

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4485747号
(P4485747)

(45) 発行日 平成22年6月23日 (2010. 6. 23)

(24) 登録日 平成22年4月2日 (2010. 4. 2)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 41/88 (2006. 01)	C O 4 B 41/88 V
C O 4 B 41/87 (2006. 01)	C O 4 B 41/87 V
C O 4 B 35/52 (2006. 01)	C O 4 B 35/54 A
B 2 2 C 1/00 (2006. 01)	B 2 2 C 1/00 D
B 2 2 C 3/00 (2006. 01)	B 2 2 C 3/00 B
請求項の数 5 (全 31 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2002-589183 (P2002-589183)	(73) 特許権者	000176660
(86) (22) 出願日	平成14年5月14日 (2002. 5. 14)		株式会社三徳
(65) 公表番号	特表2004-532785 (P2004-532785A)		兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号
(43) 公表日	平成16年10月28日 (2004. 10. 28)	(74) 代理人	100081514
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/015128		弁理士 酒井 一
(87) 国際公開番号	W02002/092260	(74) 代理人	100082692
(87) 国際公開日	平成14年11月21日 (2002. 11. 21)		弁理士 蔵合 正博
審査請求日	平成17年4月12日 (2005. 4. 12)	(72) 発明者	レイ, ランジャン
(31) 優先権主張番号	60/290, 647		アメリカ合衆国アリゾナ州85022, フェニックス, イースト・ヴォルテア・アヴェニュー・1256
(32) 優先日	平成13年5月15日 (2001. 5. 15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/296, 771		
(32) 優先日	平成13年6月11日 (2001. 6. 11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属合金の鋳造形の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合金を真空下若しくは不活性ガス分圧下で溶融する工程と、

キャビティを有する鋳型に該合金を鋳込む工程であって、該鋳型は銅含浸黒鉛を機械加工して作製したものであり、該銅含浸黒鉛は静水圧成形したものであり、且つ粒子径3～40ミクロンの範囲の超微細な等方性粒であり、密度1.65～1.9g/cc、曲げ強度5,500～20,000psi、圧縮強度9,000～35,000psi、気孔率15%未満である黒鉛であり、さらに、

合金溶湯を固化して鋳型のキャビティ形状をとった固形体を得る工程とを含む、金属合金の鋳造形の製造方法。

【請求項 2】

前記合金を鋳込む際の前記鋳型の温度が100～800℃である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属合金が、ニッケル基超合金、ニッケル-鉄基超合金、コバルト基超合金、チタン及びチタンアルミナイド合金である、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記合金を、真空誘導溶解法及びプラズマアーク再溶解法からなる群より選択される方法で溶融する、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記鋳型がSiCを塗布したキャビティを備えている、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の表示

本願は2001年5月15日出願の米国仮特許出願第60/290,647号及び2001年6月11日出願の同第60/296,771号の優先権を主張するものであり、これらの明細書全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

発明の技術分野

本発明は、ニッケル基、コバルト基、及び鉄基超合金、ステンレス合金、チタン合金、チタンアルミナイド合金等の様々な金属合金を、真空又は低分圧の不活性ガス下で溶融し、次いで溶湯を真空又は低分圧の不活性ガス下で、細粒の高密度且つ高強度の等方性黒鉛製鑄型から機械加工した鑄型に鑄込むことによって、このような合金から工業用部品を製造するための方法に関する。

10

【背景技術】

【0003】

ニッケル基、コバルト基、および鉄基超合金、ニッケルアルミナイド、ステンレス合金、チタン合金、チタンアルミナイド合金、ジルコニウム、及びジルコニウム基合金等の様々な金属合金の鑄造は改善の必要がある。高合金化されたニッケル基、コバルト基、及び／又は鉄基超合金の金属超合金は、鍛造や機械加工では成形加工しにくい。また従来のインベストメント鑄型は、ニッケル基、コバルト基、鉄基超合金、ステンレス合金、チタン合金、チタンアルミナイド合金等の金属合金の鑄物の製造には1回しか使用できない。そのため製造費用がかさんでいる。

20

【0004】

本明細書中、「超合金」とは、通常の意味で用いるものとし、高温環境下での使用のために開発され、特に1000 °F (538 °C) における降伏強さが100ksiを超える一連の合金を意味するものである。ニッケル基超合金はガスタービンエンジンに広く使用されており、過去50年間で大きな進化を遂げている。ここで「超合金」とは、相当量の γ' (Ni_3Al) 強化相、好ましくは約30～約50容量%の γ' 相を含むニッケル基超合金を意味するものとする。このような一連の合金としてはニッケル基超合金が挙げられ、その多くは少なくとも約5重量%のアルミニウムに加え、チタン、クロム、タングステン、タンタル等の他の合金元素を一種以上含有し、固溶化熱処理によって強化されるものである。このようなニッケル基超合金は、Duhlらの米国特許第4,209,348号及び同第4,719,080号に開示されている。これらの文献は参照により本明細書に組み込まれる。また他のニッケル基超合金も当業者に知られており、"Superalloys II" (Sims et al., John Wiley & Sons社発行, 1987年) に記載されている。この文献も参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0005】

超合金及びその製造に関する他の文献を以下に列挙する。これらの文献も参照により本明細書に組み込まれる。

"Investment-cast superalloys challenge wrought materials" from Advanced Materials and Process, No. 4, pp.107-108 (1990)

40

"Solidification Processing", B.J. Clark and M. Gardner編, pp.154-157 and 172-174, McGraw-Hill (1974)

"Phase Transformations in Metals and Alloys", Van Nostrand Reinhold, D.A. Porter, p.234 (1981)

Nazmy et al., The Effect of Advanced Fine Grain Casting Technology on the Static and Cyclic Properties of IN713LC. Conf: High Temperature Materials for Power Engineering 1990, pp.1397-1404, Kluwer Academic Publishers (1990)

Bouse & Behrendt, Mechanical Properties of Microcast-X Alloy 718 Fine Grain Investment Castings. Conf: Superalloy 718: Metallurgy and Applications 1989, Publ: TMS, pp.319-328 (1989)

50

ソビエト連邦共和国発明者証第1306641号要約書(1987年4月30日発行)

WPI Accession No. 85-090592/85及び特開昭60-40644号(川崎)要約書(1985年3月4日発行)

WPI Accession No. 81-06485D/81及び特開昭55-149747号(SOGO)要約書(1980年11月21日発行)

Fang, J: Yu, B Conference: High Temperature Alloys for Gas Turbines, 1982, Liege, Belgium, Oct. 4-6, 1982, Publ: D. Reidel Publishing Co., P.O.Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands, pp.987-997 (1982)

【0006】

超合金の処理技術も進化しているが、新しい処理方法の多くは非常に費用がかかるものである。

10

【0007】

米国特許第3,519,503号(参照により本明細書に組み込まれる)には、複雑な形状の超合金を製造するための恒温鍛造法が記載されている。この方法は現在広く用いられているが、現在行なわれている方法では、原料を粉末冶金技術で製造しなければならない。粉末冶金技術を利用するためこの方法には費用がかかる。

【0008】

米国特許第4,574,015号(参照により本明細書に組み込まれる)には、超合金の鍛造性を、合金中に過時効ミクロ組織を生成することにより改善する方法が記載されている。 γ' (ガンマプライム)相の粒径は、通常見られるものよりもかなり大きいものとなっている。

【0009】

米国特許第4,579,602号には、過時効熱処理を含む超合金鍛造方法が記載されている。

20

【0010】

米国特許第4,769,087号には、別の超合金鍛造方法が記載されている。

【0011】

米国特許第4,612,062号には、ニッケル基超合金から微細結晶を有する物品を製造するための鍛造方法が記載されている。

【0012】

米国特許第4,453,985号には、微細結晶を有する物品を製造するための恒温鍛造法が記載されている。

【0013】

米国特許第2,977,222号には、本発明の方法の実施に特に適した超合金と同様な一連の超合金が記載されている。

30

【0014】

高機能が要求される用途にはチタン系合金も貴重である。チタン铸件は、航空宇宙産業、化学産業、及びエネルギー産業で主に使用されている。航空宇宙産業では、一般的に高機能の铸造部品が必要とされ、化学及びエネルギー産業では、設計及び材料選択において耐食性が主要な要件となる大型の铸件が主に使用されている。

【0015】

チタンは高い比強度、優れた機械的特性及び耐食性を兼ね備えているため、多くの用途において最良の材料となっている。チタン合金はガスタービンエンジンの静止部品及び回転部品にも使用されている。民間及び軍事用航空機機体における最も重要で高い応力を受ける部品にもチタン合金製のものがある。

40

【0016】

近年チタンの用途は、食品加工施設における用途や石油精製用熱交換器から、船舶部品や医療用補綴具まで拡大している。しかしながら、チタン合金部品は価格が高いため、使用が限られてしまうことがある。比較的高いのは製造コストである場合が多く、通常最も重要なのは所望の最終形状を得るために金属を取り除く作業にかかるコストである。そこで、近年では粉末冶金(PM)、超塑性成形(SPF)、精密鍛造、及び精密铸造等のネットシェイプ技術、ニアネットシェイプ技術の開発に相当の労力が注ぎ込まれている。精密铸造は、はるかに最も開発が進んでおり最も広く使用されているネットシェイプ技術である。チ

50

タンの鋳物には利点がある。アズキャストのチタンのミクロ組織は多くの機械的特性において望ましいものであり、耐クリープ性、疲労亀裂成長に対する耐性、破壊耐性、及び引張強さに優れている。

【0017】

チタン及びチタン合金は、溶融状態での反応性が高いため、鋳造時に特別な問題が生じる。そのため合金の汚染を防ぐために、特殊な溶融手法、鋳型製造手法、及び装置が必要である。

【0018】

チタン鋳造業は未だ開発が始まったばかりである。チタンはセラミック材料との反応性が高いため、チタン鋳物用のインベストメント鋳型の製造には高価な鋳型材料（イットリウム、throe及びジルコン）が使われる。チタン鋳物の表面層は、溶融したチタンが高温のセラミック製鋳型と反応するため、汚染されてしまう。この表面層はフッ化水素酸含有酸性溶液を使った費用のかかる何らかのケミカルミリングによって除去しなければならない。ケミカルミリングを行なう際には、米国環境保護庁(EPA)の厳しい規制に従わなければならない。

10

【0019】

例えば、Feaginの米国特許第5,630,465号(参照により本明細書に組み込まれる)には、反応性の高い金属を鋳造するための、イットリアスラリーから製造したセラミック製シェルモールドが開示されている。この特許は参照により本明細書に組み込まれる。

【0020】

20

インベストメント鋳型に黒鉛を使用することは、Lironesの米国特許第3,241,200号、同第3,243,733号、同第3,265,574号、同第3,266,106号、同第3,296,666号、及び同第3,321,005に記載されており、これらの文献は参照により本明細書に組み込まれる。Operhallの米国特許第3,257,692号、Zusmanらの米国特許第3,485,288号、及びMorozovらの米国特許第3,389,743号には、黒鉛粉末と「stuccos」と呼ばれる微細分散された無機粉体とを用いた炭素質鋳型表面が開示されており、これらの文献は参照により本明細書に組み込まれる。

