

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4762392号
(P4762392)

(45) 発行日 平成23年8月31日 (2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日 (2011.6.17)

(51) Int. Cl. F I
B 2 2 C 9/04 (2006.01)
 B 2 2 C 9/04 C
 B 2 2 C 9/04 E

請求項の数 15 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平11-338999	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成11年11月30日 (1999.11.30)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(65) 公開番号	特開2000-202573 (P2000-202573A)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、1 番
(43) 公開日	平成12年7月25日 (2000.7.25)	(74) 代理人	100137545
審査請求日	平成18年11月30日 (2006.11.30)		弁理士 荒川 聡志
(31) 優先権主張番号	09/224164	(72) 発明者	フレデリック・ジョゼフ・クルグ
(32) 優先日	平成10年12月31日 (1998.12.31)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、アン・ドライブ、2 番
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ロバート・アーサー・ギッディングス
			アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、ウェブスター・ドライブ、2 1 8 3 番
		審査官	板谷 一弘
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスタービン用途の鑄造に用いる性能の優れたコア組成物および物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント鑄造においてシェルモールドまたはコアとして用いるのに適当なセラミック物品を製造する方法であって、

(i) アルミナ対アルミニウムの重量比が 2 0 : 1 ~ 5 : 2 の範囲にあるアルミナ、アルミニウムおよび重合性バインダの液体溶液からセラミックスラリーを調製し、

(i i) このスラリーを物品成形体の未焼結品に成形し、

(i i i) この未焼結品を酸素含有雰囲気内で加熱して焼結セラミック物品を形成する工程を含む焼成セラミック物品の製造方法。

【請求項 2】

前記加熱工程が、

(i) 前記未焼結品を酸素含有雰囲気内で前記液体を蒸発させかつ前記未焼結品中のアルミニウムを酸化する温度に加熱し、

(i i) ついで、前記未焼結品を 1 0 0 0 を越える温度で焼結する工程を含むか、又は、

(i) 前記未焼結品を前記液体を蒸発させる温度に加熱し、

(i i) この加熱された未焼結品を酸素含有雰囲気中にさらし、

(i i i) ついで、前記未焼結品を約 1 0 0 0 を越える温度で焼結する工程を含む、請求項 1 に記載の焼成セラミック物品の製造方法。

【請求項 3】

10

20

前記重合性バインダが気体になる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記加熱工程がさらに、前記未焼結品を前記重合性バインダをガス化する温度に加熱する工程を含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記重合性バインダがアクリルアミド単量体である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記重合性バインダが、N - ヒドロキシメチルアクリルアミド、N , N ' - メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ビニル - 2 - ピロリジンまたはポリ(エチレングリコール)(1000)ジメタクリレートである、請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記未焼結品をゲル casting により形成するか、又は、前記セラミックスラリーを閉じたキャピティ中に押し出すことにより前記未焼結品を形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

さらに、工程(i i)の直前に、前記スラリーにゲル化剤を添加する工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記重合性バインダの液体溶液がN - ヒドロキシメチルアクリルアミドの1 ~ 20重量%水溶液である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

20

アルミナ対アルミニウムの重量比が20 : 1 ~ 5 : 2の範囲にあるアルミナ、アルミニウム、重合性バインダおよび液体を含有するゲル化物品からなる、一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント casting においてシェルモールドまたはコアとして用いるのに適当な焼結セラミック物品の製造に用いられる未焼結品。

【請求項 11】

一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント casting においてシェルモールドまたはコアとして用いるのに適当な焼結セラミック物品の製造に用いられる未焼結品を製造する方法であって、

(i) アルミナ対アルミニウムの重量比が20 : 1 ~ 5 : 2の範囲にあるアルミナ、アルミニウムおよび重合性バインダの液体溶液からセラミックスラリーを調製し、

30

(i i) このスラリーを物品成形体の未焼結品に成形し、

(i i i) この未焼結品を酸素含有雰囲気内で加熱する

工程を含む未焼結品の製造方法。

【請求項 12】

さらに、工程(i i)の直前に、前記スラリーにゲル化剤を添加する工程を含む、請求項 11 に記載の未焼結品の製造方法。

【請求項 13】

前記ゲル化剤がN , N , N ' , N ' - テトラメチレンジアミンおよび過硫酸アンモニウムからなる、請求項 12 に記載の未焼結品の製造方法。

【請求項 14】

40

早期架橋およびゲル化を防止する抑制剤を工程(i)のスラリーに添加する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

