

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5714751号  
(P5714751)

(45) 発行日 平成27年5月7日(2015.5.7)

(24) 登録日 平成27年3月20日(2015.3.20)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 1 C 1/10 (2006.01)  
 B 2 2 D 27/20 (2006.01)  
 B 2 2 C 3/00 (2006.01)  
 C 0 9 D 7/12 (2006.01)  
 G 0 1 N 25/02 (2006.01)

C 2 1 C 1/10 Z  
 B 2 2 D 27/20 B  
 B 2 2 C 3/00 H  
 C 0 9 D 7/12  
 G 0 1 N 25/02 B

請求項の数 28 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-132418 (P2014-132418)  
 (22) 出願日 平成26年6月27日(2014.6.27)  
 (65) 公開番号 特開2015-17250 (P2015-17250A)  
 (43) 公開日 平成27年1月29日(2015.1.29)  
 審査請求日 平成26年6月30日(2014.6.30)  
 (31) 優先権主張番号 1350875-9  
 (32) 優先日 平成25年7月12日(2013.7.12)  
 (33) 優先権主張国 スウェーデン(SE)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 509144410  
 シンターキャスト・アーベ  
 スウェーデン・S-100・55・スト  
 クホルム・ピー・オー・ボックス・102  
 03  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面のコーティングのための組成物、及びコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属融液に曝されることを意図された表面のコーティングのための組成物であって、前記組成物が、

8重量%～18重量%の耐火成分；

50重量%～75重量%の溶媒；

10重量%～20重量%の無機バインダー；

必要に応じて、10重量%までの有機バインダー；

0.3重量%～7重量%の黄鉄鉱；及び

必要に応じて、全部で10重量%までの、一以上の追加の添加剤；及び不可避の不純物、から構成されている組成物。 10

【請求項2】

前記耐火成分が、窒化ホウ素、ジルコニア、アルミナ、及びそれらの混合物から構成される群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記無機バインダーが、ケイ酸塩である、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

前記無機バインダーが、ケイ酸ナトリウム、又はケイ酸カリウムから選択されるケイ酸塩である、請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

2 重量% ~ 10 重量%の前記有機バインダーを含む、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記有機バインダーがアクリルである、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記一以上の追加の添加剤が、界面活性剤、粘度調整剤、流動性のための添加剤、高温安定性のための添加剤、基板への改善された接着性のための添加剤から構成される群から選択される、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

2 重量% ~ 6 重量%の黄鉄鉱を含む、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の組成物。

10

【請求項 9】

3 重量% ~ 5 重量%の黄鉄鉱を含む、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記黄鉄鉱が、顆粒状の粉末の形状であり、40 μm ~ 70 μmの平均粒径を有する、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記耐火成分の平均粒径が、2 μm ~ 20 μmである、請求項 1 から 10 の何れか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記溶媒が水である、請求項 1 から 11 の何れか一項に記載の組成物。

20

【請求項 13】

2 6 重量% ~ 6 0 重量%の耐火成分；

3 3 重量% ~ 6 7 重量%の無機バインダー；

必要に応じて、3 . 5 重量%までの有機バインダー；

1 重量% ~ 2 3 重量%の黄鉄鉱；

必要に応じて、1 0 重量%までの残留溶媒；及び

必要に応じて、全部で3 3 重量%までの、一以上の追加の添加剤；及び不可避の不純物、から構成されるコーティング。

【請求項 14】

前記耐火成分が、窒化ホウ素、ジルコニア、アルミナ、及びそれらの混合物から構成される群から選択される、請求項 1 3 に記載のコーティング。

30

【請求項 15】

前記無機バインダーが、ケイ酸塩である、請求項 1 3 又は 1 4 に記載のコーティング。

【請求項 16】

前記無機バインダーが、ケイ酸ナトリウム、又はケイ酸カリウムから選択されるケイ酸塩である、請求項 1 5 に記載のコーティング。

【請求項 17】

1 . 5 重量% ~ 3 . 5 重量%の前記有機バインダーを含む、請求項 1 3 から 1 6 の何れか一項に記載のコーティング。

【請求項 18】

前記有機バインダーがアクリルである、請求項 1 3 から 1 7 の何れか一項に記載のコーティング。

40

【請求項 19】

前記一以上の追加の添加剤が、界面活性剤、粘度調整剤、流動性のための添加剤、高温安定性のための添加剤、及び基板への改善された接着性のための添加剤から構成される群から選択される、請求項 1 3 から 1 8 の何れか一項に記載のコーティング。

【請求項 20】

6 . 5 重量% ~ 2 0 重量%の黄鉄鉱を含む、請求項 1 3 から 1 9 の何れか一項に記載のコーティング。

【請求項 21】

50

10重量%～16.5重量%の黄鉄鉱を含む、請求項20に記載のコーティング。

【請求項22】

黄鉄鉱の平均粒径が、40 μm～70 μmである、請求項13から21の何れか一項に記載のコーティング。

【請求項23】

前記耐火物の平均粒径が、2 μm～20 μmである、請求項13から22の何れか一項に記載のコーティング。

【請求項24】

基板、及び請求項13から23の何れか一項に記載のコーティングを含む物品。

【請求項25】

請求項1から12の何れか一項に記載の組成物を、物品の少なくとも一部に適用することと、それに続く乾燥及び/又は溶媒の蒸発を含む、物品のコーティングのためのプロセス。

【請求項26】

熱分析の間に金属融液のサンプル量を含むように適合された容器、及び熱分析の間に前記サンプル量の中に伸びるように適合された温度応答手段を含む、凝固する金属の熱分析のためのサンプリングデバイスであって、

前記容器が、熱分析の間に前記融液のサンプル量に面するように適合された内面、及び熱分析の間に周囲の雰囲気面に面するように適合された外面を含み、

前記容器の前記内面の少なくとも一部が、請求項13から23の何れか一項に記載のコーティングを含むことを特徴とする、サンプリングデバイス。

【請求項27】

凝固する金属の熱分析のためのサンプリングデバイスを製造するプロセスであって、

前記プロセスが、熱分析の間に金属融液のサンプル量を含むように適合された容器を含むサンプリングデバイスを提供する段階を含み、

前記容器が、熱分析の間に前記融液のサンプル量に面するように適合された内面、及び熱分析の間に周囲の雰囲気面に面するように適合された外面を含み、

請求項1から12の何れか一項に記載の組成物を、前記容器の前記内面の少なくとも一部に適用すること、及び、組成物に乾燥及び/又は蒸発段階を受けられることを特徴とする、プロセス。

【請求項28】

前記組成物を適用することが、前記容器の前記内面を組成物によってペインティング、又はブラッシングすること、又は、前記組成物の中に前記容器をディップすることによって実施される、請求項27に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属融液の製造において、特に、鑄鉄、圧縮された黒鉛鉄、又はダクタイル鉄の製造において用いられる構成要素の表面等の、金属融液に曝されることを意図された表面のコーティングのための組成物に関する。また、本発明は、組成物を備えた基板をコーティングすることによって得られるコーティングに関する。さらに、本発明は、凝固する金属融液の熱分析のためのサンプリングデバイス、及びこのようなサンプリングデバイスを製造するためのプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

コーティングは、例えば、アルミニウム、マグネシウム又は亜鉛系融液等の、溶融した金属のために用いられるレードル (ladle) のベース金属、通常は鉄系材料のための保護コーティングを提供するために用いられ得る。効果的であるために、コーティングは、かなり耐摩耗性であり、十分に厚く、且つ、ベース金属の表面に十分に接着しなくてはならない。また、反応性コーティングを用いるとき等、他の機能的目的を達成するための

10

20

30

40

50

コーティングを用いることが可能である。

【 0 0 0 3 】

熱分析は、凝固時に、特定の溶融した物質の温度変化の変動をモニタリングする技術であり、固体形態の物質の微細構造、それゆえ特性を決定することを可能にする。これは、融液からサンプルを取る段階と、それをサンプル容器内へ移動させる段階と、熱電対又は当該技術分野で知られる他のデバイス等の温度応答手段によって、凝固時でのサンプルにおける時間依存性の温度変化を記録及び評価する段階と、によって達成される。