【0021】

Winkelbauerらの米国特許第4,627,945号(参照により本明細書に組み込まれる)には、アルミナ、1~30重量%のか焼流動床コークス、及び他の成分から耐火シュラウド管を射出成形することが記載されている。この'945号特許にはさらに、アルミナ、15~30重量%の片状黒鉛、及び他の成分から、静水圧圧縮によって耐火シュラウド管を作製することが公知であることが開示されている。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明の目的は、等方性微細粒黒鉛製鋳型で合金を鋳造することにある。

【0023】

本発明の別の目的は、等方性微細粒黒鉛製鋳型でニッケル基、コバルト基、及び鉄基超合金を鋳造することにある。

40

【0024】

本発明の別の目的は、等方性微細粒黒鉛製鋳型でニッケルアルミナイド合金を鋳造することにある。

【0025】

本発明の別の目的は、等方性微細粒黒鉛製鋳型でステンレス鋼を鋳造することにある。

【0026】

本発明の別の目的は、等方性微細粒黒鉛製鋳型でチタン及びチタン合金を鋳造することにある。

【0027】

本発明の別の目的は、等方性微細粒黒鉛製鋳型でチタンアルミナイドを鋳造することにある。

50

ある。

【0028】

本発明の別の目的は、等方性微細粒黒鉛製鋳型でジルコニウム及びジルコニウム合金を鋳造することにある。

【0029】

本発明の別の目的は、等方性黒鉛製鋳型を提供することにある。

【0030】

本発明のこれらの目的及びその他の目的は、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

【課題を解決するための手段】

10

【0031】

本発明は、ニッケル基、コバルト基、及び鉄基超合金、ステンレス合金、チタン合金、及びチタンアルミナイド合金等の様々な金属合金を、真空誘導溶解し、次いで溶湯を真空下で黒鉛製鋳型に鋳込むことにより、工業用部品を製造するための方法に関する。より詳細には、本発明は、高密度超微細粒等方性黒鉛製鋳型の使用に関し、非常に高純度の黒鉛（無視し得る程度の微量元素を含む）は静水圧圧縮法によって得られる。静水圧圧縮された黒鉛は、高密度（ $>1.77\text{g/cc}$ 、特に $>1.88\text{g/cc}$ ）、低気孔率（ $<15\%$ 、特に $<13\%$ ）、高曲げ強度（ $>7,000\text{psi}$ 、特に $>12,300\text{psi}$ ）、高圧縮強度（ $>9,000\text{psi}$ 、特に $>34,800\text{psi}$ ）、微粒子（ <10 ミクロン）等の特性を有しているため、超合金鋳造用の鋳型に使用するのに適したものとなっている。黒鉛材料のその他の重要な特性としては、熱衝撃抵抗性、耐磨耗性、及び耐薬品性が高いこと、及び液体金属に対する濡れ性が低いことが挙げられる。低密度（ $<1.72\text{g/cc}$ ）、低曲げ強度（ $<3,000\text{psi}$ ）、高気孔率（ $>20\%$ ）、低圧縮強度（ $<8,000\text{psi}$ ）、及び粗粒子（ >200 ミクロン）である押出し成形された黒鉛は、鉄基、ニッケル基、及びコバルト基超合金を鋳造する鋳型にはふさわしくないことがわかった。

20

【発明の効果】

【0032】

本発明には多くの利点がある。

（１）超微細粒等方性黒鉛製鋳型を使って超合金鋳物を成形加工することにより、従来のインベストメント鋳造法で製造した鋳物よりも品質が改善され、優れた機械的特性を得ることができる。

30

（２）鋳型を繰り返し何度も使用することができるので、従来の方法よりも鋳物の成形加工コストを顕著に削減することができる。

（３）ニアネットシェイプの部品を鋳造できるので、その後の機械加工等の操作工程を省くことができる。

（４）室温若しくは低温の鋳型で鋳物を製造することができるので、より微細な粒組織となり、機械的特性が改善される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

A. 黒鉛

鋳型に含まれる黒鉛は、高密度超微細粒黒鉛であり、この非常に高純度の黒鉛（無視し得る程度の微量元素を含む）は静水圧圧縮法によって得られる。静水圧圧縮された黒鉛は、 $1.65\sim1.9\text{g}$ 、特に $1.88\sim1.91\text{g/cc}$ のかさ密度、 $<15\%$ （好ましくは $<13\%$ ）の低気孔率、 $5,500\sim20,000\text{psi}$ 、特に $12,300\sim20,000\text{psi}$ の高曲げ強度、 $>9,000\text{psi}$ （好ましくは $34,800\sim35,000\text{psi}$ ）の高圧縮強度、粒子径 $3\sim40$ ミクロン（好ましくは <10 ミクロン）の微細な等方性粒等の特性を有しているため、超合金鋳造用の鋳型に使用するのに適したものとなっている。黒鉛材料のその他の重要な特性としては、熱衝撃抵抗性、耐磨耗性、及び耐薬品性が高いこと、及び液体金属に対する濡れ性が低いことが挙げられる。低密度（ $<1.72\text{g/cc}$ ）、低曲げ強度（ $<3,000\text{psi}$ ）、高気孔率（ $>20\%$ ）、低圧縮強度（ $<8,000\text{psi}$ ）、及び粗粒（ >200 ミクロン）である押出し成形された黒鉛は、鉄基、ニッケル基、及びコバルト基超合金を鋳造する鋳型にはふさわしくないことがわかった。

40

50

【0034】

密度とは、開放気孔及び閉鎖気孔を含む材料体積に対する質量の比である。密度はASTM C-838に従って測定する。

【0035】

圧縮特性は、材料が圧縮荷重を受けた場合の挙動を示すものである。荷重は比較的軽く且つ等速度で与える。圧縮強度及び圧縮率は最も一般的に得られる二つの値である。

【0036】

圧縮強度とは、圧縮荷重下で最終的破壊に必要な応力である。試験方法はASTM C-695に従う。試験片を二枚の圧縮プレート間に表面に平行に置き、等速で圧縮し、応力－ひずみデータと共に最大荷重を記録する。圧縮率は取付具前方に取り付けた伸び計を使って計測する。

10

【0037】

試験片はブロック状、円筒状のいずれでもよい。代表的なブロックの寸法は、12.7×12.7×25.4mm (1/2×1/2×1インチ) であり、代表的な円筒の寸法は直径12.7mm (1/2インチ)、長さ25.4 mm (1インチ) である。

【0038】

圧縮強度及び圧縮率は二つの有用な計算値である。

圧縮強度＝最大圧縮荷重／最小横断面積

圧縮率＝応力の変化量／ひずみの変化量

20

【0039】

黒鉛の曲げ強度とは、試料を曲げていき破断するまでに耐え得る最大応力である。代表的には、黒鉛はASTM C 651に従って4点荷重によって試験する。

【0040】

材料を曲げた時の剛性は曲げ率で表す。

【0041】

最も一般的な方法では、試験片を支持スパン上に置き、ある特定速度で3点曲げを生じる負荷先端部により中心に荷重をかける。

【0042】

この試験のパラメーターは、支持スパン、荷重速度、最大たわみである。試験には様々な形状の試験片を使用することができるが、曲げ強度、特定のひずみレベルにおける曲げ応力、曲げ率の測定のために最も一般的に使用される試験片の寸法は、3.2mm×12.7mm×6.4mm (0.125"×0.5"×2.5") である。

30

【0043】

見掛気孔率とは、材料の見掛け上の総体積に対する開放気孔の体積の比をパーセントで表したものである。これはASTM C-830に準拠する。

【0044】

等方性黒鉛に関する文献としては、Carlsonらの米国特許第4,226,900号、Okuyamaらの同第5,525,276号、及びStillerらの同第5,705,139号が挙げられ、これらは参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0045】

静水圧圧縮によって製造された等方性黒鉛は微細粒 (3～40ミクロン) であるが、押出成形黒鉛は比較的粗い炭素粒子から製造されるので、粗粒 (400～1200ミクロン) となる。等方性黒鉛は、非常に微細粒であり、高密度且つ低気孔率である上に、「ゆるい結合」の炭素粒子がないため、押出成形黒鉛よりも強度及び構造的健全性が格段に高い。押出成形黒鉛は、押出成形中に形成される異方性粒組織のため、熱伝導率が高い。

【0046】

高品質の様々な超合金、チタン、及びチタンアルミナイド合金を鑄造するための永久鑄型として使用するのに適した別のプレミアムグレードの黒鉛として、銅含浸「静水圧圧縮」黒鉛であるSGL Graphite Company製のR8650Cが挙げられる。この黒鉛は優れた密度及び

50

ミクロンレベルの微細粒径を有し、機械加工／研磨によって非常に滑らかな仕上げとすることができる。

【0047】

超合金、チタン、チタン合金、及びチタンアルミナイド、ニッケルアルミナイドを製造するための永久鋳型として使用するのに適した別のグレードの黒鉛として、振動成形によって製造した等方性微細粒黒鉛が挙げられる。

【0048】

本発明による実験に使用した鋳型は、静水圧圧縮した等方性黒鉛及び押出成形黒鉛で作製したものである。実験に使用した黒鉛はSGL Carbon Group製である。

【0049】

等方性微細粒黒鉛は、以下の方法で製造した合成材料である。

(1) 鋳床から取出した微細粒コークスを粉砕して微細粒子とし、灰分を分離して、浮上分離法によって精製する。粉砕した微細粒子コークスをバインダー（タール）と混合し、均質化处理する。

(2) 得られた混合物を室温で静水圧圧縮して、圧粉体とする。

(3) 圧粉体を1200℃で焼成し、炭化、焼締めする。バインダーは炭素となる。この焼成工程により元の炭素粒子が互いに結合して（金属粉末の焼成工程と同様）固形体となる。

(4) 次に焼締めた炭素部品を2600℃で黒鉛化する。黒鉛化とは、炭素から黒鉛の規則格子を形成することを言う。粒界に存在するバインダーから生じた炭素も黒鉛化される。最終製品はほぼ100%の黒鉛である（バインダーから生じた炭素も黒鉛化中に全て黒鉛となる）。

【0050】

上記方法において圧粉体の作成に使用する粉砕原料コークス粉末の平均粒径によって、等方性黒鉛の密度、気孔率、圧縮強さ、及び曲げ強度等の最終的な特性が左右される。原料コークス粉末の平均粒径が小さいほど、最終製品つまり等方性黒鉛の密度、圧縮強さ、及び曲げ強度が高くなる。

【0051】

等方性黒鉛の製造過程における原料コークス粉末の平均粒径の範囲は3～40ミクロンである。

【0052】

上記の下限粒径つまり3ミクロンのコークス粉末から製造した等方性黒鉛は、高密度（～1.91g/cc）、高曲げ強度（～20,000 psi）、高圧縮強度（～35,000 psi）、及び低気孔率（～10%）を兼ね備えている。粒径3ミクロン未満のコークス粉末から等方性黒鉛を製造するのは、費用効率が極端に悪い。

【0053】

上記の上限粒径つまり40ミクロンのコークス粉末から製造した等方性黒鉛は、低密度（～1.65g/cc）、低曲げ強度（～5,500 psi）、低圧縮強度（～12,000 psi）、及び高气孔率（～15%）を兼ね備えている。粒径40ミクロンを越えるコークス粉末から製造した等方性黒鉛は、高い製造コストに見合うだけの優れた特性を持っていない。

