

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504482

(P2004-504482A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl.⁷

C 2 2 C 47/08

B 2 1 C 37/04

B 2 2 D 19/00

B 2 2 D 19/14

C 2 2 C 49/06

F I

C 2 2 C 47/08

B 2 1 C 37/04

B 2 2 D 19/00

B 2 2 D 19/00

B 2 2 D 19/14

テーマコード (参考)

3 B 1 5 3

4 K O 2 O

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-512436 (P2002-512436)
 (86) (22) 出願日 平成13年2月22日 (2001.2.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年1月14日 (2003.1.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/005604
 (87) 国際公開番号 W02002/006549
 (87) 国際公開日 平成14年1月24日 (2002.1.24)
 (31) 優先権主張番号 09/616, 594
 (32) 優先日 平成12年7月14日 (2000.7.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

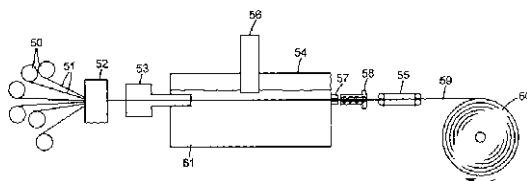
(71) 出願人 500467390
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-
 3427, セント ポール, ビー. オー.
 ボックス 33427, スリーエム セン
 ター
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也
 (74) 代理人 100081330
 弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属マトリックス複合ワイヤ、ケーブル、および方法

(57) 【要約】

複数の実質的に連続で長手方向に配置された繊維 (51) を含む少なくとも1つのトウを金属マトリックス中に有する金属マトリックス複合ワイヤ (52) に関し、繊維は、セラミック繊維、炭素繊維、およびそれらの混合物の群より選択される。本発明のワイヤは、真円度値、真円度均一性値、および/または直径均一性値などのある規定された性質を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属マトリックス中に少なくとも 1 種類の実質的に連続で長手方向に配置された複数のセラミック繊維または炭素繊維を含む少なくとも 1 つのトウを含む金属マトリックス複合ワイヤであって、前記ワイヤは、少なくとも 100 m の長さになんて、真円度値が少なくとも 0.9 であり、真円度均一性値が 2 % 以下であり、直径均一性値が 1 % 以下である金属マトリックス複合ワイヤ。

【請求項 2】

前記繊維を含むトウを複数含む請求項 1 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 3】

少なくとも 100 m の長さになんて前記直径均一性値が 0.5 % 以下である請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 4】

少なくとも 100 m の長さになんて前記直径均一性値が 0.3 % 以下である請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 5】

少なくとも 100 m の長さになんて前記真円度均一性値が 1.5 % 以下である請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 6】

少なくとも 100 m の長さになんて前記真円度均一性値が 1.25 % 以下である請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 7】

少なくとも 100 m の長さになんて前記真円度値が少なくとも 0.92 である請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 8】

前記金属マトリックスがアルミニウム、亜鉛、スズ、またはそれらの合金を含む請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 9】

前記金属マトリックスがアルミニウムまたはその合金を含む請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 10】

前記繊維の数の少なくとも約 85 % が実質的に連続である請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 11】

前記ワイヤの全体積を基準にして少なくとも約 15 体積 % の前記繊維、および約 70 体積 % 以下の繊維を含む請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 12】

前記繊維がセラミック繊維である請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 13】

前記繊維がセラミック酸化物繊維である請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 14】

前記繊維が多結晶 アルミナ系繊維である請求項 2 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 15】

金属マトリックス中に少なくとも 1 種類の実質的に連続で長手方向に配置された複数のセラミック繊維または炭素繊維を含む少なくとも 1 つのトウを含む金属マトリックス複合ワイヤであって、前記ワイヤは、少なくとも 100 m の長さになんて、真円度値が少なくとも 0.85 であり、真円度均一性値が 1.5 % 以下であり、直径均一性値が 0.5 % 以下である金属マトリックス複合ワイヤ。

【請求項 16】

前記繊維を含むトウを複数含む請求項 15 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

少なくとも 100 m の長さにわたって前記真円度値が少なくとも 0.9 である請求項 16 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 18】

前記金属マトリックスがアルミニウム、亜鉛、スズ、またはそれらの合金を含む請求項 16 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 19】

前記金属マトリックスがアルミニウムまたはその合金を含む請求項 16 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 20】

前記繊維の数の少なくとも約 85 % が実質的に連続である請求項 16 に記載の複合ワイヤ 10。

【請求項 21】

前記ワイヤの全体積を基準にして少なくとも約 15 体積 % の前記繊維、および約 70 体積 % 以下の繊維を含む請求項 16 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 22】

前記繊維がセラミック繊維である請求項 16 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 23】

前記繊維がセラミック酸化物繊維である請求項 16 に記載の複合ワイヤ。

【請求項 24】

前記繊維が多結晶 アルミナ系繊維である請求項 16 に記載の複合ワイヤ。 20

【請求項 25】

金属マトリックス中に少なくとも 1 種類の実質的に連続で長手方向に配置された複数のセラミック繊維または炭素繊維を含む少なくとも 1 つのトウを含む少なくとも 1 つの金属マトリックス複合ワイヤを含むケーブルであって、前記ワイヤは、少なくとも 100 m の長さにわたって、真円度値が少なくとも 0.9 であり、真円度均一性値が 2 % 以下であり、直径均一性値が 1 % 以下であるケーブル。

【請求項 26】

前記繊維を含むトウを複数含む請求項 25 に記載のケーブル。

【請求項 27】

前記金属マトリックスがアルミニウム、亜鉛、スズ、またはそれらの合金を含む請求項 26 に記載のケーブル。 30

【請求項 28】

前記繊維がセラミック繊維である請求項 26 に記載のケーブル。

【請求項 29】

前記繊維がセラミック酸化物繊維である請求項 26 に記載のケーブル。

【請求項 30】

前記金属マトリックスがアルミニウムまたはその合金を含む請求項 26 に記載のケーブル。

【請求項 31】

コアとシェルを含み、前記コアが前記複合ワイヤを含み、前記シェルが第 2 のワイヤを含む請求項 26 に記載のケーブル。 40

【請求項 32】

金属マトリックス中に少なくとも 1 種類の実質的に連続で長手方向に配置された複数のセラミック繊維または炭素繊維を含む少なくとも 1 つのトウを含む少なくとも 1 つの金属マトリックス複合ワイヤを含むケーブルであって、前記ワイヤは、少なくとも 100 m の長さにわたって、真円度値が少なくとも 0.85 であり、真円度均一性値が 1.5 % 以下であり、直径均一性値が 0.5 % 以下であるケーブル。

【請求項 33】

前記繊維を含むトウを複数含む請求項 32 に記載のケーブル。

【請求項 34】

前記金属マトリックスがアルミニウム、亜鉛、スズ、またはそれらの合金を含む請求項 3 に記載のケーブル。

【請求項 35】

前記繊維がセラミック繊維である請求項 33 に記載のケーブル。

【請求項 36】

前記繊維がセラミック酸化物繊維である請求項 33 に記載のケーブル。

【請求項 37】

前記金属マトリックスがアルミニウムまたはその合金を含む請求項 33 に記載のケーブル。

【請求項 38】

コアとシェルを含み、前記コアが前記複合ワイヤを含み、前記シェルが第 2 のワイヤを含む請求項 33 に記載のケーブル。

【請求項 39】

金属マトリックス中に複数の実質的に連続で長手方向に配置された繊維を含む金属マトリックス複合ワイヤの製造方法であって、

所定体積の熔融金属マトリックス材料を提供する工程と、

複数の実質的に連続な繊維を含む少なくとも 1 つのトウを前記所定体積の熔融マトリックス材料に浸漬する工程であって、前記繊維はセラミック繊維、炭素繊維、およびそれらの混合物の群より選択される工程と、

前記熔融金属マトリックス材料の少なくとも一部を前記複数の繊維に溶浸させて複数の溶浸繊維を得るために、前記所定体積の熔融金属マトリックス材料の少なくとも一部を振動させる超音波エネルギーを与える工程と、

金属マトリックス中に少なくとも 1 種類の実質的に連続で長手方向に配置された複数のセラミック繊維または炭素繊維を含む少なくとも 1 つのトウを含む金属マトリックス複合ワイヤが得られるように前記熔融金属マトリックス材料を固化させる条件下で、前記複数の溶浸繊維を前記所定体積の熔融金属マトリックス材料から引き抜く工程と、を含み、前記ワイヤは、少なくとも 100 m の長さにわたって、真円度値が少なくとも 0.9 であり、真円度均一性値が 2 % 以下であり、直径均一性値が 1 % 以下である方法。

