

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4755101号  
(P4755101)

(45) 発行日 平成23年8月24日(2011.8.24)

(24) 登録日 平成23年6月3日(2011.6.3)

(51) Int.Cl.

B02C 17/20 (2006.01)

F 1

B02C 17/20

請求項の数 25 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2006-532319 (P2006-532319)  
 (86) (22) 出願日 平成16年3月10日 (2004.3.10)  
 (65) 公表番号 特表2006-528550 (P2006-528550A)  
 (43) 公表日 平成18年12月21日 (2006.12.21)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2004/007290  
 (87) 國際公開番号 WO2004/110699  
 (87) 國際公開日 平成16年12月23日 (2004.12.23)  
 審査請求日 平成19年2月22日 (2007.2.22)  
 (31) 優先権主張番号 60/453,427  
 (32) 優先日 平成15年3月11日 (2003.3.11)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505341268  
 プリメット・ブリシジョン・マテリアルズ  
 ・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国ニューヨーク州14850  
 , イサカ, ハドソン・ストリート・エクス  
 テンション 1005  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人 100076691  
 弁理士 増井 忠式  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多炭化物材料を含有する粉碎媒体を使用した磨碎方法及び磨碎装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

粉碎媒体を使用して媒体ミル中で生成物を磨碎する工程を含む、媒体ミル中で生成物を磨碎する方法において、当該粉碎媒体が、炭素及び少なくとも2種の炭化物形成金属元素を含む多炭化物材料を含有する、上記方法。

## 【請求項 2】

前記炭化物形成金属元素は、クロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、レニウム、タンタル、タリウム、チタン、タングステン、バナジウム、及びジルコニウムからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記多炭化物材料は、元素状態の炭化物形成元素をさらに含む、請求項1または2に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記多炭化物材料は、約10～90原子%のタングステン、約2～97原子%のチタン、及び残りは炭素の比で、チタン、タングステン、及び炭素から本質的になる、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記粉碎媒体は、サイズが直径0.5μm～100mmの範囲にわたる球を含む、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 6】

10

20

前記粉碎媒体は、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 未満のサイズを有する、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

前記生成物を、 $100\text{ ナノメーター}$ 未満のサイズに磨碎することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記生成物を、 $30\text{ ナノメーター}$ 未満のサイズに磨碎することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記生成物を、 $100\text{ ナノメーター}$ 未満のサイズで、 $800\text{ ppm}$ 未満の汚染レベルに、  
磨碎することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記生成物を、 $100\text{ ナノメーター}$ 未満のサイズで、 $300\text{ ppm}$ 未満の汚染レベルに、  
磨碎することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記生成物を、少なくとも1つの寸法が $100\text{ ナノメーター}$ 未満のサイズに磨碎すること  
を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

前記多炭化物材料は、当該多炭化物形成元素として、少なくともタングステン及びチタ  
ンを含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項13】

前記多炭化物材料は、チタン及び／又はチタンの合金化置換物質、タングステン及び／  
又はタングステンの合金化置換物質、及び炭素を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

前記生成物を、 $100\text{ ナノメーター}$ 未満のサイズで、 $10\text{ ppm}$ 未満の汚染レベルに、磨  
碎することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

媒体ミル、及び

生成物を磨碎するために当該媒体ミル中で使用される粉碎媒体、  
を含む磨碎装置であって、

20

当該粉碎媒体が、当該媒体ミル中で当該生成物を磨碎するのに適した形状をしており、  
炭素及び少なくとも2種の異なる炭化物形成金属元素を含む多炭化物材料を含有する、上  
記装置。

【請求項16】

前記炭化物形成金属元素は、クロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、レニウム、タ  
ンタル、タリウム、チタン、タングステン、バナジウム、及びジルコニウムからなる群か  
ら選択される、請求項15に記載の装置。

【請求項17】

前記粉碎媒体が、炭素及び少なくとも2種の異なる炭化物形成金属元素から本質的にな  
る多炭化物材料を含み、当該多炭化物材料は、サイズが $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ mm}$ の範囲に  
わたる成形された粉碎媒体を形成する、請求項15に記載の装置。

30

【請求項18】

前記多炭化物材料は、元素状態の炭化物形成金属元素をさらに含む、請求項15～17  
のいずれかに記載の装置。

【請求項19】

前記多炭化物材料は、元素状態の、前記多炭化物材料の前記炭化物形成金属元素のうち  
の少なくとも一つをさらに含む、請求項15～18のいずれかに記載の装置。

【請求項20】

前記多炭化物材料は、約 $10 \sim 90$ 原子%のタングステン、約 $2 \sim 97$ 原子%のチタン  
、及び残りは炭素の比で、チタン、タングステン及び炭素から本質的になる、請求項15

40

50

に記載の装置。

【請求項 2 1】

前記粉碎媒体は、球として成形される、請求項 15～20 のいずれかに記載の装置。

【請求項 2 2】

前記粉碎媒体は、 $500 \mu m$ 未満のサイズを有する、請求項 15 に記載の装置。

【請求項 2 3】

前記粉碎媒体は、 $8 \text{ gm/cc}$ を超える密度を有する、請求項 15 に記載の装置。

【請求項 2 4】

前記多炭化物材料は、当該多炭化物形成元素として、少なくともタンゲステン及びチタンを含む、請求項 15 に記載の装置。 10

【請求項 2 5】

前記多炭化物材料は、チタン及び / 又はチタンの合金化置換物質、タンゲステン及び / 又はタンゲステンの合金化置換物質、及び炭素を含む、請求項 15 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願に対するクロスリファレンス

本出願は、本明細書において参考のために引用する、2003年3月11日に出願されたSPHERES IMPARTING HIGH WEAR RATESと称する米国仮出願第60/453,427号の優先権を請求する。 20

【0002】

本発明は一般に、粉碎媒体組成物の分野に関し、特に、球の形状または他の成形済み媒体に形成した粉碎媒体として使用するための多炭化物材料 (multi-carbide material) に関する。

【背景技術】

【0003】

炭化物材料は、材料科学の分野において周知である。これは、炭素及び 1 種以上の炭化物形成元素の例えばクロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、レニウム、タンタル、タリウム、チタン、タンゲステン、バナジウム、ジルコニウム等で構成される一連の化合物を含む。炭化物は、高温耐性を伴うその極度の硬さで知られており、これは、切削工具、穿孔ビット、及び同様の使用としての用途に適したものにする特性である。多元素炭化物は、単一元素炭化物と比較してその改良された韌性及び硬さで知られている。単一元素炭化物は典型的に金属バインダーと共に使用されて韌性を与える。 30

【0004】

多炭化物は、2 種以上の炭化物形成元素と炭素とを組み合わせることによって形成される。幾つかの多炭化物は、組成物中に他の非炭化物形成元素の例えば窒素を有するが、本明細書において簡単に多炭化物と呼ばれ、というのは、主要な成分が炭化物形成元素だからである。例えば、タンゲステン及びチタンと炭素及び窒素との組合せは、このような多炭化物材料であると思われる。幾つかの多炭化物組成物を、炭素が不足するように形成すると、ある低いパーセントの炭化物形成元素が炭化物に転換されず、むしろ化合しない元素状金属として残存する結果となる。こうした組合せは、炭化物の好都合な特性の幾つかを向上することができ、幾つかの組合せは硬さを増大させ、他のものは韌性等を増大させる。組成の非常に小さな変化は材料の特性に大きく影響し得る。こうした変化の多くは当分野の専門家によって良く理解されており、十分に公表されている。 40

【0005】

炭化物であろうと多炭化物であろうと球及び他の特定の形状を有する固体は、これを有用にするまさにその特性が理由となって、製造するのが困難である。その高い融点は、温度調節及び達成が困難な強力なエネルギー源を必要とし、その硬さはこれを機械加工するのを高価にする。