【0054】

押出成形異方性黒鉛は以下の方法で合成する。

(1) 粗粒コークス（粉砕、精製したもの）をピッチと混合し、温間押出しして圧粉体とする。

(2) 圧粉体を1200℃で焼成する（炭化及び焼締め）。バインダー（ピッチは炭化される）。

(3) 焼成した圧粉体を黒鉛化して、多孔質で構造的に弱い生成物を得る。これにピッチを含浸させて気孔を埋め、強度を上げる。

(4) 含浸黒鉛を再度1200℃で焼成して、ピッチを炭化させる。

(5) 最終製品（押出成形黒鉛）は、約90～95%の黒鉛と約5～10%のゆるく結合した炭素とを含む。

10

20

30

40

50

【0055】

静水圧圧縮で製造した等方性黒鉛と押出成形黒鉛によって製造した異方性黒鉛の代表的な物理的特性を表1及び表2に示す。

【0056】

【表1】

表1 (静水圧圧縮によって製造した等方性黒鉛の特性)							
グレード	密度 (g/cc)	ショア 硬さ	曲げ強度 (psi)	圧縮強度 (psi)	粒径 (ミクロン)	熱伝導度 BTU/ ft-hr-F°	気孔率 (開放)
R8500	1.77	65	7250	17400	6	46	13%
R8650	1.84	75	9400	21750	5	52	12%
R8710	1.88	80	12300	34800	3	58	10%

10

【0057】

【表2】

表2 (押出成形によって製造した異方性黒鉛の特性)							
グレード	密度 (g/cc)	ロック ウェル "R" 硬さ	曲げ強度 (psi)	圧縮強度 (psi)	粒径 (ミクロン)	熱伝導度 BTU/ ft-hr-F°	気孔率 (開放)
HLM	1.72	87	3500	7500	410	86	23%
HLR	1.64	58	1750	4500	760	85	27%

20

【0058】

表1及び表2において、「圧縮強度」は「圧縮強度」を示し、「熱伝導率」は「熱伝導率」を示す。

【0059】

静水圧圧縮又は振動成形によって製造した黒鉛は、微細な等方性粒（3～40ミクロン）となり、比較的粗い炭素粒子から押出成形によって製造した黒鉛は、異方性粗粒（400～1200ミクロン）となる。

30

【0060】

等方性黒鉛は、「ゆるい結合」の炭素粒子がなく、微細粒、高密度、及び低気孔率であるため、押出成形異方性黒鉛よりも強度及び構造的健全性が格段に高い。

【0061】

押出成形黒鉛は、押出成形中に形成される異方性粒組織のため、熱伝導率が高い。

【0062】

液体金属を押出成形黒鉛製鋳型へ鋳込むと、鋳型壁と溶湯との界面に剪断応力及び圧縮応力が生じ、この界面で黒鉛の破壊が生じる。鋳型壁から引きずり出された黒鉛粒子と「ゆるい結合の炭素塊」は高温の溶湯に吸収され、溶湯中の酸化物粒子と反応を始め、二酸化炭素ガスの泡が発生する。このガスの泡は合体して固化した鋳物内に取り込まれ気孔となる。

40

【0063】

等方性黒鉛は、固有強度が高く「ゆるい結合」の炭素塊がないため、液体金属の剪断作用による浸食や破壊に対して押出成形黒鉛よりも抵抗性がある。したがって、等方性黒鉛製鋳型で作製した鋳物は、押出成形黒鉛中で作製した鋳物よりも鋳物欠陥及び気孔が少ない。

【0064】

高品質の様々な超合金、チタン、及びチタンアルミナイド合金を鋳造するための永久鋳型として使用するのに適した別のプレミアムグレードの黒鉛として、銅含浸「静水圧圧縮」黒鉛であるSGL Graphite Company製のR8650Cが挙げられる。この黒鉛は優れた密度及び

50

ミクロンレベルの微細粒径を有し、機械加工／研磨によって非常に滑らかな仕上げとすることができる。

【0065】

さらに本発明によれば、等方性黒鉛製鋳型を、化学蒸着(CVD)法によって耐磨耗性の高いSiC(炭化ケイ素)コーティングで被覆してもよい。CVDでコーティングした黒鉛製鋳型は鋳型寿命が長く、この鋳型で作製した鋳物の品質は顕著に高くなる。例えば、少なくとも鋳型のキャビティの部分にSiCコーティングを施してもよい。

【0066】

B. 合金

超合金には様々な種類がある。

10

【0067】

ニッケル基超合金は、Cr10～20%、Al及び／又はTi約8%以下を含有し、さらにB、C及び／又はZrの一種以上の元素を少量(合計0.1～12%)、並びにMo、Nb、W、Ta、Co、Re、Hf、及びFeの一種以上の合金元素を少量(合計0.1～12%)含有している。さらには良好な溶融手法によって制御すべきMn、Si、P、S、O、及びNの数種の微量元素を含有していることもある。また不可避免の不純物元素を含有していることもあるが、このような不純物元素は夫々0.05%未満、合計でも0.15%未満である。特に規定しない限り、本明細書中の%組成は全て重量%である。

【0068】

コバルト基超合金はニッケル基超合金よりも複雑ではなく、代表的にはCr10～30%、Ni5～25%、及びW2～15%を含有し、Al、Ti、Nb、Mo、Fe、C、Hf、Ta、及びZrの一種以上の他の元素を少量(合計0.1～12%)含有している。また不可避免の不純物元素を含有していることもあるが、このような不純物元素は夫々0.05%未満、合計でも0.15%未満である。

20

【0069】

ニッケル-鉄基超合金は、Ni25～45%、Fe37～64%、Cr10～15%、Al及び／又はTi 0.5～3%を含有し、さらにB、C、Mo、Nb、及びWの一種以上の元素を少量(合計0.1～12%)含有している。また不可避免の不純物元素を含有していることもあるが、このような不純物元素は夫々0.05%未満、合計でも0.15%未満である。

【0070】

本発明はまた、主にCr10～30%、Ni5～25%を含み、Mo、Ta、W、Ti、Al、Hf、Zr、Re、C、B、及びVの一種以上の他の元素を少量(0.1～12%)、及び夫々0.05%未満、合計でも0.15%未満の不可避免の不純物元素を含むFe基のステンレス合金に使用しても有利である。

30

【0071】

本発明はさらに、チタン基金属合金に使用しても有利である。このような合金は一般的にTiを少なくとも約50%含み、Al、V、Cr、Mo、Sn、Si、Zr、Cu、C、B、Fe、及びMoからなる群より選択される少なくとも一種の他の元素、及び夫々0.05%未満、合計でも0.15%未満の不可避免の不純物元素を含有している。

【0072】

適当な金属合金としてはさらに、チタンアルミナイドとして知られるチタン-アルミニウム系の合金が挙げられ、この合金は代表的にはTi50～85%、Al15～36%、及びCr、Nb、V、Mo、Si、及びZrからなる群より選択される少なくとも一種の他の元素、並びに夫々0.05%未満、合計でも0.15%未満の不可避免の不純物元素を含有している。

40

【0073】

本発明はさらに、ジルコニウムを少なくとも50%含み、Al、V、Mo、Sn、Si、Ti、Hf、Cu、C、Fe、及びMoからなる群より選択される少なくとも一種の他の元素、並びに夫々0.05%未満、合計でも0.15%未満の不可避免の不純物元素を含有する金属合金に使用しても有利である。

【0074】

本発明はさらに、ニッケルアルミナイドとしてよく知られているニッケル-アルミニウム系の金属合金に使用しても有利である。このような合金は、ニッケルを少なくとも50%

50

、Alを20～40%含み、任意にV、Si、Zr、Cu、C、Fe、及びMoからなる群より選択される少なくとも一種の元素、並びに夫々0.05%未満、合計でも0.15%未満の不可避的不純物元素を含有している。

【0075】

C. 鑄型の使用方法

合金を、均質な溶湯が得られ且つ合金に酸化等の悪影響を及ぼさない通常の方法で熔融する。好ましい加熱方法としては、例えば真空誘導溶解法が挙げられる。真空誘導溶解法は、以下の文献に記載された公知の合金熔融法であり、これらの文献は参照により本明細書に組み込まれる。

D.P.Moon et al, ASTM Data Series DS 7-SI, 1-350 (1953)

10

M.C.Hebeisen et al, NASA SP-5095, 31-42 (1971)

R. Schlatter, "Vacuum Induction Melting Technology of High Temperature Alloys" Proceedings of the AIME Electric Furnace Conference, Toronto (1971).

【0076】

他の適当な加熱方法としては、例えば「プラズマ真空アーク再熔融」法や誘導スカルメルト法が挙げられる。

【0077】

好ましくは、鑄型に溶湯を鑄込む前に、真空炉の鑄込み室で鑄型を加熱（200～800℃）しておく。この加熱工程は、複雑な形状の鑄物を製造する際に特に重要である。簡単な形状の鑄物を製造する際には、鑄型を常温にしておいてもよい。鑄型を加熱しておく際の代表的な好ましい温度範囲は、150～800℃、200～800℃、150～450℃、及び250～450℃である。

20

【0078】

候補の鉄基、ニッケル基、及びコバルト基超合金を真空下で誘導溶解法によって熔融し、液体金属を、完全真空又は部分真空下で、加熱した又は加熱していない黒鉛鑄型に鑄込む。部分真空の場合には、液体金属を不活性ガス分圧下で鑄込む場合もある。次いで完全真空又は部分真空下で成形する。

【0079】

高熱伝導率を有する高強度黒鉛製鑄型を使えば、鑄込んだ溶湯を急冷することができる。鑄型材料を高純度且つ高密度とすれば、急速固化中の鑄型表面の液状溶湯に対する非反応性が高まる。その結果、本発明の方法では、通常のセラミック製鑄型によるインベストメント鑄造法と比べて、非常に滑らかで高品質な表面を有する鑄物を得ることができる。等方性黒鉛製鑄型は超合金溶湯とほとんど反応せず、使用後の摩耗や浸食も最小限であり、よって何度も繰返し使用して高品質の超合金鑄物を成形加工することができる。一方慣用のインベストメント鑄造用鑄型は、超合金、ステンレス鋼、チタン、及びチタンアルミナイド合金の鑄物の成形加工に一度しか使用できない。本発明は、鍛造や機械加工等の他の方法では成形加工し難い高合金化されたニッケル基、コバルト基、及び鉄基超合金、チタン合金、及びチタンアルミナイド合金の成形加工に特に適している。本発明によれば、このような合金をニアネットシェイプ若しくはネットシェイプ構成品として製造できるので、後工程の機械加工処理が最小限で済む。

30

40

【0080】

さらに、溶湯の速い冷却速度によって得られる鑄物の微細粒組織により、高い引張強さや優れた低サイクル疲労強度といった機械的特性が改善される。

【0081】

本発明によれば、チタン合金及びチタン合金を水冷銅坩堝若しくは水冷酸化イットリウム坩堝中で誘導溶解し、150℃～800℃に加熱している高密度且つ高強度の超微細粒等方性黒鉛製鑄型に鑄込む。また、チタン合金は、水冷銅坩堝中で「プラズマ真空アーク再熔融」法によって溶解してもよい。鑄物欠陥や汚染のない、表面品質及び寸法公差に優れた鑄物を得ることができる。本発明の鑄造方法を行なうことにより、慣用のインベストメント鑄造法で製造したチタン鑄物に一般的に見られる鑄物の汚染された表面層をきれいにする

50

ためのケミカルミリングを行なう必要がなくなる。等方性黒鉛製鋳型はチタン溶湯と反応せず、浸食や破損の形跡も見られないため、繰返し何回も使用することができ、製造コストを削減することができる。