前記抑制剤が4 - メトキシフェノールである、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

この発明は、一方向凝固共晶および超合金部品のインベストメント casting の改良に関し、特にこのような超合金部品の casting に用いるアルミナシェルモールドおよびコアならびにかかるアルミナシェルモールドの製造方法に関する。

50

【 0 0 0 2 】

最新のガスタービンに用いるタービンブレードやノズルは、厳密な公差で正確な寸法に製造する必要がある。特に問題となるのは、タービンブレード内の冷却ガスを高熱ガス流から分離する金属壁の厚さおよび寸法を精密に寸法制御した、単結晶の一方向凝固鑄造品の製造である。鑄造品の金属壁の寸法制御は主として、コアとして知られるセラミックの特性に依存する。この点で、所望の金属鑄造品の寸法に対応してコアを良好な寸法精度に製造できることが重要である。

【 0 0 0 3 】

セラミックコアの鑄造において寸法精度を必要とすることに加えて、上述した一方向凝固共晶合金および超合金材料の製造には、コアが寸法安定性を有するだけでなく、鑄造品を収容しかつ成形するのに十分な強さを有することが必要である。その上、このようなコアは、耐久性と、冷却および凝固中の鑄造品の機械的破損（高温割れ）を防止するのに十分な変形性とを有する必要もある。さらに、コア材料は、1 5 0 0 ~ 1 6 5 0 の超合金鑄造温度に耐え得るものでなければならない。

【 0 0 0 4 】

従来、コアおよびモールド材料としてシリカやシリカ - ジルコン（クリストバライト）を使用している。シリカコアの寸法制御は、少なくとも2つの理由から困難である。第一に、コア材料用の主として結晶性のシリカ材料は、鑄造プロセス中にマルテンサイト型相変化を受けやすい。したがって、実際問題として、このような材料で作ったコアは鑄造に用いる前に完全に焼結することができない。完全に焼結すると、コアは関連するモールド内にある間に冷却されるとき割れるおそれがある。第二に、シリカコアと関連するモールドとの熱膨張差が通常きわめて大きい。したがって、シリカコアを割れやすくすることなく、シリカコアを関連するモールド内にぴったり固定するのは、不可能ではないにしても、困難である。

【 0 0 0 5 】

酸化アルミニウム、すなわち「アルミナ」は、単独で、つまり化学的または物理的バインダ材料なしで、化学的適合性と浸出性両方の考慮に基づいてコアおよびモールド材料としての可能性が認められている。残念ながら、アルミナ複合材からなるセラミック材料は、焼成中に過剰な収縮を生じやすく、所望の値より高い焼成密度となることが知られている。このような収縮は、一方向凝固金属共晶合金および超合金を製造する場合のように、製造時に寸法精度が要求される用途では、受け入れられない。

【 0 0 0 6 】

さらに、収縮は気孔率の減少を伴い、得られるセラミック物品は、超合金の鑄造には不適当な機械的特性のものとなる。この点で、通常セラミックと合金とでは熱膨張の不一致はなはだしいので、超合金鑄造温度からの冷却時に合金はフープ応力や長さ方向引張応力を受ける。したがって、セラミック物品がきわめて密で（すなわち無気孔で）、塑性がほとんどなく、高温での耐変形性が大きいと、これは、セラミック物品内の合金の機械的破損あるいは熱間裂けにつながるおそれがある。