【0006】

10

20

30

40

50

例えば、炭化物を製造するために使用される一次製造方法は、融合させるべき元素を大きな電極の窪んだ表面に置くことである。非常に高い電流を電極から材料を通し、接近している別の電極へと通過させ、材料をアークの熱にさらす。このプロセスは材料を融合させる際に有効であるが、化合物中の元素の一定しない混合と蒸発が理由となる材料の若干の無制御の損失とを引き起こし、これは、得られた化合物の特性を、無制御でかつ予測できない様式で大きく損ない得る現象である。硬さもまた問題であり、というのは、製造プロセスは、一般に直径数インチの“カウチップ”として良く (colorfully) 周知の、得られた化合物の不規則な形状の塊を生じるからである。“チップ”は非常に硬質であり、打撃による衝撃 (percussive shocking) またはチップをへき開して有用なサイズにする他の破碎方法によってのみより小さな形状へと加工される。こうしたプロセスは、その硬さ及びその機械的韌性の両方を大きく低下させる小さな割れを完成品中に残す。破碎後の材料の再溶解は、高コストを課し、規則的な粒度または形状を効果的に実現することができない。従って、炭化物は小さな球及び他の好ましい形状で入手可能であるが、こうした球は最適に構成されず、不規則なサイズを有し、高価であり、有効性に欠ける。

#### 【0007】

周知の分野は現在、製造におけるプロセス変動または成形の最中の材料の劣化が理由となって、最適化された特性の損失無しに多炭化物材料を小さく規則的な形状へと形成できるプロセスを有しない。

#### 【0008】

粉碎としても周知の粒子の低減は非常に古い分野であり、例えば古代人によって石製の車輪による粉碎 (stone wheel grinding) によって穀物から粉を製造するために実施された。その後の実施は様々な産業用途のためにより小さくより規則的な粉末を必要とし、こうした製品を製造するためにより洗練された技術、例えば媒体磨碎 (media milling) が開発された。現代技術及び実施は現在、ミクロン、1000分の数ミクロン、及びオングストローム単位さえも測定され、こうした低減された寸法での粒度のより大きな規則性及び純度を有するさらに微細な粒子を必要としている。

#### 【0009】

ちょうど石製の車輪による粉碎が、より初期の工業プロセスにとって必要な粉末を確実に提供できなかったように、現在の媒体ミル (media mill) 及び同様の技術は、現在特定の用途にとって必要な超微細及び超規則的粒子を確実に提供することができない。

#### 【0010】

粒子のサイズを低減する様々な方法が用いられてきた。多くは、球、ロッドまたはより不規則な物体のような材料 (“粉碎媒体”) を使用して、低減るべき材料 (“生成物材料”) を、粉碎 (grinding)、磨碎、粉碎 (communition)、または分散として周知のプロセスによって破碎するかまたは打ってより小さな寸法にする。粉碎媒体は、直径数インチの鉱石破碎機から、それ自体を使用してはるかに小さな粒子を磨碎するミクロンサイズの粒子まで、サイズの大きな幅がある。粉碎媒体はまた形状が大きく変化し、球形、半球形、偏球、対角、ロッド、及び他の形状 (下文で “成形済み媒体”) 、並びに不規則な天然の形状の例えば砂の粒子を含む。

#### 【0011】

粉碎媒体は、ボールミル、ロッドミル、アトライタミル、攪拌媒体ミル、ペブルミル等のような様々な装置において使用される。その設計の相違にかかわらず、全てのミルは、生成物材料を粉碎媒体の周りに分布させることによって、及び、粉碎媒体ユニット間に衝突を生じさせ、その結果、衝突する粉碎媒体ユニット間に生成物材料粒子が位置決めされることによって稼働する。こうした衝突は、より小さな寸法への生成物材料粒子の破壊を引き起こし、これは、“サイズ低減”または“粉碎”として説明されている周知の効果である。

#### 【0012】

粉碎媒体として使用される材料はまたしばしば、施用研磨材として使用される。例えば、このような材料は金型中で凝集し、金型中に注がれ、冷却されて、バインダー材料によ

10

20

30

40

50

って含浸された“硬質体”にするバインダーの例えは溶融金属によって一緒に保持される。この種類の硬質体材料（また“硬質体”として周知である）は、深井戸掘削及び他の用途において使用される。同様のプロセスを使用して、研削ディスク及び研削砥石中に材料を含浸させる。様々な接着剤を使用して、紙やすり、研磨ベルト、及び同様の製品として使用するために材料を織物、紙及び他の階層に結合する。

#### 【0013】

異なる粉碎及び磨碎技術は、異なる平均生成物材料粒度及び均一性を生じる。結果の全体の相違は主に、粉碎媒体のサイズ及び形状の関数として得られる。大きな粉碎媒体は、粗いプロセスに適しているかまたはより微細なプロセスによってさらに精製するのに適した比較的に大きく不規則な生成物材料粒子を生じる。小さな粉碎媒体を使用して、それ自体を目的としてより微細でより規則的な材料を生じることができ、またはクリスタリット凝集体を変更することができ、またはメカノケミカル合金化を引き起こすことができ、または幾つかのこれらの組合せを行うことができる。小さな粉碎媒体はまた、研磨、バニシング、及びばり取りのために使用される。ミルを時々直列で使用し、次第により小さな粉碎媒体を用いて、生成物材料粒度を順にさらに低減する。粉碎媒体の形状の変化は一般に、粒度の規則性、磨碎プロセスの効率、所定のサイズ低減を実現するための全コスト、及び他のファクターに影響する。こうした効果は一般に当分野において周知である。

#### 【0014】

極めて小さな粒度は多くの新たな用途のために有用であることが証明されつつある。しかしながら、標準化されかつ許容可能な結果にとって必要なサイズ低減及び規則性は、いかなる現在の磨碎方法によても実現することができない。製造は現在、許容不可能なプロセス変動を有する大きな速度で、または、許容不可能な時間及び経費を有する非常に小さな速度での薬品沈殿のような他の粒子製造方法を必要としている。

#### 【0015】

他の重要な効果は、粉碎媒体の組成自体を変化させることによって得られる。次の3つの材料特性が、粉碎媒体性能に主に影響する：硬さ、質量密度、及び機械的韌性。粉碎媒体の硬さは磨碎有効性を決定し、質量密度は磨碎効率を決定し、一方、機械的韌性は、生成物純度及び全プロセス効率を決定する。硬質材料は、有効な磨碎のために生成物材料との衝突においてエネルギーを効果的に移動させ、高密度材料は、生成物材料との衝突当たりのエネルギー移動を増大させ、従って特に小寸法粉碎媒体のための磨碎効率を増大させ、強韌な材料は、これが破損し生成物材料を汚染するかまたは他の状況で交換を必要とするまでにより長い期間使用できる。理想的な磨碎材料は従って非常に硬質であり、非常に高い質量密度を有し、非常に強韌である。好ましくは、こうした特性は、粉碎媒体のサイズを低減する時に保持され、粉碎媒体の選択された形状に無関係である。

#### 【0016】

粉碎媒体のための材料を設計する歴史は、こうした材料特性間の妥協を受け入れる歴史であり、というのは、こうしたファクターのうちの1つの改良は以前に、他のもののうちの1つ以上を相殺となるように低下させたからである。例えば、イットリア安定化済みジルコニアは良好な機械的韌性を示すが、低い質量密度を有する。様々な金属媒体は、比較的に高い質量密度を有するが、低い機械的韌性を有する。炭化物は小さな寸法でさえも極度の硬さ及び質量密度を示したが、許容不可能な生成物汚染及び多くの用途に適合しないより一般的なプロセス故障を引き起こす避けられない媒体破損を有した。

#### 【0017】

米国特許第5,407,564号（Kaliski）は例示となる。Kaliskiは、高い理論密度の要件を有し、サイズが10～100ミクロンの範囲にわたり、タンゲステン、タリウム、ニオブ、及びバナジウムから選択される一連の高質量密度単一元素炭化物を開示している。Kaliskiが説明しているように、高理論密度無孔質材料が必要である。こうした材料は、制御された実験室条件下で少量の微細で規則的な生成物材料を製造する際に印象的な結果を示した。彼の実施例を反復することで、生成物材料の金属の及び他の汚染を引き起こした機械的韌性の欠如が理由となってより長期にわたるより大量の製造の試みが失敗したので、