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 は、熱分析を用いることによって、圧縮された黒鉛鑄鉄を製造するための方法を開示する。サンプルは、溶融した鑄鉄のバスから取り出され、このサンプルは、0 . 5 分から 1 0 分の間で凝固することを許される。温度は、二つの温度応答手段によって同時に記録され、その内の一つは、サンプルの中央に配され、他は、容器の壁のすぐ近くに配される。時間の関数として鉄サンプルの温度を表す、いわゆる冷却曲線は、二つの温度応答手段のそれぞれに関して記録される。この文献によると、その後、所望の微細構造を得るために融液に加えなくてはならない構造修正剤の必要量を決定することが可能である。

【 0 0 0 5 】

さらに、特許文献 2 は、熱分析を用いて、圧縮された黒鉛鉄の製造のための方法を開示する。適切な組成物及び構造の融液が準備され、マグネシウム等の修正剤が、圧縮された黒鉛鉄を製造するのに十分と予想される量で、融液に加えられる。その後、サンプルは、その壁が、上記壁の近くに存在する溶解したマグネシウム元素と反応することになる材料から構成された層によって、その内部表面上にコーティングされた、サンプル容器における融液から抽出される。一つは融液の中央に配され、他は容器の壁の近くにある二つの熱電対は、サンプル融液の凝固の間に時間の関数として温度を記録するために用いられ、それによって、凝固の間の相変態の情報を与える。そのため、記録された温度曲線は、マグネシウム含有量、及び、そこからサンプルがとられる融液の接種が、鑄造における黒鉛の所望の構造を達成するためにその鑄物を製造する際に、融液の所望の相変態を達成するために修正される必要があるかどうかを決定するために用いられる。

【 0 0 0 6 】

容器の壁が、溶解したマグネシウム元素と反応するであろう材料から構成される層によってコーティングされること、及びサンプルにおける熱電対の配置の事実は、融液のマグネシウム含有量に関する情報を与える、二つの独立した温度読み取りを与える。容器の壁の近くにおける熱電対は、サンプル融液の中央に配された熱電対よりも、(選択されたコーティングによって決定された)所定の、より低いレベルの溶解したマグネシウム元素を備えた融液の温度曲線、それゆえ、上記組成物の構造変化を記録する。そのため、二つの熱電対の読み取りを比較することによって、サンプル融液のマグネシウム含有量、したがって、そこからサンプルが取り出される融液の凝固特性のより正確な測定が達成される。

【 0 0 0 7 】

また、サンプリングデバイスの容器の壁の近くにおけるマグネシウム含有量を減少させるコーティングの使用は、有利には、(球状黒鉛粒子を含む)ダクタイル鑄鉄、又は(フレーク/ラメラ黒鉛粒子を含む)ねずみ鑄鉄等の、他の金属融液の熱分析を実施する際に用いられ得る。

【 0 0 0 8 】

特許文献 3 は、内面の一部が、反応層によってコーティングされ、層が、溶解したマグネシウム元素の濃度を減少させて、溶融した鑄鉄の凝固構造予測の正確性を増加させる基板であるサンプリング容器を開示する。この文献によると、一つの温度応答手段は、サンプル容器の中央に配され、他の一つの温度応答手段は、反応層によってコーティングされたサンプル容器の内面の近くに配され、且つ第三の温度応答手段は、反応層によってコーティングされていないサンプル容器の内面の近くである。それぞれの温度応答手段は、時間の関数として凝固プロセスの間での融液の温度のを記録して、凝固プロセスの発展を決

10

20

30

40

50

定するために評価される温度を得るために用いられる。反応性コーティングは、0%～5%の硫黄、0%～10%のシリコンの酸化物、マンガンの酸化物、又は鉄の酸化物、及び/又は0%～0.5%のカリウムの酸化物及びナトリウムの酸化物を含む。

【0009】

熱分析のために用いられることを意図されたサンプリングデバイスのための従来公知のコーティングは、常に意図されたように動作することはなく、熱分析の間に、特にダクタイル鉄の熱分析の場合に、十分に正確な読み取りを与えることが困難であり得ることがこれまで見いだされてきた。そのため、従来公知のコーティングのさらなる発展のための余地がいまだに存在する。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第86/01755号

【特許文献2】国際公開第92/06809号

【特許文献3】国際公開第97/35184号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、表面に十分に接着し、高温で十分に安定なコーティングとなり、且つコーティングされた表面と接触して金属融液のマグネシウム元素含有量の減少を可能にすることになる、金属融液に曝されることを意図された表面のコーティングのための組成物である。

20

【0012】

目的は、独立請求項1に従う組成物、独立請求項9に従うコーティング、及び請求項18によるコーティングのためのプロセスによって達成される。実施形態は、従属請求項によって定義される。

【0013】

また、本発明は、請求項19に従う、凝固する融液の熱分析のためのサンプリングデバイス、及び請求項20に従う、凝固する融液の熱分析に関するサンプリングデバイスの製造のためのプロセスに関する。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

金属融液に曝されることを意図された表面のコーティングのための組成物は、  
 8重量%～18重量%の耐火成分；  
 50重量%～75重量%の溶媒、好ましくは水；  
 10重量%～20重量%の無機バインダー；  
 0重量%～10重量%、好ましくは2重量%～10重量%の有機バインダー；  
 0.3重量%～7重量%、好ましくは2重量%～6重量%、より好ましくは3重量%～5重量%の黄鉄鉱；  
 必要に応じて、全部で10重量%までの、好ましくは全部で5重量%までの、一以上の追加の添加剤；及び  
 不可避の不純物、から基本的に構成される。

40

【0015】

耐火成分は、好ましくは、窒化ホウ素、ジルコニア、アルミナ、及びそれらの混合物から構成される群から選択される。好ましくは、耐火成分は、窒化ホウ素である。

【0016】

無機バインダーは、適切には、ケイ酸ナトリウム、又はケイ酸カリウム等のケイ酸塩であり得る。有機バインダーは、適切にはアクリルであり得る。また、組成物は、界面活性剤、粘度調整剤、流動性のための添加剤、高温安定性のための添加剤、基板への改善された接着性のための添加剤、又はそれらの混合物から構成される群から選択される添加剤等

50

の、一以上の追加の添加剤を含み得る。

【0017】

黄鉄鉱は好ましくは、顆粒状の粉末の形状である。さらに、黄鉄鉱の平均粒径は、好ましくは40 μm ~ 70 μmである。

【0018】

上述された組成物は、金属融液と接触することを意図された表面をコーティングするために用いられる。コーティングは、基板をブラッシング、ペインティング、又はディッピングする等の、当該技術分野で知られている任意の適切な従来のコーティング技術によって実施され得る。その後、組成物は、基本的に溶媒を取り除くために、乾燥段階、又は蒸発段階を受ける。

10

【0019】

組成物は、金属表面、及びセラミック表面等の、様々なタイプの基板によく接着し、且つ従来技術によってそれに適用することが容易である。また、十分に反応性のコーティングを提供しつつ、非常に高温耐性である。硫黄が黄鉄鉱の形状で存在するという事実は、硫黄が、組成物によって得られたコーティングと接触して、金属融液における溶解したマグネシウム元素との反応に十分に使用可能であることを保証する。

【0020】

本発明によるコーティングは、上記の所定の組成物によって得ることが可能であり、  
26重量% ~ 60重量%の耐火成分；  
33重量% ~ 67重量%の無機バインダー；  
0重量% ~ 3.5重量%、好ましくは1.5重量% ~ 3.5重量%の有機バインダー；  
1重量% ~ 23重量%、好ましくは、6.5重量% ~ 20重量%、より好ましくは10重量% ~ 16.5重量%の黄鉄鉱；  
必要に応じて、10重量%までの、好ましくは5重量%の残留溶媒；  
必要に応じて、全部で33重量%までの、好ましくは全部で16重量%までの、一以上の追加の添加剤；及び不可避の不純物、から基本的に構成される。