【請求項 40】

金属マトリックス中に複数の実質的に連続で長手方向に配置された繊維を含む金属マトリックス複合ワイヤの製造方法であって、

所定体積の熔融金属マトリックス材料を提供する工程と、

複数の実質的に連続な繊維を含む少なくとも 1 つのトウを前記所定体積の熔融マトリックス材料に浸漬する工程であって、前記繊維はセラミック繊維、炭素繊維、およびそれらの混合物の群より選択される工程と、

前記熔融金属マトリックス材料の少なくとも一部を前記複数の繊維に溶浸させて複数の溶浸繊維を得るために、前記所定体積の熔融金属マトリックス材料の少なくとも一部を振動させる超音波エネルギーを与える工程と、

金属マトリックス中に少なくとも 1 種類の実質的に連続で長手方向に配置された複数のセラミック繊維または炭素繊維を含む少なくとも 1 つのトウを含む金属マトリックス複合ワイヤが得られるように前記熔融金属マトリックス材料を固化させる条件下で、前記複数の溶浸繊維を前記所定体積の熔融金属マトリックス材料から引き抜く工程と、を含み、前記ワイヤは、少なくとも 100 m の長さにわたって、真円度値が少なくとも 0.85 であり、真円度均一性値が 1.5 % 以下であり、直径均一性値が 0.5 % 以下である方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、金属マトリックス内部の実質的に連続な繊維で強化された複合ワイヤ、およびそのようなワイヤを含むケーブルに関する。

【0002】

10

20

30

40

50

発明の背景

金属マトリックス複合材料（MMC）は、高い強度および剛性と軽量とを兼ね備えるため将来性のある材料として認識されている。一般にMMCは、繊維で強化された金属マトリックスを有する。金属マトリックス複合材料の例としては、アルミニウムマトリックス複合ワイヤ（例えば、アルミニウムマトリックス中の炭化ケイ素、炭素、ホウ素、または多結晶 アルミナ繊維）、チタンマトリックス複合テープ（例えば、チタンマトリックス中の炭化ケイ素繊維）、および銅マトリックス複合テープ（例えば、銅マトリックス中の炭化ケイ素繊維）が挙げられる。

【0003】

裸の空中送電ケーブルの補強部材としてのある金属マトリックス複合ワイヤの使用は特に関心が持たれている。必要電力量の増加のため既存の送電設備の送電能力の向上が求められ、規制緩和により電力潮流が変化することから、このようなケーブルに使用される新しい材料が必要とされている。

10

【0004】

円形断面を有するワイヤを利用できるのであれば、より均一に束ねられたケーブル構造体を提供するために望ましい。長さ方向に沿ってより均一な直径を有するワイヤを利用できるのであれば、より均一な直径を有するケーブル構造体を提供するために望ましい。したがって、円形断面と均一な直径を有する実質的に連続な金属マトリックス複合ワイヤが必要とされている。

【0005】

発明の要約

本発明は、実質的に連続な繊維金属マトリックス複合材料に関する。本発明の実施態様は、複数の実質的に連続で長手方向に配置された繊維を金属マトリックス中に有する金属マトリックス複合材料（例えば、複合ワイヤ）に関する。本発明による金属マトリックス複合材料は、弾性率、密度、熱膨張係数、導電率、および強度に関して所望の性質を示すワイヤに成形される。

20

【0006】

本発明は、金属マトリックス中に複数の実質的に連続で長手方向に配置された繊維を含む少なくとも1つのトウ（通常は複数のトウ）を有する金属マトリックス複合ワイヤを提供する。繊維は、セラミック繊維、炭素繊維、およびそれらの混合物の群より選択される。重要なことには、本発明のワイヤは、規定の長さにかかわらず、ある真円度、真円度均一性、および/または直径均一特性を有する。

30

【0007】

本発明の好ましい実施態様の1つは、金属マトリックス中に少なくとも1種類の実質的に連続で長手方向に配置された複数のセラミック繊維または炭素繊維を含む少なくとも1つのトウ（通常は複数のトウ）を含む金属マトリックス複合ワイヤであり、このワイヤは、少なくとも100m（好ましくは少なくとも200m、より好ましくは少なくとも300m）の長さにかかわらず、真円度値が少なくとも0.9であり、真円度均一性値が2%以下であり、直径均一性値は1%以下である。好ましくは、好ましさが増加する順に、真円度値は少なくとも0.91、0.92、0.93、0.94、または0.95であり、真円度均一性値は1.9%以下、1.8%以下、1.7%以下、1.6%以下、または1.5%以下であり、直径均一性値は0.95%以下、0.9%以下、0.85%以下、0.8%以下、0.75%以下、0.7%以下、0.65%以下、0.6%以下、0.55%以下、または0.5以下である。通常、真円度値は約0.92～約0.95の範囲内が好ましい。

40

【0008】

本発明の別の好ましい実施態様は、金属マトリックス中に少なくとも1種類の実質的に連続で長手方向に配置された複数のセラミック繊維または炭素繊維を含む少なくとも1つのトウ（通常は複数のトウ）を含む金属マトリックス複合ワイヤであり、このワイヤは、少なくとも100m（好ましくは少なくとも200m、より好ましくは少なくとも300m

50

）の長さにわたって、真円度値が少なくとも 0.85 であり、真円度均一性値が 1.5 % 以下であり、直径均一性値は 0.5 % 以下である。好ましくは、好ましさが増加する順に、真円度値は少なくとも 0.86、0.87、0.88、0.89、0.9、0.91、0.92、0.93、0.94、または 0.95 であり、真円度均一性値は 1.4 % 以下、1.3 % 以下、1.2 % 以下、1.1 % 以下、または 1 % 以下であり、直径均一性値は 0.85 % 以下、0.8 % 以下、0.75 % 以下、0.7 % 以下、0.65 % 以下、0.6 % 以下、0.55 % 以下、または 0.5 % 以下である。通常、真円度値は約 0.92 ~ 約 0.95 の範囲内が好ましい。

【0009】

別の実施態様では、本発明による複合ワイヤの製造方法を提供する。この方法は、所定体積の溶融金属マトリックス材料を提供する工程と、複数の実質的に連続な繊維を含む少なくとも 1 つのトウ（通常は複数のトウ）を所定体積の溶融マトリックス材料に浸漬する工程であって、繊維はセラミック繊維、炭素繊維、およびそれらの混合物の群より選択される工程と、溶融金属マトリックス材料の少なくとも一部を複数の繊維に溶浸させて複数の溶浸繊維を得るために、所定体積の溶融金属マトリックス材料の少なくとも一部を振動させる超音波エネルギーを与える工程と、本発明による金属マトリックス複合ワイヤが得られるように溶融金属マトリックス材料を固化させる条件下で、複数の溶浸繊維を所定体積の溶融金属マトリックス材料から引き抜く工程とを含む。

【0010】

さらに別の実施態様では、本発明による金属マトリックス複合ワイヤを少なくとも 1 本含むケーブルを提供する。ケーブル構造体における本発明によるワイヤの実施態様の利点は、例えば、ワイヤの形状および直径の均一性のためにケーブルの内部層にワイヤをより均一に束ねることが可能なことである。このような形状および直径の均一性は、ワイヤ間の間隙、または外部ワイヤ層の中でつぶれたワイヤなどのケーブルの欠陥を軽減する傾向もある。

【0011】

定義

本明細書で使用する場合、以下の用語は次のように定義される。

【0012】

「実質的に連続な繊維」は、繊維の平均直径と比較した場合に相対的にはるかに長い繊維を意味する。通常これは、繊維のアスペクト比（すなわち、繊維の長さ（ L ）と繊維の平均直径（ d ）の比）が少なくとも約 1×10^5 、好ましくは少なくとも約 1×10^6 、より好ましくは少なくとも約 1×10^7 であることを意味する。通常、このような繊維は長さが少なくとも約 50 m 程度であり、数 km 以上の長さになる場合もある。

【0013】

「長手方向に配置された」は、ワイヤの長さと同じ方向に向いた繊維を意味する。

【0014】

「真円度値」は、ワイヤ断面形状がいかに円に近づいているかの尺度であり、実施例で後述するように、規定の長さにわたって測定した単独真円度値の平均として規定される。

【0015】

「真円度均一性値」は、規定の長さにわたって測定した単独真円度値の変動係数であり、実施例で後述するように測定した単独真円度値を、測定した単独真円度値の平均で割った値の標準偏差の比である。

【0016】

「直径均一性値」は、規定の長さにわたって測定した平均直径の変動係数であり、実施例で後述するように、測定した平均直径を、測定した平均直径の平均で割った値の標準偏差の比で規定される。

