

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5367157号
(P5367157)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int. Cl.		F I			
B 2 2 C	1/00	(2006.01)	B 2 2 C	1/00	B
B 2 2 C	9/04	(2006.01)	B 2 2 C	1/00	K
			B 2 2 C	9/04	A

請求項の数 14 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-507662 (P2012-507662)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成22年3月30日 (2010.3.30)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2012-525260 (P2012-525260A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成24年10月22日 (2012.10.22)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/054184		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02010/124920		
(87) 国際公開日	平成22年11月4日 (2010.11.4)		
審査請求日	平成23年12月26日 (2011.12.26)		
(31) 優先権主張番号	09005986.6		
(32) 優先日	平成21年4月30日 (2009.4.30)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	61/184,326		
(32) 優先日	平成21年6月5日 (2009.6.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散液、スラリー、および該スラリーを使用した精密鑄造のための鑄造鑄型の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 平均粒径 $0.5 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ を有する耐火性粒子 50 ~ 80 質量%、
 b) 平均粒子直径 300 nm 未満を有するアルミニウム酸化物粒子 5 ~ 35 質量%

c) 水 5 ~ 35 質量%

を含有し、且つ、

d) pH 5 ~ 12

を有することを特徴とする、本質的に二酸化ケイ素を含まないインベストメント鑄造用スラリー。

【請求項 2】

アルミニウム酸化物粒子が凝集していることを特徴とする、請求項 1 に記載のスラリー。

【請求項 3】

アルミニウム酸化物粒子が熱分解法アルミニウム酸化物粒子であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のスラリー。

【請求項 4】

pH が、緩衝されていることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のスラリー。

【請求項 5】

10

20

追加的に、スラリーの総質量に対して10質量%以下の、消泡剤、湿潤剤、ポリマー、ポリリン酸塩、金属有機化合物および抗菌剤からなる群から選択される追加的な添加剤を含有することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載のスラリー。

【請求項6】

平均粒径0.5 μ m~150 μ mを有する耐火性粒子が、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物、ムライト、アンダルサイト、ジルコニウムムライト、安定化ジルコニウム酸化物、イットリウム酸化物、コバルト-アルミニウムスピネル、コバルト酸化物および希土類酸化物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載のスラリー。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項に記載のスラリーの製造方法であって、

a1) 平均粒径300nm未満を有する、固体としてのアルミニウム酸化物粒子を含有し、且つ

a2) 15質量%より多くのアルミニウム酸化物粒子含有率を有し、且つ

a3) pH5~12を有する

水性分散液が、

b) 平均粒径0.5 μ m~150 μ mを有する耐火性粒子、および

c) 適宜、添加剤と、

混合されることを特徴とする、製造方法。

【請求項8】

本質的に二酸化ケイ素を含まないインベストメント鑄造用のスラリーを製造するためのアルミニウム酸化物粒子の水性分散液であって、

a) アルミニウム酸化物粒子が平均粒径300nm未満を有し、

b) アルミニウム酸化物粒子の含有率が15質量%より多く、

c) 追加的に該分散液が、消泡剤、湿潤剤、ポリマー、ポリリン酸塩、金属有機化合物、および抗菌剤からなる群から選択される1つまたはそれより多くの添加剤を含有し、且つ、

d) 該分散液が緩衝液系を含有し、且つ、pH5~12を有すること
を特徴とする、本質的に二酸化ケイ素を含まないインベストメント鑄造用のスラリーを製造するためのアルミニウム酸化物粒子の水性分散液。

【請求項9】

分散液に対して、0.05~2.0質量%のトリポリリン酸ナトリウムを含有することを特徴とする、請求項8に記載の水性分散液。

【請求項10】

本質的に二酸化ケイ素を含まない鑄造鑄型の製造方法であって、以下の段階：

a) 予備成形された溶融可能な型を請求項1から6までのいずれか1項に記載のスラリー内に浸す段階、

b) スラリーによって被覆された該型の表面を、平均粒径>50 μ m~1000 μ mを有する粗い耐火性の粒子を用いたサンディングによって被覆する段階、および

c) 被覆された表面を乾燥させる段階
を含み、段階a)~c)を、鑄造鑄型に必要とされる被覆層の数に達するまで必要なだけ繰り返す、本質的に二酸化ケイ素を含まない鑄造鑄型の製造方法。

【請求項11】

平均粒径>50 μ m~1000 μ mを有する粗い耐火性粒子が、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物、ムライト、アンダルサイト、ジルコニウムムライト、安定化ジルコニウム酸化物、イットリウム酸化物、コバルト-アルミニウムスピネル、コバルト酸化物および/または希土類酸化物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