20

【0021】

本発明による、凝固する金属の熱分析のためのサンプリングデバイスは、熱分析の間に金属融液のサンプル量を含むように適合された容器、及び、熱分析の間にサンプル量の中に伸びるように適合された温度応答手段を含む。容器は、熱分析の間に融液のサンプル量に面するように適合された内面、及び、熱分析の間に周囲の雰囲気面に面するように適合された外面を含む。容器の内面の少なくとも一部、好ましくは全ての内面は、本発明によるコーティングを含む。容器は、好ましくは二重壁の容器である。

30

【0022】

サンプリングデバイスの設計の実施例は、例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、欧州特許出願公開第1034419号明細書、国際公開第96/23206号、又は国際公開第97/35184号において開示されるようなサンプリングデバイスであり得る。組成物は、これらの文献において開示される任意の容器の内面に適用され得る。

【0023】

サンプリングデバイスは、最も信頼性の高い、且つ熱分析のための正確な凝固形状である、容器の内側の溶融した金属の球状の凝固をシミュレートする。

40

【0024】

一実施形態によると、サンプリングデバイスは、金属融液の中に浸されるように、且つ上記金属融液のサンプル量によって満たされるように適合された容器を含む。容器は、その上端で開く上部、サンプル量をとるときに融液の中に浸される容器の第一部分であるように適合された下部、及び、上部と下部との間に配された基本的には円筒状の部分を含む。容器は、内壁部及び外壁部をさらに含む。内壁部は、熱分析の間に金属融液のサンプル量と接触することを意図された内面、及び外面を有する。外壁部は、内面、及び、熱分析の間に周囲の大気に曝されるように適合された外面を有する。内壁部及び外壁部は、容器の円筒状の部分において基本的には同軸上に配され、且つ容器の上部で結合され、内壁部

50

及び外壁部は、内壁部の外面と、外壁部の内面との間で、閉じられた断熱空間を画定する。サンプリングデバイスは、熱分析の間にサンプル量の中に伸びるように適合された温度応答手段をさらに含む。

【0025】

容器の下部は、好ましくは、球状の凝固の意図されたシミュレーションを提供するために、基本的に半球状である。また、下部は、下部の下端に配され、且つ容器の中心軸に対して基本的に垂直な平坦部分を含み得る。平坦部分での、内壁部の外面と外壁部の内面との間の距離は、適切には、容器の円筒状の部分における内壁部の外面と、外壁部の内面との間の距離よりも小さくてよい。これは、熱損失、及びシミュレートされた球状の凝固をさらに改善する。

10

【0026】

本発明によるサンプリングデバイスを製造するプロセスは、容器を含むサンプリングデバイスを提供することを含む。上述のような組成物は、容器の内面の少なくとも一部に適用され、容器の表面の上記内側部分は、熱分析の間に金属融液に面することを意図される。その後、組成物の溶媒は、ドライコーティングが達成されるように、乾燥される、又は蒸発される。

【0027】

本発明による組成物は、圧縮された黒鉛鉄、及びダクタイル鉄等の、凝固する金属融液の熱分析のためのサンプリングデバイスにおいて用いられるために主に発展してきたが、金属融液の製造と関連して用いられる他の物品のコーティングのためにも用いられ得る。例えば、組成物は、金属融液、特に、鉄、アルミニウム、亜鉛系融液に面するように適合された、レードル、トラフ、金型、又は、金属物品等の物品の任意の他の表面のコーティングのために用いられ得る。

20

【0028】

さらに、コーティングと接触して金属融液におけるマグネシウムの含有量を減少させるコーティングは、他の用途、例えば、微細構造変化が鋳物の表面において所望される用途にも用いられ得る。例えば、それは、構成要素のバルクにおけるものと異なる特性を表面で達成するため等、鋳造部品の中央における微細構造と異なる微細構造を鋳造部品の表面で達成するために用いられ得る。

【0029】

図1 aから1 eの写真では、各写真の右下の角における距離マークは、100  $\mu$ mの距離を示す。

30

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1 a】黄鉄鉱の追加が無い組成物によって得られたコーティングと接触して得られた鋳物の表面のLOM (Light Optical Microscope) 写真を示す。

【図1 b】0.6重量%の黄鉄鉱を含む組成物によって得られたコーティングと接触して得られた鋳物の表面のLOM写真を示す。

【図1 c】2重量%の黄鉄鉱を含む組成物によって得られたコーティングと接触して得られた鋳物の表面のLOM写真を示す。

40

【図1 d】4重量%の黄鉄鉱を含む組成物によって得られたコーティングと接触して得られた鋳物の表面のLOM写真を示す。

【図1 e】8重量%の黄鉄鉱を含む組成物によって得られたコーティングと接触して得られた鋳物の表面のLOM写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明は、例示的な実施形態、及び添付の図面を参照することによって、以下でより詳細に説明されるであろう。本発明は、議論される例示的な実施形態に限定されるものではないが、添付の特許請求の範囲の範疇内で変化し得る。以下では、“重量%”は、“重量

50

によるパーセント”を意味する。

【0032】

組成物は、ペインティング、ディッピング、エアースプレー、又はロールコーティング等の、当該技術分野で知られる任意の適切な方法によって、物品の表面に適用され得る。

【0033】

本発明による組成物は、特に、凝固する融液の熱分析のために用いられるサンプリングデバイスのコーティングに適しており、且つ、特に、圧縮された黒鉛鉄、及びダクタイル鉄の熱分析のためのサンプリングデバイスのコーティングに適する。

【0034】

本発明による、金属融液に曝されることを意図された表面のコーティングのための組成物は、

8重量%～18重量%の耐火成分；

50重量%～75重量%の溶媒、好ましくは水；

10重量%～20重量%の無機バインダー；

0重量%～10重量%、好ましくは2重量%～10重量%の有機バインダー；

0.3重量%～7重量%の黄鉄鉱；

必要に応じて、全部で10重量%までの、好ましくは全部で5重量%までの、一以上の追加の添加剤；及び不可避の不純物、から基本的に構成される。

【0035】

組成物の黄鉄鉱は、コーティングと金属融液との間の界面においてマグネシウムと反応可能になる機能的な追加を構成する。黄鉄鉱は、基本的に化学式 $FeS_2$ を有する硫化鉄である。市販の黄鉄鉱が不純物を含むことは周知の事実であり、このような市販の黄鉄鉱の使用が、その範疇から逸脱することなく本発明において適切に用いられ得る。黄鉄鉱における硫黄は、融液における溶解したマグネシウム元素と反応し、それによって、上記組成物によって得られたコーティングによってコーティングされた表面の近くにおける鉄系融液における黒鉛の様々な形状の成長における補助のために使用可能であるマグネシウム含有量を減少させるであろう。

【0036】

国際公開第92/06809号に開示されるように、溶解したマグネシウム元素の含有量の絶対値は、例えば、そこからサンプルが取り出される融液における他の構成要素に基づいて変動し得る。しかしながら、国際公開第92/06809号は、0.008%までのMgがフレーク状の黒鉛をもたらし、0.008%～0.016%のMgが圧縮された黒鉛をもたらし、0.016%～0.30%のMgが圧縮された黒鉛と球状黒鉛の混合物をもたらし、0.030%～0.035%のMgが、80%～100%の球状黒鉛をもたらし、0.035%より大きなMgが球状黒鉛をもたらし、という一つの特定の実施例を開示する。各特定の場における特定の条件に関わりなく、その鑄造において所望の微細構造を達成するために、鉄系融液に加えらるるMgの必要量は、融液の熱分析を実施すること、結果を分析すること、及び鉄系融液にさらなるMgを追加すること、必要ならば、それに続く、更に追加されたMgを備える鉄系融液の熱分析の繰り返しによって決定され得る。鉄系融液の熱分析は、必要に応じて何度も実施され得、所望の微細構造が、それに続く融液の鑄造の間に達成される。