彼の発明は磨碎済み生成物の汚染を引き起こすことが示された。金属バインダーを有しない高密度セラミックスの例えは炭化タングステンを二炭化タングステンと組み合わせたものはまた、高い磨碎効率を得るための手段としてKaliskiによって開示されたが、粉碎媒体からの生成物材料の汚染を有した。Kaliskiは彼の請求された材料の中で選択して、その汚染物が最も良好なまたは少なくとも最少の損傷を磨碎済み生成物に提供するものを選択することを特に推奨している。こうした材料は性質を変化させたが、生成物材料汚染物の問題を解決せず、機械的韌性の問題を解決しなかった。むしろ、こうした材料は劣化によって破損して、媒体ミルにおける研磨材として働き、生成物を汚染し、かつてミル自体を深刻に損傷させた硬質かつ微細で不規則な破片になる傾向があった。

## 【0018】

10

米国特許第5,704,556号 (McLaughlin) は、金属バインダーを有せず寸法が直径100ミクロン未満のセラミック粉碎媒体を開示している。こうした材料は、許容可能な程度に硬質であり、Kaliskiにおいて開示されているものよりも大きな機械的韌性を示すが、多くの用途または他のものにおける最適効率にとって十分な密度を欠く。

## 【0019】

本発明の発明者は、入手可能な球形炭化物（单一元素炭化物のもののみが当分野において周知である）から適切な粉碎媒体を製造するよう努力した。炭化タングステン／二炭化タングステン球をKaliskiの仕様に準じて購入し、振とう機ミルにおいて使用したが、Kaliskiによって引用されている程度までの粉碎は明白ではなかった。プラズマ処理済み球形炭化タングステン／二炭化タングステンをまた別の源からKaliskiの仕様に準じて、製造規模で試験するのに十分な量購入した。この粉碎媒体は不十分な機械的韌性が理由となって破壊し、生成物を汚染し、媒体ミルを広範囲に損傷した。炭化タングステンは、媒体速度、流量、材料体積、及び他の磨碎変数の実験的変動にもかかわらず、機械的韌性の欠如が理由となって破損した。Kaliskiの仕様に準じて、粉碎媒体材料を世界中の幾つかの異なる源から得たが、調達の相違は結果の有意な差を生じなかった。Kaliskiの仕様に準じて供給された全ての材料を用いた全ての試みにおいて、生成物汚染のレベルが有用性に対する制限となった。

20

## 【0020】

米国特許第2,581,414号 (Hochberg)、米国特許第5,478,705号 (Czekai)、及び米国特許第5,518,187号 (Bruno) は、高い機械的韌性を示し、粉碎媒体の破損時に比較的に良性の生成物材料汚染を引き起こすポリマー粉碎媒体を開示している。しかしながら、これは、セラミックスと比較して低い硬さ及び密度を示す。ポリマー粉碎媒体は従って、生成物汚染に敏感な比較的に軟質な生成物材料の磨碎において有用となり得、また、処理コストに比較的に敏感でない産業において、例えば薬剤処理においてまたは分析のための生物学的細胞の分散において有用となり得るが、産業用途の大部分にとっては適切ではない。

30

## 【0021】

米国特許第3,690,962号、同第3,737,289号、同第3,779,745号、及び同第4,066,451号（全てRudyに付与された）は、切削工具として使用するための特定の多炭化物を開示している。開示された多炭化物は、磨碎のために有用であると期待される硬さ、密度及び機械的韌性の組合せを示したが、入手可能な多炭化物材料に関する周知の幾何学的形状はこれらをこのような使用に適合しないものにした。困難は、現在の製造方法によって製造される多炭化物材料の大きなサイズを含み、部分的にはその硬さ及び機械的韌性が理由となって材料を機械加工または他の方法で操作して磨碎のために有用なサイズ及び形状にする際の困難を含んだ。

40

## 【0022】

V. N. Eremenko, et al, "Investigations of alloys or the ternary systems W-HfC-C and W-ZrC-C at subsolidus temperatures," Dokl. Akad. Nauk. Ukr. SSSR, Ser. A No. 1, 83-88 (1976); L. V. Artyukh, et al, "Physicochemical reactions of tungsten carbide with hafnium carbide," Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., No. 4, 634-637 (1976); and T. Ya. Velikanova, et al, "Effect of alloying on the structure and

50

properies of cast WC<sub>1-x</sub> Materials," Poroshkovaya Metallurgiya, No. 2 (218), 53-58, (1981)は、少量の他の炭化物形成元素の添加に対して単一元素炭化物の特性がいかに鋭敏になり得るかを教示している。この事実は、多炭化物元素の研究を大きく妨げた。

### 【0023】

上記に要約したように、従来技術の粉碎媒体は全て、幾つかの技術的不利益という欠点を有し、粉碎媒体材料の急増をもたらし、かなりの経済的負担を生じ、また汚染が理由となって技術的に劣った磨碎済み生成物をもたらす。

### 【発明の開示】

### 【0024】

簡潔に述べると、粉碎媒体は、サイズが直径0.5ミクロン～100mmの範囲にわたる成形済み媒体の例えは球またはロッドを含む。媒体は、2種の異なる炭化物形成元素及び炭素から本質的になる多炭化物材料であり、元素状態の炭化物形成元素はあってもなくてもよい。媒体は、極めて高い質量密度、極度の硬さ、及び極度の機械的韌性を有する。

### 【0025】

本発明の具体例によれば、粉碎媒体は、炭素及び少なくとも2種の異なる炭化物形成元素から本質的になる多炭化物材料を含み、ここで、多炭化物材料は、サイズが直径0.5ミクロン～100mmの範囲にわたる成形済み粉碎媒体へと形成される。

### 【0026】

本発明の具体例によれば、粉碎媒体の製造方法は、炭素及び少なくとも2種の異なる炭化物形成元素から本質的になる多炭化物材料から媒体を形成する工程を含み、ここで、多炭化物材料は、媒体ミルにおいて使用するための粉碎媒体として形成される。

### 【0027】

本発明の具体例によれば、被覆材(cladding material)において使用するための球の製造方法は、炭素及び少なくとも2種の異なる炭化物形成元素から本質的になる多炭化物材料から球を形成する工程を含む。

### 【0028】

本発明の具体例によれば、サーフェーシング材料(surfacing material)において使用するための球の製造方法は、炭素及び少なくとも2種の異なる炭化物形成元素から本質的になる多炭化物材料から球を形成する工程を含む。

### 【0029】

本発明の具体例によれば、硬質体材料において使用するための球の製造方法は、炭素及び少なくとも2種の異なる炭化物形成元素から本質的になる多炭化物材料から球を形成する工程を含む。

### 【0030】

本発明の具体例によれば、粉碎媒体の製造方法は、炭化物の元素状金属と共に、炭素並びにクロム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、チタン、タングステン、モリブデン、バナジウム、及びジルコニアからなる群から選択される1種の元素から本質的になる多炭化物材料から媒体を形成する工程を含む。

### 【0031】

本発明の具体例によれば、被覆材において使用するための球の製造方法は、炭化物の元素状金属と共に、炭素並びにクロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、レニウム、タンタル、タリウム、チタン、タングステン、バナジウム、及びジルコニアからなる群から選択される1種の元素から本質的になる多炭化物材料から球を形成する工程を含む。

### 【0032】

本発明の具体例によれば、サーフェーシング材料において使用するための球の製造方法は、炭化物の元素状金属と共に、炭素並びにクロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、レニウム、タンタル、タリウム、チタン、タングステン、バナジウム、及びジルコニアからなる群から選択される1種の元素から本質的になる多炭化物材料から球を形成する工程を含む。

### 【0033】

10

20

30

40

50

本発明の具体例によれば、硬質体材料において使用するための球の製造方法は、炭化物の元素状金属と共に、炭素並びにクロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、レニウム、タンタル、タリウム、チタン、タンクステン、バナジウム、及びジルコニウムからなる群から選択される1種の元素から本質的になる多炭化物材料から球を形成する工程を含む。

#### 【0034】

本発明の具体例によれば、媒体ミル中で生成物を磨碎する方法は、炭素及び少なくとも2種の炭化物形成元素から本質的になる多炭化物材料から本質的になる媒体を使用する工程を含み、ここで、多炭化物は、媒体ミルにおいて使用するための媒体として形成される。