請求項10または11に記載の方法によって製造された本質的に二酸化ケイ素を含まな

10

20

30

40

50

い鑄造鑄型。

【請求項 1 3】

9 8 質量%より多くのアルミニウム酸化物を含むことを特徴とする、請求項 1 2 に記載の鑄造鑄型。

【請求項 1 4】

平均粒子直径 3 0 0 n m 未満を有するアルミニウム酸化物粒子が、熱分解法由来であることを特徴とする、請求項 1 2 から 1 3 までのいずれか 1 項に記載の鑄造鑄型。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、分散液、スラリー、精密鑄造のための鑄造鑄型の製造方法、およびこの方法によって得ることのできる鑄造鑄型に関する。

【0 0 0 2】

金属の精密鑄造の 1 つの形態は、「インベストメント鑄造」であり、ロストワックス法としても知られている。ここで、後で製造される加工物の型が、まず、ワックスまたは容易に成形および溶融される他の材料、例えばプラスチックまたはウレアから製造される。その際、該型は、鑄込みまたはチャンネルをベントして準備され、引き続き、成型された材料に入れられる。該型を、ここで成形された未処理の型から溶かし出して、適宜、次に焼成され得る中空型を製造する。溶融金属をその後、型内のこの中空空間に流し込み、且つ、鑄造鑄型内で固化させ、鑄造鑄型を除去した後に粗鑄造物を得ることができる。

【0 0 0 3】

鑄造物を得るために、鑄造鑄型を壊し、そして粗鑄造物を引き続き、仕上げに供する。この鑄造技術は、特に、加工物が、精密度の点で厳しい要求を満たさなければならず、多数回の再現が必要とされ、且つ、複雑な形状が製造されなければならない場合に使用される。

【0 0 0 4】

鑄造鑄型の製造は、ワックスまたはプラスチック、結合剤を含むスラリー、耐火性粒子、および適宜、添加剤、およびさらに「スタック」と称されるサンディング用の耐火性粒子（即ち、スラリーで濡らされたワックス型を被覆するため）からかたどられる、鑄造物のポジ（p o s i t i v e）を必要とする。

【0 0 0 5】

金属鑄造物の種類に依存して、鑄造鑄型は種々の要求を満たさなければならない。従って、高耐火性および耐熱性のセラミックの鑄造鑄型が、特に超合金の鑄造のために、または単結晶鑄造のために使用される。

【0 0 0 6】

様々な出版物が、高温インベストメント鑄造法に適した多くの鑄造鑄型組成物を記載している。例えば、U S 4 1 8 8 4 5 0 号は、鑄造鑄型のための耐火性組成物であって、本質的にアルミニウム酸化物および二酸化ケイ素に基づく結合剤からなり、鑄造鑄型の製造において 1 4 0 0 より高い焼結段階の間に形成されたムライトを有する、耐火性組成物を記載している。かかる鑄造鑄型の欠点は、二酸化ケイ素またはムライトが、しばしば合金成分と反応し、従って多くの造形工程については除外されるか、または鑄造物の複雑な表面処理が必要であることである。

【0 0 0 7】

U S 4 2 4 7 3 3 3 号は、アルミニウム酸化物を、同様に耐火性粉末として使用し、且つ、二酸化ケイ素に基づく結合剤は、鑄造鑄型の焼成の間に、還元性条件下で焼成が行われることの結果として取り除かれる、鑄造鑄型の製造方法を記載している。全部がアルミニウム酸化物からなる鑄造鑄型をこの方法で製造できると記載されている。この方法の欠点は、高価であり、且つ時間がかかることである。

【0 0 0 8】

D E 2 9 0 9 8 4 4 号は、繊維質コロイド状アルミナゾルを結合剤として使用する、鑄

10

20

30

40

50

造鑄型の製造方法を開示している。この方法の欠点は、アルミナゾルが狭いpH範囲でのみゲル化に対する適切な安定性を示すという事実である。基本的な特性を示す耐火性材料と、酸性アルミナゾルとを含む、鑄造鑄型の製造のための混合物は、不安定性を引き起こす。その不安定性は、例えば、該混合物の完全なゲル化において明らかである。さらに、その不安定性は、受け容れられる品質の鑄造鑄型をもたさず、例えば、不均質な形態およびひび割れが生じる。とにかく、それらの問題は、連続的なpHの測定、および酸の投与によるその修正によって減少され得る。かかる手順は、実際には実行可能ではない。

【0009】

従って、本発明の課題は、先行技術の欠点を有さない、精密鑄造のためのスラリーおよび鑄造鑄型の製造方法を提供することである。本発明のさらなる課題は、スラリーを製造するための分散液を提供することである。本発明のさらなる課題は、この方法によって製造された鑄造鑄型を提供することである。