【0082】

本発明に記載された方法によって鋳物として製造された超合金、チタン合金、及びチタンアルミナイド合金、ジルコニウム合金、及びニッケルアルミナイド合金は、ジェットエンジン部品等の高い性能が要求されるハイテク部品に使用することができる。

【0083】

例えば本発明は、広範囲に渡る様々なチタン合金製品のための鋳物を製造するのに使用することができる。代表的な製品としては、航空宇宙産業、化学産業、エネルギー産業、医療用補綴具、及び／又はゴルフクラブのヘッド用としてのチタン合金製品が挙げられる。代表的な医療用補綴具としては、例えばプレート、ピン、人工関節（股関節インプラントや顎インプラント等）等の外科用インプラントが挙げられる。本発明はさらにゴルフクラブのヘッドを作製するのに使用することができる。

【0084】

VII. パラメーター

圧縮強度はASTM Cによって測定する。

曲げ強度はASTM C 651によって測定する。

引張強さはASTM E8-00に従って測定する。

0.2%オフセット降伏強さはASTM E8-00に従って測定する。

%伸びはASTM E8-00に従って測定する。

%RA（断面減少率）は、ASTM E8-00に従って測定する。

破断寿命はASTM E 130によって測定する。

熱伝導度はASTM C-714に従って測定する。

ロックウェル硬さはASTM D 785に従って測定する。

ショア硬さはASTM D 2240に従って測定する。

弾性率はASTM E-228に従って測定する。

気孔率はASTM C-830に従って測定する。

【実施例1】

【0085】

真空誘導溶解し、等方性黒鉛製鋳型を使って上手く真空鋳造して、健全性及び品質の高い丸棒及び角棒とした様々なニッケル基、コバルト基、及び鉄基超合金を表3に示す。

【0086】

【表 3】

表 3 (組成は重量%)												
合金	Ni	Cr	Co	Mo	W	Fe	C	Ta+ Nb	Al	Ti	Si	その他
IN 738	63	16	8.5	17.5	2.6	0.5	0.13	2.6	3.45	3.45	0.2	0.1 Hf
Rene 80	60.5	14	9.5	4.0	4.0	0.17		3.0	5.0			0.03 Zr 0.15 B
Mar-M247	60	8.25	10	0.7	10		0.15	3.0	5.5	1.0		1.5 Hf 0.15 B 0.05 Zr
PWA 795	14.03	19.96	46.4		9.33		0.35	2.89	4.4	0.18	0.17	1.14 Hf 0.02 Zr 0.07 Y
Rene 142	57.4	6.89	11.90	1.47	5.03		0.12	6.46	6.25	0.005	0.012	2.76 Re 1.54 Hf 0.017 Zr 0.018 B
Mar-M200	59	9.0	10.0		12.5	1.5	0.15	1.0	5.0	2.0		0.015 B 0.05 Zr
FSX 414	10	29	53.08		7.0		0.12				0.8	
IN 939	48.33	22.5	19		2.0		0.16	1.35	1.85	3.8		0.005 B 0.01 Nb
IN 792	61	12.5	9.0	1.9	4.15	0.5	0.1	4.65	3.35	3.95	0.2	
Mar-M918	19	19	54.56			0.5	0.04	7.0 Ta				
Mar-M509	10	23.5	55		7.0		0.60	3.5		0.2		0.5 Zr
Alloy 1957	69.9	21.67	0.009				0.012	2.63		0.57	0.43	1.98 Pd
PMet 920	43.45	20	13.5	1.5	15.50		0.045	4.2 Ta	0.80		0.40	0.60 Mn
Alloy 1896	60.23	14	9.5	1.55	3.8	0.10		2.8 Ta	3.0	4.9		0.035 Zr 0.005 B
501 SS		7.0		0.55		92.33	0.12					
SS 316-GD	11.65	16.33	2.2		66.65						0.1	0.4 Gd 1.7 Mn

【 0 0 8 7 】

製造された鋳物の代表的な形状は以下の通りである。

- (1) 直径1インチ×長さ25インチ (直径2.54cm×長さ63.5cm)
- (2) 直径1/2インチ×長さ25インチ (直径1.27cm×長さ63.5cm)
- (3) 直径1/4インチ×長さ25インチ (直径0.635cm×長さ63.5cm)
- (4) 4インチ×4インチ×長さ14インチ (10.16cm×10.16cm×長さ35.56cm)
- (5) 直径7インチ×長さ20インチ (直径17.78cm×直径50.8cm)
- (6) デザイン化されたタービンディスク
- (7) ギア付きディスク
- (8) 周方向に沿ってもみの木状の溝を設けたディスク

【 0 0 8 8 】

等方性黒鉛製鋳型を使用して製造した鋳物は、押出成形黒鉛製鋳型を用いた鋳物よりも、品質が顕著に高く、鋳造欠陥が少ない。

【 0 0 8 9 】

例えば表3に示した合金の幾つか、例えばIN 738、Rene 142、PWA 795、及びPmet 920は、真空溶解後、等方性黒鉛製鋳型(R 8500)を使用して直径1インチ×長さ25インチ (直径2.54cm×長さ63.5cm) のバーとして鋳造した場合、鋳造欠陥のない優れた表面品質を示した。アズキャストのバーの表面は、滑らかで光沢があり、溶湯と鋳型表面との相互作用の形跡は見られなかった。鋳造したバーを取出した後の鋳型にも摩耗や浸食は見られなかった。この同じ鋳型を繰返し使用できることがわかったので、50回以上使用して、同じ品質

を再現したバーを製造した。等方性黒鉛製鋳型を繰返し使用することにより、鋳物の製造コストは顕著に削減される。

【0090】

一方、鋳型を押出成形異方性黒鉛（つまりHLM及びHLRグレード）で作製した場合には、表3に示した合金から鋳造したバー（直径1インチ(直径2.54cm)）の品質は低いことがわかった。バーの表面には、鋳造欠陥の形跡（表面の凹凸、空洞、小穴、及びガス孔）が見られた。鋳型表面と溶湯との間に何らかの相互作用があり、鋳型が摩耗した形跡もあった。押出成形黒鉛は、等方性黒鉛と比較すると、低密度且つ低強度で、気孔も多い。そのため、押出成形黒鉛製鋳型の機械加工した表面は滑らかではなく、このような鋳型を使って作製した鋳物は、等方性黒鉛製鋳型を使ったものよりも低い表面品質となる傾向がある。さらに、鋳造工程中に金属溶湯と接触する鋳型表面は急速に浸食されるので、押出成形された鋳型は数回つまり2、3回使用すると鋳物の品質が許容範囲外となるほど劣化してしまう。

10

【0091】

表1に示した様々なグレードの等方性黒鉛を製造した。より高い密度、より高い強度、より小さい粒径の黒鉛を使用すると、より高品質の鋳物を得ることができる。本調査では、様々なグレードの黒鉛製鋳型を使った実験に基づき、R8710黒鉛製鋳型を使うと最も高品質の鋳物が得られることがわかった。

【実施例2】

【0092】

20

加熱した鋳型を用いた実験

溶湯を鋳型に鋳込む前に真空炉内で周囲温度以上に加熱した等方性黒鉛製鋳型を使って、幾つかの実験を行った。150℃～800℃の温度まで加熱した鋳型が、表面の品質及び健全性に優れた鋳物を製造するのに最も適している。鋳型を非加熱状態（つまり室温）とすると、合金溶湯を重力によって鋳型に充填する際に、鋳型表面に衝突してはねや溶滴を生じ、冷たい鋳型壁と接触して急激に凝固する場合がある。早く凝固し過ぎたはねや溶滴は鋳物表面に食い込み、鋳造欠陥として現われる。鋳型を加熱すると、凝固開始前に鋳型に溶湯を充填させることができる。充填中に生じたはねは加熱された鋳型壁には付着せず、鋳型全体が充填されると、溶湯の凝固のみが始まる。加熱した鋳型で得られる鋳物表面は、鋳造欠陥がなく、非常に滑らかな外観となる。

30

【0093】

鋳型を800℃を越えて加熱すると、溶湯が黒鉛と反応する傾向がある。その結果、鋳物はその特性に害を与える余分な炭素を拾い上げてしまうことがある。鋳型と溶湯との反応はまた黒鉛製鋳型表面の急速な劣化を招き、その結果として鋳型を繰返し使用することができなくなる。

【0094】

好ましくは鋳型は250℃～450℃に加熱すべきである。

【実施例3】

【0095】

様々な形状の鋳物

40

R8500等方性黒鉛ブロックからいくつかの割型を作製し、様々な形状の鋳物を製造するのに使用した。Mar-M-247合金（ニッケル基超合金）を真空溶解し、鋳型に上手く鋳込んで、傷のない高品質の鋳物を得た。製造した代表的な形状は、デザイン化されたタービンディスク、歯付きディスク、及びもみの木状の溝付きディスクであった。鋳物の代表的な重量はそれぞれ25～35lbs（11.34～15.876kg）であった。各鋳物を製造後、鋳型には摩耗や割れはなく、溶湯との反応も見られなかった。鋳型を検査したところ、一貫性且つ再現性のある品質を持った同様の鋳物を繰返し製造するのに適していることがわかった。図1、図2、及び図3は、本発明に従って等方性黒鉛製鋳型を使用してMar-M-247合金から製造した様々な形状の代表的な鋳物の例を示す。

【0096】

50

Mar-M-247合金のデザイン化タービンディスク鋳物を切断して、いくつかの部分に分けた。これらの部分を870℃で16時間熱処理後得た丸棒から、引張試験片及び応力破断試験片を用意した。

【0097】

試験用棒は、引張軸がディスクの接線方向並びに半径方向に平行となるように採った。

【0098】

引張試験及び応力破断試験用棒は、ASTM E8-00の仕様に従ってゲージ直径0.25インチ（0.635cm）で作製した。

【0099】

引張試験及び応力破断試験の結果を下記の表4、表5、及び表6に示す。

10

【0100】

【表4】

表4 (室温及び高温引張試験)						
合金及び熱処理	引張軸 平行	試験温度 (°F) (°C)	引張強さ (psi)	0.2%オフセット 降伏強さ (psi)	%伸び	%RA
Mar-M-247 870℃で 16 時間時効 処理後室温まで空冷	ディスクの 半径方向軸	室温	143,000	136,000	6.5	9.0
〃	〃	1000 (538)	143,900	142,000	3.0	4.0
〃	〃	1200 (649)	156,000	144,700	7.0	15.5
〃	〃	1400 (760)	156,400	143,200	8.0	9.4
〃	〃	1600 (871)	147,800	133,500	6.0	7.1

20

【0101】

【表5】

30

表5 (室温及び高温引張試験)						
合金及び熱処理	引張軸 平行	試験温度 (°F) (°C)	引張強さ (psi)	0.2%オフセット 降伏強さ (psi)	%伸び	%RA
Mar-M-247 870℃で 16 時間時効 処理後室温まで空冷	ディスクの 周縁に対し て接線方向	室温	141,000	131,000	6.0	6.0
〃	〃	1000 (538)	139,500	131,400	7.0	12.0
〃	〃	1200 (649)	145,200	134,900	7.0	15.0
〃	〃	1400 (760)	161,200	141,200	7.5	12.0
〃	〃	1600 (871)	141,000	123,700	9.0	20.0