【0037】

コーティングの硫黄が、いかなる方法によっても組成物へ加えることができないことが見いだされた。例えば、コーティングによってコーティングされたサンプリングデバイスを用いた熱分析の間に、コーティングが金属融液と接触する際に、硫黄元素が燃え尽きることになるので、硫黄元素の形状で硫黄を追加することは不可能である。硫黄が燃え尽きた場合、それは、コーティングと接触する金属融液との反応に使用可能ではなくなるであろう。試験は、コーティングにおける硫黄元素が、マグネシウム元素の所望の減少をもたらさないことを示した。従って、コーティングの硫黄が、黄鉄鉱の形状で追加されることが必要不可欠である。

10

20

30

40

50

## 【0038】

組成物は、組成物によって得られるコーティングの所望の機能を手にするために必要な、少なくとも0.3重量%の黄鉄鉱を含む。好ましい実施形態によると、組成物は、適切に活性にするために、少なくとも2重量%の黄鉄鉱、好ましくは少なくとも3重量%の黄鉄鉱を含む。

## 【0039】

さらに、組成物は、多くて7重量%の黄鉄鉱を含む。より高い含有量の黄鉄鉱は、いくつかの場合において、組成物によって得られたコーティングを含む表面と接触して得られた鑄物において、多孔性、又は他の損傷を引き起こし得る。さらに、約7重量%より高い量の黄鉄鉱は、壁の反応に関して追加の利点を与えるとは予想されず、したがって必要ではない。好ましい実施形態によると、組成物は、6重量%までの黄鉄鉱、より好ましくは5重量%までの黄鉄鉱を含む。

10

## 【0040】

黄鉄鉱の量は、いかなる場合においても、上記組成物によってコーティングされた表面が曝されるべきである金属融液に基づいて選択され得る。例として、組成物が、ダクタイル鉄に曝されることを意図された表面上にコーティングを製造するために用いられるように適合される場合、組成物の黄鉄鉱含有量は、適切には3重量%~6重量%であり得；組成物が、圧縮された黒鉛鉄の融液に曝されることを意図された表面上にコーティングを製造するために用いられるように適合される場合、組成物の黄鉄鉱の含有量は、適切には、0.3重量%~5重量%であり、好ましくは0.3重量%~2重量%であり得る。

20

## 【0041】

黄鉄鉱は、好ましくは、顆粒状の粉末の形状で加えられる。このような粉末の平均粒径は、コーティングの十分な特性を確保するために、適切には、40 $\mu$ m~70 $\mu$ mであり得る。とりわけ粒径は、黄鉄鉱が、コーティングにおいて均等に分散し得ることを保証する。粒径が小さすぎる場合、組成物における自発的な結晶化のリスクがある。粒径が大きすぎる場合、黄鉄鉱は、コーティングプロセスが始まる前に、又はいくつかの場合では、コーティングプロセスの間でさえ、組成物においてまとまり、それによって、一様でない分布を引き起こす。

## 【0042】

金属融液に曝されることを意図された表面のコーティングのために意図された組成物は、耐火成分をさらに含む。耐火成分は、マグネシウム減少反応に参加することは意図されておらず、従って、その後を選択される。耐火成分は、高温で、且つ鉄系融液等の金属融液と接触するとき、安定であるべきである。一つの好ましい実施形態によると、耐火成分は窒化ホウ素である。窒化ホウ素は、Mgと反応しないので有利であり、窒化ホウ素と鉄系融液との間の高い界面張力は、親和性が低下した接触、及び接着可能性の低下を引き起こす。耐火成分として用いられる他の適切な代替品は、ジルコニア及びアルミナである。なぜなら、それらは、非常に高温で安定であり、且つ、それと接触する金属融液と反応しないからである。また、本発明による組成物の耐火成分として、窒化ホウ素、ジルコニア、及び/又はアルミナの任意の組合せを用いることが可能である。

30

## 【0043】

耐火成分は、高温安定性、及び金属融液に対するコーティングされた表面の保護等の、組成物によって得られるコーティングの所望の特性を提供するために、少なくとも8重量%、好ましくは10重量%の量で組成物に存在する。組成物は、18重量%までの、好ましくは16重量%までの、より好ましくは14重量%までの耐火成分を含む。高すぎる含有量の耐火成分は、いくつかの場合、組成物を、ディップコーティング又はペインティング等の技術によって表面をコーティングすることに適用することを困難にする。さらに、高すぎる含有量の耐火成分は、いくつかの場合、特に金属基板の場合において、高温による基板のかなりの熱膨張の結果として、使用中にコーティングの亀裂をもたらし得る。さらに、耐火成分とバインダーとの間の比は、基板への接着、緑の強靱性及び強さ(green toughness and strength)等の、組成物によって得られる

40

50

コーティングの最終的な特性を調整する。

【0044】

組成物の耐火成分は、約2 μm ~ 20 μm、好ましくは2 μm ~ 15 μmの平均粒径を適切に有し得る。しかしながら、耐火成分の他の粒径も、粘性、沈殿のリスク等の、組成物の所望の特性を保証するために、選択された耐火成分、及び、組成物の他の構成要素に応じて妥当である。

【0045】

組成物は、50重量% ~ 75重量%、好ましくは55重量% ~ 70重量%、より好ましくは60重量% ~ 68重量%の溶媒をさらに含む。溶媒含有量はとりわけ、コーティングされる基板に組成物を適用する際、厚さ、均一性及び多孔性等の、組成物の適用特性を調整する。溶媒は、例えば、アルコール、又は水であり得る。水は、環境及び取扱いの観点から好ましい。しかしながら、いくつかの場合、例えば砂型のコーティングの際、砂に悪い影響を与えないために、アルコールが好ましい。さらに、アルコールは、水がいくつかの場合に、約35 ~ 50等の、わずかに上昇された温度での強制空気乾燥を必要とし得るのに対して、より速く乾燥し得る。

【0046】

さらに、組成物は、耐火成分と適合する無機バインダーを含む。無機バインダーは、組成物の10重量% ~ 20重量%、好ましくは12重量% ~ 18重量%の量で存在し、且つ耐火性バインダーの役割を果たす。好ましい実施形態によると、無機バインダーは、優れた熱安定性を提供するために、ケイ酸塩である。また、ケイ酸塩は、それがこのようなコーティングに特定の可塑性を付与するので、使用中での基板のかなりの熱膨張の場合、組成物によって得られるコーティングの亀裂の少ないリスクを提供する観点から好ましい。好ましくは、ケイ酸カリウム、又はケイ酸ナトリウムが用いられる。

【0047】

さらに、組成物は、組成物の10重量%までの、好ましくは2重量% ~ 10重量%の量で有機バインダーを含むこともあり、高温により、融液と接触するコーティングの使用時に燃え尽きることが意図される。有機バインダーは好ましくはアクリルである。

【0048】

また、組成物は、全部で10重量%までの一以上の追加の添加剤を含み得る。このような添加剤は、例えば、界面活性剤、粘度調整剤、流動性のための添加剤、高温安定性のための添加剤、及びそれらの混合物から構成される群から選択され得る。例えば、黒鉛は、特に組成物が耐火成分として窒化ホウ素を含むとき、コーティングの高温安定性及び流動性を改善するために、2重量%の量で適切に加えられ得る。さらに、ジエチレングリコールモノブチルエーテルは、必要に応じて、スチール表面等の金属表面へのコーティングの接着をさらに改善するために、5重量%までの、好ましくは2重量% ~ 4重量%の量で加えられ得る。