10

【0010】

本発明は、

a) 平均粒径0.5 μm ~ 150 μm、好ましくは5 ~ 40 μmを有する耐火性粒子50 ~ 80質量%、好ましくは60 ~ 75質量%、

b) 平均粒子直径300 nm未満、好ましくは10 ~ 200 nm、特に好ましくは60 ~ 120 nmを有するアルミニウム酸化物粒子 5 ~ 35質量%、好ましくは10 ~ 20質量%、

c) 水 5 ~ 35質量%、好ましくは10 ~ 25質量%
を含有し、且つ、

20

d) pH 5 ~ 12、好ましくは7.5 ~ 11
を有するスラリーを提供する。

【0011】

質量パーセントは、成分a) ~ c)の合計に基づいている。該スラリーは追加的にさらなる成分を含有できる。

【0012】

本発明のスラリーは、粘度上昇、沈降、およびゲル化に関して、極めて高い安定性を有するスラリーである。該スラリーの安定性は、恐らく、大部分は粒子直径の特徴的とpHとの組み合わせのおかげである。

30

【0013】

本発明のスラリー中に存在する、平均粒子直径300 nm未満を有するアルミニウム酸化物粒子のBET表面積は、決定的ではない。一般に、BET表面積は20 ~ 200 m² / g、好ましくは50 ~ 120 m² / gである。該粒子は、単離された個々の粒子または凝集粒子のいずれかとして存在できる。同様に、混合された形態が可能である。

【0014】

平均粒子直径300 nm未満を有するアルミニウム酸化物粒子として、例えばペーサイトまたは擬ペーサイトを使用できる。本発明のスラリーが鑄造鑄型の製造のために使用された場合の最良の結果は、熱分解法アルミニウム酸化物粒子を用いた場合に得られる。その際、それらは、凝集した形態で、ほとんど、またはもっぱら存在する。本発明の目的では、凝集物とは、互いの上にとっかかりと成長した一次粒子である。それらの凝集物は、分散装置によって、破壊するのが困難であるか、または全く破壊できない。複数の凝集物が互いにゆるく接して、凝塊を形成でき、且つ、この現象は、適切な分散工程によって逆行させることができる。平均凝集直径を、当業者に公知の方法、例えば光散乱、または透過型電子顕微鏡写真での凝集物の計数によって測定できる。

40

【0015】

本発明の目的では、熱分解法とは、粒子が火炎加水分解または火炎酸化法によって得られたことを意味する。ここで、非常に微細に分割された、非多孔質の一次粒子がまず形成され、それらが一緒に成長して、反応のさらなる過程の間に凝集物を形成する。これらの粒子の表面は、酸サイトまたは塩基サイトを有してよい。

50

【0016】

本発明のスラリーの安定性をさらに高めるために、緩衝されたpHが有利であることが判明した。1つまたはそれより多くの少なくとも1つの二塩基性カルボン酸および少なくとも1つの二(アルカリ金属)のリン酸水素塩および/またはアルカリ金属のリン酸水素塩を含む緩衝液が、この目的のために特に適している。緩衝液の成分の割合は、好ましくはそれぞれ互いに独立して、アルミニウム酸化物の比表面積の $0.3 \sim 3 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{m}^2$ である。

【0017】

さらには、本発明のスラリーは、スラリーの総質量に対して10質量%までの1つまたはそれより多くの添加剤を含有できる。これは、消泡剤、湿潤剤、例えば分散液の形態でのポリマー、ポリリン酸塩、金属有機化合物および抗菌剤を含む。消泡剤、湿潤剤、ポリリン酸塩、金属有機化合物および抗菌剤の割合は、好ましくは、それぞれ、0.01~5質量%、特に好ましくは0.1~1質量%であってよい。ポリマーの割合は好ましくは1~5質量%である。

10

【0018】

特に好ましい実施態様において、本発明のスラリーは、1つまたはそれより多くのポリリン酸塩を含有する。本様式の作業に関連して、特に、鑄造鑄型の強度を、追加的な添加剤としてのポリリン酸塩の添加によって高めることができることが見出された。この効果は、恐らく、鑄造鑄型の製造の間に、ポリリン酸塩が、300nm未満の平均粒子直径を有するアルミニウム酸化物粒子と三次元のポリマーネットワークを形成することに起因する。本発明の特に有利な実施態様において、スラリーは0.05質量%~2.0質量%のトリポリリン酸ナトリウムを含有する。