#### 【0035】

本発明の具体例によれば、媒体ミル中で生成物を磨碎する方法は、炭化物の元素状金属と共に、炭素並びにクロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、レニウム、タンタル、タリウム、チタン、タンクステン、バナジウム、及びジルコニウムからなる群から選択される1種の元素から本質的になる炭化物媒体を使用する工程を含む。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0036】

本発明によれば、本化合物は、炭素及び2種以上の異なる炭化物形成元素（“多炭化物材料”、下記により十分に定義する）の組合せから形成される。多炭化物材料は、極度の硬さ、極度の密度、及び極度の機械的韌性を有する。本発明においては、多炭化物材料の炭化物形成元素の選択、及びこうした元素の任意の組合せのための正確な比例組成を修正して、材料の特性を変更する。多炭化物材料を、選択された炭化物の1つ以上の元素状金属と組み合わせて、材料の延性及び他の特性を変更する。新規な製造方法の使用によって、多炭化物材料を有效地かつ効果的に様々な成形済み媒体へと好ましくは球へと形成する。

#### 【0037】

本発明の製造方法は、適切な元素組成を維持して、所望の材料特性を最適化し、有用な成形済み媒体を製造し、材料の破碎または他の劣化を避けて前記成形済み媒体を生成し、製造コストを大きく低減してこのような材料から形成された成形済み媒体を製造し、同時に、得られる材料の特性を改良する。本製造方法は、媒体ミル中の粉碎媒体（“多炭化物粉碎媒体”）として使用するのに適した最適化された多炭化物材料の小さく規則的な球を製造する。本発明の多炭化物粉碎媒体は、サイズが100mm以上～0.5ミクロン以下の範囲にわたる成形済み媒体において使用され、同時に、その有効な材料特性を維持する。多炭化物粉碎媒体を、媒体ミルにおいて並びに様々な設計及び容量の他の現存する磨碎プロセスにおいて使用する。このような多炭化物粉碎媒体のこのような使用によって、現存する磨碎媒体材料の利用によるよりも大きな生成物材料サイズ低減、サイズ調節、及び純度設計を実現できる。

#### 【0038】

このような使用は、現在の粒度低減方法の効率及び結果を改良する。より有効でない方法は、予備プロセス工程として使用されて、比較的に大きなサイズ及び不規則性を有する粒子を製造する可能性があり、こうした粒子を本発明によってさらに精製する。

#### 【0039】

本発明の多炭化物粉碎媒体は、例えば硬質体、研削砥石、研磨紙及び織物、被覆材、及び硬質コーティング材料の製造のような媒体ミル以外の様々な用途において有効に使用される。

#### 【0040】

本発明は、以前には達成できなかった寸法及び純度で材料の製造を可能にする（“超微粒子”）。超微粒子は、以前には達成できなかっかまたはより有効でないか若しくはより高価な方法によってのみ達成できた生成物の製造を可能にしよう。例は、サブミクロンサイズの酸化物の例えばチタンの酸化物を含む。十分に低い不純物を有するチタニアの特定の酸化物の低減は、この化合物に高い透明度を含む特殊な特性を示せる。顔料の微細

10

20

30

40

50

なサイズ低減は、染料及び塗料における色分布の有効性を改良する。同様の結果は、ワニス及び他の仕上げ剤の高い精製によって得られる。特定の金属及び他の材料の例えばコバルト、水素化物、モリブデン、窒化物、チタン、タンクステン、及び様々な合金及びこれらの他の化合物の超微粒子は、以前には実現されなかった経済的または性能特性で、以前には入手できなかった超合金及び他の組合せにおいて材料の製造を可能にしよう。ダイヤモンド粒子を、周知の粉碎媒体と比較してその硬さが理由となって以前には得られなかつた寸法に低減でき、低減されたコストでダイヤモンド粒子のより効果的な使用を可能にする。超微粒子が入手可能になり、以前にはガラスまたはシリコンまたは他の半導体のエッチングによってのみ得られた微小電気機械的製品及び他のミクロンスケール装置へと、成形、静電堆積及び他の周知の方法によって形成できる。超微粒子を特定の液体に導入して、熱伝達の特殊な特性、溶解度及び他の特性を示す流体を形成できる。

10

#### 【0041】

本発明の使用によって、より粗い磨碎または高速沈殿によって作製された試料を、高速で及び比較的に低コストで、好ましい仕様に適合させた多炭化物粉碎媒体を用いる磨碎プロセスによってさらに精製する。本発明の請求された方法によって、他の貴重な材料が一意的に可能になる。

#### 【0042】

本発明はまた、周知の製造方法によって実現されるものよりも優れた幾何学的形状を有する超微粒子の製造を可能にする。例えば、薬品沈殿は極めて小さな寸法の特定の材料の粒子を生成し得る。こうした粒子は、しかしながら、一般に平滑で丸形の形状を示す。図1は、沈殿によって原子的に組立てられた(assembled atomistically)粒子を示す。このような粒子はまた、周知の手段の例えばゾルゲル、蒸気相凝縮等によって製造される粒子に一般的なものである。粒子の表面のトポグラフィを扱う科学は、識別できるへき開ファセット及びへき開段を有する破壊された表面に関して述べている。こうした2つの形状特徴は、非常に小さな粒子を製造する周知の処理方法によって製造された粒子には明確に存在しない。従来技術の方法に従って製造された粒子における別の欠落した形状特徴は、凹部(concavity)である。凹部は、表面の幾つかの部分が、囲繞する表面の下にある状態であると定義される。沈殿した粒子においては、表面は球根状(bulbulous)であり、表面の一部分が、囲繞する表面よりも上に突出することを意味し、これは例えば球の場合には常に当てはまる。

20

#### 【0043】

図2に示すように、本発明に従った磨碎によって製造された超微粒子は、他の手段によって形成された材料と比較して、へき開した表面を有するより角状の幾何学的形状(more angular geometries)及びより高い活性を示す角状交差表面(angular intersecting surface)を示し、沈殿及び同様の方法によって製造された同様のサイズ及び寸法の粒子に勝る優れた化学的及び機械的性質を示す傾向がある超微細磨碎済み粒子を生じる。本発明の磨碎方法によって製造された非常に小さな粒子の、角、平坦な縁部等に留意されたい。

30

#### 【0044】

本発明に従って製造された触媒は、全ての寸法が $30 \times 10^{-9}$ メートル未満であり、へき開した表面を有し、触媒は、多数のへき開ファセット及び/またはへき開段を有するその粒子表面形状特徴によって一意的に区別でき、触媒は他に、多数の交差表面のアキュータンスによって一意的に区別でき、ここで、縁部の弧長は縁部の半径未満であり、触媒は他に、粒子直径の5%を超える表面凹部によって一意的に区別でき、触媒は他に、多数の交差表面のアキュータンスによって一意的に区別でき、ここで、縁部半径の開先角度は、ほぼ交差表面の開先角度またはこれ未満である。

40

#### 【0045】

本発明に従って製造された金属間粒子は、全ての寸法が $30 \times 10^{-9}$ メートル未満であり、へき開した表面を有する。生成物は、多数のへき開ファセット及び/またはへき開段を有するその粒子表面形状特徴によって一意的に区別でき、生成物は他に、多数の交差表面のアキュータンスによって一意的に区別でき、ここで、縁部の弧長は縁部の半径未満

50

であり、生成物は他に、粒子直径の 5 %を超える表面凹部によって一意的に区別でき、生成物は他に、多数の交差表面のアキュータンスによって一意的に区別でき、ここで、縁部半径の開先角度は、ほぼ交差表面の開先角度またはこれ未満である。