【 0 0 0 7 】

米国特許第 4 , 1 6 4 , 4 2 4 号にアルミナからなる低収縮性セラミックコアが開示されており、このコアは、十分な気孔率を有し、したがって一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント鑄造に適當である。アルミニウムを含みうる反応物質である一時的な不安定なフィラー材料をアルミナ成形体と混合して、未焼結品を形成する。この未焼結品をつぎに、還元性（たとえば水素ガス）または不活性雰囲気中で高温にて焼成し、これにより一時的な不安定なフィラー材料中の反応物質がアルミナの一部を還元し、その一部が成形体から気体状態で除去される。これらのガスの一部が、気相輸送作用により、他のアルミナ粒子上に堆積し、そのアルミナ粒子を粗大化し、丸くし、そしてアルミナ粒子間に狭い連結橋のネットワークを形成する。粗い粒子が形成されると、セラミックコアの収縮が緩和され、このようなコアを寸法精度よく製造することが可能になる。さらに、十分な気孔率が維持されるので、コアは過剰な強度を呈さない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

残念ながら、米国特許第 4 , 1 6 4 , 4 2 4 号に開示されたセラミック物品の製造と関連した方法は、比較的費用がかかり、水蒸気圧を精密に制御した炉が必要である。さらに、制御された雰囲気の水素ガスである場合には、このような雰囲気は爆発性であるので、追加の安全措置をとる必要がある。さらに、米国特許第 4 , 1 6 4 , 4 2 4 号における中間未焼結品と関連した成形方法、すなわち高圧射出成形は、通常高価な装置を必要とし、かかる装置は、たとえばダイ摩耗があると製造の工業的価値が下がるので、頻繁なメンテナンスを必要とする。

【 0 0 0 9 】

さらに、米国特許第 4 , 1 6 4 , 4 2 4 号に開示された方法は、ワックスバインダを用いるので、うまく機能しない。代表的には、ワックスバインダは、中間の未焼結品の強度を増すために使用する。焼成工程でのかかるバインダの除去は、粒状粒子を取り囲む表面力により誘引される毛管作用に依拠しているので、きわめて長い時間がかかる。いずれにしても、関連する未焼結品の除去は必ずゆっくりでなければならず、さもなければかかる未焼結品は割れ、落下またはふくれを受けやすくなる。

【 0 0 1 0 】

【発明の概要】

本発明によれば、一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント鑄造に用いる新規なコア、中間未焼結品、ならびにかかるコアおよび未焼結品を製造する新規な方法が提供される。このようなコアを製造する新規な方法は、焼結中の緻密化の効果を軽減し、したがってコアを所望の寸法精度に製造するのを容易にする。このようにして得られる焼結セラミック製品は、寸法安定性と、鑄造合金の冷却および凝固中に変形を許す所望の強度とを有する。本発明の方法はさらに、中間未焼結品に関連するバインダをコアの加熱中に簡単に除去して（追い出して）、全焼成時間を短くすることができるような、強いが多孔性の中間未焼結品の形成を容易にすることで、このようなコアの製造効率を高める。

【 0 0 1 1 】

したがって、従来の方法の欠点を克服する手段として、また一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント鑄造に用いる新規な改善されたコア製品を製造する手段として、本発明は、その広義の観点においては、アルミナ、アルミニウムおよび重合性バインダの液体溶液からセラミックスラリーを調製し、このスラリーを物品成形体の未焼結品に成形し、この未焼結品を酸素含有雰囲気内で加熱する工程を含む、一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント鑄造においてコアとして用いるのに適当な焼成セラミック物品を製造する改善された方法を提供する。前記重合性バインダはアルミナ粒子を未焼結品内に立体的に固定して、アルミナの濃縮を回避するとともに、アルミナが引き続きコア全体に連続的に分散された状態を確保するようにし、かかるコアを酸素含有雰囲気においたときに酸化が均一となるようにするので有利である。

【 0 0 1 2 】

本発明の関連では、重合性バインダを含有する液体は、水、有機溶液、または水と有機溶液の混合物である。有機溶液は、バインダとして用いる単量体を実質的に溶解する、あらゆる有機含有液体と定義される。この発明に用いることのできる液体の適当な例として、水、アルコール類、トルエン、ヘキサンなどおよびこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

前述した組成物の未焼結品の酸素含有環境中での加熱を、未焼結品のバインダ成分に含まれる液体を比較的迅速に気化する温度で行うのが好ましい。この結果得られる中間未焼結品は、特に液体の気化のため、開放気孔を有し、このことは有利なことに、酸素が未焼結品中によく浸透するのを可能にし、これに混合されたアルミニウムの酸化を促進する。加熱の際の未焼結品中のアルミニウムの酸化は、アルミニウムが小さなアルミナ結晶子を形成し、これらのアルミナ結晶子が未焼結品内の最初から混合されたアルミナと結合してより強いコアを形成するので、きわめて望ましい。加熱の際の未焼結品中のアルミニウムの酸化には、その反応 - 結合過程での体積膨張のため、製品の収縮を減少させる効果もある