【0049】

本発明の一つの特定の実施形態によると、金属融液に曝されることを意図された表面のコーティングのための組成物は、

8重量% ~ 18重量%、好ましくは10重量% ~ 16重量%の窒化ホウ素；  
50重量% ~ 75重量%、好ましくは55重量% ~ 70重量%の水；  
10重量% ~ 20重量%、好ましくは12重量% ~ 18重量%のケイ酸カリウム；  
2重量% ~ 10重量%、好ましくは4重量% ~ 8重量%のアクリル；  
0.3重量% ~ 7重量%の黄鉄鉱；  
必要に応じて、5重量%までのジエチレングリコールモノブチルエーテル；  
必要に応じて、2重量%までの黒鉛；及び  
不可避の不純物、から基本的に構成される。

【0050】

金属融液に曝されることを意図された表面のコーティングのための組成物が、基板に適用されたとき、組成物の溶媒は基本的に、例えば乾燥又は蒸発によって除去される。乾燥

10

20

30

40

50

は、例えば、約35 ~ 50 等の、わずかに上昇された温度での強制空気乾燥を用いることによって実行され得る。そのため、基板上で、基本的にドライコーティングが得られる。

【0051】

本発明によるコーティングは、

26重量% ~ 60重量%、好ましくは33重量% ~ 55重量%の耐火成分；

33重量% ~ 67重量%、好ましくは40重量% ~ 60重量%の無機バインダー；

0重量% ~ 3.5重量%、好ましくは1.5重量% ~ 3.5重量%の有機バインダー；

1重量% ~ 23重量%の黄鉄鉱；

必要に応じて、10重量%までの、好ましくは5重量%までの残留溶媒；

必要に応じて、全部で33重量%までの、好ましくは全部で16重量%までの、一以上の追加の添加剤、及び不可避の不純物、から基本的に構成される。

10

【0052】

コーティングの、耐火成分、無機バインダー、有機バインダー、溶媒、追加の添加剤はそれぞれ、上記の組成物に関して言及されたのと同様であり、従って、さらに説明されることはないであろう。コーティングは、溶媒の乾燥又は蒸発によって得られ、上述の粒径は同様のままである。さらに、溶媒の乾燥及び/又は蒸発の後で、コーティングに残る10重量%までの残留溶媒が存在し得る。このような残留溶媒は、コーティングの他の構成要素と結合され得、従ってコーティングは基本的にドライである。

【0053】

コーティングは、少なくとも1重量%の黄鉄鉱、好ましくは少なくとも6.5重量%の黄鉄鉱、より好ましくは少なくとも10重量%の黄鉄鉱を含む。さらに、コーティングは、多くて23重量%の黄鉄鉱、好ましくは、多くて20重量%の黄鉄鉱、より好ましくは、多くて16.5重量%の黄鉄鉱を含む。

20

【0054】

本発明の一つの特定の実施形態によると、コーティングは、

26重量% ~ 60重量%、好ましくは33重量% ~ 55重量%の窒化ホウ素；

33重量% ~ 67重量%、好ましくは40重量% ~ 60重量%のケイ酸カリウム；

1.5重量% ~ 3.5重量%のアクリル；

1重量% ~ 23重量%の黄鉄鉱；

必要に応じて、10重量%までの、好ましくは5重量%までの残留水；

必要に応じて、16.5重量%のジエチレングリコールモノブチルエーテル；

必要に応じて、6.5重量%までの黒鉛；

及び不可避の不純物、から基本的に構成される。

30

【0055】

金属融液に曝されることを意図された表面のコーティングのための組成物に関して上述したように、黄鉄鉱の量は、いかなる場合においても、コーティングが曝されるべき金属融液に基づいて選択され得る。例として、コーティングがダクタイル鉄融液に曝されるように適合される場合、コーティングの黄鉄鉱含有量は、適切には10重量% ~ 20重量%であり得；コーティングが、圧縮された黒鉛鉄融液に曝されるように適合される場合、コーティングの黄鉄鉱含有量は、適切には1重量% ~ 17重量%、好ましくは1重量% ~ 6.5重量%であり得る。

40

【0056】

前述したように、組成物は、凝固する金属融液の熱分析のためのサンプリングデバイスのコーティングのために特に適している。

【0057】

熱分析のためのサンプリングデバイスは、融液のサンプル量が容器の中に流れ、且つ容器を満たすことを可能にするように、融液の中に浸されることを意図される容器を含む。その後、サンプル量を含む容器は、融液から取り出され、熱分析が実施される。熱分析の間、サンプル量は凝固することが許され、経時的な温度変動は、温度応答手段を用いて測

50

定される。温度応答手段は、支持部材によって適切に配される。支持部材は、有利には、容器の上端の上に、好ましくは容器の中心軸と同軸上に配され得る。

【0058】

容器は一般的に、口で開く、すなわちその上端で開く上部、融液のサンプル量をとるときに融液の中に浸される容器の第一部分であるように適合された下部、及び、容器の上部と下部との間に配された基本的には円筒状の部分を含む。さらに、容器は一般的に、サンプル量に面することを意図された内面、及び内面と反対の外面を有する内壁部を含む。容器は一般的に、内面及び外面を有する外壁部をさらに含み、外面は、熱分析の間に周囲の雰囲気曝されるように適合される。

【0059】

内壁部及び外壁部は、容器の中心軸の周りで、少なくとも、容器の基本的には円筒状の部分において、基本的には同軸上に配され得る。内壁部及び外壁部は、それらが、例えば溶接、又は同様のものによって結合される容器の上部を除いて、互いに離間して適切に配される。それによって、閉じられた空間が、内壁部と外壁部との間に形成され得る。そのため、このような容器は、二重壁の容器である。

【0060】

内壁及び外壁はそれぞれ、容器の上部で配された半径方向に伸びるフランジを適切に含み得、内壁及び外壁の半径方向に伸びるフランジは、共に結合されている。それによって、内壁部及び外壁部は、容器の上端で、すなわち、その口で結合される。内壁部及び外壁部の半径方向に伸びるフランジは、サンプルをとる間に、容器を満たすことを妨げないように、容器の中心軸からの方向において外側に、壁部のそれぞれの内面から伸び得る。

【0061】

内壁部と外壁部との間の距離、すなわち閉じられた空間の寸法は、熱放射及び熱伝導による熱損失を調整する重要なパラメータである。適切な媒体によって、閉じられた空間を完全に又は部分的に満たすこと、及び選択すること、及び/又は空間の寸法を変更することによって、熱分析のために必要とされる値へと、サンプリングデバイスの熱除去速度を適合させることが可能である。閉じられた空間は、例えば、真空にされる、又はガスで満たされ得る。また、必要であれば、絶縁材料、例えば砂、又は様々なセラミックによって、閉じられた空間を満たすことが妥当である。しかしながら、閉じられた空間が真空にされる、又は、空気等のガスで満たされるとき、放射が重要な熱伝導機構になるであろう。その効果は絶対温度の4乗で増加するので、凝固するサンプル量の温度が上昇するにつれて、放射は重要性を増すであろう。

【0062】

容器の下部は、好ましくは半球状の形状である。そのため、容器の中心軸に対して垂直であり、且つ容器の最下部で中心軸と交差する平面と、上記平面と中心軸との交点から外壁部の外面へと伸びる架空のラインとの、容器の下部と基本的には円筒状の部分とが出会う点での角度は、約45°である。

【0063】

適切には、容器の内壁部及び外壁部の両方は、容器の下部において半球状である。

【0064】

一実施形態によると、容器は、その下部において平坦部分をさらに含み得る。平坦部分は、容器の中心軸に対して基本的に垂直に適切に配され、且つ、容器の中心軸と同心円状の、基本的には円の形状を有する。そのため、容器の中心軸と垂直であり、且つ容器の最下部で中心軸と交差する平面と、上記平面及び中心軸の交点から外壁部の外面へと延びる架空のラインとの間の角度は、容器の下部と基本的には円筒状の部分とが出会う点で、多くて45°である。