【0017】

好ましい実施態様の詳細な説明

本発明は、繊維で強化された金属マトリックス複合材料を有するワイヤおよびケーブルを

提供する。本発明による複合ワイヤは、１種類以上の金属（例えば、高純度元素アルミニウム、または純アルミニウムと銅などの他の元素との合金）を含むマトリックス中に封入された、実質的に連続で長手方向に配置されたセラミック（例えば、 Al_2O_3 系）強化用繊維などの強化用繊維を複数含む少なくとも１つのトウを有する。好ましくは少なくとも繊維数の約８５％が、本発明によるワイヤ中で実質的に連続である。本発明による少なくとも１つのワイヤを、ケーブル、好ましくは送電ケーブルに取り入れることができる。

【００１８】

実質的に連続な強化用繊維の平均直径は少なくとも約５μmであることが好ましい。通常、繊維の直径は約５０μm以下であり、より一般的には約２５μm以下である。

【００１９】

好ましくは、繊維の弾性率は約１０００ＧPa以下であり、より好ましくは約４２０ＧPa以下である。好ましくは繊維の弾性率は約７０ＧPaを超える。

【００２０】

本発明による金属マトリックス複合材料の製造に有用となりうる実質的に連続な繊維の例としては、金属酸化物（例えば、アルミナ）繊維、炭化ケイ素繊維などのセラミック繊維、および炭素繊維が挙げられる。通常、セラミック酸化物繊維は、結晶質セラミックおよび／または結晶質セラミックとガラスの混合物（すなわち、結晶質セラミック相とガラス相の両方を含みうる繊維）である。

【００２１】

好ましくはセラミック繊維の平均引張強さは少なくとも約１．４ＧPaであり、より好ましくは少なくとも約１．７ＧPaであり、さらにより好ましくは少なくとも約２．１ＧPaであり、最も好ましくは少なくとも約２．８ＧPaである。好ましくは炭素繊維の平均引張強さは少なくとも約１．４ＧPaであり、より好ましくは少なくとも約２．１ＧPaであり、さらにより好ましくは少なくとも約３．５ＧPaであり、最も好ましくは少なくとも約５．５ＧPaである。

【００２２】

トウは繊維技術分野ではよく知られており、ロープ状態に集まった複数の（個別の）繊維（通常は少なくとも１００本の繊維、より一般的には少なくとも４００本の繊維）を意味する。トウは好ましくは１つのトウ当たり少なくとも７８０本の個別の繊維を含み、より好ましくは少なくとも１つのトウ当たり２６００本の個別の繊維を含む。セラミック繊維のトウは、３００m以上の長さなどの種々の長さで入手可能である。繊維の断面形状は円形や楕円形であってもよい。

【００２３】

アルミナ繊維の製造方法は、公知であり、例えば米国特許第４，９５４，４６２号（Woodら）に記載される方法が挙げられる。

【００２４】

好ましくは、アルミナ繊維は多結晶アルミナ系繊維であり、理論的酸化物を基準にして、アルミナ繊維の全重量に対して、約９９wt％を超える Al_2O_3 と約０．２～０．５wt％の SiO_2 を含む。別の態様では、好ましい多結晶アルミナ系繊維は、平均結晶粒度が１μm未満（より好ましくは０．５μm未満）であるアルミナを含む。別の態様では、好ましい多結晶アルミナ系繊維は、平均引張強さが少なくとも１．６ＧPa（好ましくは少なくとも２．１ＧPa、より好ましくは少なくとも２．８ＧPa）である。好ましいアルミナ繊維は３M Company（ミネソタ州St. Paul）より商品名「NEXTEL 610」で市販されている。

【００２５】

好適なアルミノケイ酸塩繊維は米国特許第４，０４７，９６５号（Karsstら）に記載されている。好ましくは、アルミノケイ酸塩繊維は、理論的酸化物を基準にして、アルミノケイ酸塩繊維の全重量に対して、約６７～約８５wt％の範囲の Al_2O_3 と約３３～約１５wt％の範囲の SiO_2 を含む。ある好ましいアルミノケイ酸塩繊維は、理論的酸化物を基準にして、アルミノケイ酸塩繊維の全重量に対して、約６７～約７７wt％の範

10

20

30

40

50

囲の Al_2O_3 と約 33 ~ 約 23 wt % の範囲の SiO_2 を含む。好ましいアルミノケイ酸塩繊維の 1 つは、理論的酸化物を基準にして、アルミノケイ酸塩繊維の全重量に対して、約 85 wt % の Al_2O_3 と約 15 wt % の SiO_2 を含む。別の好ましいアルミノケイ酸塩繊維は、理論的酸化物を基準にして、アルミノケイ酸塩繊維の全重量に対して、約 73 wt % の Al_2O_3 と約 27 wt % の SiO_2 を含む。好ましいアルミノケイ酸塩繊維は、3M Company より商品名「NEXTEL 440」セラミック酸化物繊維、「NEXTEL 550」セラミック酸化物繊維、および「NEXTEL 720」セラミック酸化物繊維で市販されている。

【0026】

好適なアルミノホウケイ酸塩繊維は米国特許第 3,795,524 号 (Sowman) に記載されている。好ましくはアルミノホウケイ酸塩繊維は、理論的酸化物を基準にして、アルミノホウケイ酸塩繊維の全重量に対して、約 35 wt % ~ 約 75 wt % (より好ましくは約 55 wt % ~ 約 75 wt %) の Al_2O_3 、0 wt % を超え (より好ましくは少なくとも約 15 wt %) 約 50 wt % 未満 (より好ましくは約 45 % 未満、最も好ましくは約 44 % 未満) の SiO_2 、および約 5 wt % を超える (より好ましくは約 25 wt % 未満、さらにより好ましくは約 1 wt % ~ 約 5 wt %、最も好ましくは約 10 wt % ~ 約 20 wt %) の B_2O_3 を含む。好ましいアルミノホウケイ酸塩繊維は 3M Company より商品名「NEXTEL 312」で市販されている。

【0027】

好適な炭化ケイ素繊維としては、例えば COI Ceramics (カリフォルニア州 San Diego) より商品名「NICALON」(トウ当たり 500 本の繊維)、宇部興産 (日本) より商品名「TYRANNO」、および Dow Corning (ミシガン州 Midland) より商品名「SYLRAMIC」で市販されている。

【0028】

好適な炭素繊維は、Amoco Chemicals (ジョージア州 Alpharetta) の商品名「THORNE CARBON」(1 つのトウ当たり 2000 本、4000 本、5,000 本、および 12,000 本の繊維)、Hexcel Corporation (コネチカット州 Stamford) より、Grafil, Inc. (カリフォルニア州 Sacramento) (Mitsubishi Rayon Co. の子会社) より商品名「PYROFIL」、東レ (東京、日本) より商品名「TORAYCA」、東邦レーヨン (日本) より商品名「BESFIGHT」、Zoltek Corporation (ミズーリ州 St. Louis) より商品名「PANEX」および「PYRON」ならびに、Inco Special Products (ニュージャージー州 Wyckoff) より (ニッケルコーティングされた炭素繊維) 商品名「12K20」および「12K50」で市販されている。

【0029】

通常、市販の繊維は、潤滑性を付与し取り扱い中に繊維ストランドを保護するため製造中に繊維に加えられた有機サイジング剤を含む。サイジングによって繊維の破壊が減少し、静電気が減少し、織物を製造するときなどのほこりの量が減少すると考えられている。サイジングは、例えば溶解させたり燃焼させたりすることで除去可能である。好ましくは、本発明による金属マトリックス複合ワイヤの製造前にサイジングが除去される。これによって、アルミニウムマトリックス複合ワイヤ製造前に、セラミック酸化物繊維上にはサイジングが存在しない。

【0030】

繊維上にコーティングすることも本発明の範囲内である。繊維のぬれ性の向上、繊維と熔融金属マトリックス材料の間の反応の緩和または防止などのためにコーティングを使用することができる。このようなコーティングおよびこのようなコーティングの適用方法は、繊維および金属マトリックス複合材料技術分野において公知である。

【0031】

本発明によるワイヤは、繊維とマトリックス材料の全体積を基準にして少なくとも 15 体

積% (より好ましくは、好ましくなる順に、少なくとも20、25、30、35、40、または50体積%)の繊維を含むことが好ましい。通常、本発明による金属マトリックス複合ワイヤは、繊維とマトリックス材料の全体積を基準にして約30~約70 (好ましくは約40~約60)体積%の範囲の繊維を含む。

【0032】

本発明により製造された好ましい金属マトリックス複合ワイヤの長さは、好ましくなる順に、少なくとも約100m、少なくとも約200m、少なくとも約300m、少なくとも約400m、少なくとも約500m、少なくとも約600m、少なくとも約700m、少なくとも約800m、および少なくとも約900mである。

【0033】

本発明のワイヤの平均直径は好ましくは少なくとも約0.5ミリメートル(mm)であり、より好ましくは少なくとも約1mmであり、より好ましくは少なくとも約1.5mmである。