#### 【 0 0 4 6 】

本発明の粉碎媒体はまた、他の分野において有用である。例としては、穿孔または粉碎、レーザー被覆及び他の被覆プロセスのための“硬質体”的な製造、表面材料としての使用、及び他の用途が挙げられる。例えば、粉碎媒体を、改良された耐摩耗性のために表面に施用するべき合金の成分として、媒体ミル無しで使用する。このような保護コーティングを施用する 2 つの一般的な方法は、被覆及びサーフェーシングとして周知である。こうしたもののが各々は、用いる多くの方法を有し、その選択は、目的及び処理するべき合金に依存する。一般的に、バインダー材料の例えはポリマーまたは金属を使用して、被覆またはサーフェーシングによって処理される対象の表面の上に粉碎媒体を保持する。バインダー材料を、自体は被覆またはサーフェーシング操作の最中に融解しない粉碎媒体材料と共に融解させるかまたは鋳込む。典型的な融解方法としては、レーザー、炉融解、溶接管及びプラズマ熱源が挙げられる。使用中に、バインダー材料自体はしばしば、油井掘削におけるような稼働環境によって表面に課される摩耗に耐えることができない。このバインダーの摩耗は、粉碎媒体を表面にさらし、それによって耐摩耗性表面保護を提供する。こうした同じ表面はしばしば、粉碎媒体は耐えることができる非常に高い衝撃(shock impact)にさらされる。

#### 【 0 0 4 7 】

多炭化物粉碎媒体を生成するために、化合物(“多炭化物材料”)は、炭素及び少なくとも 2 種の炭化物形成元素から形成される。本明細書において参考のために引用する米国特許第3,690,962号、第3,737,289号、第3,779,745号、及び同第4,066,451号(全てRudyに付与された)は、切削工具として使用するためのこのような多炭化物材料を製造する仕方を開示している。

#### 【 0 0 4 8 】

本発明の具体例においては、多炭化物材料は、炭素並びにクロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、レニウム、タンタル、タリウム、チタン、タンゲステン、バナジウム、ジルコニウムからなる群から選択される炭化物形成元素、及び任意の他の炭化物形成元素から形成される。十分に浸炭されず、従ってその元素状態で材料中に残存する炭化物形成元素の幾つかはあってもよい状態で、多炭化物材料を形成できる。多炭化物材料は、その材料特性に大幅に影響することなく、特定の量の不純物及び他の異質の元素を含むことができる。

#### 【 0 0 4 9 】

不規則な成形済み粒子からの球の製造は、様々な手段によって実現することができる。超高融点材料を球へと処理する 1 つの一般的な方法は、熱プラズマトーチの使用を伴う。このようなトーチは全ての多炭化物材料の融点をかなり越える温度で稼働できる。他の方法の例えは溶解霧化またはアーク溶解は、当分野に精通した人には周知であり、こうした例挙した方法の使用のみに実施を限定することを意図してはいない。要するに、材料をその融点にする熱を加える任意の周知の技術が、良好に機能しよう。他の成形済み媒体を形成する仕方も当分野において周知である。

#### 【 0 0 5 0 】

炭化物から球を形成する周知の方法もまた、周知の方法を多炭化物材料に適用した場合に球を形成するが、許容可能な球は、製造された合計の約 40 %である。従って、多炭化物材料からの球の新たな製造方法が開発された。本発明の具体例によれば、多炭化物材料からの球の製造方法は次の通り。多炭化物材料は、好ましくは、適切な比で多炭化物材料を構成することを意図した元素の微細粒子を混和することによって、成分を十分に混合することによって、不活性結合剤の導入によって混合物の安定性を維持することによって、混合物をさらに分割して凝集体(各々は、形成するべき所望の球のものにほぼ等しい質量を有する)にすることによって、元素を融合させるのに十分な熱を、さらに分割した凝集

10

20

30

40

50

体に加えることによって、及び融合した球を、その球形の形状を維持する仕方で冷却することによって、球へと形成される。この製造プロセスを使用して、多炭化物材料で構成される小さく規則的な球を製造する。規則的な幾何学的形状及び予測できる最適化された組成を有し、非常に小さな直径の、すなわち、直径 500 ミクロン未満～直径 0.5 ミクロンまでの球を製造できる。

#### 【0051】

多炭化物材料の球をこのようにして、プラズマを通過するかまたは管を下降する間に多炭化物粒子の温度をその融点を超えて上昇させるための熱プラズマトーチまたは垂直管の使用によって形成できる。このように多炭化物の温度を上昇させることができる他の方法の例えは溶解霧化またはアーク溶解もまた有効となるはずである。

10

#### 【0052】

このような球を、媒体ミル中の粉碎媒体（“多炭化物粉碎媒体”）として、硬質体ドリルビットまたは研削砥石における粉碎媒体として、“サンドブラスト”成形技術のための研磨材媒体として、及び他の用途において利用することができる。

#### 【0053】

球以外の形状を形成できる。例えば、様々な形状を、多炭化物材料の十分に小さな粒子の成形及び焼結によって形成できる。このような幾何学的形状をほぼ任意に変化させて、様々な粉碎特性を実現することができる。本製造プロセスは、製造の最中により良好に混合し、元素を蒸発させないプロセスによって多炭化物を形成し、製造された材料の予測可能性及び性能特性を改良するという点で；及び製造された材料の機械的韌性を改良するためにこれが有用な形状へと形成される間に、割れまたは他の仕方で材料を劣化しないという点で、現在の技術にまさる改良である。

20

#### 【0054】

サイズまたは形状とは無関係に、材料の極度の硬さ、極度の密度、及び極度の機械的韌性が理由となって、いかなる形状の多炭化物粉碎媒体でも、媒体ミルにおいて使用して、高純度を有する材料の効果的かつ十分な粉碎を実現することができる。このような用途においては、サイズを低減すべき生成物材料の粒子を、衝突する粉碎媒体と混和する。生成物材料粒子は粉碎媒体ユニット間に点在し、サイズが急速に低減する。 $10^{-9}$  メートルもの小さな制御された寸法までの低減を、初期原料物質、粉碎媒体及び媒体ミルまたは他の低減プロセスの適切な組合せを用いて実現でき、容易に再現できる。多炭化物粉碎媒体の設計された材料特性が理由となって、粉碎媒体ユニットの摩耗率は極めて低く、その粉碎有効性は非常に高く、極めて小さな生成物サイズへの粗粒子の効果的な転換を可能にし、同時に高純度を維持する。すなわち、多炭化物粉碎媒体は、生成物材料に対する汚染を事実上生じない。

30

#### 【0055】

多炭化物粉碎媒体からの生成物の分離は、当分野において周知の様々な手段の例えは洗浄及びろ過または重力分離によって成し遂げられる。生成物粒子は粉碎媒体よりもはるかに小さく、従って分離は効果的にかつ有効に成し遂げることができる。

#### 【0056】

適切な粉碎媒体材料の選択は、結果にとって重要である。材料の化学組成の非常に小さな変化が、粉碎または磨碎媒体としてのその性能に大きな影響を及ぼし得る。炭化物中の所定の元素の < 0.1 原子% の変化は、化合物の硬さ、機械的韌性、または他の重要な特性の 40 % 以上の変化を引き起こすことが示された。

40

#### 【0057】

磨碎のための優れた性能を有する微小球の製造のための上記の組成及びプロセスの検討の全てはまた、レーザー被覆、他のサーフェーシング技術、及び硬質体のために本発明の球を製造する場合に適用される。

#### 【0058】

例えは、本発明の媒体は、多数の炭化物形成元素と炭素で構成される任意の幾何学的形状のミル媒体を含み、8 gm/cc を超える密度並びに媒体ミル中で使用を可能にするのに十

50

分な硬さ及び韌性の組合せを有し、800 ppmを超える量までの磨碎済み生成物の汚染がない。

#### 【0059】

本発明によれば、球を含むミル媒体として、または被覆材中に、サーフェーシング材料として、または硬質体材料において使用するための、多数の炭化物形成元素と炭素で構成される球の製造方法は：

- (a) 適切な組成物の微細粒子を得て、所望の組成物を形成する工程と；
- (b) 粒子を適切な比で混和して、所望の組成物を形成し、成分の十分な混合を行う工程と；
- (c) 混合物をさらに分割して凝集体にし、各々は、ほぼ所望の球サイズの範囲のものの重量を有する工程と；
- (d) 成分の融合に適切な温度、及びこの温度での時間を提供する任意の手段によって、凝集体を少なくとも90%理論密度に融合させる工程と；を含む。

#### 【0060】

本発明によれば、チタンの酸化物のより大きな粒子を使用した、サイズ3ミクロン未満～ $1 \times 10^{-9}$ までの任意の金属のしかし特にチタンの微細な酸化物の製造方法は：

