粒子（ $> 50 \mu\text{m}$ ）は存在しない。スラリーの粘度及び固形分は、内在性フェースコートの形成における要因である。内在性フェースコート中に粗大（ $> 100 \mu\text{m}$ ）粒子がないと、るつぼの表面仕上げが改善される。内在性フェースコート中のカルシウムモノアルミネート及びジアルミネートの重量分率が増加すると、溶融時の溶融合金とるつぼとの反応の速度が低下する。

#### 【0080】

るつぼのバルクでは、カルシウムアルミナセメントはバインダーであり、バインダーは、バルク、又はフェースコートの背後のるつぼ構造の主骨格と考えられる。カルシウムアルミナセメントは、るつぼ内の連続相であり、硬化及び溶融時に強度をもたらす。一実施形態では、るつぼ組成物のバルクは、微細（ $< 50 \mu\text{m}$ ）カルシウムアルミナセメント粒子、及び、粗大（ $> 100 \mu\text{m}$ ）アルミナ粒子を含む。別の実施形態では、フェースコート組成物は、微細カルシウムアルミナセメント（ $< 50 \mu\text{m}$ ）を含む。

#### 【0081】

内在性フェースコートを構成するカルシウムアルミナセメントは、3以上の相、すなわち、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート及びマイエナイトを含む。一実施形態では、フェースコートは、微細（ $< 50 \mu\text{m}$ ）アルミナ粒子を含むこともできる。別の実施形態では、フェースコートの背後のるつぼのバルクは、カルシウムモノアルミネート、カルシウムジアルミネート、マイエナイト及びアルミナを含む。アルミナは、アルミナ粒子、例えば、中空アルミナ粒子として取り込むことができる。粒子は、円形粒子、又は不規則な凝集体など、様々な幾何形状を有することができる。アルミナの粒径は、 $10 \mu\text{m}$ ほどに小さく、 $10 \text{ mm}$ ほどに大きくすることができる。

#### 【0082】

一実施形態では、アルミナは、円形粒子及び中空粒子とを含み、その理由は、これらの幾何形状は、インベストメントるつぼ混合物の流動性を高めるためである。通常、るつぼのバルク中のアルミナの粒径は、 $50 \mu\text{m}$ を超える。流動性は、消失模型の周りへのインベストメントるつぼ混合物の流し込み及び硬化時ににおける、セメントの消失模型（ワックスなど）への分配の仕方に影響を与える。初期セメント混合物の粘度が低すぎる場合、スラリーは、すべての固形物を懸濁状態で維持することができず、硬化時に、より重い粒子が沈降して、偏析につながり、内在性フェースコートは形成されない。初期セメント混合物の粘度が高すぎる場合、カルシウムアルミネート粒子は、消失模型に分配することができず、内在性フェースコートは形成されない。最終的な混合物の粘度が高すぎる場合、最終的なスラリー混合物は消失模型の周りを流れず、空気が、スラリー混合物及び模型、並びにるつぼの内部のキャビティの間に閉じ込められる。最終的なスラリー混合物の粘度が低すぎる場合、より重い粒子の沈降が硬化時に起こり、るつぼは、るつぼのバルク全体にわたって均一な必要な組成を有しておらず、得られるるつぼの品質は損なわれる。

#### 【0083】

フェースコートを生成するカルシウムアルミナセメント微粒子は通常、 $50 \mu\text{m}$ 未満の粒径を有する。 $50 \mu\text{m}$ 未満の粒径には、次を含むいくつかの利点がある。第1に、微細粒径は、るつぼの混合及び硬化時の水硬性結合の形成を促進する。第2に、微細粒径は、焼結時に粒子間の焼結を促進することができて、これにより、るつぼ強度を向上させることができる。第3に、微細粒径は、るつぼキャビティの表面仕上げを改善する。カルシウムアルミナセメントの粉末は、その内在的な形態、又は噴霧乾燥凝集体などの凝集形態のいずれかで用いることができる。カルシウムアルミナセメントは、より粗大アルミナと混合する前に、微細（ $< 10 \mu\text{m}$ ）アルミナとプレブレンドすることもできて、微細アルミナは、高温焼成時の焼結により、強度を向上させることができる。しかし、アルミナ粒子が内在性フェースコートに分配する場合、るつぼの耐熱特性が低下するおそれがある。

#### 【0084】

例えば、内在性フェースコートがるつぼのバルクよりも多くアルミナを有するように、

10

20

30

40

50

アルミナ粒子が内在性フェースコートに分配する場合、溶融合金は、不都合な形でアルミナと反応して、表面欠陥、及び鋳造品自体の内部の欠陥を生み出す気泡を発生させる。得られる物品の特性（強度、疲労強度など）は低減する。本発明に開示されている方法は、るつぼのバルク中よりも、内在性フェースコート中のアルミナが大幅に少ない内在性フェースコートの形成が可能になる。

#### 【0085】

室温から最終的な焼成温度までのフェースコート及びるつぼの処理、具体的には、熱履歴及び温度プロファイルも重要になることがある。焼成温度への加熱速度、及び焼成後の冷却速度が非常に重要である。フェースコート及びるつぼは、あまりに急激に加熱されると、内部又は外部、或いは両方で割れるおそれがある。鋳造前のフェースコート及びるつぼの割れは非常に望ましくなく、その後の鋳造において欠陥を発生させる。更に、るつぼ及びフェースコートは、あまりに急激に加熱されると、るつぼのフェースコートが割れたり、剥落するおそれがあり、これは、最悪の場合、最終的な鋳物中の不都合な介在物につながり、介在物がない場合でも、劣った表面仕上げにつながるおそれがある。フェースコート及びるつぼは、最高るつぼ焼成温度に達した後、あまりに急激に冷却されると、やはりフェースコート又はるつぼのバルクは、内部又は外部、或いは両方で割れるおそれがある。

#### 【0086】

初期セメント混合物の固形分、及び最終的なるつぼ混合物の固形分は、以下の段落で説明する通り、るつぼ構造、及びるつぼ内に内在性フェースコートを形成する能力に対して重要な影響を持つ。固形分は、混合物中の全固形物を混合物中の液体及び固形物の全質量で除して、%で表したものと定義される。一実施形態では、初期カルシウムアルミネート-液体セメント混合物中の固形分は、約60%～80%である。

#### 【0087】

初期セメントスラリー中の固形分が約60%未満の場合は、セメント粒子は、懸濁状態のままにはならず、るつぼの硬化時、セメント粒子は水から分離し、組成物は、るつぼ全体にわたって均一にならない。一方、固形分がセメント中で高すぎる（例えば、約78%を超える）場合、粗大アルミナを含む最終的な混合物の粘度は、高くなりすぎ（例えば、約85%を超える場合であるが、加える粗大アルミナ粒子の量、サイズ及び形態による。）、混合物中のセメント粒子は、るつぼ内の消失模型に分配することができなくなり、内在性フェースコートは形成されない。