【0034】

繊維外部に保護コーティングを設ける必要性をなくすためなどの目的で、繊維材料と有意な化学反応を起こさない(すなわち、繊維材料に対して化学的に比較的不活性である)ようにマトリックス材料を選択することができる。好ましい金属マトリックス材料としてはアルミニウム、亜鉛、スズ、およびそれらの合金(例えば、アルミニウムと銅の合金)が挙げられる。より好ましくはマトリックス材料としてはアルミニウムおよびその合金が挙げられる。アルミニウムマトリックス材料の場合、好ましくは、マトリックスは少なくとも98wt%のアルミニウムを含み、より好ましくは少なくとも99wt%のアルミニウムを含み、さらにより好ましくは99.9wt%を超えるアルミニウムを含み、最も好ましくは99.95wt%を超えるアルミニウムを含む。アルミニウムと銅の好ましいアルミニウム合金は、少なくとも約98wt%のAlと最大約2wt%のCuを含む。より高純度の金属ほど引張強さのより大きいワイヤを作製するために好ましいが、より純度の低い形態の金属も有用である。

【0035】

好適な金属は市販されている。例えば、アルミニウムは、Alcoa(ペンシルバニア州Pittsburgh)より商品名「SUPER PURE ALUMINUM; 99.99% Al」として入手可能である。アルミニウム合金(例えば、Al-2wt% Cu(不純物0.03wt%)は、Belmont Metals(ニューヨーク州New York)より入手可能である。亜鉛とスズは、例えばMetal Services(ミネソタ州St. Paul)より入手可能である(「純亜鉛」純度99.999%、および「純スズ」純度99.95%)。スズ合金の例としては、92wt% Sn-8wt% Al(これは、アルミニウムを550の溶融スズ浴に加え、その混合物を使用前に12時間静置することによって製造可能である)が挙げられる。スズ合金の例としては、90.4wt% Zn-9.6wt% Al(これは、アルミニウムを550の溶融亜鉛浴に加え、その混合物を使用前に12時間静置することによって製造可能である)が挙げられる。

【0036】

本発明による金属マトリックス複合ワイヤの製造に使用される具体的な繊維、マトリックス材料、および工程段階は、所望の性質の金属マトリックス複合ワイヤが得られるように選択される。例えば、繊維と金属マトリックス材料は、互いに十分に適合性となり、所望のワイヤを製造するためのワイヤ製造工程に十分適合するように選択される。アルミニウムおよびアルミニウム合金マトリックス複合材料のある好ましい製造技術に関するさらなる詳細は、同時係属出願の米国特許出願第08/492,960号、および出願番号WO 97/00976号(1996年5月21日公開)のPCT出願に開示されている。

【0037】

本発明による連続複合ワイヤは、例えば、連続的金属マトリックス溶浸法によって製造することができる。本発明によるワイヤの好ましい装置の概略を図1に示す。実質的に連続なセラミックおよび/または炭素繊維のトウ51が供給スプール50から供給され、円形

10

20

30

40

50

の束にまとめられ、管状炉 5 2 を通過するときヒートクリーニングが行われる。続いて繊維は減圧室 5 3 で減圧された後、金属性マトリックス材料溶融物 6 1 (本明細書では「溶融金属」とも記載する) を含有するつぼ 5 4 に入る。繊維はキャタピラ 5 5 によって供給スプール 5 0 から引き出される。溶融物のトウ 5 1 への溶浸を促進するために、繊維の近傍の溶融物中に超音波プローブ 5 6 が配置される。出口第 5 7 からつぼ 5 4 を出るとワイヤの溶融金属は冷却されて固化するが、つぼ 5 4 から完全に出る前にある程度冷却が進むこともある。ワイヤ 5 9 の冷却は、気体流または液体流 5 8 によって促進される。ワイヤ 5 9 はスプール 6 0 上に集められる。

【0038】

繊維のヒートクリーニングによって、サイジング剤、吸着水、および繊維表面に存在する他の不安定物質または揮発性物質の除去や減量が促進される。好ましくは、繊維表面の炭素含有率が 22% 未満の面積分率になるまで繊維のヒートクリーニングが行われる。通常、管状炉の温度は少なくとも約 300 であり、より一般的には少なくとも 1000 であり、その温度で少なくとも数秒間処理が行われるが、具体的な温度および時間は、使用される特定の繊維に必要なクリーニングなどに依存する。

10

【0039】

好ましくは、繊維は溶融物に入れられる前に減圧され、このように減圧を使用することで、乾燥繊維を有する局所領域などの欠陥の形成が減少またはなくなる傾向にあることが分かっている。好ましくは、好ましさが増加していく順に、繊維は 20 Torr 以下、10 Torr 以下、1 Torr 以下、および 0.7 Torr 以下の真空中に減圧される。

20

【0040】

好適な減圧システムの一例は、繊維束の直径に適合した寸法の入口管である。入口管は、例えば、ステンレス鋼またはアルミナの管であってよく、通常長さは少なくとも 30 cm である。通常、好適な減圧室は直径が約 2 cm ~ 約 20 cm の範囲であり、長さは約 5 cm ~ 約 100 cm の範囲である。真空ポンプの能力は好ましくは少なくとも 0.2 ~ 0.4 m³ / 分である。減圧された繊維は、アルミニウム浴に貫入する減圧システムの管から溶融物中に挿入されるが(すなわち、減圧された繊維は溶融物に入れられるとき減圧下にある)、溶融物は実質的に大気圧であることが一般的である。出口管の内径は、繊維束の直径と実質的に一致する。出口管の一部は、溶融アルミニウム中に入れられる。好ましくは、管の約 0.5 ~ 5 cm は溶融金属中に入れられる。この管は、溶融金属材料に対して安定であるものが選択される。通常は好適となる管の例は、窒化ケイ素管およびアルミナ管である。

30

【0041】

溶融金属の繊維への溶浸は、超音波を使用することで通常は促進される。例えば、繊維と近接するように溶融金属中に振動ホーンが配置される。好ましくは、繊維はホーン先端から 2.5 mm 以内にあり、より好ましくはホーン先端から 1.5 mm 以内にある。ホーン先端はニオブまたは、95 wt% Nb - 5 wt% Mo や 91 wt% Nb - 9 wt% Mo などのニオブ合金から作製されることが好ましい。金属マトリックス複合材料の製造のための超音波の使用に関するさらなる詳細については、例えば、米国特許第 4,649,060 号 (Ishikawa ら)、第 4,779,563 号 (Ishikawa ら)、および第 4,877,643 号 (Ishikawa ら)、米国特許出願第 08/492,960 号、ならびに公開番号第 WO 97/00976 号 (1996 年 5 月 21 日公開) の PCT 出願を参照されたい。

40

【0042】

溶浸中および/または溶浸前に溶融金属は脱気(例えば、溶融金属中に溶解する気体(例えば、水素)量の減少)されることが好ましい。溶融金属の脱気方法は金属加工分野においては公知である。溶融物の脱気によって、ワイヤ中のガスによる多孔度が減少する傾向にある。溶融アルミニウムの場合、好ましくは溶融物の水素濃度は、好ましくなる順に 0.2、0.15、および 0.1 cm³ / アルミニウム 100 g 未満である。

【0043】

50

出口ダイは、所望のワイヤ直径が得られるように構成される。通常、長さ方向にそって均一な円形のワイヤが得られることが望ましい。通常、出口ダイの直径は、ワイヤの直径よりわずかに大きい。例えば、約50体積%のアルミナ繊維を有するアルミニウム複合ワイヤ用の窒化ケイ素出口ダイの直径は、ワイヤの直径よりも約3%小さい。好ましくは、出口ダイは窒化ケイ素から作製されるが、他の材料が有用となる場合もある。当技術分野で出口ダイとして使用されてきた他の材料としては、従来のアルミナが挙げられる。しかしながら本出願人らは、窒化ケイ素出口ダイは従来のアルミナダイよりも有意に摩耗が少なく、したがって所望の直径および形状のワイヤを特にワイヤの長さ全体にわたって得るためにはより有用であることを発見した。

【0044】

通常、ワイヤは出口ダイを出た後で、ワイヤを液体（例えば、水）または気体（例えば、窒素、アルゴン、または空気）と接触させることによって冷却される。このように冷却は、所望の真円度および均一な性質を得るために有用である。

【0045】

好ましくは、本発明によるワイヤの平均直径は少なくとも1mmであり、より好ましくは少なくとも1.5mm、2mm、2.5mm、3mm、または3.5mmである。

【0046】

本発明による金属マトリックス複合ワイヤはさまざまな用途に使用可能である。これらは特に空中送電ケーブルに有用である。

【0047】

理論によって束縛しようとするものではないが、従来の金属製ワイヤの場合、ワイヤの引張強さのばらつきはワイヤの断面積のばらつきと正比例するため、直径の制御は重要である。理論によって束縛しようとするものではないが、複合体の場合には、複合ワイヤの引張強さは、断面積のばらつきではなくワイヤに含まれる繊維量が大きく関係している。