- (a) 酸化物の、特にチタンの大きな粒子を得、というのはこのような酸化物粒子は典型的にチタンの酸化物の微細粒子よりも入手する際にはるかに廉価だからであり、下文でこのような粒子を供給酸化物と呼ぶ工程と；
- (b) 8 gm/ccを超える質量密度並びに200 ppmを超える程度に磨碎済みチタンの酸化物を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で供給酸化物を処理する工程と；
- (c) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を好ましいサイズに低減するのに十分な時間、供給酸化物のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給酸化物を処理する工程と；を含む。このような酸化物は、顔料、充填剤、ガスセンサー、光電子装置、触媒のような用途、及びセラミックスの製造、構成要素の製造のために有用であり、同時に他の方法によって得るものよりも製造する際に経済的である。

#### 【0061】

本発明によれば、高度に透明なチタンの酸化物の製造方法は：

- (a) 十分に透明ではないチタニアのスラリーを得る工程と；
- (b) 8 gm/ccを超える質量密度並びに100 ppmを超える程度に磨碎済みチタンの酸化物を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中でチタニアスラリーを処理する工程と；
- (c) 粒子の粒度分布が $90 \times 10^{-9}$ メートル以下のD100を有するまでスラリーを処理する工程と；を含む。

#### 【0062】

本発明によれば、チタン金属の製造方法は：

- (a) チタニア供給材料を得、ここで、供給材料を高純度源の例えば容易に入手可能な塩化物処理済みチタニアから得る工程と；
- (b) 8 gm/ccを超える質量密度並びに800 ppmを超える程度に磨碎済みチタンの酸化物を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中でチタニアを処理する工程と；
- (c) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を約 $200 \times 10^{-9}$ メートル以下に低減するのに十分な時間、供給酸化物のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度でチタニアを処理する工程と；
- (d) 還元剤の例えば水素を別の還元剤（必要ならば）の例えばカーボサーミック還元剤（carbothermic reduction agent）の例えばCOまたは炭素と組み合わせて使用し、酸化物還元に適した条件下で、炭化チタンの形成無しに、チタニアをチタン金属に化学的に還元する工程と；
- (e) 超微細チタン金属の酸化または窒化処理を引き起こす条件下で酸素または窒素にさ

10

20

30

40

50

らされることなくチタン金属を還元装置から除去するか、または、還元装置からの除去の前に超微細チタン金属の温度を上昇させて粒子の融合を引き起こす工程と；を含む。他の還元剤は当分野において周知である。

#### 【0063】

本発明は、全ての寸法が約 $100 \times 10^{-9}$ メートル未満であり、希望するなら、狭い粒度分布を有するダイヤモンド粒子を製造するために使用でき、ダイヤモンド粒子は、C M P（化学機械研磨）及び他の研磨用途のために使用可能である。本発明によれば、このようなダイヤモンドの製造方法は：

- (a) 適切な供給材料サイズの工業用ダイヤモンドを得る工程と；
- (b) 8 gm/ccを超える質量密度並びにダイヤモンド材料のサイズ低減を引き起こすために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中でダイヤモンドを処理する工程と；
- (c) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を約 $100 \times 10^{-9}$ メートル～約 $2 \times 10^{-9}$ メートルに低減するのに十分な時間、ダイヤモンド粒子のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度でダイヤモンドを処理する工程と；
- (d) 不純物の化学的溶解によってまたは当分野において周知の他の方法によって、処理済みダイヤモンドを精製して、必要ならば汚染物を除去する工程と；を含む。

#### 【0064】

本発明によれば、エッティングまたは他の方法を用いて固体半導体材料から装置をサブストラクトに（subtractively）形成するのではなく、超微粒子を用いて装置を構築することによって、典型的にMEMSと呼ばれるミクロまたはナノスケール寸法のシリコンまたは他の半導体または他の材料の装置の製造方法は：

- (a) 標的組成物へと構成するべき所望の組成物を有する粒子状供給材料または粒子状材料の組合せを得る工程と；
- (b) 8 gm/ccを超える質量密度並びに200 ppmを超える程度に磨碎済み供給材料を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で供給材料を処理する工程と；
- (c) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を約 $200 \times 10^{-9}$ メートル以下、より好ましくは $50 \times 10^{-9}$ メートル以下に低減するのに十分な時間、サイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給材料を処理する工程と；
- (d) 当分野において周知の手段の例えは加圧成形、射出成形、凍結成形、電気泳動成形、静電堆積及び他の周知の方法によって、処理済み微粒子を成形物品へと形成し；これによって形成方法は類のないMEMS装置を生成することに対処し、これによって構造の様々な部分が様々な構成材料を有し得る工程と；
- (e) 成形物品を、装置の所定の性能に適した特性を有するのに十分な密度に融合させ、ここで、このような特性は、設計用途によって具体的に決定される工程と；を含む。

#### 【0065】

本発明によれば、SiCのより大きな粒子を使用した、サイズ1ミクロン未満～0.001ミクロンまでの微細なSiCの製造方法は：

- (a) SiCの大きな粒子を得、というのはこのような大きな粒子は典型的にSiCの微細粒子よりも入手する際にはるかに廉価だからであり、こうした粒子を供給粒子と呼ぶ工程と；
- (b) 8 gm/ccを超える質量密度並びに600 ppmを超える程度に磨碎済み粒子を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で供給粒子を処理する工程と；
- (c) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を好ましいサイズに低減するのに十分な時間、供給粒子のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給粒子を処理する工程と；を含み、このような粒子は、炭化ケイ素セラミック体、組成物中に炭化ケイ素を含むセラミック体の製造、顔料、ポリシングコンパウンド、ポリマー充填剤、センサー、触媒のような用途、及びセラミックスの製造、構成要素の製造のために有用であり、また他の方法によって

10

20

30

40

50

得るものよりも経済的である。

**【0066】**

本発明によれば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のより大きな粒子を使用した、サイズ 1 ミクロン未満～0.001 ミクロンまでの微細な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の製造方法は：

(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の大きな粒子を得る工程と；(このような大きな粒子は典型的に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の微細粒子よりも入手する際にはるかに廉価である。こうした粒子を“供給粒子”と呼ぶ。)

(b) 8 gm/ccを超える質量密度並びに 600 ppm を超える程度に磨碎済み粒子を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で供給粒子を処理する工程と；

(c) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を好ましいサイズに低減するのに十分な時間、供給粒子のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給粒子を処理する工程と；を含む。このような粒子は、アルミナセラミック体、組成物中にアルミナを含むセラミック体の製造、顔料、ポリシングコンパウンド、ポリマー充填剤、センサー、触媒のような用途、及びセラミックスの製造、構成要素の製造のために有用であり、また他の方法によって得るものよりも経済的である。

**【0067】**

本発明によれば、粒度分布  $D_{50} = 30 \times 10^{-9}$  以下を有する懸濁粒子を有するナノ流体の製造方法は：

(a) 所望の組成を有する粒子状供給材料を得る工程と；

(b) 8 gm/ccを超える質量密度並びに 400 ppm を超える程度に磨碎済み供給材料を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で供給材料を処理する工程と；

(c) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を約  $200 \times 10^{-9}$  メートル以下、より好ましくは  $50 \times 10^{-9}$  メートル以下、最も好ましくは  $10 \times 10^{-9}$  メートル以下の磨碎済み生成物に低減するのに十分な時間、サイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給材料を処理する工程と；

(d) 磨碎済み生成物を適切なキャリア流体中で濃縮し、このようなキャリア流体は用途によって指定され、水、油、及び有機化合物を含み、流体中の粒子状材料の濃縮の程度は用途によって指定される工程と；を含む。

**【0068】**

本発明によれば、タンゲステンのより大きな粒子を使用した、サイズ  $400 \times 10^{-9}$  メートル未満～ $1 \times 10^{-9}$  メートルまでの微細なタンゲステン粒子の製造方法は：

(a) タンゲステンの大きな粒子を得、というのは大きな粒子は典型的にタンゲステンの微細粒子よりも入手する際にはるかに廉価だからであり、粒子を供給粒子と呼ぶ工程と；