40

【0102】

【表 6】

表 6 (応力破断試験)				
合金及び熱処理条件	引張軸 平行	試験温度 (°F) (°C)	応力 (psi)	破断寿命 (時間)
Mar-M-247 870°Cで16時間時効 処理後室温まで空冷	ディスクの 半径方向軸	1600 (871)	60,000	79.6
〃	〃	1500 (816)	75,000	416

10

【0103】

数種類のニッケル基およびコバルト基合金を真空下で誘導溶解し、R8500グレードの等方性黒鉛製鋳型に鋳込み、直径1インチ(2.54cm)の棒を得た。この棒を熱処理し、次いで室温及び高温で引張特性を試験した。引張試験用棒は、ASTM E8-00の仕様に従ってゲージ直径0.25インチ(0.635cm)とした。

結果を表7に示す。

【0104】

【表 7】

表 7 （室温及び高温引張特性）				
合金	熱処理	試験温度 (°F) (°C)	引張強さ (psi)	0.2%降伏強さ (psi)
IN 738	1120℃／2 時間溶体化処理、 845℃／24 時間焼鈍	室温	131,000	128,000
		1200 (649)	120,000	107,000
		1400 (760)	135,000	116,000
		1600 (871)	101,000	72,000
PMET 920	1120℃／2 時間溶体化処理、 850℃／16 時間焼鈍	室温	84,500	66,000
		1200 (649)	73,500	51,000
		1400 (760)	72,000	52,500
		1600 (871)	55,000	40,300
IN 939	1160℃／4 時間溶体化処理、 850℃／16 時間焼鈍	室温	145,000	137,000
		1200 (649)	129,000	121,000
		1400 (760)	135,000	118,000
		1600 (871)	84,500	76,000
PWA 795	鋳造のまま	室温	102,000	69,000
		1200 (649)	87,000	50,500
		1400 (760)	84,500	55,500
		1600 (871)	43,200	32,320
注：IN 738、PMET 920、及びIN 939 はニッケル基合金。 PWA 795 はコバルト基合金。				

【0105】

図 4、図 5、図 6、及び図 7 は、IN 939、PWA 795、IN 738、及び Rene 142 合金の引張特性を温度の関数としてプロットした図である。これら合金の組成は表 3 に示す。

【0106】

図 8 は、インベストメント鋳造法で製造した Mar-M-247 合金の応力破断特性を、等方性微細粒黒鉛製鋳型で鋳造した Mar-M-247 ディスクと比較したものである。応力破断試験用棒は、ASTM E8-00 の仕様に従ってゲージ直径 0.25 インチ (0.635cm) とした。

【0107】

図 9 A、図 9 B、図 9 C、及び図 9 D は、等方性微細粒黒鉛製鋳型で鋳造した Mar-M-247 デザイン化ディスクから半径方向及び接線方向に採った試験棒の引張強さ (UTS) 及び 0.2% 降伏強さを示す棒グラフである。同じ図中に比較として、インベストメント鋳造した等軸晶 Mar-M-247 合金の引張特性も示す。引張試験用棒は、ASTM E8-00 の仕様に従ってゲージ直径 0.25 インチ (0.635cm) とした。データより、高温 (1400~1600 °F (760~871°C)) では、等方性黒鉛製鋳型で鋳造した Mar-M-247 ディスクの引張特性はインベストメント鋳造した等軸晶 Mar-M-247 合金よりも優れていることがわかる。

【実施例 4】

【0108】

鑄型－金属相互作用

上手く真空誘導溶解後、等方性黒鉛製鑄型を使って真空鑄造して、健全性及び品質の高い丸棒及び角棒とした表3に示すニッケル基、コバルト基、および鉄基超合金から選択したものについて、溶湯と黒鉛製鑄型とが反応した形跡があるかどうか、金属組織学的に検査した。

【0109】

Mar-M-247、Mar-M-509、IN 738、及びIN 792合金（組成については表3参照）の試料を金属組織学的に磨いてエッチングした。試料のバルク領域及び鑄型－溶湯界面付近のマイクロ組織を走査型電子顕微鏡で調べた。図10A、図10B、図11A、図11B、図12A、図12B、図13A、及び図13Bに示すように、バルク領域のマイクロ組織と鑄型－溶湯界面付近のマイクロ組織とは同一であることがわかった。

10

【0110】

図10A及び図10Bは、等方性黒鉛製鑄型で鑄造したMar-M-247（アズキャスト）のバルク領域のマイクロ組織及び鑄型－溶湯界面付近のマイクロ組織をそれぞれ示すSEM画像である。

【0111】

図11A及び図11Bは、等方性黒鉛製鑄型で鑄造したMar-M-509（アズキャスト）のバルク領域のマイクロ組織及び鑄型－溶湯界面付近のマイクロ組織をそれぞれ示すSEM画像である。

20

【0112】

図12A及び図12Bは、等方性黒鉛製鑄型で鑄造したIN 738（アズキャスト）のバルク領域のマイクロ組織及び鑄型－溶湯界面付近のマイクロ組織をそれぞれ示すSEM画像である。

【0113】

図13A及び図13Bは、等方性黒鉛製鑄型で鑄造したIN 792（アズキャスト）のバルク領域のマイクロ組織及び鑄型－溶湯界面付近のマイクロ組織をそれぞれ示すSEM画像である。

【0114】

これらの結果から、ニッケル基、コバルト基、及び鉄基合金溶湯と等方性微細粒黒鉛製鑄型との間には反応は生じていないことがわかる。

30

【実施例5】

【0115】

鑄型－金属相互作用

IN 939合金（組成については表3参照）を上手く真空誘導溶解後、R 8500、R 8710、HLMの三つの異なるグレードの黒鉛製鑄型を使って、直径1インチ(2.54cm)の丸棒に真空鑄造した。

【0116】

R 8500及びR 8710は表1に示すように、本発明の範囲内の特性を有する等方性グレードの黒鉛である。HLMは表2に示すように、本発明の範囲外の特性を有する押出成形で製造した黒鉛である。

40

【0117】

鑄造した丸棒の炭素濃度を、二次イオン質量分析(SIMS)法によって外表面から深さ30ミクロンの内部まで分析した。

【0118】

深さの関数として表した炭素濃度曲線を図14に示す。SIMS表面の動的過渡状態及び表面汚染物質からの入力があるため、試験片の表面から3ミクロンまでのデータは有効ではない。

【0119】

図14に示したデータから、等方性黒鉛製鑄型（R 8710及びR 8500）で鑄造した試料で

50

は、表面から内部へ向かって炭素濃度の変化がないことが明らかにわかる。これは、合金溶湯と本発明の範囲内の等方性黒鉛製鋳型との間には反応が生じなかったことを意味している。

【0120】

一方、押出成形黒鉛製鋳型（HLMグレード）で鋳造した棒から採った試料の、深さの関数として表した炭素濃度曲線では、表面に向かって浅くなるほど徐々に増加を示している。これは、合金溶湯が押出成形黒鉛製鋳型から炭素を拾い上げていることを意味している。

【実施例6】

【0121】

チタン及びチタンアルミナイド鋳物

水冷銅坩堝又は水冷イットリウム坩堝でチタン合金とチタン合金を誘導溶解し、150～800℃に加熱された高密度等方性黒鉛製鋳型に鋳込んだ。

【0122】

表面品質及び寸法公差に優れ、鋳造欠陥及び汚染のない鋳物を得た。本発明の鋳造法を行なうことにより、慣用のインベストメント鋳造法で製造したチタン鋳物に一般的に見られる汚染された鋳物表面層をきれいにするためのケミカルミリングを行なう必要がなくなる。等方性黒鉛製鋳型はチタン溶湯と反応せず、浸食や破損の形跡も見られないため、繰り返し何度も使用することができ、製造コストを削減することができる。

【0123】

表8及び表9は、本発明に従って等方性黒鉛製鋳型を使用して高品質の鋳物とした数種類のチタン合金及びチタンアルミナイド合金を示す。

【0124】

【表8】

表8 (チタン合金)										
合金 No.	組成 (重量%)									
	Ti	Al	V	Sn	Fe	Cu	C	Zr	Mo	その他
1	残量	6.0	5.05	2.15	0.60	0.55	0.03			
2	残量	3.0	10.3	2.1			0.05			
3	残量	5.5		2.1				3.7	0.3	
4	残量	6.2		2.0				4.0	6.0	
5	残量	6.2		2.0				2.0	2.0	2.0 Cr 0.25 Si
6	残量	5.0		2.25						
7	残量	2.5	13	7.0				2.0		
8	残量	3.0	10		2					
9	残量	3	15	3						3.0 Cr
10	残量			4.5				6	11.5	

【0125】

【表 9】

表 9 (チタンアルミニウム合金)					
合金 No.	組成 (重量%)				
	Ti	Al	Nb	V	その他
1	残量	14	21		
2	残量	18	3	2.7	
3	残量	31	7	1.8	2.0 Mo
4	残量	24	15		
5	残量	26	12		
6	残量	25	10	3.0	1.5 Mo

10

【実施例 7】

【0126】

チタン合金の casting

組成Ti-6Al-4V (重量%) のチタン合金を、水冷坩堝で誘導溶解した後、真空下で等方性微細粒黒鉛製鋳型に鋳込み、ステッププレートを得た。

【0127】

このステッププレートの寸法は、幅7インチ×長さ20インチ(幅17.78cm×長さ50.8cm)で、厚さは2インチ(5.08cm)から1/8インチ(0.3175cm)までの複数のステップがある。図15は、等方性黒鉛製鋳型で作製したTi-6Al-4Vチタン製ステッププレート鋳物を示す。

20

【0128】

図16は、Ti-6Al-4Vステッププレート鋳物をマクロエッチングした組織を示す。

【0129】

図17A及び図17Bは、それぞれ厚さ1インチ(2.54cm)と0.75インチ(1.905cm)のTi-6Al-4Vステッププレート鋳物のバルク領域のミクロ組織を示す。鋳物のミクロ組織は非常に均一かつ均質で、相変態した等軸β結晶からなっている。結晶粒径は鋳物の厚さが小さくなるとともに小さくなる。

【0130】

図18A及び図18Bは、それぞれ厚さ1インチ(2.54cm)と0.75インチ(1.905cm)のTi-6Al-4Vステッププレート鋳物の縁部付近の代表的なミクロ組織を示す。このミクロ組織からわかるように、縁部付近にα相層はなく、チタン溶湯と黒鉛製鋳型とが反応していないことを示している。

30

【実施例 8】

【0131】

チタン合金鋳物の引張特性

実施例7で得たチタン製ステッププレート鋳物を1600°F(871°C)で4時間熱間静水圧圧縮した後、様々な機械的特性を調べた。

【0132】

表10は、本発明に従って等方性黒鉛製鋳型で鋳造した厚さ0.5インチ(1.27cm)のTi-6Al-4V鋳物から採ったゲージ直径0.25インチの試験片の室温引張特性を示す。引張試験用棒は、ASTM E8-00の仕様に従ってゲージ直径0.25インチ(0.635cm)とした。10個の試料に基づくデータは非常に均一でばらつきがほとんどなく、鋳物のミクロ組織が非常に均質であることを示している。

40

【0133】

【表 1 0】

表 1 0 等方性黒鉛製鋳型で作製した 厚さ 0.5 インチ(1.27 c m)の Ti-6Al-4V 鋳物の 室温引張特性				
試料	引張強さ (KSI)	0.2%降伏強さ (KSI)	%伸び	%RA
1	134	120	10	18
2	135	123	8	20
3	134	122	9	17
4	135	122	10	20
5	135	124	9	21
6	135	122	12	20
7	134	122	10	18
8	135	122	12	20
9	134	122	9	18
10	135	123	9	18