【0065】

適切には、内壁部及び外壁部の両方がそれぞれ、平坦な底部を含む。

【0066】

さらに、平坦部分での内壁部と外壁部との間の距離は適切には、容器の円筒状の部分に

10

20

30

40

50

おける内壁部と外壁部との間の距離よりも小さくてよい。このような平坦な底部、及びその優位点を含むサンプリングデバイスは、例えば欧州特許出願公開第1034419号明細書で開示されている。

【0067】

サンプル量の熱分析のために利用される温度応答手段は、例えば、サンプル量の中に伸びる一以上の温度応答センサーであり得る。好ましくは、少なくとも二つの温度応答センサーが用いられる。第一の温度応答センサーは、好ましくは、容器の内壁部のすぐ近くに配され、一方で、第二の温度応答センサーは、好ましくは、サンプル量の中央に、すなわち、基本的にはサンプルデバイスの容器の中央に配される。例えば、両方のレードルにおいて、及び鋳物(casting)において生じる、鉄系融液のマグネシウム of 自然なフェーディング(fading)をシミュレートするために、内壁部の内面、すなわち、熱分析の間にサンプル量に面し、且つ曝されるように適合される表面は、前述のように組成物によってコーティングされ得るので、また上記のコーティングを得る。その設計の結果として容器において生成された対流は、容器の内壁部の内面に沿って、サンプリングされた鉄をすすぎ、且つ低マグネシウム鉄を、容器の底部で停滞した、流れの区切られた領域において堆積させる。そのため、中央に配された温度応答手段は、未反応の鉄を評価するので、鋳造の開始の挙動を決定し、一方で、内壁部の内面の近くに配された温度応答手段は、鋳造の終了の凝固挙動を予測する。

10

【0068】

温度応答センサーは好ましくは、一以上の保護チューブに配される。一実施形態によると、二つ以上の温度応答センサーが一つの保護チューブに配され、当該保護チューブは、容器の中心軸に沿ってサンプリングデバイスに配され、熱分析の間にそれがサンプル量において浸されることになるように容器内に伸びている。このような場合、温度応答センサーは、基本的には容器の中心軸に沿って異なる位置で保護チューブ内に配される。しかしながら、他のやり方で、例えば、異なるチューブにおいて、且つ容器の頂部から中心軸に平行な基本的には同一の距離で、温度応答センサーを配することが可能である。また、このような実施形態では、第一の温度応答センサーは、内壁部の内面のすぐ近くに適切に配され得る一方、第二の温度応答センサーは、熱分析の間、基本的にはサンプル量の中央に配される。

20

【0069】

一実施形態によると、支持部材は、脚部によって容器に適切に取り付けられ得る。脚部は、そこからサンプル量がとられるべき融液に容器が浸されるときに、融液のサンプル量が、容器内へと脚部の間を容易に流れることを可能にし、それによってサンプル量によって容器を満たすための簡単で、一貫しており、且つ信頼性の高い処理を可能にする。さらに、支持部材は、好ましくは、蓋としての役割を果たし得、熱分析の間、サンプル量の頂部からの放射熱損失を低減する。これはさらに、その構造によって容器の底部からのより遅い熱損失を調整するので、熱分析の間、サンプル量の球状の凝固をシミュレートするためのサンプリングデバイスの構築において役立つ。

30

【0070】

サンプリングデバイスの容器の内壁部及び外壁部は、例えば、スチール、又は、当該技術分野で知られる他の適切な材料から作製され得る。

40

【0071】

本発明に従うと、内壁部の内面、すなわち、熱分析の間にサンプル量に面し、且つ曝されるように適合された表面の少なくとも一部は、上述のような組成物によってコーティングされるので、また上記のコーティングを得る。

【0072】

一実施形態によると、熱分析のためにサンプルをとる間に、及び/又は熱分析の間に、金属融液に曝され得る容器の基本的に全ての表面は、本発明によるコーティング組成物を用いてコーティングされる。さらに、サンプリングデバイスの他の表面もまた、本発明の範疇から逸脱することなく、本発明による組成物によってコーティングされ得る。

50

## 【 0 0 7 3 】

本発明による組成物によって適切にコーティングされ得るサンプリングデバイスの他の実施例は、国際公開第 9 7 / 3 5 1 8 4 号、及び国際公開第 9 6 / 2 3 2 0 6 号に開示されるサンプリングデバイスを含む。

## 【 0 0 7 4 】

組成物は、砂、セラミック、及び、スチール等の金属の基板等の、金属融液に曝されることを意図された基板をコーティングするために用いられ得る。そのため、組成物は、表面が金属融液と接触することを意図された、例えば砂型、永久金型、レードル、又は同様のものの表面のコーティングのために適切に用いられ得ることもある。実際、本発明による組成物は、特に、このような表面の近くにおける凝固する融液の硫黄との反応を可能にする事ができるコーティングが所望されるときに、金属融液に曝されることを意図された任意の表面をコーティングするために用いられ得る。

## 【 0 0 7 5 】

## 実験的試験 1

金属融液と接触することを意図された表面のコーティングのためのサンプル組成物は、耐火成分としてのジルコニア、無機バインダーとしてのケイ酸塩、及び溶媒としてのアルコールを含む、F o s e c o によって T e n o Z i r 6 5 1 2 の商品名で販売される、標準金型コーティング組成物へ、異なる量の黄鉄鉱を加えることによって製造された。異なるサンプル組成物に関して加えられた黄鉄鉱の量は、表 1 に開示される。

## 【 0 0 7 6 】

サンプル組成物は、同一の金型の異なるキャビティにおいて、手で形作られた砂型へ、ブラッシングによって適用され、乾燥された。約 3 . 7 重量%の C、2 . 2 重量%の S i、0 . 3 重量%の M n、及び 0 . 0 0 6 重量%の S を含む鉄系融液は、金型の、異なるキャビティにおいて鑄造された。その後、鑄物の表面での微細構造は、光学顕微鏡法によって調査された。各サンプルに関して鑄物の表面で発達したフレーク状のスキンの結果的な深さは、表 1 に与えられる。フレーク状のスキンの深さは、黒鉛のフレークが検出される平均的な深さであると考えられる。

## 【 0 0 7 7 】

## 【表 1】

サンプル	加えられた黄鉄鉱の量 [重量%]	フレーク状のスキンの 深さ[mm]	図
1.1	0	0.2	図 1 a
1.2	0.60	1.3	図 1 b
1.3	2	1.3	図 1 c
1.4	4	1.8	図 1 d
1.5	8	2.7	図 1 e

## 【 0 0 7 8 】

結果から分かり得るように、かなり厚いフレーク状のスキンが、黄鉄鉱が追加されなかったサンプル組成物(サンプル 1 . 1)と比較して、黄鉄鉱の追加を含むサンプル組成物に関して達成される。そのため、0 . 6 0 重量%の黄鉄鉱の追加が、凝固の間での融液の微細構造の変化に影響を有することは明らかである。このことは、コーティングの黄鉄鉱成分に存在する硫黄と、金型のキャビティにおける鉄系融液鑄物(c a s t)の M g との

反応によって引き起こされる。

【0079】

図1 aから1 eは、得られた鋳物の表面微細構造のLOM写真を示す。図1 eにおいて示されるように、且つ矢印によって強調されるように、8重量%の黄鉄鉱を含むコーティングの組成物が用いられたとき、大きな孔が、大きな領域の収縮に起因するものと認められた。これらは、鋳物の表面付近にさえ現れた。そのため、8重量%の黄鉄鉱の追加は、明らかに不利である。

【0080】

たとえ上述の実験的試験が砂型において実施されたとしても、上述のサンプル組成物によってコーティングされた金属材料のサンプリングデバイス等の、金属金型、又は任意の他のタイプの金属基板表面の上で用いられるとき、また、同様の結果が達成されるであろう。

10

【0081】

さらに、たとえ上述の実験的試験が、溶媒としてアルコールを含む組成物を使用したとしても、組成物の溶媒は、組成物によって得られるコーティングが金属融液と接触する前に基本的には蒸発するので、例えば溶媒として水を含むコーティングのための組成物に関しても、同様の結果が予想され得ることに留意すべきである。