#### 【0088】

一実施形態では、粗大（一実施形態では、約50 $\mu\text{m}$ を超えることを意味し、別の実施形態では、約100 $\mu\text{m}$ を超えることを意味する。）アルミナ粒子を含む最終カルシウムアルミネート-液体セメント混合物中の固形分は、約75%～約90%である。一実施形態では、粗大アルミナ粒子を含む最終カルシウムアルミネート-液体セメント混合物中の固形分は、約78%～約88%である。別の実施形態では、粗大アルミナ粒子を含む最終カルシウムアルミネート-液体セメント混合物中の固形分は、約78%～約84%である。特定の実施形態では、粗大アルミナ粒子を含む最終カルシウムアルミネート-液体セメント混合物中の固形分は、約80%である。

#### 【0089】

##### るつぼ並びに溶融及び鋳造方法

本明細書に記載した通り、一態様は、チタン及びチタン合金を溶融するためのるつぼである。一実施形態では、るつぼは、バルク、及び内部でチタン及びチタン合金を溶融するためのキャビティを含み、バルクは、本明細書に記載のカルシウムアルミナセメントを含み、特に、カルシウムモノアルミネートを含むカルシウムアルミナセメントを含む。別の実施形態では、るつぼは、バルクとキャビティとの間に約10 $\mu\text{m}$ ～約450 $\mu\text{m}$ 形成される内在性フェースコートを含み、内在性フェースコートは、カルシウムモノアルミネートを含むカルシウムアルミナセメントを含む。

#### 【0090】

10

20

30

40

50

図1A及び図1Bは、上述のるつぼの実施形態の概略図である。一実施形態では、図1Aに示す通り、るつぼ100は、バルク200及びキャビティ300を含む。別の実施形態では、図1Bに示す通り、るつぼ100aは、バルク200、キャビティ300、及びバルク200とキャビティ300との間に配置される内在性フェースコート400を含む。図1A及び図1Bは、互いに対しても特定の幅を有するバルク部分（例えば、壁）及びフェースコートを示しているが、特定の幅は、図1A及び図1Bに示す相対的な幅に限定されることを意図しない。壁厚とるつぼ直径との比は、限定されるものではないが、1:5ほどに小さい比、及び1:7.5ほどに大きな比を含んでいてもよい。例えば、壁厚とるつぼ直径との比は、限定されるものではないが、約1:10の比を含んでいてもよい。フェースコート厚さと壁厚との比は、限定されるものではないが、1:6ほどに小さい比、及び1:7.5ほどに大きな比を含んでいてもよい。例えば、フェースコート厚さと壁厚との比は、限定されるものではないが、約1:5.0の比を含んでいてもよい。

#### 【0091】

図1A及び図1Bの両方の実施形態では、除去可能なるつぼキャビティ模型を用いてキャビティ300を形成することができる。別の様態、特性、及び「除去可能なるつぼキャビティ模型」を使用する方法は、本開示の他の場所に説明されている。

#### 【0092】

インベストメントるつぼは、セラミック成分のインベストメント混合物を配合し、消失模型を含む容器に混合物を流し込むことによって形成する。模型上に形成したインベストメントるつぼを完全に硬化させて、いわゆる「未焼成るつぼ」を形成する。内在性フェースコート及びインベストメントるつぼを模型上に形成し、完全に硬化させて、この未焼成るつぼを形成する。通常、未焼成るつぼの硬化は、1時間～48時間実施する。引き続き、消失模型は、溶融、溶解、強熱、又は他の既知の模型除去技術により、未焼成るつぼから選択的に除去する。ワックス模型除去のための通常の方法には、オープン脱ろう（150未満）、炉脱ろう（150超）、スチームオートクレーブ脱ろう及びマイクロ波脱ろうが含まれる。

#### 【0093】

次いで、チタン合金、並びにチタンアルミナイト及びその合金を溶融するために、未焼成るつぼを600を上回る温度、例えば、600～1650で、1時間を超える時間、好ましくは2～10時間焼成して、鋳造のためのるつぼ強度を発現させ、金属種（Fe、Ni、Cr）、炭素含有種など、るつぼ内のあらゆる不都合な残留不純物を除去する。一例では、焼成温度は950以上である。るつぼを焼成する雰囲気は、不活性ガス又は還元ガス雰囲気を用いることができるが、通常、周囲の空気である。

#### 【0094】

焼成工程では、るつぼから水を除去し、マイエナイトをカルシウムアルミネートに転化する。るつぼ焼成手順の別の目的は、溶融前に、フェースコート及びるつぼのバルク中に残るあらゆる遊離シリカを最小限に抑えることである。他の目的は、高温強度を高め、カルシウムモノアルミネート及びカルシウムジアルミネートの量を増やすことである。

#### 【0095】

るつぼは、熱履歴を制御するように、室温から最終的な焼成温度まで加熱する。焼成温度への加熱速度、及び焼成後の冷却速度は通常調節、すなわち制御される。るつぼは、あまりに急激に加熱されると、内部又は外部、或いは両方で割れるおそれがある。溶融前のるつぼの割れは、非常に望ましくない。更に、るつぼは、あまりに急激に加熱されると、るつぼの内面が割れたり、剥落するおそれがある。これは、最終的な鋳物中の不都合な介在物につながり、介在物がない場合でも、劣った表面仕上げにつながるおそれがある。同様に、るつぼは、最高温度に達した後、あまりに急激に冷却されると、やはりるつぼは、内部又は外部、或いは両方で割れるおそれがある。

#### 【0096】

本明細書に記載したるつぼ組成物は、チタン及びチタンアルミナイト合金に特に適している。焼成後及び溶融前のフェースコート及びるつぼ組成物のバルクは、るつぼの特性、

10

20

30

40

50

特に成分相に関して影響を与える可能性がある。二実施形態では、溶融のために、るつぼ内のカルシウムモノアルミネートの高い重量分率、例えば0.15~0.8の重量分率が好ましい。更に、溶融のために、マイエナイトの重量分率を、例えば0.01~0.2の重量分率を適用して最小限に抑えるのが望ましく、その理由は、マイエナイトは、水の影響を受けやすく、溶融時に、水の放出及び気体の発生を伴う問題を引き起こすおそれがあるためである。焼成後、るつぼは、重量分率の小さいアルミノケイ酸塩及びアルミノケイ酸カルシウムを含むこともできる。アルミノケイ酸塩及びアルミノケイ酸カルシウムの重量分率の合計は通常、溶融時のるつぼの反応を最小限に抑えるために、るつぼのバルク中で5%未満に、且つフェースコート中で0.5%未満に保ってもよい。