10

20

30

40

50

。製品の収縮の減少は、製品の最終寸法形状が制御容易である点できわめて望ましく、セラミック製品の再現性が向上する。セラミック製品の寸法の再現性の向上は、インベストメント鑄造された超合金の寸法制御の向上につながる。さらに、重合性バインダを熱にさらされると酸化および/または気化するタイプのバインダとするのが有利である。特に、未焼結品中のアルミニウムの反応によるアルミナとの結合を誘起する温度（代表的には約300～1350の範囲）に未焼結品を加熱する、前述した方法の加熱工程は、かかる温度にさらされたときに気化しうる重合性バインダを内部に含有する未焼結品に特に適する。特に、かかる温度で気化または「焼失する」（すなわち酸化する）重合性バインダは、未焼結品内に気孔を形成するのにさらに貢献し、その結果上述した利点をもたらすので望ましい。

10

【0014】

したがって、本発明の方法のこのような広義の観点からは、本発明の方法は、その加熱および酸素含有雰囲気への露出が、

（i）重合性バインダを含有する液体の気化（多孔性構造を生成する）、

（ii）重合性バインダのガス化（多孔性構造を増加する）、および

（iii）未焼結品中のアルミニウムのアルミナへの酸化

を達成して、上記組成物のコアを提供する。アルミニウムのアルミナへの酸化は、かかる多孔性構造により加速され、その結果として反応されてあらかじめ存在する混合されたアルミナとの結合を生じ、これによりコアの強度を増加し、かつ加熱による収縮効果を相殺する容積増加をもたらす。この結果、きわめて寸法精度の高い、強いが、破砕可能なコア

20

【0015】

上記効果を達成する加熱工程を一工程で行うことができ、有利である。しかし、未焼結品の液体成分を気化するのに必要な温度は通常は低く（液体が通常は水または有機溶液またはその混合物であるので、約20～約200の範囲にある）、一方、酸素含有雰囲気中でのアルミニウムの比較的迅速な酸化および反応結合ならびに重合性バインダのガス化をもたらす温度は、約300～約1350の範囲にあり、未焼結品を最終的に焼結して焼結セラミックモールドを形成するのに必要な温度は約1350～約1650の範囲にあるので、実際には、加熱工程は、温度を約1350～約1650まで徐々に加熱して上昇する単一工程とすることができ、こうすれば温度上昇（加熱）速度が十分にゆっくりで上記工程のそれぞれを順次個別に完了することができる。

30

【0016】

上記方法の好適な実施例では、スラリーをゲルキャストイングにより、好ましくはセラミックスラリーを閉じたキャピティ中に押し出すか注入することにより、未焼結品に成形する。アルミナのアルミニウムとの反応結合を最適にするためには、スラリー内のアルミナ対アルミニウムの重量比を約20：1～約5：2の範囲とするのが好ましい。また、最初のスラリーの混合物内のアルミナを溶融アルミナとするのが好ましい。

【0017】

本発明は、上記方法により作成された焼成セラミック物品も提供する。

【0018】

アルミニウムおよびアルミナ含有コアおよびモールドに関する本発明の別の観点においては、未焼結品を形成するにあたり、重合性バインダを使用してコアまたはモールドのタイムリーな製造を容易にし、また所望の強度のコアまたはモールドの製造を容易にするのが望ましい。

40

【0019】

したがって、この発明の別の観点によれば、本発明は、アルミナ、アルミニウム、重合性バインダおよび液体を含有するゲル物品からなる、一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント鑄造においてシェルモールドまたはコアとして用いるのに適当な、新規な未焼結品を提供する。