【0048】

ケーブルには引張応力と曲げ応力の両方が作用することがあり、これによってケーブルを構成する材料（例えば、ワイヤ）の伸張（ひずみとも呼ばれる）が起こる。材料にかかる種々の機械的荷重（例えば、引張、ねじれ、および曲げ）による全体のひずみは成分のひずみを重ね合わせたものであることは当業者であれば理解できるであろう。ひずみの引張成分はワイヤ断面に沿って均一であるが、ひずみの曲げ成分はワイヤ断面にわたって不均一であり、これは断面の外径で最大値となり、ワイヤの中心軸で最小値となる。その結果、ワイヤの直径のあらゆるばらつきは、ワイヤに加わる曲げ応力のばらつきの原因となりうる。材料に加わる全体のひずみがある値（「破壊応力」と呼ばれる）を超えると、材料の破断および破壊が起こる。金属マトリックス複合材料で、大きな引張荷重が曲げ荷重と重なる過酷な荷重状況では、直径のばらつきが原因となって、最大曲げ位置のケーブル内部でワイヤの早期破壊が発生しうる。

【0049】

ワイヤの直径は、形状的な理由でも重要である。円形断面を有するワイヤを使用できることは、ケーブル内部の充填を向上させるために望ましい。さらに、個々のワイヤの直径のばらつきは、全体のケーブル自体のばらつきの原因となりうるので望ましくない。

【0050】

本発明によるケーブルは、均質（すなわち、1種類のみ金属マトリックス複合ワイヤを含む）の場合もあるし、不均質（すなわち、金属ワイヤなどの複数の第2のワイヤを含む）場合もある。不均質ケーブルの例としては、コアが本発明による複数のワイヤを含むことができ、複数の第2のワイヤ（例えば、アルミニウムワイヤ）有するシェルを有する。

【0051】

本発明によるケーブルは撚ることができる。通常、撚線ケーブルは、中心ワイヤと、中心ワイヤのまわりにらせん状に撚られるワイヤの第1の層とを有する。ケーブルの撚線は、最終ケーブルを得るためにワイヤの1つ1つのストランドを組み合わせるらせん状に配置する工程である（例えば、米国特許第5,171,942号（Powers）および第5

10

20

30

40

50

、554、826号(Gentry)を参照されたい)。得られるらせん状撚線ワイヤロープは、同じ断面積の中実ロッドよりも可撓性が高くなる。ケーブルの取り扱い、取り付け、および使用の際に全体的に円形の断面形状を撚線ケーブルが維持することでも、らせん状に配列することは有益である。らせん状に巻かれたケーブルは、わずか7本の個別のストランドを有するものから、50以上のストランドを有する一般的な構造まで挙げることができる。

【0052】

本発明による送電ケーブルの一例を図2を示しており、本発明による送電ケーブル130は、19本の個別の複合金属マトリックスワイヤ134のコア132のまわりが、30本の個別のアルミニウムまたはアルミニウム合金ワイヤ138のジャケット136で囲まれてもよい。同様に、多くの代案の1つとして図3に示されるように、本発明による空中送電ケーブル140は、37本の個別の複合金属マトリックスワイヤ144のコア142のまわりが、21本の個別のアルミニウムまたはアルミニウム合金ワイヤ148のジャケット146で囲まれてもよい。

10

【0053】

図4は、撚線ケーブル80のさらに別の実施態様を示している。この実施態様では、撚線ケーブルは、中心金属マトリックス複合ワイヤ81Aと、中心金属マトリックス複合ワイヤ81Aの周囲にらせん状に巻き付けられた金属マトリックス複合ワイヤの第1の層82Aとを含む。この実施態様は、第1の層82Aの周囲にらせん状に撚られた金属マトリックス複合ワイヤ81の第2の層82Bをさらに含む。任意の好適な本数の金属マトリックス複合ワイヤ81を任意の層に使用することができる。さらに、希望するのであれば、撚線ケーブル80が3層以上を有するようにすることもできる。

20

【0054】

本発明によるケーブルは、裸のケーブルとして使用することができるし、あるいはより大きな直径のケーブルのコアとして使用することもできる。また、本発明によるケーブルは、複数のワイヤの周囲に維持手段を有する複数のワイヤの撚線ケーブルであってもよい。この維持手段は、例えば、図4に83として示される接着剤を有するまたは有さない巻き重ねられたテープであってもよいし、あるいはバインダーであってもよい。

【0055】

本発明による撚線ケーブルは、多数の用途で有用である。このような撚線ケーブルは、軽量、高強度、良好な導電性、低熱膨張係数、高い使用温度、および耐食性を兼ね備えるため、空中送電ケーブルに使用することが特に望ましいと考えられる。

30

【0056】

好ましい実施態様の1つのこのような伝送ケーブル90の端面図を図5に示す。このような伝送ケーブルは、コア91を有し、これは本明細書に記載の任意の撚線コアであってもよい。送電ケーブル90は、撚線コア91のまわりに少なくとも1つの導体層も有する。図示されるように、送電ケーブルは2つの導体層93Aおよび93Bを有する。希望に応じて、より多くの導体層を使用することもできる。好ましくは、各導体層は、当技術分野で公知の複数の導線を含む。導線に好適な材料としては、アルミニウムおよびアルミニウム合金が挙げられる。当技術分野で公知の好適なケーブル撚線装置によって撚線コア91周囲に導線を撚ることができる。

40

【0057】

撚線ケーブルを最終物品として使用したり、別の後の物品の中間物品または成分として使用したりする別の用途では、撚線ケーブルは、複数の金属マトリックス複合ワイヤ81の周囲に導体層が存在しないことが好ましい。

【0058】

金属マトリックス複合ワイヤから製造されるケーブルに関するさらなる詳細は、例えば、米国特許出願第09/616,784号(本出願と同一日に出願された)、米国特許出願第08/492,960号、ならびに出願番号WO97/00976号(1996年5月21日公開)のPCT出願に開示されている。金属マトリックス複合材料材料およびその

50

材料を有するケーブルの製造に関するさらなる詳細は、例えば、本出願と同一日に出願された同時係属中の米国特許出願第09/616,589号、第09/616,593号、および第09/616,741号に開示されている。

【0059】

実施例

以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、これらの実施例に記載される具体的な材料およびそれらの量、ならびにその他の条件および詳細は、本発明を不当に制限するために構成されたものではない。本発明の種々の修正および変更は当業者には明らかとなるであろう。他に明記しない限り、すべての部およびパーセント値は重量を基準にしている。

10

【0060】

試験手順

真円度値

真円度値は、ワイヤ断面形状がいかに円に近づいているかの尺度であり、規定の長さにわたって測定した単独真円度値の平均として規定される。平均を計算するための単独真円度値は、回転レーザーマイクロメーター（Zumbach Electronics Corp.（ニューヨーク州Mount Kisco）より商品名「ODAC 30J ROTATING LASER MICROMETER」で入手した。ソフトウェアは「USYS-100」、バージョンBARU13A3であった）を使用し、各180°回転で100ミリ秒ごとにマイクロメーターがワイヤ直径を記録するように設定して、以下の方法で求めた。180°の各掃引が終了するまでには10秒間かかった。マイクロメーターは、各180°回転のデータ情報をプロセスデータベースに送った。この情報は、回転サイクル中に収集した100のデータ点の最小値、最大値、および平均値を含むものであった。ワイヤ速度は1.5m/分（5フィート/分）であった。単独真円度値は、回転サイクル中に収集した100のデータ点の最小値の最大値に対する比であった。真円度値は、規定の長さにわたって測定した単独真円度値の平均値であった。単独平均真円度値は、100のデータ点の平均値であった。

20

【0061】

真円度均一性値

真円度均一性値は、規定の長さにわたって測定した単独真円度値の変動係数であり、実施例で後述するように測定した単独真円度値を、測定した単独真円度値の平均で割った値の標準偏差の比である。標準偏差は式

30

【数1】

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n(n-1)}} \quad (1)$$

40

によって求められ、式中

nは集団の標本数（すなわち、直径均一性値を求めるための測定単独真円度値の標準偏差の計算では、nは規定の長さで測定した単独真円度値の数である）であり、xは標本集団の測定値（すなわち、直径均一性値を求めるための測定単独真円度値の標準偏差の計算では、xは規定の長さで測定した単独真円度値である）である。

【0062】

平均を求めるために測定される単独真円度値は、真円度値に関して前述したように求めた。

【0063】

50

直径均一性値

直径均一性値は、規定の長さにならって測定した単独平均直径の変動係数であり、測定した単独平均直径を、測定した単独平均直径の平均で割った値の標準偏差の比で規定される。測定される単独平均直径は、真円度値に関して前述したように求めた100のデータ点の平均である。標準偏差は式(1)を使用して計算した。