## 【0097】

10

一態様は、チタン含有物品を溶融及び鋳造するための溶融るつぼを形成するための方法であり、方法は、初期カルシウムアルミネート/液体セメント混合物中の固形分が約60%~約80%であり、スラリーの粘度が約50~約150センチポアズである、カルシウムアルミネートを液体と混合して、カルシウムアルミネートのスラリーを生成するステップと、粗大( $50 \mu m$ を超える)酸化物粒子を含む最終カルシウムアルミネート/液体セメント混合物中の固形分が約75%~約90%となるように酸化物粒子をスラリーに加えるステップと、消失模型を含むるつぼ型キャビティにスラリーを導入するステップと、るつぼ型キャビティ内でスラリーを硬化させて、チタン含有物品のるつぼを形成するステップとを含む。

## 【0098】

20

特定の実施形態では、溶融-るつぼ組成物は、インベストメント溶融-るつぼ組成物を含む。溶融-るつぼ組成物は、ニアネットシェイプのチタン含有金属の溶融るつぼ組成物を含む。二実施形態では、溶融-るつぼ組成物は、ニアネットシェイプチタンアルミニド物品を鋳造するための溶融るつぼ組成物を含む。ニアネットシェイプチタンアルミニド物品は、例えば、ニアネットシェイプチタンアルミニドタービン動翼を含む。

## 【0099】

適正なカルシウムアルミナセメントの化学的性質及びアルミナの配合の選択は、溶融時のるつぼの性能における要因である。カルシウムアルミナセメントの観点から、チタン合金との反応を最小限に抑えるために、遊離酸化カルシウムの量を最小限に抑えることが必要なこともある。セメント中の酸化カルシウム濃度が約10重量%未満の場合、アルミナ濃度が高すぎるため、合金はるつぼと反応し、反応によって、鋳造品中には不都合な酸素濃度レベル、気泡が発生し、鋳造部品においては劣った表面仕上げになる。遊離アルミナは、るつぼ材料には望ましくないが、その理由は、溶融時に、チタン及びチタンアルミニド合金と激しく反応する可能性があるためである。

30

## 【0100】

セメント中の酸化カルシウム濃度が50重量%を超える場合、るつぼは、環境からの水及び二酸化炭素の吸収の影響を受けやすいおそれがある。したがって、インベストメントるつぼ中の酸化カルシウム濃度は通常、50%未満に保ってもよい。二実施形態では、インベストメントるつぼのバルク中の酸化カルシウム濃度は、10%~50重量%である。二実施形態では、インベストメントるつぼのバルク中の酸化カルシウム濃度は、10%~40重量%である。或いは、インベストメントるつぼのバルク中の酸化カルシウム濃度は、25%~35重量%でもよい。二実施形態では、フェースコート中のCaOの組成物は、20~40重量%である。別の実施形態では、るつぼのフェースコート中の酸化カルシウム濃度は、15%~30重量%である。

40

## 【0101】

吸着水のレベルが高すぎる場合、例えば0.05重量%を超える場合、溶融時に溶融金属がるつぼ内に生成するとき、水が放出されて、合金と反応しかねない。これは、劣った表面仕上げ、鋳造品中の気泡、高い酸素濃度、及び劣った機械的特性につながる。

## 【0102】

一態様によれば、溶融金属又は合金は、重力、逆重力、圧力、遠心、及び当業者に周知

50

の他の鋳造技術を始めとする従来技術を用いて、鋳型に流し込む。真空又は不活性ガス雰囲気を用いることができる。複雑な形状の薄肉の幾何形状については、高圧を用いる技術が好ましい。凝固したチタンアルミニド又は合金の鋳物を、通常は650度未満まで、例えば、室温まで冷却した後、鋳物を鋳型から取り出し、グリットブラスト、研磨などの従来技術を用いて仕上げる。

#### 【0103】

一態様は、チタン及びチタン合金のための溶融及び鋳造方法であり、カルシウムアルミニートを液体と混合してカルシウムアルミニートのスラリーを生成し、粗大アルミナを含む最終カルシウムアルミニート／液体セメント混合物中の固形分が約75%～約90%であり、内在性フェースコートを有するるつぼが得られるように、カルシウムアルミニート及び酸化アルミニウムを含むインベストメント溶融るつぼ組成物を得るステップと、消失模型を含む容器にインベストメントるつぼ組成物を流し込むステップと、インベストメント溶融るつぼ組成物を硬化させるステップと、消失模型をるつぼから除去するステップと、るつぼを焼成するステップと、鋳型を鋳型鋳造温度まで予熱するステップと、溶融チタン又はチタン合金を加熱した鋳型に流し込むステップと、溶融チタン又はチタン合金を凝固させて、凝固したチタン又はチタン合金の鋳物を形成するステップと、凝固したチタン又はチタン合金の鋳物を鋳型から取り出すステップとを含む。二実施形態では、本明細書で教示される鋳造方法によって製造されるチタン又はチタン合金物品が記載されている。

#### 【0104】

一態様は、チタン及びチタン合金のための溶融及び鋳造方法を対象とし、カルシウムアルミニート及び酸化アルミニウムを含むインベストメント鋳造 - るつぼ組成物を得るステップと、消失模型を含む容器にインベストメント鋳造 - るつぼ組成物を流し込むステップと、インベストメント鋳造 - るつぼ組成物を硬化するステップと、消失模型をるつぼから除去するステップと、るつぼを焼成するステップと、鋳型を鋳型鋳造温度まで予熱するステップと、溶融チタン又はチタン合金をるつぼから加熱した鋳型に流し込むステップと、溶融チタン又はチタン合金を凝固させるステップと、凝固したチタン又はチタン合金を鋳型から取り出すステップとを含む。

#### 【0105】

一実施形態では、硬化ステップは、30度未満の温度で1時間～48時間実施する。消失模型の除去には、溶融、溶解、強熱、オーブン脱ろう、炉脱ろう、スチームオートクレーブ脱ろう、又はマイクロ波脱ろうのステップが含まれる。

#### 【0106】

別の態様は、チタン含有物品を鋳造するための溶融るつぼを形成するための方法である。方法は、カルシウムアルミニートを水などの液体と混合して、液体のカルシウムアルミニートのスラリーを生成するステップと、消失模型を含む容器にスラリーを導入するステップと、るつぼ型キャビティ内でスラリーを硬化させて、チタン含有物品のるつぼを形成するステップとを含む。二実施形態では、方法は更に、スラリーをるつぼ型キャビティに導入するステップの前に、酸化物粒子、例えば、中空酸化物粒子をスラリーに導入するステップを含む。

#### 【0107】

一実施形態では、焼成ステップは、約800～約1700の温度で1時間～48時間実施する。約1000～約1700の温度範囲が更に好ましく、最終的な焼成温度での1時間～8時間の保持時間が更に好ましい。

#### 【0108】

上述の通り、るつぼの様々な実施形態の例示的な例を図5A及び図5Bに記載している。るつぼの製造に使用されるるつぼ硬化装置、るつぼ型、及び除去可能なるるつぼキャビティ模型の実施形態を図6、図7A、図7B、図7C、図8A、図8B、図8C及び図8Dに例示している。