20

【0019】

適したポリマーは、ネオプレンポリマー、ウレタンポリマー、アクリルラテックスポリマーおよびスチレンブタジエンラテックスポリマーである。

【0020】

本発明のスラリー中に存在する平均粒径 $0.5 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ を有する耐火性粒子は、好ましくはアルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物、ムライト、アンダルサイト、ジルコニウムムライト、安定化ジルコニウム酸化物、イットリウム酸化物、コバルト酸化物、コバルト-アルミニウムスピネルおよび希土類酸化物からなる群から選択される。特に好ましくは、
- アルミニウム酸化物、例えばフューズドアルミナの形態のものである。非常に特に好ましくは、灰化残留物に対するアルミナ酸化物含有率が99%よりも高い白色の高純度
- アルミナ、または、アルミニウム酸化物の含有率が95%よりも高い茶色の標準的な
- アルミナを使用する。さらには、灰化残留物に対する二酸化ケイ素含有率が0.1%未満であるおかげで、白色の高純度
- アルミナは、特定の金属の鑄造のために、茶色の
- アルミナよりも好ましい。両方のフューズドアルミナのグレードは、事実上、開孔が完全がないことによって特徴付けられる。

30

【0021】

本発明のスラリーの特定の利点は、粘度、ゲル化、沈殿および細菌性の分解に関するその安定性である。

40

【0022】

通常、本発明によるスラリーは、少なくとも12時間、好ましくは少なくとも2日間の安定性を示す。

【0023】

本発明はさらに、本発明のスラリーの製造方法であって、

a 1) 平均粒子直径300nm未満を有する固体としてのアルミニウム酸化物粒子を含有し、且つ

a 2) 15質量%より多く、好ましくは25~70質量%、特に好ましくは35~60質量%のアルミニウム酸化物粒子含有率を有し、且つ、

a 3) pH 5~12、好ましくは7.5~9、より好ましくは7.5~8.5を有す

50

る、
水性分散液を、

- b) 平均粒径 $0.5 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ を有する耐火性粒子、および
- c) 適宜、添加剤

と混合する、製造方法を提供する。

【0024】

アルミナ粒子の固体含有率が高いので、本発明による方法は、鑄造鑄型を製造する場合、スラリーを速く乾燥させることができる。さらに、本発明による方法は、低い剪断条件を用いて、スラリーを速く仕上げることができる。

【0025】

従って、通常、最大12時間、好ましくは5時間未満の時間内で、スラリーを速く仕上げることが実現できる。これは、スラリーを仕上げるために少なくとも1日が必要な従来技術を上回る著しい改善である。

【0026】

アルミニウム酸化物粒子は好ましくは、凝集されたアルミニウム酸化物粒子および特に好ましくは熱分解法アルミニウム酸化物粒子である。さらには、使用される分散液を緩衝することができる。1つまたはそれより多くの少なくとも二塩基性のカルボン酸、例えばクエン酸または酒石酸、および少なくとも1つの二(アルカリ金属)リン酸水素塩および/またはアルカリ金属リン酸水素塩を含む緩衝液を、この目的のために使用でき、ここで、該緩衝液成分の割合はそれぞれ互いに独立して、アルミニウム酸化物の比表面積の $0.3 \sim 3 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2$ である。

【0027】

使用される分散液のゼータ電位は、好ましくは -15mV 未満である。特に好ましくは、 $-25 \sim -40 \text{mV}$ の範囲のゼータ電位である。ゼータ電位は、粒子上の表面電荷の尺度であり、それは表面に結合してくる物質によって影響され得る。本発明の目的では、ゼータ電位とは、分散液中の電気化学的なアルミニウム酸化物粒子/電解質の二重層内での剪断面での電位である。ゼータ電位は例えば、分散液のコロイド振動電流(CVI)を測ることによって、または電気泳動移動度を測定することによって測定できる。

【0028】

さらには、1つまたはそれより多くの添加剤を使用することが可能である。それらは、消泡剤、湿潤剤、先に述べられたポリマー、結合剤、ポリリン酸塩、金属有機化合物、耐火性繊維および抗菌剤を包含する。消泡剤、湿潤剤、ポリリン酸塩、金属有機化合物、および抗菌剤は、それぞれスラリーに対して、好ましくは $0.01 \sim 5$ 質量%の割合で、特に好ましくは $0.1 \sim 1$ 質量%の割合で使用される。特に好ましい実施態様においては、 $0.05 \sim 2$ 質量%のトリポリリン酸ナトリウムが使用される。該ポリマーを好ましくは、スラリーに対して $1 \sim 5$ 質量%の割合で使用できる。