(b) 室化処理の周知の方法の例えれば解離したアンモニア中 500 で供給材料サイズに応じたしかし室化処理を引き起こすのに十分な時間タンゲステンを加熱することによって、供給材料を室化処理する(このような室化物は脆いことが周知である)工程と；

(c) 8 gm/ccを超える質量密度並びに 900 ppm を超える程度に磨碎済み粒子を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で室化処理済み供給粒子を処理する工程と；

(d) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を好ましいサイズに低減するのに十分な時間、供給粒子のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給粒子を処理する工程と；

(e) 希望するなら、現在当分野において周知の方法によって約 600 以上に加熱することによって、室化タンゲステン微粒子を脱室化処理する工程と；を含む。このような粒子は、タンゲステン体、タンゲステン合金体、組成物中にタンゲステンを含むセラミック体の製造、顔料、ポリシングコンパウンド、電子インク、有機金属化合物、ポリマー充填剤、センサー、触媒のような用途、及び金属-セラミックスの製造、構成要素の製造のために有用であり、また他の方法によって得るものよりも経済的である。

**【0069】**

10

20

30

40

50

本発明によれば、前の節において詳述した方法によって製造された微細なタングステン粒子からのタングステン成分またはタングステン合金成分の製造方法は：

(a) サイズ $400 \times 10^{-9}$ メートル未満、より好ましくは $100 \times 10^{-9}$ メートル未満、最も好ましくは $50 \times 10^{-9}$ メートル未満の窒化処理済みタングステン磨碎済み生成物を得る工程と；

(b) 脱窒化処理の前に窒化タングステンを緻密化し、形成することによって、粉末冶金処理によってタングステン金属成分を製造する工程と；

(c) 粒子の間からの残留ガスのフラッシングに寄与する窒素の放出を用いて、焼結温度に加熱する最中に窒化タングステン成分を脱窒化処理する工程と；

(d) 形成した成分を粒度に応じた温度で焼結し、こうした温度は実質的に市販のタングステン粉末のために現在当分野において必要とするもの未満である工程と；を含む。 10

#### 【0070】

本発明によれば、モリブデンのより大きな粒子を使用した、サイズ $400 \times 10^{-9}$ メートル未満～ $1 \times 10^{-9}$ メートルまでの微細なモリブデン粒子の製造方法は：

(a) モリブデンの大きな粒子を得、このような大きな粒子は典型的にモリブデンの微細粒子よりも入手する際にはるかに廉価であり、前記粒子を供給粒子と呼ぶ工程と；

(b) 窒化処理の周知の方法の例えば解離したアンモニア中 $500$ で供給材料サイズに応じたしかし窒化処理を引き起こすのに十分な時間モリブデンを加熱することによって、供給材料を窒化処理する（このような窒化物は脆いことが周知である）工程と；

(c) 8 gm/ccを超える質量密度並びに900 ppmを超える程度に磨碎済み粒子を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で窒化処理済み供給粒子を処理する工程と； 20

(d) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を好ましいサイズに低減するのに十分な時間、供給粒子のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給粒子を処理する工程と；

(e) 希望するなら、現在当分野において周知の方法によって約600以上に加熱することによって、窒化モリブデン微粒子を脱窒化処理する工程と；を含む。このような粒子は、モリブデン体、モリブデン合金体、組成物中にモリブデンを含むセラミック体、電子インク、有機金属化合物の製造、顔料、ポリシングコンパウンド、ポリマー充填剤、センサー、触媒のような用途、及び金属-セラミックスの製造、構成要素の製造のために有用であり、また他の方法によって得るものよりも経済的である。 30

#### 【0071】

本発明によれば、前の節の方法に従って製造された粒子からのモリブデンまたはモリブデン合金成分の製造方法は：

(a) サイズ $400 \times 10^{-9}$ メートル未満、より好ましくは $100 \times 10^{-9}$ メートル未満、最も好ましくは $50 \times 10^{-9}$ メートル未満の窒化処理済みモリブデン磨碎済み生成物を得る工程と；

(b) 脱窒化処理の前に窒化モリブデンを緻密化し、形成することによって、粉末冶金処理によってモリブデン金属または合金成分を製造する工程と；

(c) 粒子の間からの残留ガスのフラッシングに寄与する窒素の放出を用いて、焼結温度に加熱する最中に窒化モリブデンを脱窒化処理する工程と； 40

(d) 形成した成分を粒度に応じた温度で焼結し、ここで、こうした温度は実質的に市販のモリブデン粉末のために現在当分野において必要とするもの未満である工程と；を含む。

#### 【0072】

本発明によれば、コバルトのより大きな粒子を使用した、サイズ5ミクロン未満～ $1 \times 10^{-9}$ メートルまでの微細なコバルト粒子または窒化コバルト粒子の製造方法は：

(a) コバルトまたは窒化コバルトの大きな粒子を得、このような大きな粒子は典型的にガス霧化され、従ってコバルトまたは窒化コバルトの微細粒子よりも入手する際にはるかに廉価であり、このような粒子を供給粒子と呼ぶ工程と；

(b) 既に窒化処理されていない場合、窒化処理の周知の方法の例えば解離したアンモニ 50

ア中約 600 で供給材料サイズに応じたしかし窒化処理を引き起こすのに十分な時間タコバルトを加熱することによって、供給材料を窒化処理する（このような窒化物は脆いことが周知である）工程と；

(c) 8 gm/ccを超える質量密度並びに 500 ppm を超える程度に磨碎済み粒子を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で窒化処理済み供給粒子を処理する工程と；

(d) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を好ましいサイズに低減するのに十分な時間、供給粒子のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給粒子を処理する工程と；

(e) 希望するなら、現在当分野において周知の方法によって約 600 以上に加熱することによって、窒化コバルト微粒子を脱窒化処理する工程と；を含む。このような粒子は、触媒、コバルトを含む合金体、組成物中にコバルトを含むセラミック体、電子インク、有機金属化合物の製造、顔料、ポリシングコンパウンド、ポリマー充填剤、センサー、触媒、プロモーターのような用途、コバルトを含む超合金成分の製造、コバルトがバインダー金属である超硬合金産業において使用するために有用であり、また他の方法によって得るものよりも経済的である。10

#### 【0073】

本発明によれば、金属のより大きな粒子を使用した、金属窒化物からのサイズ 20 ミクロン未満～ $1 \times 10^{-9}$  メートルまでの微細な金属粒子の製造方法は：

(a) 300 ～約 900 に加熱した場合に解離する窒化物を有する金属の群から金属または金属窒化物の大きな粒子を得、このような大きな粒子は典型的にガス霧化され、従って金属または金属窒化物の微細粒子よりも入手する際にはるかに廉価であり、このような粒子を供給粒子と呼ぶ工程と；20

(b) 既に窒化処理されていない場合、窒化処理の周知の方法の例えは解離したアンモニア中窒化処理を引き起こすのに十分な温度で供給材料サイズに応じたしかし窒化処理を引き起こすのに十分な時間金属粒子を加熱することによって、供給材料を窒化処理する（このような窒化物は、延性のある金属よりも脆いことが周知である）工程と；

(c) 8 gm/ccを超える質量密度並びに 900 ppm を超える程度に磨碎済み粒子を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で窒化処理済み供給粒子を処理する工程と；

(d) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を好ましいサイズに低減するのに十分な時間、供給粒子のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給粒子を処理する工程と；30

(e) 希望するなら、現在当分野において周知の方法によって約 600 以上に加熱することによって、金属窒化物微粒子を脱窒化処理する工程と；を含む。このような粒子は、触媒、金属を含む合金体、組成物中に金属を含むセラミック体、電子インク、有機金属化合物の製造、顔料、ポリシングコンパウンド、ポリマー充填剤、センサー、触媒、プロモーターのような用途、超合金成分の製造、この請求の範囲によって処理された様々な金属を組み合わせた金属成分の製造、金属がバインダー金属である超硬合金産業において使用するために有用であり、また他の方法によって得るものよりも製造する際に経済的である。

#### 【0074】

本発明によれば、金属のより大きな粒子を使用した、金属水素化物の例えはチタン及びタンタルからのサイズ 300 × $10^{-9}$  メートル未満～ $1 \times 10^{-9}$  メートルまでの微細な金属粒子または金属水素化物粒子の製造方法は：