#### 【0109】

図6に示す通り、一実施形態では、るつぼの外面を定めるのに用いることができる容器

10

20

30

40

50

として役目を果たすつぼ型が提供される。特定の実施形態では、るつぼ型は、るつぼ硬化装置のチャンバ内に収まることが可能で、収容又は保持されることが可能のように構成される。型の特定の形状が図6に示されているが、型は、このような形状に限定されない。更に、本システムは、チタン又はチタン合金を溶融するためのキャビティ部分を有するるつぼを生成するであろう任意の形状の型の使用を意図している。二実施形態では、型は、ポリウレタン及び同種のものを含む材料で製造することができるが、これらに限定されない。

#### 【0110】

図7A、図7B及び図7Cに示す通り、るつぼ硬化装置10は、るつぼのためのるつぼ型60(図7B及び図7C参照)を補完するように働くチャンバ50を含むように提供される。特に、図7Aから図7Cは、内部のるつぼ型60を保持するためのチャンバ50と、除去可能なるつぼキャビティ模型70を作動アーム30の終端に取り外し可能に取り付けるためのアダプター部分35を含む、除去可能なるつぼキャビティ模型70をチャンバ50内に挿入及びチャンバ外に除去するための作動アーム30と、作動アーム30をチャンバ50の上方の所望の位置に支持及び配置するための支持体20とを含む、台座40を有するるつぼ硬化装置10を示しており、上記るつぼ硬化装置10は、チタン含有物品の形成に使用するためのチタン又はチタン合金を溶融するための耐熱衝撃性を満たするつぼを生成するのに効果的である。図7Bに示す通り、るつぼ型60は、るつぼを硬化するために、るつぼ組成物を内部に流し込むことができるるつぼ型キャビティを含む。

#### 【0111】

作動アームの位置によって、るつぼ型キャビティ内の模型の位置を制御する。るつぼ型キャビティ内の模型の位置によって、るつぼの壁厚、及びるつぼの壁の厚さの均一性を制御する。壁厚は、るつぼの熱性能に影響を与えるので、二実施形態では、作動アームは、るつぼの壁厚が20%を超えて変化しないように、模型の配置を助ける。具体的には、るつぼの壁の壁厚、並びに弾性率、強度、熱伝導率及び熱膨張率などの特性が、るつぼの耐熱衝撃性を支配する。

#### 【0112】

るつぼの壁厚が、るつぼの壁全体にわたって均一でない場合は、るつぼの壁は、均一に昇温されないと思われ、このことは、るつぼの壁内の不都合な熱応力につながるおそれがあり、これらの応力が、铸造前の溶融時のるつぼの割れ、及びるつぼからの溶湯の漏れにつながるおそれがある。

#### 【0113】

るつぼの壁厚が、るつぼの壁全体にわたって均一でない場合は、るつぼの壁の弾性剛性及び破壊応力が変化し、溶融時にるつぼが受ける熱サイクルに対する、るつぼの壁の機械的な反応が変化するが、このことは、るつぼの壁内の不都合な熱応力につながるおそれがあり、これらの応力が、铸造前の溶融時のるつぼの割れ、及びるつぼからの溶湯の漏れにつながるおそれがある。

#### 【0114】

二実施形態では、るつぼの壁厚は、るつぼの全体積にわたって30%を超えて変化しない。別の実施形態では、るつぼの壁厚は、るつぼの全体積にわたって20%を超えて変化しない。別の実施形態では、るつぼの壁厚は、るつぼの全体積にわたって15%を超えて変化しない。

#### 【0115】

図8A、図8B、図8C及び図8Dは、動作時のるつぼ硬化装置10の種々の図を示している。図8A及び図8Bを見ると、作動アーム30に取り外し可能に結合された除去可能なるつぼキャビティ模型70を有するるつぼ硬化装置10が示されている。るつぼ型60は、るつぼ硬化装置10の台座40のチャンバ50内に収容されて(例えば、保持されて)示されている。図8A及び図8Bに示す通り、示す通りの工程における段階で、除去可能なるつぼキャビティ模型70は、るつぼ型60のキャビティ内60aに部分的に挿入されているのみである。図8C及び図8Dに示す通り、るつぼのスラリー組成物をるつぼ

10

20

30

40

50

型 6 0 に加え、除去可能なるつぼキャビティ模型 7 0 をチャンバ 5 0 及びるつぼ型 6 0 内に完全に挿入すると、硬化段階時に、作動アーム 3 0 を、除去可能なるつぼキャビティ模型 7 0 から切り離すことができる。

【 0 1 1 6 】

別の態様は、チタン含有物品の形成に使用するためのチタン又はチタン合金を溶融するためのるつぼを生成するための方法であって、上記方法は、本発明のるつぼ硬化装置を提供するステップと、るつぼ硬化装置のチャンバ内に、るつぼ型キャビティを含むるつぼ型を配置するステップと、カルシウムアルミナセメントを含むスラリーを、チャンバ内に配置されたるつぼ型のるつぼ型キャビティに導入するステップと、るつぼ型キャビティ内でスラリーを硬化させて、チタン含有物品を形成するためのチタン及びチタン合金溶融用のるつぼを形成するステップとを含み、上記硬化させるステップは、上記導入ステップの前、又は上記導入ステップの後のいずれかでるつぼ型キャビティ内に挿入される除去可能なるつぼキャビティ模型の周りでスラリーを硬化させるステップを含む。図 8 A から図 8 D は、この方法の種々の態様を示している。

【 0 1 1 7 】

上述の通り、一実施形態では、チャンバ内に収容されるるつぼ型内にスラリーを加える前に、除去可能なるつぼキャビティ模型をるつぼ硬化装置のチャンバ内に導入することができる。本実施形態において、除去可能なるつぼキャビティ模型を含む作動アームは、るつぼのスラリーをるつぼ型に流し込むことが依然としてできる位置まで下げる。二実施形態では、スラリーを含むカルシウムアルミネートを、型と除去可能なるつぼキャビティ模型との間の環状の隙間に供給する。或いは、別の実施形態では、除去可能なるつぼキャビティ模型は、そこを通じてるつぼのスラリーを流し込むための入口ポートを含んでいてよく、これにより、除去可能なるつぼキャビティ模型を実質的に、又は完全にるつぼ型内に挿入できる。るつぼのスラリーを流し込む間に、るつぼ型内に含まれるどのような気体も逃がすことができるように、除去可能なるつぼキャビティ模型又は型も、るつぼのスラリーが流し込まれるときに、このような気体をるつぼ型から逃がすための排気ポートを含んでいてよい。

【 0 1 1 8 】

るつぼ硬化装置と共に使用するためのるつぼのスラリーのインベストメント混合物は、本明細書に記述されている通りである。一実施形態では、スラリーは、以下の工程によって生成される。：初期カルシウムアルミネート / 液体セメント混合物中の固形分が約 6 0 % ~ 約 8 0 % であり、スラリーの粘度が約 5 0 ~ 約 1 5 0 センチポアズである、カルシウムアルミネートを液体と混合して、カルシウムアルミネートのスラリーを生成するステップ、及び粗大酸化物粒子を含む最終カルシウムアルミネート / 液体セメント混合物中の固形分が約 6 5 % ~ 約 9 0 % となるように酸化物粒子をスラリーに加えるステップ。