【0029】

適した耐火性繊維はアラミド繊維、カーボン繊維、金属繊維、セラミック繊維、窒化物繊維、カーバイド繊維、ガラス繊維、ポリマー繊維またはセルローズ繊維であってよい。

【0030】

本方法の特別な実施態様において、個々または全ての添加剤は分散液の成分である。

【0031】

本発明はさらに、アルミニウム酸化物粒子の水性分散液であって、

- a) アルミニウム酸化物粒子が平均粒子直径 300nm 未満を有し、
- b) アルミニウム酸化物粒子の含有率が 15 質量%より多く、好ましくは $25 \sim 75$ 質量%、特に好ましくは $35 \sim 60$ 質量%であり、
- c) 該分散液が追加的に、消泡剤、湿潤剤、ポリマー、ポリリン酸塩、金属有機化合物、および抗菌剤からなる群から選択される1つまたはそれより多くの添加剤を含有し、且つ、
- d) 該分散液が緩衝液系を含有し、且つ、 $\text{pH} 5 \sim 12$ 、好ましくは $7.5 \sim 9$ 、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは7.5~8.5を有する、
アルミニウム酸化物粒子の水性分散液を提供する。

【0032】

適した緩衝液系は、例えば1つまたはそれより多くの少なくとも二塩基性のカルボン酸と、少なくとも1つの二(アルカリ金属)リン酸水素塩および/またはアルカリ金属リン酸水素塩とを含有し、その際、その割合はそれぞれ互いに独立して、アルミニウム酸化物の表面積の $0.3 \sim 3 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ である。

【0033】

本発明の分散液のゼータ電位は、好ましくは-15mV未満である。特に好ましい実施態様において、ゼータ電位は-25~-140mVである。

10

【0034】

本発明による分散液は、ポリマーとの特に良好な適合性を示す。

【0035】

本発明はさらに、特に精密鑄造のための鑄造鑄型の製造方法であって、

a) 予備成形された熔融可能な型を本発明のスラリー内に浸す段階、
b) スラリーによって被覆された該型の表面を、平均粒径 $> 50 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $> 100 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$ を有する粗い耐火性の粒子を用いたサンディングによって被覆する段階、

c) 被覆された表面を乾燥させる段階
を含み、段階a)~c)を、鑄造鑄型に必要とされる被覆層の数に達するまで必要なだけ繰り返す、製造方法を提供する。

20

【0036】

スラリーで被覆された表面のサンディングのために使用される平均粒径 $> 50 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ を有する粗い耐火性粒子は、好ましくは同様に、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物、ムライト、アンダルサイト、ジルコニウムムライト、安定化ジルコニウム酸化物、イットリウム酸化物および希土類酸化物からなる群から選択される。

【0037】

本発明の方法の特に好ましい実施態様において、アルミニウム酸化物粒子が、平均粒径 $5 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ を有する耐火性粒子として、および平均粒径 $> 100 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ を有する粗い耐火性粒子としての両方に使用される。

30

【0038】

一般に、本発明の方法は、最後の乾燥段階の後に焼結段階を含む。これは、後の使用のために十分な強度を得た鑄造鑄型をもたらす。しかしながら、該工程を追加の焼結段階なく行うこと、および得られる鑄造鑄型を精密鑄造の間に「インサイチューで」強化することもまた可能である。

【0039】

本発明のスラリーの使用は、非常に一定の乾燥速度を達成することを可能にする。これは、鑄造鑄型の乾燥が非常に穏やかに起きるので、鑄造鑄型がいかなる損傷も受けないことを意味する。

【0040】

本発明はさらに、この方法によって得ることができる、特に精密鑄造のための鑄造鑄型を提供する。

40

【0041】

本発明は3種類の粒子、即ち、平均粒径 $0.5 \sim 150 \mu\text{m}$ を有する耐火性粒子、平均粒径 $> 50 \sim 1000 \mu\text{m}$ を有する粗い耐火性粒子、および平均粒径 300 nm 未満を有するアルミニウム酸化物粒子を包含する。

【0042】

該鑄造鑄型は好ましくは、灰化残留物に対して少なくとも99質量%のアルミニウム酸化物を含む。

【0043】

50

さらには、本質的に二酸化ケイ素のない鑄造鑄型が有利であることがある。本目的では、これは、二酸化ケイ素の割合が2質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、および特に好ましくは0.1%未満であることを意味する。