(a) 加熱した場合に解離する水素化物を形成する金属の群から金属水素化物の大きな粒子を得、このような大きな粒子は典型的に加圧水素化され、従って金属または金属水素化物の微細粒子よりも入手する際にはるかに廉価であり、このような粒子を供給粒子と呼ぶ工程と；

(b) 8 gm/ccを超える質量密度並びに 900 ppm を超える程度に磨碎済み粒子を汚染しないために十分な硬さ及び韌性を有する多炭化物材料の球を使用して、媒体ミル中で水素化済み供給粒子を処理する工程と；50

(c) 乾式または湿式媒体ミル中、粒度を好ましいサイズに低減するのに十分な時間、供給粒子のサイズ低減を引き起こすエネルギー強度で供給粒子を処理する工程と；

(d) 希望するなら、現在当分野において周知の方法によって脱水温度に加熱することによって、超微細金属水素化物微粒子を脱水素化する工程と；を含む。このような粒子は、触媒、金属を含む合金体、組成物中に金属を含むセラミック体、電子インク、有機金属化合物の製造、顔料、ポリシングコンパウンド、ポリマー充填剤、センサー、触媒、プロモーターのような用途、超合金成分の製造、この請求の範囲によって処理された様々な金属を組み合わせた金属成分の製造、金属がバインダー金属である超硬合金産業において使用するために有用であり、また他の手段によって得るものよりも経済的である。

## 【0075】

10

背景の節において検討したように、ミル媒体として使用するべき最適材料の探索は継続中である。多くの実験及び試験の後に、多炭化物が可能な材料であることが本願発明者によって確認された。Rudyの特許によって開示された多炭化物は、磨碎のために有用であると期待される硬さ、密度及び機械的韌性の組合せを示したが、入手可能な多炭化物材料に関する周知の幾何学的形状はこれらをこのような使用に適合しないものにした。困難は、現在の製造方法によって製造される多炭化物材料の大きなサイズを含み、部分的にはその硬さ及び機械的韌性が理由となって材料を機械加工または他の方法で操作して磨碎のために有用なサイズ及び形状にする際の困難を含んだ。

## 【0076】

20

広範な分析及び実験の後に、多炭化物粉碎媒体を使用することの有効性を、以下の実験において経験的に示した。本発明による球は、Ti、W、及びCで構成される材料を取り、直径150ミクロンの球を製造することによって形成された。この実施例における試験組成物は、86.7重量%のタンゲステン、4.5重量%の炭素、及び残りはチタンだった。この試験組成物の微粒子のアグロメレートを、RFプラズマ溶射ユニット中で球状にした(spheridized)。材料の密度は、製造しようと試みた多炭化物材料と同じであると確認された。

## 【0077】

30

本発明の多炭化物球に次に硬さ試験を受けさせた。圧縮試験を行い、ここで、单一の小さな球を2片の研磨済みタンゲステンプレート間に孤立させ、プレートのうちの1つに力を加えた。目的は、プレート及び球との間の接触箇所で極度の負荷が理由となって球が断片化するまで印加圧力を増大させることだった。予想外に、試験組成物の球は破壊せず、むしろタンゲステンプレート中に埋込まれ、純タンゲステンのものをかなり超える試験材料の硬さを証明した。第2の試験において、幾つかの球を2枚のタンゲステンプレートの間に位置決めし、上部プレートを重りで打って、球表面に高い一時慣性力を誘発した。球のいずれも破壊せず、球の多くはタンゲステンプレート中に埋込まれた。実験の2つの場合において、タンゲステンプレートは破壊し、切断されたが、球に対する明白な損傷はなかった。別の実験においては、試験組成物の球を2枚の研磨済みガラスプレートの間に置いた。圧力印加時に、ガラスは球との接触箇所の周りで微小断片化したが、球に対する損傷は観察されなかった。

## 【0078】

40

多炭化物球に機械的韌性試験を受けさせた。試験組成物の球を炭化カルシウムと共に振動ミル中に置き、全ての周知の粉碎媒体によってかなりの粉碎媒体劣化を引き起こすのに十分な時間攪拌した。粉碎媒体劣化による汚染の証拠は、生成した球のこのような使用から観察されず、非常に微細で規則的な純炭化カルシウムが得られた。

## 【0079】

多炭化物球にまた、標準的な工業プロセスにおいて使用することによって試験を受けさせた。球を大容量媒体ミルにおいて使用し、チタニアを磨碎するために使用する公称工業用製造条件下で機能させた。チタニアは特に汚染からの変色に鋭敏であり、微小球がそれ自体をかなり摩耗すること無く摩耗を与えることができるかどうか見るための敏感な指標として選択された。数十億個のチタニアの粒子を処理して、粉碎媒体劣化の知覚できる証

50

拋無しに最終粒度約 $7 \times 10^{-8}$ メートルにした。

**【0080】**

様々な材料を試験し、処理する間に、不純物を時々測定して、いかにプロセスが機能しているか見た。標準的な媒体ミル稼働条件及び直径120ミクロンの本発明の粉碎媒体を使用して、100nm未満に処理した炭酸カルシウムを用いて、試験を行った。磨碎済み生成物における汚染レベルを測定して100ppm未満であり、場合によっては10ppm未満だった。汚染レベルは常に300ppm未満であるはずであると予想される。汚染レベルは磨碎される物質に依存し、炭酸カルシウムは比較的に軟質である。汚染レベルは、アルミナを磨碎する場合でさえも常に300ppm未満であるはずであると予想される。

**【0081】**

本発明を特定の好適な具体例に関連して説明してきたが、本発明は好適な具体例に限定されるものではないことと、請求の範囲において定義される通り、本発明の範囲から逸脱することなく、本発明に様々な修正及びその他同様なものをを行い得ることとは当業者であれば理解できよう。

**【図面の簡単な説明】**

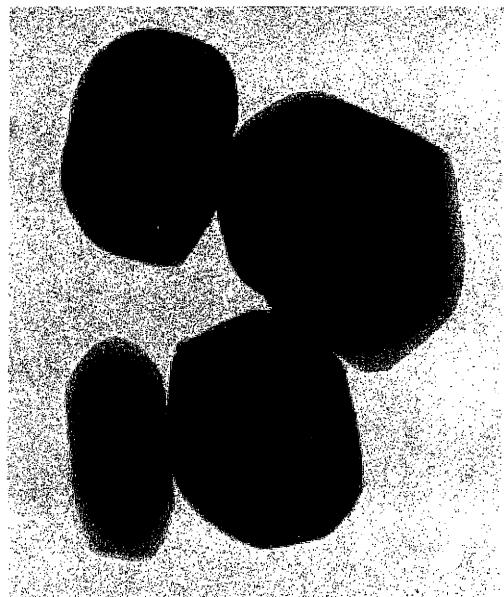
**【0082】**

【図1】従来技術に従って製造された粒子を示す。

【図2】本発明の具体例に従って製造された粒子を示す。

10

**【図1】**



従来技術

**【図2】**

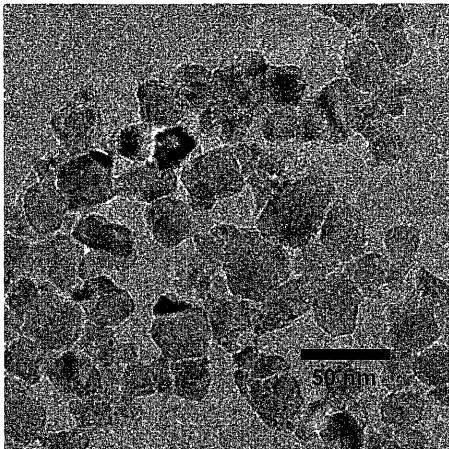


Fig. 2

---

フロントページの続き

(74)代理人 100096013  
弁理士 富田 博行

(74)代理人 100092015  
弁理士 桜井 周矩

(72)発明者 ドブス, ロバート  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 14867, ニューフィールド, バンク・ストリート 67

審査官 土井 伸次

(56)参考文献 特開平04-293557(JP,A)  
特開平08-038925(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B02C 17/20  
B01F 7/00