【0082】

実験的試験2

金属融液と接触することを意図された表面のコーティングのためのサンプル組成物は、耐火成分として約12重量%の窒化ホウ素、溶媒として約74重量%の水、無機バインダーとして約15重量%のケイ酸カリウム、有機バインダーとして約5重量%のアクリル、及び4重量%の追加の添加剤を含む組成物へと、2.3重量%の黄鉄鉱を追加することによって製造された。

20

【0083】

欧州特許出願公開第1034419号明細書に記載されるような構造を有するサンプリングデバイスは、ディップコーティングによって、それに続く強制的な空気をういた約40での乾燥によって、サンプル組成物でコーティングされた。その後、コーティングされたサンプリングデバイスは、ダクタイル鉄のフルスケールの生産条件の下で、ダクタイル鉄の熱分析のために用いられた。

30

【0084】

ダクタイル鉄融液のMg含有量が初期の低い含有量であったときに、及び、Mg含有量がダクタイル鉄融液の意図された最終的なMg含有量に対して段階的に6倍へと増加されたときに、サンプルがとられる段階的な試験が実施された。そのため、全部で7つの異なるサンプルが取られた。理由は、コーティングの黄鉄鉱含有量が、Mgの異なる含有量を決定することができるのに十分であったかどうかを決定するためであった。

【0085】

熱分析の間、二つの温度応答手段が、サンプル量の凝固の間に温度曲線を記録するために用いられ、一つの温度応答手段はサンプル量の中央に配され、一つはサンプリングデバイスの容器の内面のすぐ近くに配され、反応によって解放された熱が、例えば、参照によって本明細書に組み込まれる米国特許第6571856号明細書に開示されるような方法で算出され、且つ評価された。

40

【0086】

結果は、異なるサンプルに関する熱の放熱が、第一のサンプル(最も低いMg含有量)に関する約20J/gから、最後のサンプル(最も高いMg含有量)に関する約-3.7J/gまで変動したことを示した。

【0087】

測定可能な熱の放熱の範囲はおよそ0J/g~100J/gであり、金属融液のフルスケールの生産における熱分析のためのサンプリングデバイスのコーティングのための使用に関する適切な組成物は、金属融液のフルスケールの生産の間、上記範囲内のより高い値

50

が通常の変動によって引き起こされることを可能にするためにも、好ましくは上記範囲の下側部分であるべきである。

【0088】

実験的試験は別の日に繰り返された（そのため、サンプリングされたダクティル鉄における平均的なMg含有量は、上述の場合以外であった）が、サンプル組成物は4重量%の黄鉄鉱が加えられた。この場合の熱の放熱は、約41J/gから約12J/gまで変動した。

【0089】

上記で与えられた試験結果から、4重量%の黄鉄鉱の追加が、2.3重量%の追加よりも優れることが明らかである。なぜなら、それは、フルスケールの生産においてより多くの変動を可能にするからである。より具体的には、より高い濃度の黄鉄鉱は、Mgによって過剰に処理された鉄の測定を可能にする一方、より低い濃度の黄鉄鉱は、Mgでの処理が不十分な鉄の測定に関してより良い。通常の実施が、Mgによる鉄系融液の過剰な処理をすることなので、より高い濃度の黄鉄鉱は、このような条件に関して、熱分析の間に、収率、より良い分解能を与える。しかしながら、両方の黄鉄鉱含有量は、許容可能な結果を提供した。

【0090】

実験的試験3

金属融液に接触することを意図された表面のコーティングのためのサンプル組成物は、耐火成分として約12重量%の窒化ホウ素、溶媒として約74重量%の水、無機バインダーとして約15重量%のケイ酸カリウム、有機バインダーとして約5重量%のアクリル、及び約4重量%の追加の添加剤を含む組成物へと、異なる量の黄鉄鉱を加えることによって製造された。異なるサンプル組成物に関する追加された黄鉄鉱の量は、それぞれ、3重量%、6重量%、及び9重量%であった。

【0091】

欧州特許出願公開第1034419号明細書に開示されるような構造を有するサンプリングデバイスは、ディップコーティングによって、それに続く、強制的な空気を用いた約40度の乾燥によってサンプル組成物でコーティングされた。コーティングされたサンプリングデバイスは、ダクティル鉄のフルスケールの生産条件の下で、ダクティル鉄の熱分析のために用いられた。実験は、3つ全てのサンプル組成物に関して、同一のダクティル鉄融液において実施された。

【0092】

熱分析は、実験的試験2において説明されたのと同様の方法で熱の放熱を決定するために用いられた。

【0093】


3重量%の黄鉄鉱を含むサンプル組成物に関する熱の放熱は約42J/gであった一方で、6重量%の黄鉄鉱を含むサンプル組成物、及び9重量%の黄鉄鉱を含むサンプル組成物の両方に関する熱の放熱は約58J/gであったことが見いだされた。そのため、3重量%から6重量%への黄鉄鉱含有量の増加は放熱を増加させ、そのため、結果は、黄鉄鉱含有量を増加させて、融液からのMg元素の消費の増加を示す一方で、6重量%から9重量%への黄鉄鉱含有量の増加は実質的な効果を有さないこと、が明らかである。そのため、黄鉄鉱の含有量は、一般的なMgのレベルを備えた鉄融液の熱分析の間に得られる結果の最適化のために、9重量%未満に適切に維持され得る。