【0044】

さらには、平均粒子直径300nm未満を有するアルミニウム酸化物粒子が熱分解法アルミニウム酸化物粒子である鑄造鑄型が有利であることがある。

【0045】

本質的にアルミニウム酸化物からなる、即ち少なくとも98質量%のアルミニウム酸化物を含む、本発明による鑄造鑄型のために必要な焼結温度は、通例、約900~1400、好ましくは約1350であり、且つ、二酸化ケイ素含有結合剤に基づいて通常製造される鑄造鑄型の機械的特性に匹敵する、鑄造鑄型の機械的特性は、約3時間の焼結時間後に達成できる。しかしながら、本発明の鑄造鑄型には、従来の鑄造鑄型を上回る利点があり、それは大いに化学的に不活性であり、従って事実上、全ての超合金のために使用できることである。

【0046】

実施例

分散液1の製造：

脱イオン水を60lのステンレス鋼製容器内に入れる。アルミニウム酸化物粉末(1)を引き続き、剪断条件下でYstral Conti-TDS 3の吸上管を用いて吸い込む(ステータスリット：4mm環および1mm環、ローター・ステーター間隔約1mm)。無水クエン酸と、リン酸水素二ナトリウムと水との緩衝液をその後、添加し、そしてさらにアルミニウム酸化物粉末(2)を吸引する。導入完了後、吸込部を閉じ、そして該混合物を3000rpmでさらに10分間、剪断する。ミリング完了後、保存料を添加する。

【0047】

この予備分散液を2回、2500barで、且つ、ダイヤモンドノズルが直径0.3mmを有する、Sugino Ultimaizer HJP-25050高エネルギーミルを通過させ、且つ、この方法でさらに強力なミリングに供する。

【0048】

表1： 分散液1

【表1】

分散液		1
脱イオン水	kg	41.1
Al ₂ O ₃ 粉末		AEROXIDE® Alu C*
(1)	kg	5.8
(2)	kg	28.2
緩衝溶液		
クエン酸	kg	1.70
Na ₂ HPO ₄ 二水和物	kg	1.42
水	kg	6.70
保存料	g	Acticide® MV**
		77
48時間後のpH		7.5
固体含有率	質量%	40
平均粒子直径	nm	86

* Evonik Degussa GmbH 製；** THOR 製

【0049】

スラリーの製造

スラリー 2 a : スラリーを製造するために、実施例 1 からの 3 kg を反応容器内に入れ、且つ、0 ~ 3 2 5 メッシュに篩われた合計 7 kg の電気溶融 - アルミナ (アルミニウム酸化物白色 WRG、Treibacher Schleifmittel) を、小出しに添加する。0 . 0 7 5 質量 % のアルコールアルコキシドに基づく湿潤剤 (TEGO SURTEN W 1 1 1、EVONIK Industries) および 0 . 0 2 質量 % の消泡剤 (Burst 1 0 0、REMET) を、引き続き添加する。

【 0 0 5 0 】

この方法で得られた混合物を、低い剪断速度で、「ザーン 4」フローカップによって測定された粘度が、1 8 ~ 2 3 秒の値に達するまで攪拌する。

【 0 0 5 1 】

この種の粘度測定において、測定される液体は、特定の充填高さまで、水平に並べられた粘度カップ内に導入され、該粘度カップは液体の導入後、初めは例えばガラス板によって閉じられている流出ノズルを下面に有する。時間の測定は、ガラス板の除去によって流出ノズルが開けられるとすぐに開始する。流出流が初めに途切れるまでの時間にわたって、動粘度を秒数で測定し、その後、センチストークス (c S T) に変換できる。かかる粘度測定において、測定範囲または測定方法に依存して、種々の種類のカップを使用できる。当該の場合においては、ノズルサイズ 4 を有する E L C O M E T E R (登録商標) 2 2 1 0 ザーンフローカップを使用した。粘度の安定化は、分散液、水または耐火性粒子の目標となる添加によって行われた。