【0020】

50

とくに、重合性バインダは、未焼結品に熱を加える際に酸化またはガス化することができ、多孔性構造の生成を助け、上述した利点をもたらす。

【 0 0 2 1 】

さらに、本発明は、

(i) アルミナ、アルミニウムおよび重合性バインダの液体溶液からセラミックスラリーを調製し、

(i i) このスラリーを物品成形体の未焼結品に成形し、

(i i i) この未焼結品を酸素含有雰囲気内で加熱する

工程を含む、一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント鑄造においてシェルモールドまたはコアとして用いるのに適当な未焼結品を製造する方法を提供する。

10

【 0 0 2 2 】

【発明の詳細な記述】

本発明は、その 1 観点によれば、コア組成物およびインベストメントモールド（鑄型）を製造する方法を提供し、アルミナおよびアルミニウム金属からなるセラミックスラリーを調製し、低圧成形法、たとえばゲルキャストリングによりかかる混合物から未焼結品を成形し、ついでこの未焼結品を酸素含有雰囲気中で約 1 3 5 0 ～ 約 1 6 5 0 の温度まで焼成する工程を含む。このプロセスは、このようなコアまたはインベストメントモールドから鑄造する超合金の所望の寸法に適合する寸法精度を有するコアおよびインベストメントモールドの製造を容易にする。さらに、このプロセスにより製造したコアおよびインベストメントモールドは、寸法安定性がよく、鑄造物の冷却および凝固時に変形を許す所望の強度をもつ。

20

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の方法についてさらに詳しく説明する。

【 0 0 2 4 】

未焼結品を形成する前に、アルミナおよびアルミニウムからなるセラミックスラリーを生成する。

【 0 0 2 5 】

このプロセスに適当なアルミナは溶融アルミナで、その粒子分布は次の通りである。

【 0 0 2 6 】

粒度 *	重量 %
1 2 0 メッシュ	0 ～ 3 3 %
2 4 0 メッシュ	2 5 ～ 1 0 0 %
4 0 0 メッシュ	0 ～ 3 3 %
9 0 0 メッシュ	0 ～ 2 0 %

30

* 米国規格ふるい寸法

セラミックスラリーを生成する際、アルミナ対アルミニウムの重量比は約 2 0 : 1 ～ 約 5 : 2 の範囲とすべきである。

【 0 0 2 7 】

アルミニウムの粒度は、約 4 ～ 約 2 0 ミクロンの範囲とするのが好ましい。これより小さいアルミニウム粒子を用いることもできるが、火災の危険がある。一般に、最終焼結品の収縮を小さくするためには、大きなアルミニウム粒子が好適である。

40

【 0 0 2 8 】

つぎに、未焼結品および焼結セラミック物品両方を形成する本発明の方法の好適な実施例を説明する。

【 0 0 2 9 】

溶融アルミナおよびアルミニウム金属を約 2 0 : 1 ～ 約 5 : 2 の重量比で、N - ヒドロキシメチルアクリルアミド（H M A M）の蒸留水に溶解した 2 0 重量 % 水溶液の形態の重合性バインダとともに含有する最初のプレミックスを形成する。上記のほかに、増粘剤、たとえばナトリウムカルボキシメチルセルロース含有微結晶セルロース（N T C - 8 0 TM、F M C C o r p . から入手できるナトリウムカルボキシメチルセルロースなどの化学化

50

合物類についてのFMC Corp.の登録商標)、解膠剤、たとえばDARVANTM、および乾燥時にゲルがひび割れする傾向を低減するように得られるゲルの粘弾性特性を変える可塑剤、たとえばグリセリンをすべてスラリーと一緒に混合する。HMAMは、アルミナと架橋し、アルミナならびにN, N, N', N' - テトラメチレンジアミン(TEMED)および過硫酸アンモニウム(APS)と混合したときにゲルを形成する単量体(モノマー)である。TEMEDおよびAPSは、早期ゲル化を誘引しないように、成形操作の直前にプレミックスに添加する。HMAMは、水中にアルミニウム金属が存在すると架橋する傾向が強いので、4 - メトキシフェノール(MEHQ)もプレミックスに添加して早期架橋、したがって早期ゲル化を防止する。アルミナまたはアルミニウムと架橋する同様の性質を有し、加熱時にガス化または酸化でき、したがって本発明の目的に好適な他の重合性バインダとしては、メチルアクリルアミド、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、アクリルアミド系の他の単量体、ビニル - 2 - ピロリジン、ポリ(エチレングリコール)(1000)ジメタクリレートおよびこれらの混合物が挙げられる。