【 0 1 1 9 】

本明細書に記述されている除去可能なるつぼキャビティ模型のためのアダプターとして機能することができる作動アームは、どのような材料で製造することもできる。作動アームに適した材料には、限定されるものではないが、金属、セラミック、金属又はポリマー複合材、及び同種のものを含んでいてよい。るつぼ型内でのるつぼの硬化時に、るつぼのスラリーと接触するときに溶融に耐えることができる消失模型又は模型として機能することができる除去可能なるつぼキャビティ模型は、どのような材料で製造することもできる。除去可能なるつぼキャビティ模型は、本明細書に記述されているサイズ及び形状のるつぼを生成するのに適した位置で、るつぼ硬化装置のチャンバ内に挿入することができる。るつぼ型、除去可能なるつぼキャビティ模型及びるつぼ硬化模型は、壁厚を確実に制御する目的で、るつぼの内面及び外面の同心度を得るために効果的に共に働くツーリングシステムを含む。

【 0 1 2 0 】

特に、除去可能なるつぼキャビティ模型が、チャンバハウジングるつぼ型の中、又はすぐ上方の所望の位置に置かれると、るつぼ組成物混合物をるつぼ型に流し込むことができ

10

20

40

50

て、次いで、本明細書に記述されている通り、十分な条件下で硬化させて、るつぼ組成物を硬化させることができる。硬化後、除去可能なるつぼキャビティ模型は、本明細書に記載の通り、るつぼ型から取ることができて、且つチタン及びチタン合金を溶融するために用いられるるつぼから出しながら、チャンバから引くことができる。別の特定の実施形態では、るつぼ組成物は、除去可能なるつぼキャビティ模型をるつぼ型キャビティに挿入する前に、るつぼ型に流し込むことができる。このような実施形態では、るつぼ組成物をるつぼ型に流し込んだ後、作動アームは、除去可能なるつぼキャビティ模型を下方に下げて、所望の位置まで制御されてるつぼ型に入れるように、操作することができる。除去可能なるつぼキャビティ模型をるつぼ組成物（例えば、るつぼのスラリー）と接触させて、その中に沈めるとき、るつぼ混合物は、除去可能なるつぼキャビティ模型とるつぼ型キャビティとの間に隙間に押し出されて戻り、過剰なるつぼ組成物は、除去可能なるつぼキャビティ模型が、るつぼ型内の所望の深さ及び場所に位置するまで、この物理的な力によってるつぼ型から移動する。次いで、除去可能なるつぼキャビティ模型は、硬化工程が完了するまで、その位置で保つ。

#### 【0121】

本発明の範囲を制限しようとするものではないが、動作によって、一実施形態では、るつぼ硬化装置は、金属型、除去可能なポリウレタンるつぼ型ライナー、及び除去可能なるつぼキャビティ模型の相対的な位置を定めるツーリング組立品を提供する。ツーリング組立品により、型及び除去可能なるつぼキャビティ模型の対称軸のアラインメント、並びに除去可能なるつぼキャビティ模型の台座及びポリウレタンるつぼ型ライナーの相対的なz軸の位置を制御する。軸対称のるつぼ幾何形状に関して、得られるるつぼの側面及び台座での壁厚を制御するために、組立品ツーリングは、ツーリングの本体内の中心にるつぼキャビティを保つのに効果的である。除去可能なるつぼキャビティ模型は、x、y、z座標に関して配置され、軸対称の幾何形状に関して、用途に対して許容範囲内で均一な壁厚を備える軸対称のるつぼを製造するために、除去可能な模型の対称軸は、るつぼ型キャビティ／除去可能なポリウレタンるつぼ型ライナーの対称軸と許容範囲内で正しくそろえられる。

#### 【0122】

形成したるつぼは、未焼成るつぼでもよく、方法は更に、未焼成るつぼを焼成するステップを含んでもよい。一実施形態では、溶融るつぼは、例えば、チタン含有物品を鑄造するための、インベストメント鑄造るつぼを含む。二実施形態では、チタン含有物品は、チタンアルミナイト物品を含む。二実施形態では、インベストメント鑄造 - るつぼ組成物は、ニアネットシェイプチタンアルミナイト物品を鑄造するためのインベストメント鑄造 - るつぼ組成物を含む。ニアネットシェイプチタンアルミナイト物品は、ニアネットシェイプチタンアルミナイトタービン動翼を含んでもよい。二実施形態では、システムは、本明細書で教示される、チタン含有物品鑄造 - るつぼ組成物から形成されるるつぼに関する。別の態様は、上述のるつぼを用いて形成される物品に関する。

#### 【0123】

更に別の態様は、以下を含む鑄造方法によって製造されるチタン又はチタン合金鑄物である。カルシウムアルミニート及び酸化アルミニウムを含むインベストメント鑄造るつぼ組成物を得るステップと、消失模型を含む容器にインベストメント鑄造 - るつぼ組成物を流し込むステップと、インベストメント鑄造 - るつぼ組成物を硬化するステップと、消失模型をるつぼから除去するステップと、るつぼを焼成するステップと、鑄型を鑄型鑄造温度まで予熱するステップと、るつぼ内のチタン又はチタン合金を溶融するステップと、溶融合金をるつぼから鑄型に流し込むステップと、溶融チタン又はチタン合金を凝固させて、鑄造品を形成するステップと、凝固したチタン又はチタン合金の鑄物を鑄型から取り出すステップ。一実施形態では、本システムは、本出願において教示される溶融及び鑄造方法によって製造されるチタン又はチタン合金物品に関する。

#### 【0124】

溶融金属は、ますます高温に加熱されるにつれて、ますます反応性が高くなる傾向があ

10

20

30

40

50

る（例えば、るつぼ表面との不都合な反応を受ける）。このような反応は、金属部品を汚染する不純物の形成につながり、様々な害をもたらす結果となる。不純物が存在すると、金属の組成物が変わり、したがって、所望の基準を満たさなくなるおそれがあり、それによって、铸造部品を所期の用途に使用できなくなる。更に、不純物が存在すると、金属材料の機械的特性に悪影響を及ぼす可能性がある（例えば、材料の強度を低下させる）。

#### 【0125】

一態様は、カルシウムアルミネートを含む、チタン含有物品を溶融及び铸造するためのるつぼ組成物に関する。るつぼ組成物は更に、中空アルミナ粒子を含む。物品は、金属物品を含んでもよい。二実施形態では、物品は、チタンアルミナイト含有物品を含む。別の実施形態では、物品は、チタンアルミナイトタービン動翼を含む。更に別の実施形態では、物品は、ニアネットシェイプのチタンアルミナイトタービン動翼を含む。このニアネットシェイプのチタンアルミナイトタービン動翼は、ガスタービン又は航空機エンジンなどの用途の実施における取り付けの前に、材料を除去する必要がほとんど、又は全くないことがある。