【 0 0 5 2 】

この方法で製造されたスラリーを、慣例的なやり方で、鑄造鑄型の製造のために使用できる。

【 0 0 5 3 】

スラリー 2 b : スラリー 2 a と同様であるが、しかし、0 . 1 質量 % のトリポリリン酸ナトリウムを添加する。

【 0 0 5 4 】

スラリー 2 c : スラリー 2 b と同様であるが、しかし、0 . 4 3 質量 % のトリポリリン酸ナトリウムを用いる点で異なる。

【 0 0 5 5 】

鑄造鑄型の製造

鑄造鑄型 3 a : 鑄造鑄型の製造のために、ハンドルと共に提供され、且つ寸法 5 0 m m x 8 0 m m x 3 m m を有する R W 1 6 1 に基づくワックス型 (REMET 製) を使用し、且つ第一の被覆段階において、実施例 2 a からのスラリー中に 8 秒間浸漬させ、ハンドル部は、後でワックスを溶かし出すことを可能にするために、スラリーで完全には被覆されない。この方法でスラリーによって被覆された型を、約 1 8 秒間、水切りし、その後、約 3 0 c m の高さから降る、アルミニウム酸化物 A L O D U R (登録商標) Z W S K 9 0 (Treibacher Schleifmittel) の粗い耐火性粒子の砂流に、もはや粒子が表面に付着しなくなるまで晒す。後続の乾燥を 1 2 時間、室温且つ大気湿度 3 0 ~ 6 0 % で行う。その後、該型をスラリーに再度浸漬させ、且つ、スラリーで被覆された型を同一の条件下で、幾分、より粗い耐火性粒子でサンディングする (アルミニウム酸化物 A L O D U R (登録商標) Z W S K 6 0、Treibacher Schleifmittel)。室温および大気湿度 3 0 ~ 6 0 % での、引き続き乾燥を 3 時間に短縮する。

【 0 0 5 6 】

この中間層後、2 つのさらなる支持層を、より粗い耐火性粒子 (アルミニウム酸化物 A L O D U R (登録商標) Z W S K 3 0、Treibacher Schleifmittel) を使用して適用する。該支持層を 3 時間乾燥させる。最終層を引き続き、型をスラリー中に単純に浸漬させることによって施与し、粗い耐火性粒子でのさらなるサンディングはしない。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

これにより、ワックスのコアが100のオープン中で溶かし出された、層厚3.7~4.2mmを有する鑄造鑄型がもたらされる。

【0058】

鑄造鑄型3b： 実施例3aと同様であるが、スラリー2bを使用する。

【0059】

鑄造鑄型3c： 実施例3aと同様であるが、スラリー2cを使用する。

【0060】

比較例

第一の層のためのスラリー(4ba)： 第一の層のためのスラリーを製造するために、18質量%の市販の完成した結合剤を、0~325メッシュに篩われた82質量%のジルコンサンド($ZrSiO_4$)と混合する。結合剤として、本質的に約30質量%のコロイド状シリカおよび約70質量%の水からなるREMASOL(登録商標) ABOND(登録商標) (REMET製)を使用する。

10

【0061】

中間層および支持層のためのスラリー(4bb)： スラリーを製造するために、コロイド状シリカに基づく18質量%の市販の完成品の結合剤(REMASOL(登録商標) SP-ULTRA 2408、REMET製)を、200メッシュに篩われた82質量%のモロカイト(molochite)(アルミニウムシリケート)と混合する。該結合剤は34質量%のコロイド状シリカと66%の水を含む。

20

【0062】

鑄造鑄型4a： 2つの上述の場合において、粗い耐火性粒子の量をまず小分けし、その後、第一の被覆層用のスラリー4baの粘度を18~24秒に設定して(ELCOMETER(登録商標) 2210 ザーン4フローカップによって測定)、小出しに添加する一方、中間層および支持層用のスラリー4bbの粘度を8~10秒に設定した。粘度の設定の間に蒸発した液体の量を、水を添加することによって置き換える。pHは8~10.5である。

【0063】

鑄造鑄型を、鑄造鑄型3aと同様に製造し、同等の型をまず、第一の層のために8秒間スラリー中に浸漬させ、引き続き、浸漬させた後に粒径100~200 μm の耐火性粒子としてのジルコンサンドでサンディングする。モロカイト30~80メッシュを、中間層用の粗い耐火性粒子として使用する一方、モロカイト16~30メッシュを2つの支持層用に使用する。最終層を、スラリー4bbを使用して、追加的なサンディングをしないで形成した。

30

【0064】

ここでもまた、層厚は3.7~4.2mmであった。ワックスコアをオープン内で、100で溶かし出す。

【0065】

焼結された鑄造鑄型： 鑄造鑄型3a、3b、3cおよび4aを乾燥させ、そして様々な温度で焼結させて鑄造鑄型3aa、3ba、3caおよび4aaを形成し、その後、試験して、それらの機械的特性およびガス透過性を測定した。相応する試験結果を、表2および3に要約する。

40

【0066】

表2： 鑄造鑄型の冷破断計数(Cold Modulus Of Rupture)(CMOR)

【表 2】

鑄造鑄型	CMOR [N/mm ²]		
	120°C	1100°C	1350°C
3aa	2.3	0.8	4.7
3ba	4.5	3.4	10.1
3ca	10.0	7.8	19.2
4aa*	2.3	7.2	14.0

* 比較

10

【0067】

表 3： 鑄造鑄型 3 a a および 4 a a のガス透過率

【表 3】

温度 [°C]	ガス透過率 [L/分]	
	3aa	4aa*
950	0.22	0.28
1000	0.23	0.29
1050	0.36	0.42
1100	0.55	0.50
1150	0.74	0.78