10

【0030】

プレミックススラリーに他の化合物を添加してもよい。たとえば、イットリウムおよびハフニウムならびにアルミン酸イットリウムおよびアルミン酸希土類元素塩を添加して、イットリウムおよびハフニウムを含有する超合金の鑄造時にアルミナシェルモールドまたはコアの反応性を下げることができる。コロイドシリカもスラリーにバインダとして添加することができる。マグネシウムおよびジルコニウムもプレミックススラリーに含有させることができ、シェルモールドまたはコア組成物の耐火特性を高める。

20

【0031】

つぎに、プレミックスをボールミルで均質化し、減圧条件下でガス抜きし、TEMEDおよびAPSと混合し、未焼結品に加工する。セラミックスラリーの未焼結品は、任意の低圧成形法で、好ましくはゲルキャストイングにより生成することができる。スラリーは閉じたキャビティ、たとえばダイ中に注入するか、押し出す。好ましくは、押し出しを使用する場合、セラミックスラリーを低圧(50 psi未満)でダイ中に押し出してから、ゲル化する。ゲル化法は、製造を迅速にするために、熱で行うのが好ましい。しかし、アルミニウムが存在しうる有機物と反応して望ましくない水素ガスの気泡を生成する傾向のあるアルミニウムの反応性が過剰な場合には常温でのゲル化が好ましい。

30

【0032】

未焼結品をダイ中で常温(22)で1~2時間または50 で15分間硬化させる。ゲル化後、未焼結品をダイから取り出し、直ちに一連の湿度制御乾燥室の第1室に移動して、急速な乾燥による割れや不均一な収縮を回避する。第1室の相対湿度を75%に12時間維持するのがよい。第2室では、相対湿度を50%に8時間維持する。最後に未焼結品を約50 のオープンに8時間以上保持し、ここでは湿度を制御しない。時間は上記より短くても長くてもよい。時間は未焼結品の断面の変動または厚さに依存する。

【0033】

乾燥し終わったら、未焼結品を通常のキルンで酸素含有雰囲気下、最高温度約1350 ~ 約1650 に約2~48時間の合計時間加熱する。この温度への加熱速度は約50 ~ 200 /時である。

40

【0034】

約50 以上の温度で、ポリマーは脱水される。未焼結品のゲルは、代表的には、90重量%より多い水を含有するので、水の除去はセラミック内に隙間空間をつくり、この結果開放気孔の中間体ができ、これはバインダの除去に大いに役立つ。このような構造は、ポリマーバインダの一層迅速な酸化(すなわち焼失)を促進することにより、焼結中のバインダ除去をスピードアップするだけでなく、未焼結品内のアルミニウム成分の一層完全な酸化を促す。これは、酸素ガスの物質輸送が開放気孔構造により促進されるからである。

【0035】

開放気孔構造が生成される本発明におけるバインダの除去速度は、ワックスバインダを使

50

用する場合のバインダ除去速度と対比して顕著である。後者の場合、バインダ除去速度は比較的遅い。それは、中間体が水をほとんどまたは全く含有せず、したがって加熱時に開放気孔構造を発現しないからである。その結果、バインダ除去はセラミック粒子と溶融したワックスバインダ間の表面張力により行われ、これは比較的時間のかかるプロセスである。

【 0 0 3 6 】

本発明によれば、一方向凝固共晶および超合金材料のインベストメント鑄造においてシェルモールドまたはコアとして用いるのに適当な焼成セラミック物品を製造する低圧法を提供することにより、多数の重要な利点を得られる。この焼成セラミック物品は、寸法安定性であり、鑄造物の冷却および凝固中に変形することのできる所望の強度を有する。この点で、この焼成セラミック物品は、このような変形を容易にするのに十分多孔質である。この焼成セラミック物品の収縮率が低いのは、少なくとも部分的に、セラミックスラリー・プレミックスにアルミニウムを使用したせいである。中間の未焼結品の加熱中に、アルミニウムが酸化してアルミナとなり、これが焼成中、そして焼成セラミック物品が形成されるまで強度を維持するのに役立つ。また、中間未焼結品の加熱中のアルミニウムの酸化に伴う体積膨張は、未焼結品の焼成中に起こる材料の収縮を補償する。このように収縮の影響を緩和することにより、セラミック物品を望ましい寸法精度で製造でき、かくしてセラミック物品は、一方向凝固共晶および超合金材料の鑄造においてシェルモールドまたはコアとして用いるのに適当なものとなる。本発明の方法により形成された中間未焼結品はゲル化された物品よりなり、これはそれに伴うバインダの迅速かつ完全な除去を可能にする点でも重要であり、このため本発明の方法は工業的に有用なものとなる。