10

#### 【実施例】

#### 【0126】

概要を説明してきた本発明は、以下の実施例を参考することによって更に容易に理解することができる。実施例は、単に本発明の特定の態様及び実施形態の例示のために記載されており、いかなる意味においても本発明を限定するためのものではない。

#### 【0127】

20

図2A及び図2Bは、高温焼成後のるつぼのミクロ組織の一例を示している。1000で焼成したるつぼの断面の走査型電子顕微鏡像（後方散乱電子像）を示しており、図2A及び図2Bは、存在する中空アルミナ粒子110、るつぼの内在性フェースコート112、るつぼのバルク114、及びるつぼキャビティに向かって開いているるつぼの内面116を示している。また、図2A及び図2Bは、カルシウムアルミナセメント120、特に、フェースコート及びるつぼのバルクの骨格構造を形成する微細カルシウムアルミナセメント120も示している。一例では、カルシウムアルミナセメントは、カルシウムモノアルミネート及びカルシウムジアルミネートを含む。

#### 【0128】

30

図3は、高温焼成後のるつぼのフェースコートのミクロ組織の一例を示している。100で焼成したるつぼの断面の走査型電子顕微鏡像（後方散乱電子像）を示しており、図3は、内在性フェースコート112のミクロ組織の一部として存在しているカルシウムアルミナセメント120を示している。また、図3では、微細（50  $\mu\text{m}$ 未満）アルミナ粒子110aは粗大アルミナとは異なるため、これらも示しており、るつぼ/るつぼキャビティの内面116並びに内在性フェースコート112の領域も示している。

#### 【0129】

40

図4Aに示す通り、方法は、カルシウムアルミネートを液体と混合して、液体のカルシウムアルミネートのスラリーを生成するステップ705を含む。初期カルシウムアルミネート/液体セメント混合物中の固形分は、約70%～約80%であり、スラリーの粘度は、約50～約150センチポアズである。二実施形態では、粗大（50  $\mu\text{m}$ を超える）酸化物粒子を含む最終カルシウムアルミネート/液体セメント混合物中の固形分が約75%～約90%となるように、酸化物粒子をスラリーに加える（ステップ707）。カルシウムアルミネートのスラリーを、消失模型を含むるつぼ型キャビティに導入する（ステップ710）。るつぼ型キャビティ内でスラリーを硬化させて、るつぼを形成する。

#### 【0130】

図4Bに示す通り、方法は、カルシウムアルミネート及び酸化アルミニウムを含むインベストメント铸造るつぼ組成物を得るステップ725を含む。一例では、カルシウムアルミネートを液体と混合してカルシウムアルミネートのスラリーを生成し、粗大アルミナを含む最終カルシウムアルミネート/液体セメント混合物中の固形分は、約75%～約90%である。インベストメント铸造 - るつぼ組成物を、消失模型を含む容器に流し込む（ス

50

ステップ 730)。インベストメント鑄造るつぼを硬化して、鑄造るつぼ組成物を形成する(ステップ 735)。消失模型をるつぼから除去し(ステップ 740)、るつぼを焼成する。鑄型を鑄型鑄造温度に予熱し(ステップ 745)、溶融チタン又はチタン合金を、加熱した鑄型に流し込む(ステップ 750)。溶融チタン又はチタン合金を凝固させ、凝固したチタン又はチタン合金の鑄物を形成する(ステップ 755)。最後に、凝固したチタン又はチタン合金の鑄物を鑄型から取り出す(ステップ 760)。

#### 【0131】

カルシウムアルミナセメントをアルミナと混合してインベストメントるつぼ混合物を生成し、様々なインベストメントるつぼの化学的性質を試験した。インベストメント混合物は、一例では、70%のアルミナ及び30%のカルシアを有するカルシウムアルミナセメント、アルミナ粒子、水並びにコロイダルシリカからなっていた。他の例では、試験したインベストメント混合物は、80%のアルミナ及び20%のカルシアを有するカルシウムアルミナセメント、アルミナ粒子、水並びにコロイダルシリカからなっていた。

#### 【0132】

第1の例では、るつぼを製造するためのインベストメント混合物を製造するための典型的なスラリー混合物を製造し、これは、80%のカルシウムアルミナセメント1200g、直径0.5~1mmの範囲のサイズの高純度アルミナ粒子652g、脱イオン水408g、及びコロイダルシリカ(Reemet LP30)40gからなっていた。他の実施形態で用いた、その他の適したコロイダルシリカには、Reemet SP30、Na1co1030、Ludoxが含まれていた。この配合を用いて、およそ内径60mm、長さ150mm、壁厚8mmの2つのるつぼを生成した。るつぼを硬化、脱ろう及び焼成した。このように生成したるつぼを用いて、酸素含有量が5000ppm未満のチタンアルミニド部品の鑄造に成功した。また、るつぼは、2g/cm<sup>3</sup>未満の密度を有していた。低い密度により、溶融時の熱衝撃に対する耐性を改善することができる。

#### 【0133】

るつぼを製造するためのセラミック混合物を、セメント、水及びコロイダルシリカを容器内で混合することにより調製した。高剪断型の混合の使用が好ましい。適切に混合されない場合、セメントはゲル化するおそれがあり、混合物を使用できなくなる。セメントが混合物中で懸濁しているとき、より大きなサイズのアルミナ粒子(例えば0.5~1.0mm)を加え、セメント-アルミナの配合物と混合した。最終的な混合物の粘度が非常に重要であり、後に説明する通り、低すぎても、高すぎてもいけない。

#### 【0134】

混合後、通常、例えばワックスから調製される消失模型を含む容器にインベストメント混合物を制御して流し込んだ。容器は、るつぼの外部の幾何形状を与え、消失模型は、内部の幾何形状を作り出した(るつぼの調製に用いたツーリング及び型に関しては、図7Aから図7C及び図8Aから図8Dを参照)。適正な流し込みの速度が重要であり、速すぎる場合、空気がるつぼ内に閉じ込められるおそれがあり、遅すぎる場合、セメントとアルミナ微粒子の分離が起こるおそれがある。

#### 【0135】

壁厚とるつぼ直径との比は約1:10であった。内在性フェースコート厚さと壁厚との比は1:50であった。内在性フェースコート厚さは約100μmであった。

#### 【0136】

第2の例では、より小さな2つのるつぼを、80%のカルシウムアルミナセメント1200g、直径0.5~1mmの範囲のサイズの高純度アルミナ中空球652g、脱イオン水408g、及びReemet LP30(コロイダルシリカ)40gからなるスラリー混合物を用いて生成した。アルミナ発泡体は、るつぼの密度を低減し、耐熱衝撃性を改善する。カルシウムアルミナセメントの重量分率は65%、アルミナ発泡体の重量分率は35%である。2つのるつぼは、内径約50mm、長さ90mmであった。次いで、るつぼを硬化して、1600°の温度で1時間焼成した。るつぼは、カルシウムアルミニート相からなる内在性フェースコートを持ち、フェースコート厚さは約100μmであった。この