10

【 0 1 3 4】

表 1 1 は、本発明に従って作製した厚さ1インチ(2.54cm)のTi-6Al-4V鋳物から得たゲージ直径0.385インチ(0.9779cm)の試験片の室温引張特性を示す。試験はASTM E8-00の仕様に従って行なった。

20

【 0 1 3 5】

【表 1 1】

表 1 1 等方性黒鉛製鋳型で作製した 厚さ 1.0 インチ(2.54 c m)の Ti-6Al-4V 鋳物の 室温引張特性				
試料	引張強さ (KSI)	0.2%降伏強さ (KSI)	%伸び	%RA
1	134	121	6.5	12
2	132	119	7	15
3	132	118	7	17

30

【実施例 9】

【 0 1 3 6】

チタン合金鋳物の応力-ひずみサイクル疲労特性

実施例 7 のTi-6Al-4Vプレート鋳物から、応力-ひずみサイクル疲労試験片を加工した。図 2 6 は応力-ひずみサイクル疲労試験片のスケッチである。この試験片を、室温で6サイクル／分の速度で三角波を使用して試験した。最大ひずみは1.5%とした。ひずみを、最大ひずみの1/20ずつ20段階で減少させ、次いで最大ひずみの1/20ずつ20段階で増加させた。この操作を試験片が破損するまで繰返した。この試験からサイクル降伏強さを測定し、表 1 2 に示した。

40

【 0 1 3 7】

【表 1 2】

表 1 2 Ti-6Al-4V プレート鋳物の応力-ひずみサイクル疲労特性				
温度	最大ひずみ	段階数	サイクル降伏強さ (KSI)	破損までの サイクル数
室温	1.5	20	121	250

【実施例 1 0】

【0 1 3 8】

10

チタン合金鋳物の低サイクル疲労特性

実施例 7 で作製した Ti-6Al-4V プレート鋳物から得た試験片について、ASTM E 606-92 (1998) に従って低サイクル疲労試験を行なった。図 2 7 A は低サイクル疲労試験片 100 のスケッチである。図 2 7 B は図 2 7 A の試験片 100 の拡大部 110 のスケッチである。試験片は、室温で、30 サイクル／分の周波数の三角波を使用し、応力比 $R = -1.0$ として試験した。塑性変形することなく 43200 サイクル (24 時間) に達した試験片を、周波数 10 Hz の荷重制御に切替えた。最大応力が 100 サイクル目の最大応力の 50 % まで低下した点を破損と定義した。

結果を図 1 9 に示す。

【実施例 1 1】

20

【0 1 3 9】

チタン合金鋳物の疲労亀裂伝播速度特性

実施例 7 の Ti-6Al-4V プレート鋳物からコンパクト試験片を一つ加工した。この試験片に予亀裂を入れ、ASTM E 647-00 の手順に従って疲労亀裂伝播速度 (FCGR) を調べた。結果を図 2 0 に示す。

【実施例 1 2】

【0 1 4 0】

成形チタン合金鋳物の製造

本発明の範囲に従って、航空機機体用のヒンジ等のチタン合金鋳物部品のプロトタイプを鋳込むのに適したキャビティを有する二つの割型からなる等方性黒鉛製鋳型を機械加工により得た。図 2 1 は、チタン合金製機体ヒンジをネットシェイプ部品として鋳造するための等方性黒鉛製鋳型を示す。

30

【0 1 4 1】

組成 Ti-6Al-4V (重量 %) のチタン合金を水冷銅坩堝内で真空誘導溶解した。得られた合金溶湯を、上述の等方性黒鉛製鋳型に重力により鋳込んだ。鋳型のキャビティから取出した鋳物には、鋳型壁とチタン合金との反応は見られなかった。図 2 2 は、表面品質及び健全性が良好なチタン製機体ヒンジ鋳物を示す。

【0 1 4 2】

図 2 3 は、等方性黒鉛製鋳型を使用して上述の方法に従って作製したヒンジ鋳物の均一なミクロ組織を示す。図 2 4 A 及び図 2 4 B は、標準的な光学金属組織学的手法によって明らかにした、ヒンジ鋳物の黒鉛製鋳型-金属界面付近のミクロ組織を示す。二つの異なる倍率で表されたミクロ組織には、はっきりとした酸素リッチ層である α 相の層の形跡は見られなかった。

40

【0 1 4 3】

図 2 5 は、等方性黒鉛製鋳型を使って鋳造した Ti-6Al-4V ヒンジ鋳物の外表面付近の、深さの関数として表したチタンヒンジ鋳物の微少硬さ曲線を示す。試料の内部から縁部 (つまり鋳型-金属界面) への微少硬さは全く変化しなかった。これは、インベストメント鋳造法中に慣用のセラミック製鋳型とチタン溶湯との有害な反応によって通常形成される硬い α 相の層がないことを示している。

【0 1 4 4】

50

上述の実施態様に加えて、他の実施態様も本発明の趣旨及び範囲に入ることは明らかである。従って、本発明は上記の詳細な説明によって限定されることはなく、添付した請求の範囲によって規定される。

【図面の簡単な説明】

【0145】

【図1】図1は、等方性微細粒黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-247ギア鋳物の写真である。

【図2】図2は、等方性黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-247ギア（歯付き）及びMar-M-247デザイン化ディスクの写真である。

【図3】図3は、等方性微細粒黒鉛製鋳型で鋳造したもみの木状スロットを有するMar-M-247ディスク鋳物の写真である。

【図4】図4は、黒鉛製鋳型で鋳造し、熱間静水圧圧縮(HIP)した後、熱処理した、直径1インチ(2.54cm)の合金IN939のバーについて、温度の関数としてプロットした引張特性を示す。

【図5】図5は、黒鉛製鋳型で鋳造した後、熱間静水圧圧縮した、直径1インチ(2.54cm)の合金PWA795のバーについて、温度の関数としてプロットした引張特性を示す。

【図6】図6は、黒鉛製鋳型で鋳造し、熱間静水圧圧縮した後、熱処理した、直径1インチ(2.54cm)の合金IN738のバーについて、温度の関数としてプロットした引張特性を示す。

【図7】図7は、黒鉛製鋳型で鋳造し、熱間静水圧圧縮した後、熱処理した、直径1インチ(2.54cm)の合金Rene142のバーについて、温度の関数としてプロットした引張特性を示す。

【図8】図8は、Mar-M-247の応力破断特性を示す。高温で一定の応力を受けた試料が破断するまでの時間を応力破断寿命とする。

【図9A】図9Aは、インベストメント鋳造法で鋳造したMar-M-247合金の特性と、等方性微細粒黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-247の特性との比較を、引張強さ(UTS)を表す棒グラフで示す。

【図9B】図9Bは、インベストメント鋳造法で鋳造したMar-M-247合金の特性と、等方性微細粒黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-247の特性との比較を、0.2%降伏強さを表す棒グラフで示す。

【図9C】図9Cは、インベストメント鋳造法で鋳造したMar-M-247合金の特性と、等方性微細粒黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-247の特性との比較を、引張強さ(UTS)を表す棒グラフで示す。

【図9D】図9Dは、インベストメント鋳造法で鋳造したMar-M-247合金の特性と、等方性微細粒黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-247の特性との比較を、0.2%降伏強さを表す棒グラフで示す。

【図10A】図10Aは、等方性黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-247（アズキャスト）の、バルク領域のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図10B】図10Bは、等方性黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-247（アズキャスト）の、鋳型と溶湯との界面近くのミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図11A】図11Aは、等方性黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-509（アズキャスト）の、バルク領域のミクロ組織を示すSEM画像である。

【図11B】図11Bは、等方性黒鉛製鋳型で鋳造したMar-M-509（アズキャスト）の、鋳型と溶湯との界面近くのミクロ組織を示すSEM画像である。

【図12A】図12Aは、等方性黒鉛製鋳型で鋳造したIN738（アズキャスト）の、バルク領域のミクロ組織を示すSEM画像である。

【図12B】図12Bは、等方性黒鉛製鋳型で鋳造したIN738（アズキャスト）の、鋳型と溶湯との界面近くのミクロ組織を示すSEM画像である。

【図13A】図13Aは、等方性黒鉛製鋳型で鋳造したIN792（アズキャスト）の、バルク領域のミクロ組織を示すSEM画像である。

【図13B】図13Bは、等方性黒鉛製鋳型で鋳造したIN792（アズキャスト）の、鋳型

10

20

30

40

50

と溶湯との界面近くのマクロ組織を示すSEM画像である。

【図14】図14は、異なるグレードの黒鉛製鋳型で鋳造したIN939合金の深さの関数としての炭素濃度曲線を示す。

【図15】図15は、等方性黒鉛製鋳型で製造したTi-6Al-4Vチタンステッププレート鋳物を示す。各ステッププレートは幅7インチ(17.78cm)×長さ20インチ(50.8cm)であり、厚さは2インチ(5.08cm)から1/8インチ(0.3175cm)まで複数のステップがある。

【図16】図16は、Ti-6Al-4Vステッププレート鋳物をマクロエッチングした組織を示す。

【図17A】図17Aは、等方性鋳型で鋳造した厚さ1インチ(2.54cm)のTi-6Al-4Vステッププレートのバルク領域のマクロ組織を示す。

10

【図17B】図17Bは、等方性鋳型で鋳造した厚さ0.75インチ(1.905cm)のTi-6Al-4Vステッププレートのバルク領域のマクロ組織を示す。

【図18A】図18Aは、等方性鋳型で鋳造した厚さ1インチ(2.54cm)のTi-6Al-4Vステッププレートの縁付近の代表的な鋳物のマクロ組織を示す。

【図18B】図18Bは、等方性鋳型で鋳造した厚さ0.75インチ(1.905cm)のTi-6Al-4Vステッププレートの縁付近の代表的な鋳物のマクロ組織を示す。

【図19】図19は、等方性黒鉛製鋳型で鋳造した実施例7のTi-6Al-4Vプレート鋳物から得た試料について行なった、低サイクル疲労試験の結果をプロットしたものである。

【図20】図20は、実施例7のTi-6Al-4Vプレート鋳物から切出したコンパクト試験片についてASTM E 647-00の手順に従って試験した疲労亀裂伝播速度(FCGR)の結果として、等方性黒鉛製プレートで製造したTi-6Al-4Vプレート鋳物の低サイクル疲労特性をプロットしたものである。

20

【図21】図21は、ネットシェイプの部品としてチタン合金製の航空機機体用ヒンジを鋳造するための等方性黒鉛製鋳型を示す。

【図22】図22は、等方性黒鉛製鋳型で製造したTi-6Al-4Vチタン合金製航空機機体用ヒンジを示す。

【図23】図23は、等方性黒鉛製鋳型を使ってTi-6Al-4V合金で作製したヒンジ鋳物のアズキャストの均質なマクロ組織を示す。

【図24A】図24Aは、標準的な光学金属組織学的技術によって明らかにした写真であって、Ti-6Al-4Vヒンジ鋳物の黒鉛製鋳型と金属との界面付近のマクロ組織を示す。

30

【図24B】図24Bは、標準的な光学金属組織学的技術によって明らかにした写真であって、Ti-6Al-4Vヒンジ鋳物の黒鉛製鋳型と金属との界面付近のマクロ組織を示す。