【0064】

実施例1

実施例1のアルミニウム複合ワイヤを以下のようにして作製した。図1を参照すると、3000デニールのアルミナ繊維(3M Companyより商品名「NEXTEL 610」で入手可能、1996年の製品パンフレットに記載のヤング率は373GPaであった)の32本のトウを1つの円形の束にまとめた。この円形の束を、1.5m/分の速度で、空气中1000の1m管状炉(ATS(オクラホマ州Tulsa)より入手した)に通すことによってヒートクリーニングを行った。次に、減圧室(直径6cm、長さ20cm)に入るアルミナ入口管(直径2.7mm、長さ30cm、直径は繊維束の直径に対応している)に円形の束を通すことによって1.0Torrまで減圧した。減圧室は、ポンプ能力が0.4m³/分の機械的真空ポンプを備えた。減圧室を出てから、減圧された繊維は、溶融アルミニウム浴中に部分的(約5cm)に浸されたアルミナ出口管(内径2.7mm、長さ25cm)を通して溶融アルミニウム浴に入れた。溶融アルミニウム浴は、アルミニウム(純度99.94%のAl、NSA ALUMINUM(ケンタッキー州HAWESVILLE)より入手した)を726で溶融させることによって調製した。この溶融アルミニウムは約726に維持し、アルミニウム浴に入れた炭化ケイ素多孔質管(Stahl Specialty Co(ミズーリ州Kingsville)より入手した)からアルゴンガスを800cm³/分でパブリングすることによって連続的に脱気した。溶融アルミニウムの水素含有率は、0.64cm×12.7cm×7.6cmのくぼみを有する銅製のつぼ中で溶融アルミニウム試料を急冷し、得られた固化アルミニウムインゴットの水素含有率を、規格化した質量分析計試験分析(LECO Corp.(ミシガン州St. Joseph)より入手した)を使用して分析することによって測定した。

【0065】

溶融アルミニウムの繊維束への溶浸は、超音波溶浸を使用することによって促進させた。超音波変換器(Sonics & Materials(コネチカット州Danbury)より入手した)に接続した導波管によって超音波振動を与えた。この導波管は、長さ482mm、直径25mmのチタン製導波管(90wt%Ti-6wt%Al-4wt%V)に螺合された、中央に10mmのねじが取り付けられた91wt%Nb-9wt%Mo円筒形ロッド(直径25mm、長さ90mm)で構成された。Nb-9wt%Moロッドは、PMTI, Inc.(ペンシルバニア州Large)より供給されるものであった。このニオブロッドを、繊維束の中心線から2.5mm以内に配置した。導波管は、20kHzで作動させ、先端の変位は20μmであった。1.5m/分の速度で作動するキャタピラ(Tulsa Power Products(オクラホマ州Tulsa)より入手した)によって繊維束を溶融アルミニウム浴に引き込んだ。

【0066】

アルミニウムが溶浸した繊維束は、窒化ケイ素出口ダイ(内径2.5mm、外径19mm、および長さ12.7mm、Branson and Bratton Inc.(イリノイ州Burr Ridge)より入手した)を通してつぼから出した。溶融アルミニウム浴を出た後、窒素ガスの2つのガス流を使用することによってワイヤの冷却を促進した。より具体的に言えば、内径4.8mmの2つの閉塞管は、それぞれ側面に5つの穴が開けられたものであった。穴の直径は1.27mmであり、30mmの長さにならって6mm間隔で穴が配置された。100リットル/分の流速でこれらの管に窒素ガスが流され、小さな側面の穴から流出させた。各管の最初の穴は出口ダイから約50mmの位置にあり、ワイヤからの距離は約6mmであった。ワイヤの両側のそれぞれに管を配置させた。

次にワイヤをスプール上に巻き取った。誘導結合プラズマ分析で測定した実施例 1 のアルミニウムマトリックスの組成は、0.03 wt % の Fe、0.02 wt % の Nb、0.03 wt % の Si、0.01 wt % の Zn、0.003 wt % の Cu、および残部の Al であった。ワイヤ製造時のアルミニウム浴の水素含有率は、約 0.07 cm³ / アルミニウム 100 g であった。

【0067】

アルミニウム複合ワイヤについて 14 回の独立した試験を行った。ワイヤの直径は 2.5 mm であった。各試験で少なくとも 300 m のワイヤを使用した。繊維の体積分率は、標準的な金属組織学的方法によって測定した。ワイヤ断面を研磨し、Research Services Branch of the National Institutes of Health が開発した公有の画像処理プログラムである NIH IMAGE (バージョン 1.61) と呼ばれるコンピュータプログラム (ウェブサイト <http://rsb.info.nih.gov/nih-image> より入手した) の支援による密度プロファイリング関数を使用して繊維の体積分率を測定した。このソフトウェアは、ワイヤの代表的な領域の平均グレイスケール強度を測定するものであった。

【0068】

各試験に関して、1 本のワイヤを封入樹脂 (Buehler Inc. (イリノイ州 Lake Bluff) より商品名「EPOXICURE」で入手した) に封入した。封入したワイヤを、従来のグラインダー / ポリッシャーおよび従来のダイヤモンドスラリーを使用して研磨し、最終研磨工程では Struers (オハイオ州 West Lake) より商品名「DIAMOND SPRAY」で入手した 1 μm のダイヤモンドスラリーを使用して、研磨ワイヤ断面を得た。走査型電子顕微鏡 (SEM) で、研磨ワイヤ断面の 150 倍の顕微鏡写真を撮影した。SEM 顕微鏡写真を撮影する場合、すべての繊維が 0 強度で 2 値画像が得られるように画像の閾値を調整した。SEM 顕微鏡写真を NIH IMAGE ソフトウェアで分析し、2 値画像の平均強度を最大強度で割ることによって繊維体積分率を求めた。この繊維体積分率測定方法の精度は ± 2 % になると推定された。ワイヤの平均繊維含有率を測定すると 54 体積 % であった。

【0069】

100 m、300 m、およびその他の種々の間隔で前述のようにしてワイヤの真円度、真円度均一性値、および直径均一性値を測定した。結果を以下の表 1、2、および 3 に示す。

【0070】

【表 1】

表 1

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.9385	1.02%	0.23%	100
2	0.9408	1.16%	0.22%	100
3	0.9225	1.37%	0.27%	100
4	0.9441	1.14%	0.22%	100
5	0.9365	1.40%	0.24%	100
6	0.9472	1.02%	0.21%	100
7	0.9457	1.21%	0.24%	100
8	0.9419	1.12%	0.27%	100
9	0.9425	1.21%	0.23%	100
10	0.9493	1.28%	0.29%	100
11	0.9387	1.11%	0.25%	100
12	0.9478	0.94%	0.26%	100
13	0.9376	1.45%	0.36%	100
14	0.9421	1.35%	0.44%	100

10

20

【 0 0 7 1 】

【 表 2 】

表 2

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.9416	1.01%	0.29%	300
2	0.9383	1.20%	0.29%	300
3	0.9220	1.55%	0.28%	300
4	0.9412	1.19%	0.22%	300
5	0.9354	1.25%	0.25%	300
6	0.9451	1.16%	0.21%	300
7	0.9443	1.18%	0.25%	300
8	0.9439	1.15%	0.24%	300
9	0.9420	1.21%	0.23%	300
10	0.9494	1.08%	0.27%	300
11	0.9355	1.03%	0.25%	300
12	0.9473	1.02%	0.24%	300
13	0.9373	1.38%	0.34%	300
14	0.9425	1.22%	0.42%	300

30

40

【 0 0 7 2 】

【 表 3 】

50

表 3

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.9427	1.00%	0.38%	496
2	0.9344	1.69%	0.43%	914
3	0.9168	1.66%	0.38%	600
4	0.9378	1.88%	1.53%	834
5	0.9306	1.50%	0.33%	544
6	0.9432	1.20%	0.34%	466
7	0.9399	1.24%	0.54%	836
8	0.9407	2.03%	0.82%	916
9	0.9366	2.99%	0.90%	811
10	0.9517	0.96%	0.26%	826
11	0.9327	1.03%	0.26%	676
12	0.9475	1.01%	0.23%	374
13	0.9367	1.39%	0.37%	876
14	0.9364	1.36%	1.15%	909

10

20

30

【 0 0 7 3 】

比較例 A

1 5 0 0 デニールの繊維 (「NEXTEL 610」) の 3 6 本のトウを使用し、ワイヤの直径が 2 . 0 mm でありワイヤの繊維含有率が 4 5 体積 % であったことを除けば、実質的に P C T / U S 9 6 / 0 7 2 8 6 号 (この記載内容を本明細書に援用する) の実施例 2 に記載の通りである少なくとも長さ 3 0 0 m のアルミニウムマトリックス複合ワイヤで 1 2 回の独立した試験を行った。