10

20

30

40

50

よう<sup>10</sup>に生成したるつぼを用いて、機械的特性測定で良好な表面仕上げを示すチタンアルミニドスラブ<sup>10</sup>鑄物の溶融に成功した。

【0137】

カルシウムアルミニネート相の水との反応の速度により、るつぼ<sup>10</sup>製造時のインベストメント混合物の作業時間を制御する。この時間は、30秒～10分とすべきである。インベストメントるつぼ混合物の作業時間が短すぎる場合、薄肉の幾何形状を持つ大きなるつぼを<sup>10</sup>製造するのに時間が不十分である。インベストメントるつぼ混合物の作業時間が長すぎて、カルシウムアルミニナセメントが十分速やかに硬化しない場合、微細セメントと粗大アルミニナの分離が起こるおそれがあり、これは、配合物がばらつき、得られるるつぼの特性が均一でない偏析したるつぼになるおそれがある。

【0138】

るつぼの連続的な内在性フェースコートを構成し、るつぼのバルクのためのバインダーを提供するセメント中の成分相は、本システムの特徴である。カルシウムアルミニナセメント中の3つの相は、カルシウムモノアルミニネート( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、カルシウムジアルミニネート( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )及びマイエナイト( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )であり、本発明者らは、いくつかの目的を達成するためにこの選択を行った。第1に、相は、溶解、又は部分的に溶解して、その後のインベストメントるつぼ<sup>20</sup>製造スラリー中ですべての凝集体の相を支持することができる懸濁液を生成しなければならない。第2に、相は、流し込み後のるつぼの硬化を促進しなければならない。第3に、相は、硬化、焼成及び溶融時に、るつぼに強度を与えなければならない。第4に、相は、るつぼ内で鑄造されるチタン合金との最低限の反応を示さなければならない。るつぼ内のカルシウムアルミニナセメント/バインダー中、及び、るつぼのフェースコート中の3つの相は、カルシウムモノアルミニネート( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、カルシウムジアルミニネート( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ )及びマイエナイト( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )である。マイエナイトは、るつぼ内に取り込まれるが、その理由は、マイエナイトが、急速硬化するカルシウムアルミニネートであり、硬化の初期段階に、フェースコート及びるつぼのバルクに強度をもたらすためである。硬化は、低温で実施すべきであり、その理由は、消失ワックス模型が温度の影響を受けやすく、～35<sup>20</sup>を上回る熱暴露により、その形状及び特性を損なうためである。るつぼは、30<sup>20</sup>未満の温度で硬化するのが好ましい。

【0139】

上述の説明は、例示するためのものであって、制限するためのものではないと理解されるべきである。例えば、上記の実施形態(及び/又はその態様)は、互いに組み合わせて用いてもよい。更に、様々な実施形態の教示に特定の状況又は材料を適合させるために、それらの範囲から逸脱することなく、多くの変更を行うことができる。

【0140】

本明細書に記載した材料の寸法及びタイプは、様々な実施形態のパラメータを定義するためのものであるが、それらは、決して限定的でなく、単に例示的である。他の多くの実施形態は、上述の説明を検討することで、当業者には明らかになるであろう。したがって、様々な実施形態の範囲は、添付された特許請求の範囲を参照して、このような特許請求の範囲が権利を与えられる均等物の範囲すべてと共に決定されるべきである。

【0141】

添付された特許請求の範囲において、「を含む(including)」及び「そこで(in which)」という用語は、「を含む(comprising)」及び「そこで(wherein)」というそれぞれの用語のプレイン・イングリッシュの均等物として使用される。更に、以下の特許請求の範囲において、「第1の」、「第2の」、「第3の」などの用語は、単に標示として使用され、それらの対象に数値的要件を課するものではない。更に、以下の特許請求の範囲の限定は、ミーンズプラスファンクション形式で書かれておらず、このような特許請求の範囲の限定が、「の手段(means for)」という言い回しを明示的に用いて、その後にさらなる構造がない機能が記載されていない限り、記載されるまで、米国特許法(35 U.S.C.)第112条第6項に基づいて解

10

20

30

40

50

釈されるものではない。

【0142】

上述のこのような目的又は利点のすべてが必ずしも、いずれかの特定の実施形態にしたがって達成されるとは限らないと理解されるべきである。したがって、例えば、本明細書に記載したシステム及び技術は、本明細書で教示又は示唆されうる他の目的又は利点を必ずしも達成せずに、本明細書で教示される1つの利点又は1群の利点を達成又は最適化する方法で具体化又は実施することができることを当業者は理解されよう。

【0143】

限られた数の実施形態についてのみ本発明を詳細に説明してきたが、本発明が、このような開示した実施形態に限定されることは容易に理解されるはずである。むしろ、本発明を変更して、従前説明していないが本発明の趣旨及び範囲に相応する任意の数の変形形態、改変、置換又は均等な配置を取り入れることができる。

10

【0144】

更に、本発明の様々な実施形態を説明してきたが、本発明の態様は、記載した実施形態の一部のみを含んでもよいと理解されるべきである。したがって、本発明は、前述の説明によって限定されると理解されるべきでなく、添付された特許請求の範囲によってのみ限定される。

【0145】

この書面による説明では、最良の形態を含めて本発明を開示するために例を用いており、任意のデバイス又はシステムの製造及び使用、並びに任意の組み込まれた方法の実施を含め、当業者なら誰でも本発明を実施できるよう例を用いている。本発明の特許を受けることができる範囲は、特許請求の範囲により規定され、当業者が思いつく他の実施例を含んでいてもよい。このような他の例は、特許請求の範囲の文言と異ならない構造要素を有する場合、又は特許請求の範囲の文言と実質的に異ならない均等な構造要素を含む場合、特許請求の範囲内にあることが意図される。

20

【符号の説明】

【0146】

10 るつぼ硬化装置

20 支持体

30 作動アーム

30

35 アダプター部分

40 台座

50 チャンバ

60 るつぼ型

60 a キャビティ内

70 除去可能なるつぼキャビティ模型

100 るつぼ

110 アルミナ粒子

110 a アルミナ粒子

112 内在性フェースコート

40

114 るつぼのバルク

116 内面

120 カルシウムアルミナセメント

200 バルク

300 キャビティ

400 内在性フェースコート

705 ステップ

707 ステップ

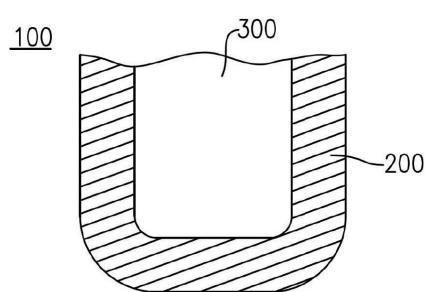
710 ステップ

725 ステップ

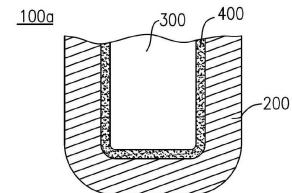
50

7 3 0 ステップ  
7 3 5 ステップ  
7 4 0 ステップ  
7 4 5 ステップ  
7 5 0 ステップ  
7 5 5 ステップ  
7 6 0 ステップ