【図25】図25は、等方性黒鉛製鋳型で作製したTi-6Al-4Vヒンジ鋳物の外表面付近の微小硬さ曲線を深さの関数として示す。

【図26】図26は、実施例9の応力-ひずみサイクル疲労試験片の側面図である。

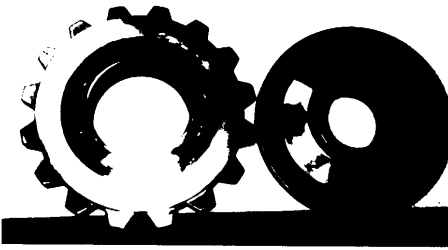
【図27A】図27Aは、実施例10の応力-ひずみサイクル疲労試験片100の側面図を示す。

【図27B】図27Bは、図27Aの応力-ひずみサイクル疲労試験片100の一部110の拡大図を示す。

【図 1】



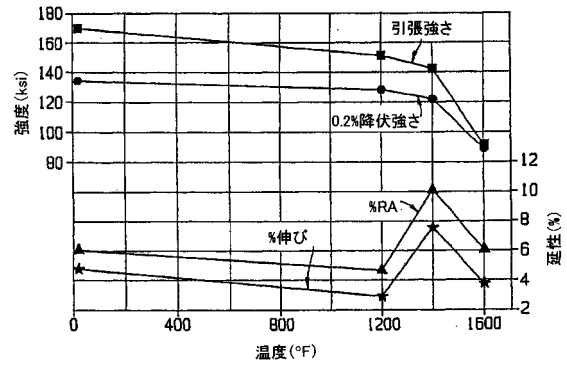
【図 2】



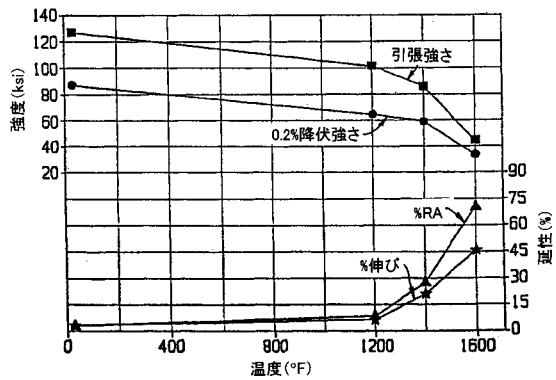
【図 3】



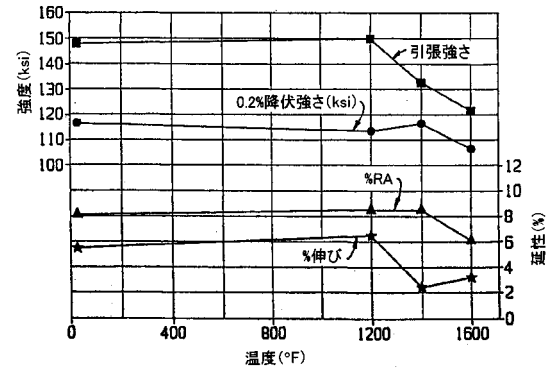
【図 4】



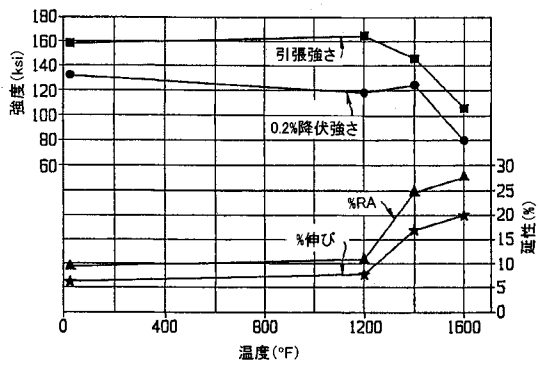
【図 5】



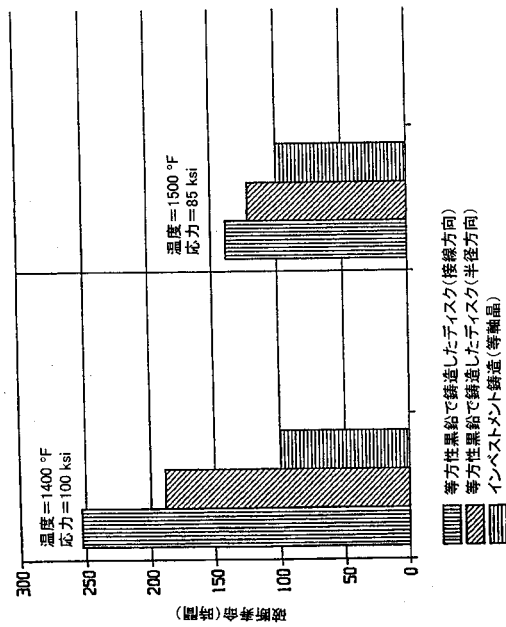
【図 7】



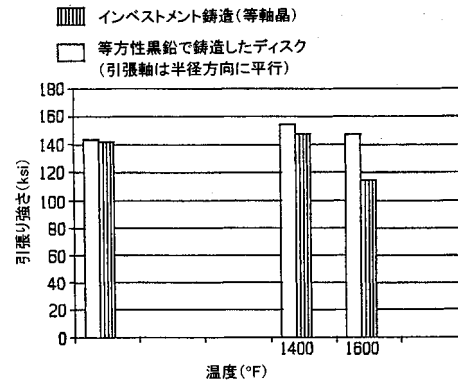
【図 6】



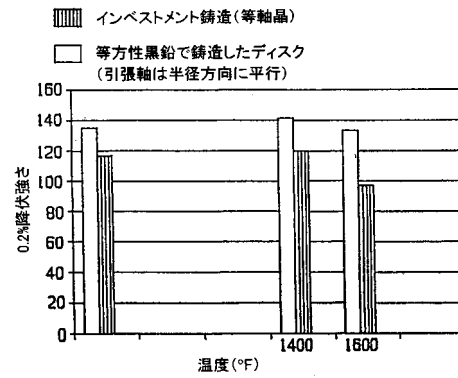
【図 8】



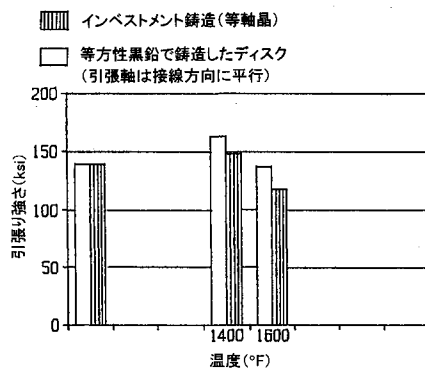
【図 9 A】



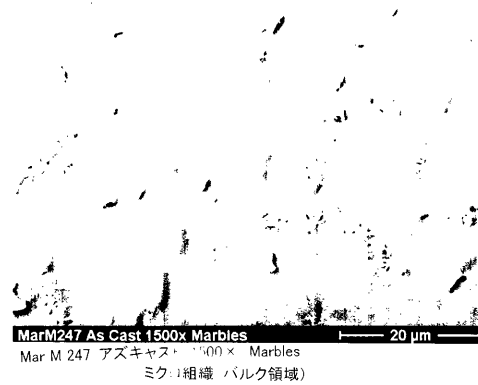
【図 9 B】



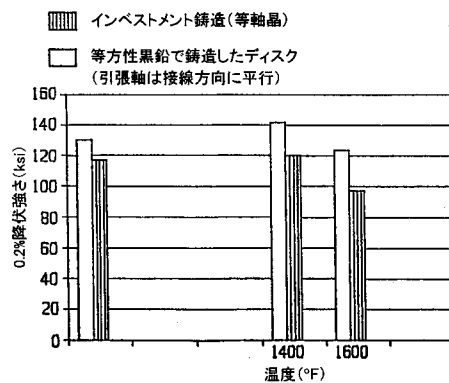
【図 9 C】



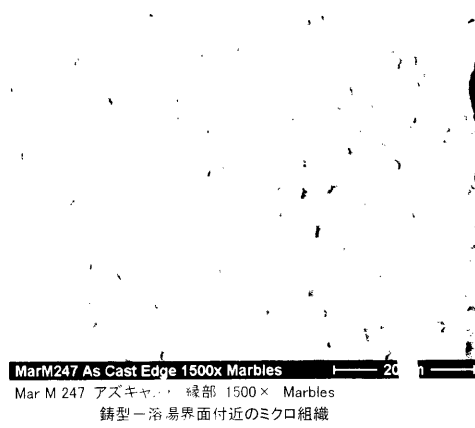
【図 10 A】



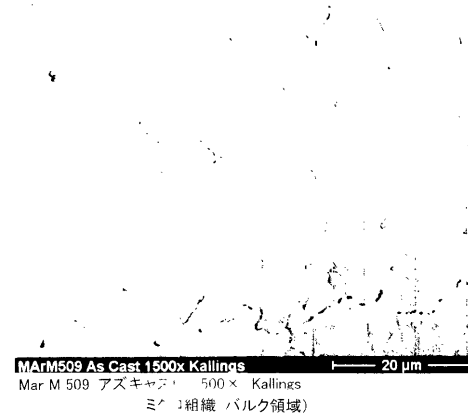
【図 9 D】



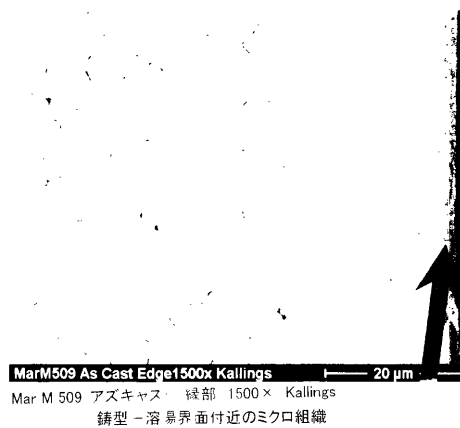
【図 10 B】



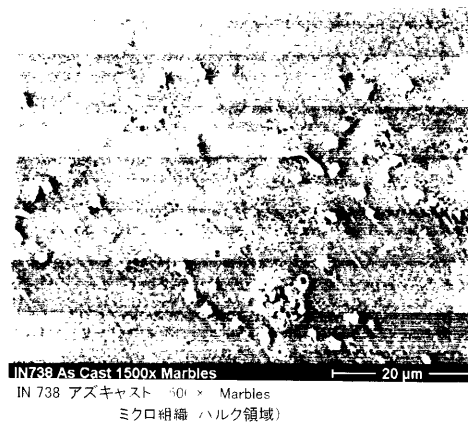
【図 11 A】



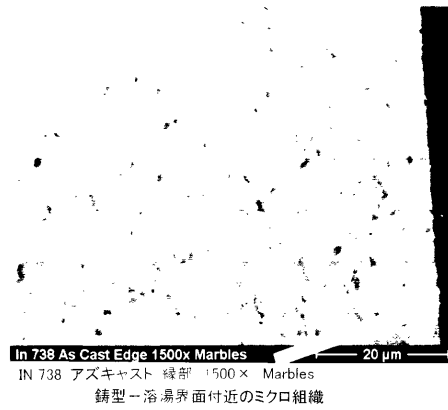
【図 11 B】



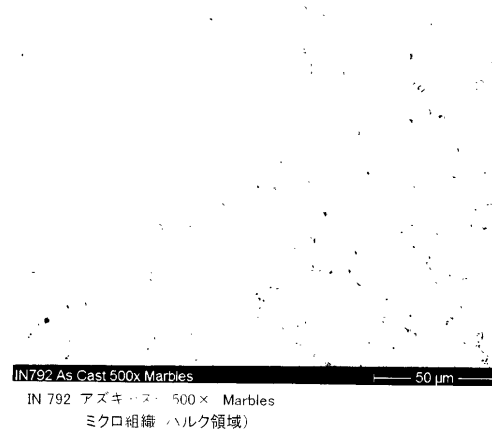
【図 12 A】



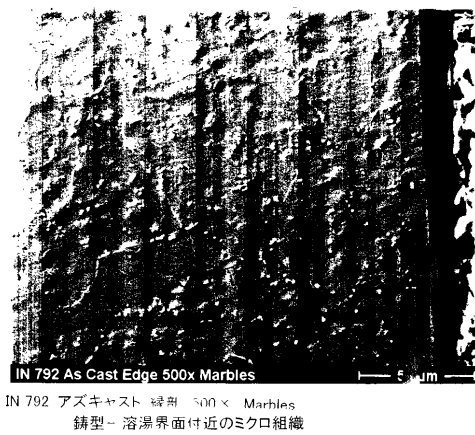
【図 1 2 B】



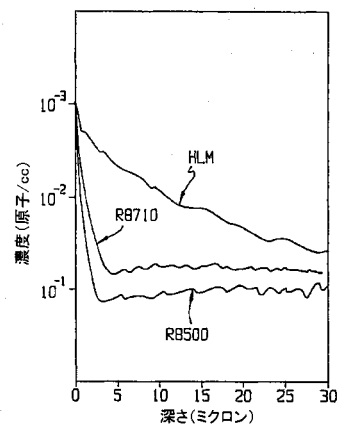
【図 1 3 A】



【図 1 3 B】



【図 1 4】

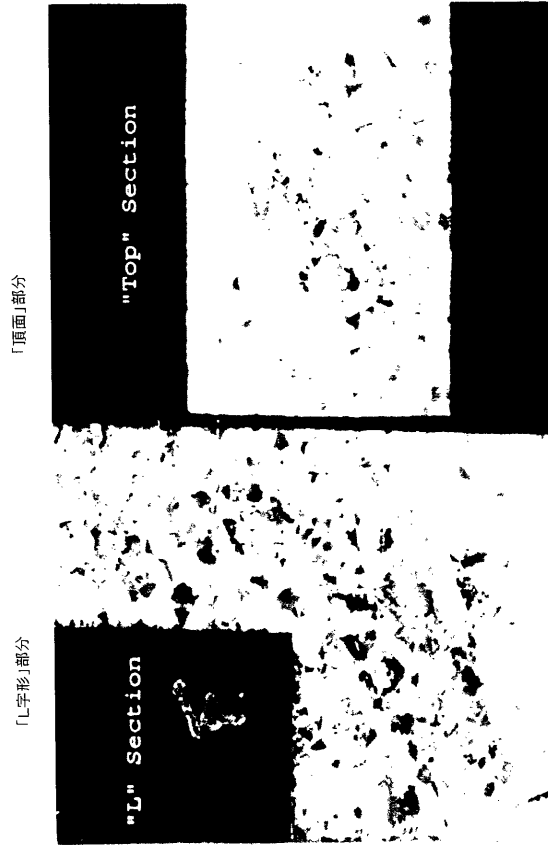


異なるグレードの黒鉛製鋳型で鋳造した
IN939 合金の炭素濃度曲線

【図 15】



【図 16】



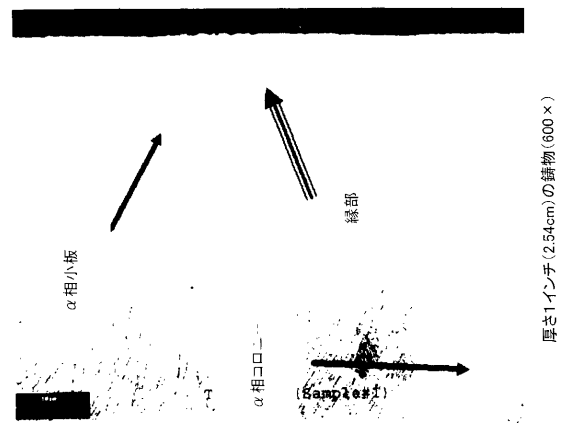
【図 17 A】