10

20

30

40

【 1 a】

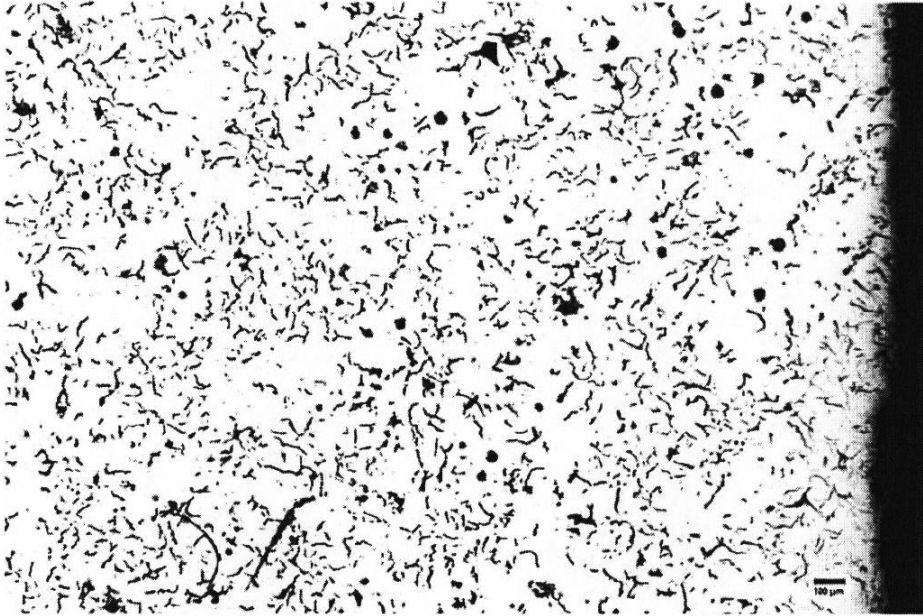



Fig. 1a

【 1 b】

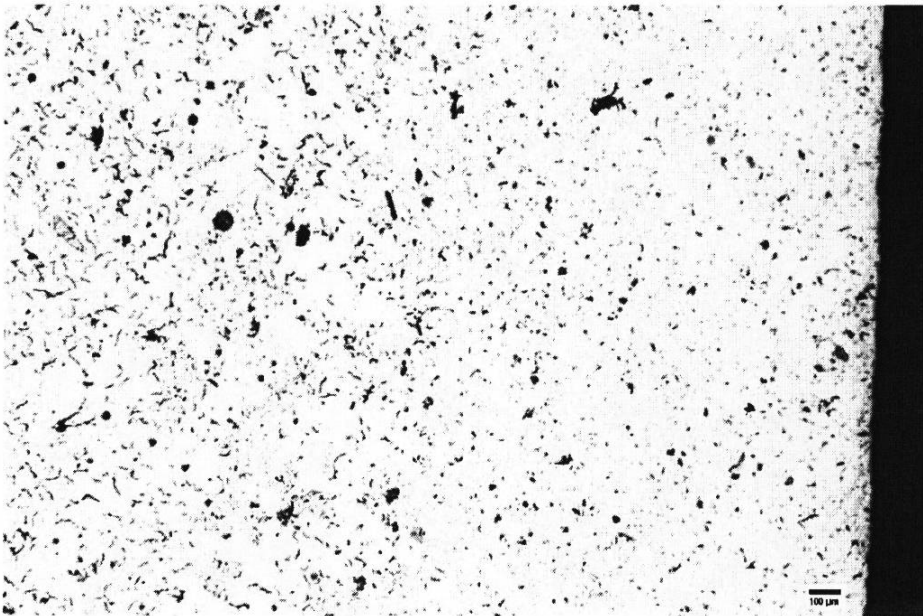



Fig. 1b

【 1 c】

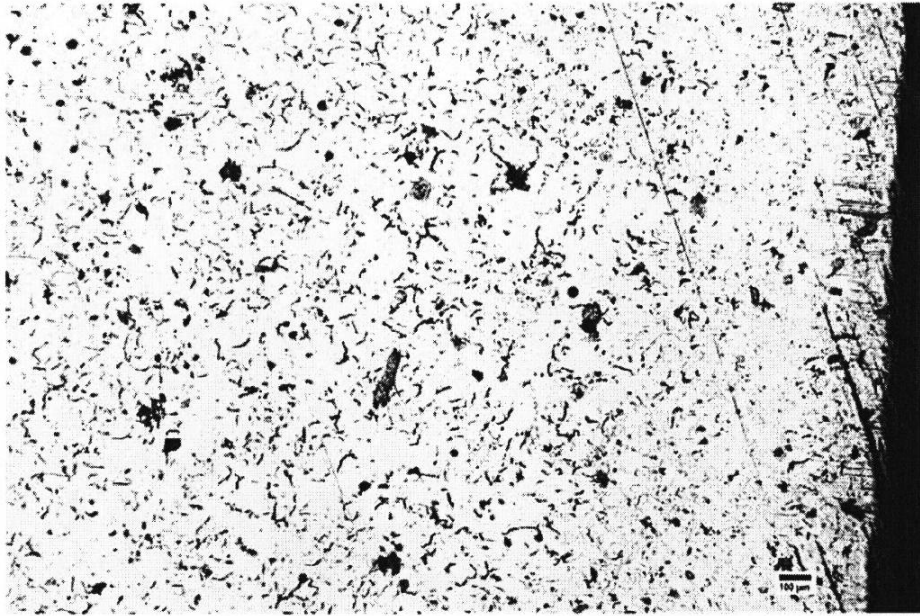



Fig. 1c

【 1 d】

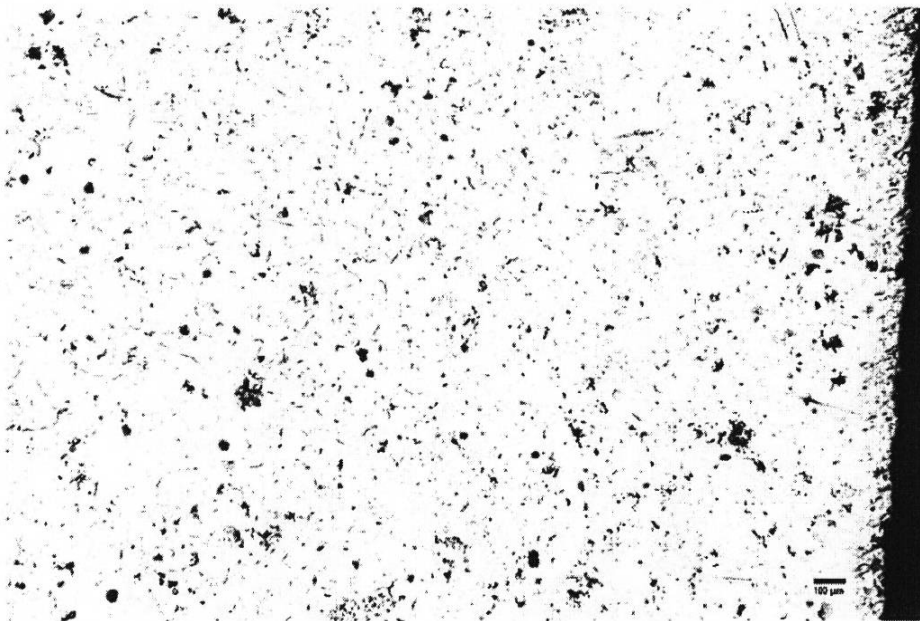



Fig. 1d

【 1 e】

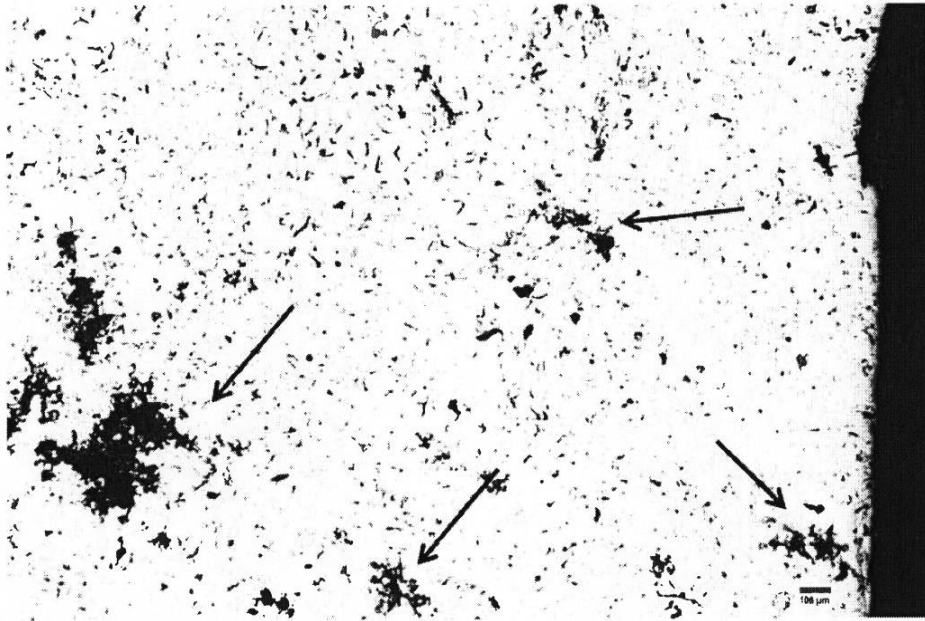


Fig. 1e

## フロントページの続き

- (72)発明者 パトリク・ボペラー  
スウェーデン・S - 6 4 1 ・ 5 3 ・ カトリーネホルム・ウテールスティーイエン・1
- (72)発明者 トビアス・ビョルクリンド  
スウェーデン・S E - 6 4 6 ・ 9 2 ・ グネーシュタ・ハーストハーゲンス・ガルド・(番地なし)

審査官 池ノ谷 秀行

- (56)参考文献 特表2000 - 508061 (JP, A)  
特開2001 - 269767 (JP, A)  
特開平06 - 142896 (JP, A)  
特開2010 - 131665 (JP, A)  
特表平10 - 512957 (JP, A)  
特表平06 - 504322 (JP, A)  
特開平07 - 113771 (JP, A)  
特開平11 - 304736 (JP, A)  
特表2002 - 533657 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 1 C	1 / 1 0
B 2 2 D	2 7 / 2 0
B 2 2 C	3 / 0 0
G 0 1 N	2 5 / 0 0 - 2 5 / 0 6