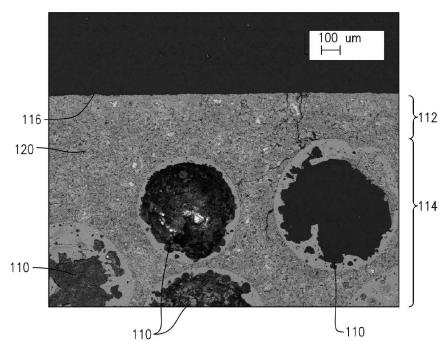
【図 1 A】

FIG.1A

【図 1 B】

FIG.1B

【図 2 A】

FIG.2A

【図 2 B】

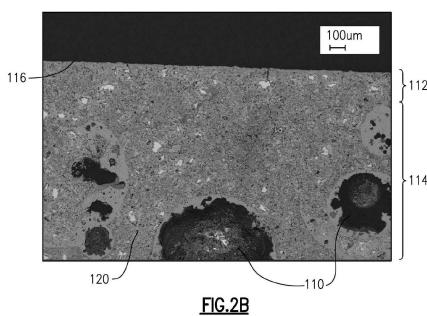


FIG.2B

【図 3】

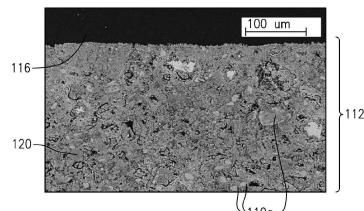


FIG.3

【図 4 A】

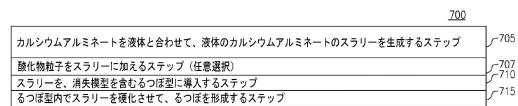


FIG.4A

【図 4 B】

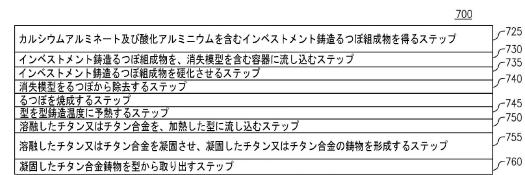


FIG.4B

【図 5】

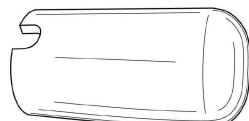


FIG.5A

【図 6】

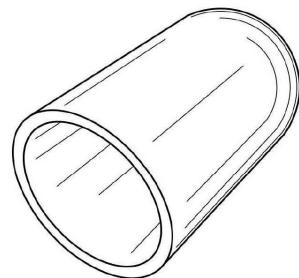


FIG.6

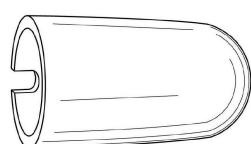


FIG.5B

【図 7 A】

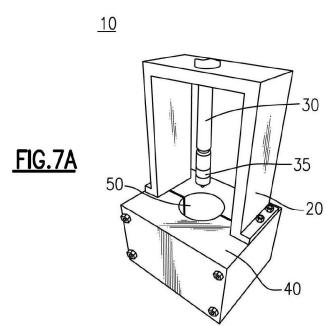


FIG.7A

【図 7 B】

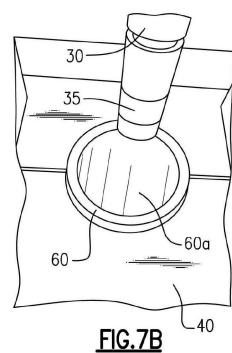


FIG.7B

【図 7 C】

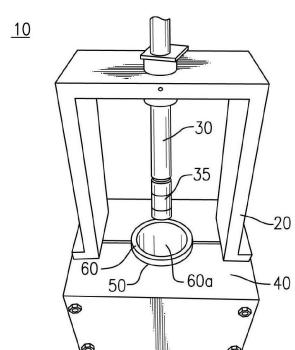


FIG.7C

【図 8 A】

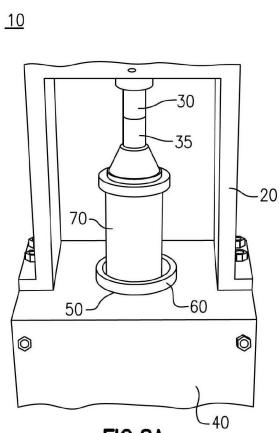
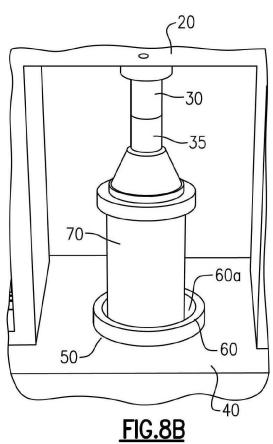
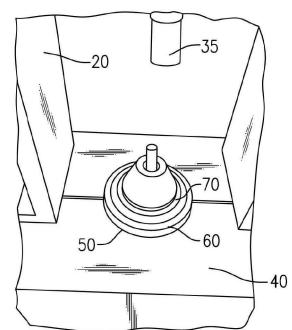


FIG.8A

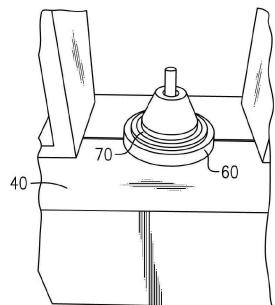
【図 8 B】

FIG.8B

【図 8 C】

FIG.8C

【図 8 D】

FIG.8D

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ピューレイ, バナード・パトリック  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59  
、ワン・リサーチ・サークル
- (72)発明者 パンチェリ, スティーブン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59  
、ワン・リサーチ・サークル
- (72)発明者 マックキーヴァー, ジョアン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59  
、ワン・リサーチ・サークル
- (72)発明者 エリス, ブライアン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59  
、ワン・リサーチ・サークル
- (72)発明者 ギディングス, ロバート・エイ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59  
、ワン・リサーチ・サークル

審査官 吉川 潤

- (56)参考文献 特開2008-275305(JP, A)  
特開2008-275307(JP, A)  
特開2009-115441(JP, A)  
特開2009-133611(JP, A)  
特表2000-510050(JP, A)  
特表2012-503553(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F 27 B	1 4 / 0 0	-	1 4 / 1 0
F 27 D	1 / 0 0		
B 22 D	2 1 / 0 6		
B 22 D	4 1 / 0 2		
C 22 C	1 / 0 2		
C 04 B	3 5 / 0 0		