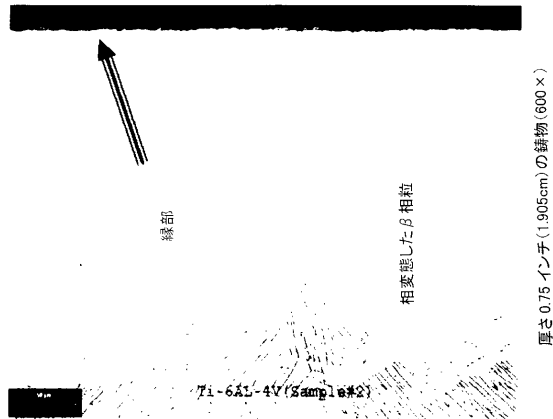
【図 17 B】



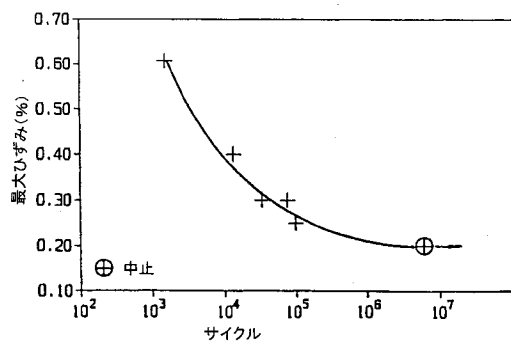
【図 18 A】



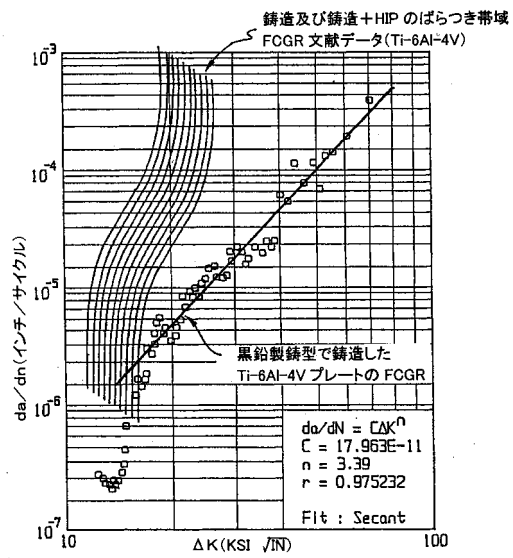
【図 18 B】



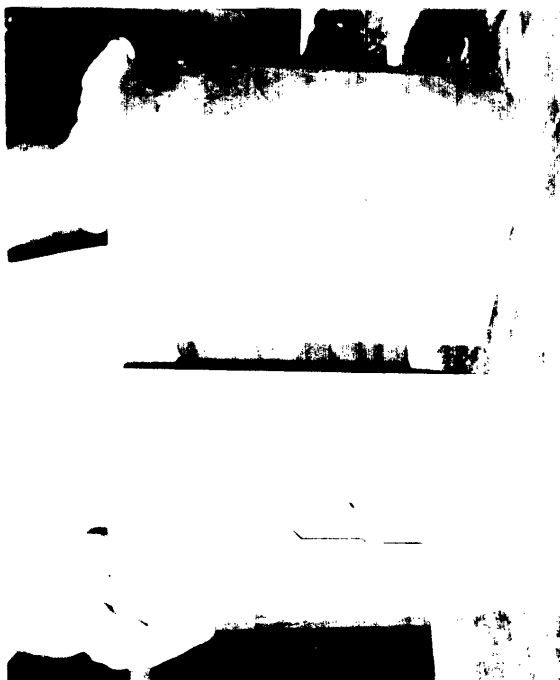
【図 19】



【図 20】



【図 21】



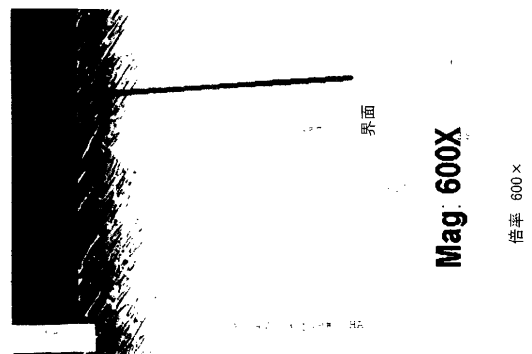
【図 22】



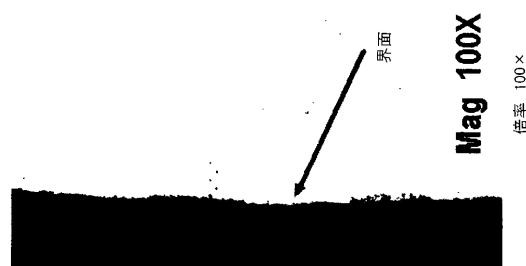
【図 2 3】



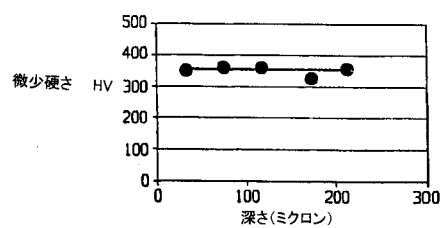
【図 2 4 A】



【図 2 4 B】



【図 2 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 2 2 C	9/02	(2006.01)	B 2 2 C	9/02 1 0 1 Z
B 2 2 D	21/00	(2006.01)	B 2 2 D	21/00 C
B 2 2 D	21/06	(2006.01)	B 2 2 D	21/06
B 2 2 D	23/00	(2006.01)	B 2 2 D	23/00 B
B 2 2 D	27/04	(2006.01)	B 2 2 D	23/00 F
C 2 2 C	14/00	(2006.01)	B 2 2 D	27/04 Z
C 2 2 C	16/00	(2006.01)	C 2 2 C	14/00 Z
C 2 2 C	19/03	(2006.01)	C 2 2 C	16/00
C 2 2 C	19/05	(2006.01)	C 2 2 C	19/03 H
C 2 2 C	30/00	(2006.01)	C 2 2 C	19/05 C
C 2 2 C	38/00	(2006.01)	C 2 2 C	30/00
C 2 2 C	38/56	(2006.01)	C 2 2 C	38/00 3 0 2 Z
			C 2 2 C	38/56

(72)発明者 スコット, ドナルド, ダブリュー
アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 3 8 1, ピオリア, ウェスト・マウイ・レーン・8 7 7 2

審査官 正 知晃

(56)参考文献 特公昭 5 0 - 0 1 7 9 3 5 (J P, B 1)
特開昭 5 9 - 1 8 2 2 1 3 (J P, A)
特開昭 6 2 - 2 4 0 1 3 3 (J P, A)
特開平 0 2 - 0 3 4 5 0 8 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C04B 41/88
B22C 1/00
B22C 3/00
B22C 9/02
B22D 21/00
B22D 21/06
B22D 23/00
B22D 27/04
C04B 41/87
C04B 35/52