【 0 0 7 4 】

1 0 0 m、3 0 0 m、およびその他の種々の間隔で前述のようにしてワイヤの真円度、真円度均一性値、および直径均一性値を測定した。結果を以下の表 4、5、および 6 に示す。

【 0 0 7 5 】

【 表 4 】

表 4

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.8120	4.23%	0.88%	100
2	0.8470	2.83%	0.58%	100
3	0.8614	2.69%	0.57%	100
4	0.8589	3.95%	1.11%	100
5	0.8971	3.05%	0.69%	100
6	0.8841	2.43%	0.68%	100
7	0.8747	3.01%	1.12%	100
8	0.8465	2.43%	0.61%	100
9	0.8449	5.41%	1.46%	100
10	0.8501	3.01%	0.67%	100
11	0.8508	2.54%	0.78%	100
12	0.8576	5.66%	1.42%	100

10

20

【 0 0 7 6 】

【 表 5 】

表 5

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.8365	3.86%	0.68%	300
2	0.8527	2.73%	0.58%	300
3	0.8637	2.89%	0.72%	300
4	0.8929	4.39%	0.99%	300
5	—	—	—	<300
6	0.8974	2.43%	0.69%	300
7	0.8641	3.98%	1.16%	300
8	0.8460	2.38%	0.65%	300
9	—	—	—	<300
10	0.8558	2.99%	0.95%	300
11	0.8540	3.61%	1.16%	300
12	0.8701	5.02%	1.38%	300

30

40

【 0 0 7 7 】

【 表 6 】

表 6

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.8369	3.85%	0.68%	305
2	0.8532	2.68%	0.61%	341
3	0.8668	3.03%	0.71%	332
4	0.895	4.41%	0.99%	318
5	0.9008	2.83%	0.77%	283
6	0.8964	2.68%	0.83%	463
7	0.8644	4.28%	1.25%	436
8	0.8479	2.44%	0.63%	545
9	0.8571	4.81%	2.42%	255
10	0.8546	3.45%	1.11%	465
11	0.8556	3.18%	1.19%	466
12	0.8706	4.95%	1.36%	311

10

20

【 0 0 7 8 】

比較例 B

比較例 B は、日本カーボンから入手した長さ 3 0 0 m のアルミニウムマトリックス複合ワイヤであった。このワイヤは S i C 繊維を使用して製造されたと報告されていた（商品名「H I - N I C A L O N」で以前は D o w C o r n i n g から（現在は C O I C e r a m i c s（カリフォルニア州 S a n D i e g o）から）入手可能であった）。ワイヤの繊維含有率を実施例 1 に記載のように測定すると 5 2 . 5 体積 % であった。ワイヤの直径は 0 . 0 8 2 m m であった。

【 0 0 7 9 】

前述のようにワイヤの真円度、真円度均一性値、および直径均一性値を測定すると、1 0 0 m にわたる長さではそれぞれ 0 . 8 6 9、2 . 4 5 %、および 1 . 0 8 % であり、3 0 0 m にわたる長さではそれぞれ 0 . 8 7 2、2 . 5 6 %、および 1 . 0 8 % であり、4 7 4 m にわたる長さではそれぞれ 0 . 8 7 7、2 . 5 8 %、および 1 . 0 3 % であった。

30

【 0 0 8 0 】

比較例 C

1 5 0 0 デニールの繊維（「N E X T E L 6 1 0」）の 5 4 本のトウを使用し、ワイヤの直径が 2 . 5 m m でありワイヤの繊維含有率が 4 5 体積 % であったことを除けば、実質的に P C T / U S 9 6 / 0 7 2 8 6 号の実施例 2 に記載の通りである少なくとも長さ 3 0 0 m のアルミニウムマトリックス複合ワイヤで、2 0 回の独立した試験を行った。

40

【 0 0 8 1 】

1 0 0 m、3 0 0 m、およびその他の種々の間隔で前述のようにしてワイヤの真円度、真円度均一性値、および直径均一性値を測定した。結果を以下の表 7、8、および 9 に示す。

【 0 0 8 2 】

【 表 7 】

表 7

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.8305	3.60%	1.47%	100
2	0.8772	2.63%	0.59%	100
3	0.8989	3.06%	0.66%	100
4	0.8772	3.04%	0.86%	100
5	0.8437	2.60%	0.73%	100
6	0.8936	2.69%	0.37%	100
7	—	—	—	<100
8	0.9016	2.54%	0.50%	100
9	0.8565	3.36%	0.59%	100
10	0.8659	2.37%	0.42%	100
11	0.8578	2.09%	1.02%	100
12	0.8618	2.22%	0.63%	100
13	0.8987	2.08%	0.76%	100
14	0.8719	2.89%	0.66%	100
15	0.8891	3.74%	1.12%	100
16	0.8416	3.16%	0.97%	100
17	0.8416	2.24%	0.48%	100
18	0.8334	2.48%	0.61%	100
19	0.8845	4.28%	0.88%	100
20	0.8834	2.71%	1.59%	100

10

20

30

【 0 0 8 3 】

【 表 8 】

表 8

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	—	—	—	<300
2	0.8663	2.65%	0.67%	300
3	0.8676	3.67%	0.64%	300
4	0.8558	4.38%	0.94%	300
5	0.8512	3.54%	0.99%	300
6	0.8720	3.55%	0.57%	300
7	—	—	—	<300
8	0.8684	4.62%	0.84%	300
9	0.8526	3.35%	0.66%	300
10	—	—	—	<300
11	0.8906	3.73%	1.45%	300
12	0.8876	4.06%	0.85%	300
13	0.8910	2.06%	0.83%	300
14	0.8420	3.69%	1.05%	300
15	0.8942	2.90%	0.82%	300
16	—	—	—	<300
17	0.8526	2.67%	0.60%	300
18	0.8566	4.00%	0.69%	300
19	0.8609	5.06%	1.10%	300
20	0.8712	3.91%	1.20%	300

10

20

30

【 0 0 8 4 】

【 表 9 】

表 9

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.8606	4.42%	1.11%	299
2	0.8664	2.62%	0.67%	311
3	0.8615	4.38%	0.69%	334
4	0.8568	4.35%	0.95%	315
5	0.8525	3.55%	0.98%	311
6	0.8714	3.57%	0.57%	310
7	0.8789	2.00%	0.39%	32
8	0.8667	4.65%	0.82%	311
9	0.8531	3.35%	0.68%	347
10	0.8628	2.52%	0.55%	283
11	0.8913	3.68%	1.46%	314
12	0.8886	4.04%	0.83%	312
13	0.891	2.03%	0.84%	313
14	0.839	4.03%	1.30%	312
15	0.8949	2.88%	0.81%	311
16	0.8452	2.71%	0.88%	272
17	0.851	2.78%	0.61%	314
18	0.853	4.06%	0.68%	312
19	0.8587	5.26%	1.13%	317
20	0.8713	3.87%	1.18%	310

10

20

30

40

【 0 0 8 5 】

比較例 D

1 5 0 0 デニールの繊維（「NEXTEL 610」）の 8 6 本のトウを使用し、ワイヤの直径が 3 . 0 mm でありワイヤの繊維含有率が 4 5 体積 % であったことを除けば、実質的に P C T / U S 9 6 / 0 7 2 8 6 号（この記載内容を本明細書に援用する）の実施例 2 に記載の通りである少なくとも長さ 3 0 0 m のアルミニウムマトリックス複合ワイヤで 1 0 回の独立した試験を行った。

【 0 0 8 6 】

1 0 0 m、3 0 0 m、およびその他の種々の間隔で前述のようにしてワイヤの真円度、真円度均一性値、および直径均一性値を測定した。結果を以下の表 1 0、1 1、および 1 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

【 表 1 0 】

表 1 0

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.8710	3.32%	0.62%	100
2	0.9176	2.03%	0.59%	100
3	0.9261	2.76%	0.92%	100
4	0.8885	1.97%	0.66%	100
5	0.8599	4.54%	1.60%	100
6	0.9017	2.85%	0.78%	100
7	0.8884	3.59%	0.77%	100
8	0.8772	2.24%	0.62%	100
9	—	—	—	<100
10	0.8285	1.99%	1.05%	100

10

【 0 0 8 8 】

20

【 表 1 1 】

表 1 1

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	—	—	—	<300
2	0.9103	2.26%	1.52%	300
3	0.8954	3.30%	1.39%	300
4	0.886	2.05%	0.60%	300
5	0.8705	4.43%	1.57%	300
6	0.9028	2.67%	1.05%	300
7	0.8702	3.64%	1.02%	300
8	0.8925	2.29%	0.59%	300
9	—	—	—	<300
10	0.8589	3.53%	0.94%	300