【 0 0 3 7 】

以下に具体的な実施例を示して、本発明の特徴および利点を明らかにするが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

実施例 1

20重量%のN-ヒドロキシメチルアクリルアミド(HMAM)および2重量%のNTC-80(微結晶セルローズ)を水に溶解した溶液を調製した。この溶液、12.5gのDARVANTM、8.79gのグリセリンおよび0.5mlの2重量%MEHQ水溶液を、500gの直径3/4インチのアルミナボールとともに2リットルNalgeneミルジャーに入れた。溶融アルミナおよびAl金属を表1に示した量にてジャー内の混合物に加え、スラリー混合物を生成し、ボールミル操作により完全に混合した。混合時間は、代表的には2時間以上である。

【 0 0 3 8 】

混合後、スラリーをミルジャーから別の容器に注ぎ、秤量した。つぎにスラリーを減圧下に置き、低圧沸騰状態にして同伴または捕捉された空気を除去した(脱気した)。代表的な減圧保持時間は5分である。脱気スラリーをかきまぜながら、スラリー100g当たり0.01mlのTEMEDをスラリーに添加した。つぎに、かきまぜながら、混合物100g当たり0.2mlの10%APS溶液を加え、ダイ中に注入または射出した。スラリーを再度5分間脱気した。この部品を50のオープンに1/2時間保持して、スラリーを架橋ゲルに変換した。部品をダイから取り出し、ゆっくり乾燥してこの注型または射出部品の割れやそりを防止した。50で乾燥後、部品を空気中で1500~1650にて焼結した。焼結後の部品の寸法変化はダイ寸法からの線形寸法変化2%未満であり、密度は理論値の60%であった。インベストメント鑄造用のセラミックコアには、2%未満の寸法変化および45%~75%の密度が必要であった。

【 0 0 3 9 】

この方法により製造したサンプルは、ガスタービン部品を製造するインベストメント鑄造法に用いるのに適当である。本発明で特定された他の組成範囲も、この方法により製造することができる。しかし、注入または射出可能な所望の流動性を与えるため、スラリーを調製するのに必要な液体の量をわずかに調節することが必要であった。

溶融アルミナ	重量
120メッシュアルミナ	240.00g
240メッシュアルミナ	360.00g
400メッシュアルミナ	240.00g
900メッシュアルミナ	60.00g
アルミニウム金属（4ミクロン）	100.00g

10

実施例 2

20

実施例 2 の手順は、4 ミクロンのアルミニウムの代わりに 14 ミクロンのアルミニウム金属を使用した以外は、実施例 1 の手順と同じであった。焼結後の部品の寸法変化はダイ寸法からの線形寸法変化 2 % 未満であり、密度は理論値の 50 % であった。このような部品は、ガスタービン部品を製造するインベストメント鋳造法に用いるのに適当である。

実施例 3

実施例 3 の手順は、4 ミクロンのアルミニウムの代わりに 32 ミクロンのアルミニウム金属を使用した以外は、実施例 1 の手順と同じであった。焼結後、この組成のコアは弱すぎて取り扱い不可能であった。このようなサンプルは、インベストメント鋳造法に用いるのに不適當である。

【0040】

30

以上本発明の好適な実施例を説明したが、本発明はこれらの特定の実施例に限定されない。種々の変更例や改変例が当業者には自明である。本発明の完全な定義は、特許請求の範囲に記載したとおりである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭59-027749(JP,A)
特開平03-018448(JP,A)
特開昭51-006125(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B22C 5/00-9/30