* 比較

20

【0068】

120 で乾燥された、または1100 あるいは1350 で焼結された試験試料を使用した3点曲げ試験において、強度を測定する。0.43質量%の三リン酸ナトリウムを含有する試料は、全ての処理温度で、全ての試料の中で最高の強度値を示す。

【0069】

しかしながら、強度は精密鑄造のための鑄型の適性について唯一の判断基準ではないことに留意すべきである。高い強度は、鑄造鑄型の使用のための必須の前提条件である、鑄造中の鑄型の耐久性を保証するのだが、同時に、強度が過度に高いと、引き続く鑄型の除去がより難しくなる。

30

【0070】

十分な強度を有する比較試料4aaを、精密鑄造のために必要とされる強度に対する基準として使用できる。

【0071】

要約すると、本発明の方法は、狙い通りの熱処理、および適宜、添加剤、例えばトリポリリン酸ナトリウムを添加することによって、精密鑄造のために十分な強度であり、且つ、事実上、二酸化ケイ素のない鑄造鑄型を得ることを可能にすることができる。

【0072】

US5297615号内に開示される方法と比較して、本発明は、アルミニウム酸化物で構成され且つ良好な強度値を有する鑄造鑄型のより単純な製造を可能にする。

40

【0073】

US5297615号内で使用されるスラリーと比較して、本発明のスラリーは高い安定性を有する。

【0074】

英国規格(BS 1902; Section 10.2; 1994)に基づく方法によって行われた測定に基づく、表3に示される結果から、鑄造鑄型用の標準的な材料のものに匹敵するガス透過率値も達成されることが理解できる。

【0075】

50

実施例 5 : 乾燥速度

表 4 は、本発明によるスラリー 2 b および比較スラリー 4 b a についてのトップコート（即ち、ワックス型上の第一の層）の乾燥速度を示す。該乾燥速度は、温度 25 および相対大気湿度 75 % での湿潤層の質量における減少のパーセンテージを記載している。

【 0 0 7 6 】

表 4 : 乾燥速度 (質量 %)

【表 4】

時間 [分]	スラリー 4 a b	スラリー 2 b
5	100	100
15	98.1	99.3
25	97.1	98.5
35	96.5	97.8
50	96.2	97.2
65	96.0	96.9
95	95.8	96.3
125	95.7	95.9
155	95.6	95.7
185	95.5	95.6
215	95.4	95.5

10

20

【 0 0 7 7 】

スラリー 4 b a の層の質量における減少は、初めの 100 秒間でより速く（即ち、高い乾燥速度で）進むが、しかしその後、本発明によるスラリー 2 b にものに近づくことが、表 4 から明らかである。初めの数分間の非常に速い乾燥速度は望ましくなく、なぜなら、これは大規模な熱吸着およびワックスパターンの収縮、ひいては鑄造鑄型の損傷をもたらすからである。この理由のために、初めの数分間で著しくより低い質量損失を伴って生じるスラリー 2 b の層の乾燥は、著しくより穏やかであり、従って、より少ない欠陥しか有さない鑄造鑄型が得られるとみなすことができる。

30

フロントページの続き

(73)特許権者 511264571

センター フォー アブレイシヴズ アンド リフラクトリーズ リサーチ アンド ディヴェロ
ブメント シー . エイ . アール . アール . ディー . ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル
ハフツング

Center for Abrasives and Refractories Research & Development C.A.R.R.D. GmbH

オーストリア国 フィラッハ ゼーバッハー アレー 64

Seebacher Allee 64, A-9524 Villach, Austria

(74)代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)復代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(72)発明者 クリストフ トントルーブ

ドイツ連邦共和国 アルツェナウ イン デン ミュールゲアテン 33

(72)発明者 ヴォルフガング ロアツ

ドイツ連邦共和国 ヴェヒターズバッハ フェルトシュトラッセ 9

(72)発明者 ガブリエレ ペアレート

ドイツ連邦共和国 グロースクロツェンブルク オーバーハークシュトラッセ 7アー

(72)発明者 エーリヒ シュミット＝クルーゲ

オーストリア国 フィラッハ ゲーテシュトラッセ 6アー

(72)発明者 ダニロ フルリ

フランス国 アンジャン - レ - パン リュ プロスペ ティリエ 19

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 特開平03 - 155432 (JP, A)

特開平04 - 339538 (JP, A)

特開平04 - 371341 (JP, A)

特開2006 - 088223 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 2 2 C 1 / 0 0 - 1 / 2 6 , 3 / 0 0