30

40

【 0 0 8 9 】

【 表 1 2 】

表 1 2

試験 番号	真円度値	真円度 均一性値	直径 均一性値	ワイヤ長さ (m)
1	0.8754	3.12%	1.04%	244
2	0.9102	2.23%	1.59%	309
3	0.8942	3.24%	1.45%	324
4	0.886	2.01%	0.60%	311
5	0.871	4.37%	1.58%	314
6	0.9025	2.64%	1.05%	311
7	0.8707	3.48%	1.14%	336
8	0.8931	2.27%	0.59%	312
9	0.8293	1.40%	0.54%	74
10	0.8597	3.52%	0.94%	314

10

【 0 0 9 0 】

20

本発明の範囲および意図から逸脱しない本発明の種々の修正および変形は当業者には明らかとなるであろうし、本明細書に記載の例示的な実施態様に本発明が不当に制限されるべきではないことを理解されたい。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】

繊維に溶融金属を溶浸するために使用される超音波装置の概略図である。

【 図 2 】

複合金属マトリックスコアを有する空中送電ケーブルの実施態様の概略断面図である。

【 図 3 】

複合金属マトリックスコアを有する空中送電ケーブルの実施態様の概略断面図である。

30

【 図 4 】

複数のストランドの周囲に維持手段を適用する前の撚線ケーブルの実施態様の端面図である。

【 図 5 】

送電ケーブルの実施態様の端面図である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 January 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/06549 A1(51) International Patent Classification: C22C 49/06,
47/08 // (H01B 1/02, 5/10, C22C 101/04)Kenneth L., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN
55133-3427 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/05604

(74) Agents: McNUTT, Matthew B. et al.; Office of Intellectual
Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul,
MN 55133-3427 (US).

(22) International Filing Date: 22 February 2001 (22.02.2001)

(25) Filing Language: English

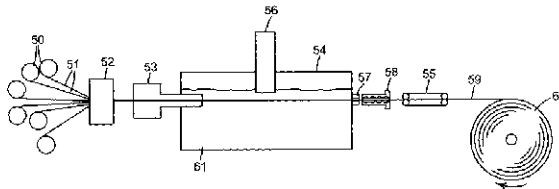
(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
NZ, NI, NO, NZ, PE, PG, PH, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/616,594 14 July 2000 (14.07.2000) US

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COM-
PANY (US/US); Post Office Box 33427, 3M Center, Saint
Paul, MN 55133-3427 (US).(84) Designated States (regional): AKIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW); Eurasian
patent (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European
patent (AL, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).(72) Inventors: McCULLOUGH, Colin; Post Office Box
33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); LUENE-
BURG, David C.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN
55133-3427 (US); WERNER, Paul S.; Post Office Box
33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); DEYE, Herve
E.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427
(US); CARPENTER, Michael W.; Post Office Box
33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); YARINA,Published:
— with international search reportFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METAL MATRIX COMPOSITE WIRES, CABLES, AND METHOD



(57) Abstract: Metal matrix composite wires (59) that include at least one tow comprising a plurality of substantially continuous, longitudinally positioned fibers (51) in a metal matrix. The fibers are selected from the group of ceramic fibers, carbon fibers, and mixtures thereof. The wires have certain specified characteristics such as roundness values, roundness uniformity values, and/or diameter uniformity values.

WO 02/06549 A1

WO 02/06549

PCT/US01/05604

METAL MATRIX COMPOSITE WIRES, CABLES, AND METHOD**Field of the Invention**

5 The present invention pertains to composite wires reinforced with substantially continuous fibers within a metal matrix and cables incorporating such wires.

Background of the Invention

10 Metal matrix composite's (MMC's) have long been recognized as promising materials due to their combination of high strength and stiffness combined with low weight. MMC's typically include a metal matrix reinforced with fibers. Examples of metal matrix composites include aluminum matrix composite wires (e.g., silicon carbide, carbon, boron, or polycrystalline alpha alumina fibers in an aluminum matrix), titanium matrix composite tapes (e.g., silicon carbide fibers in a titanium matrix), and copper
15 matrix composite tapes (e.g., silicon carbide fibers in a copper matrix).

 The use of some metal matrix composite wires as a reinforcing member in bare overhead electrical power transmission cables is of particular interest. The need for new materials in such cables is driven by the need to increase the power transfer capacity of existing transmission infrastructure due to load growth and changes in power flow due
20 to deregulation.

 The availability of wires having a round cross-section is desirable in providing cable constructions that are more uniformly packed. The availability of round wires having a more uniform diameter along their length is desirable in providing cable constructions having a more uniform diameter. Thus, there is a need for a substantially
25 continuous metal matrix composite wire having a round cross-section and uniform diameter.

Summary of the Invention

 The present invention relates to substantially continuous fiber metal matrix
30 composites. Embodiments of the present invention pertain to metal matrix composites (e.g., composite wires) having a plurality of substantially continuous, longitudinally

WO 02/06549

PCT/US01/05604

positioned fibers contained within a metal matrix. Metal matrix composites according to the present invention are formed into wires exhibiting desirable properties with respect to elastic modulus, density, coefficient of thermal expansion, electrical conductivity, and strength.

5 The present invention provides a metal matrix composite wire that includes at least one tow (typically a plurality of tows) comprising a plurality of substantially continuous, longitudinally positioned fibers in a metal matrix. The fibers are selected from the group of ceramic fibers, carbon fibers, and mixtures thereof. Significantly, the wire has certain roundness, roundness uniformity, and/or diameter uniformity characteristics
10 over specified lengths.

One preferred embodiment of the present invention is a metal matrix composite wire comprising at least one tow (typically a plurality of tows) comprising a plurality of at least one of substantially continuous, longitudinally positioned ceramic or carbon fibers in a metal matrix, wherein the wire has a roundness value of at least 0.9, a
15 roundness uniformity value of not greater than 2%, and a diameter uniformity value of not greater than 1% over a length of at least 100 meters (preferably, at least 200 meters, more preferably, at least 300 meters). Preferably, in increasing order of preference, the roundness value is at least 0.91, 0.92, 0.93, 0.94, or 0.95; the roundness uniformity value is not greater than 1.9%, 1.8%, 1.7%, 1.6%, or 1.5%, and the diameter uniformity value is
20 not greater than 0.95%, 0.9%, 0.85%, 0.8%, 0.75%, 0.7%, 0.65%, 0.6%, 0.55%, or 0.5%. Typically, the roundness value is preferably in the range from about 0.92 to about 0.95.

Another preferred embodiment of the present invention is a metal matrix composite wire comprising at least one tow (typically a plurality of tows) comprising a plurality of at least one of substantially continuous, longitudinally positioned ceramic or
25 carbon fibers in a metal matrix, wherein the wire has a roundness value of at least 0.85, a roundness uniformity value of not greater than 1.5%, and a diameter uniformity value of not greater than 0.5% over a length of at least 100 meters (preferably, at least 200 meters, more preferably, at least 300 meters). Preferably, in increasing order of preference, the roundness value is at least 0.86, 0.87, 0.88, 0.89, 0.9, 0.91, 0.92, 0.93, 0.94, or 0.95; the
30 roundness uniformity value is not greater than 1.4%, 1.3%, 1.2%, 1.1%, or 1%; and the diameter uniformity value is not greater than 0.85%, 0.8%, 0.75%, 0.7%, 0.65%, 0.6%,

WO 02/06549

PCT/US01/05604

0.55%, or 0.5%. Typically, the roundness value is preferably in the range from about 0.92 to about 0.95.

In another embodiment, there is provided a method of making the composite wires according to the present invention. This method includes providing a
5 contained volume of molten metal matrix material; ; immersing at least one tow (typically a plurality of tows) comprising a plurality of substantially continuous fibers into the contained volume of melted matrix material, wherein the fibers are selected from the group of ceramic fibers, carbon fibers, and mixtures thereof; imparting ultrasonic energy to cause
10 vibration of at least a portion of the contained volume of molten metal matrix material to permit at least a portion of the molten metal matrix material to infiltrate into the plurality of fibers such that an infiltrated plurality of fibers is provided; and withdrawing the infiltrated plurality of fibers from the contained volume of molten metal matrix material under conditions which permit the molten metal matrix material to solidify to provide
15 metal matrix composite wire according to the present invention.

In yet another embodiment, there is provided a cable that includes at least one metal matrix composite wire according to the present invention. Advantages of
20 embodiments of wires according to the present invention in cable constructions allow, for example, more uniform packing of wires in the inner layers of the cable, due to the shape and diameter uniformity of the wire. Such shape and diameter uniformity also tend to reduce cable defects such as gaps between wires, or pinched wires, for example in the
outer wire layers.

Definitions

As used herein, the following terms are defined as:

25 "Substantially continuous fiber" means a fiber having a length that is relatively infinite when compared to the average fiber diameter. Typically, this means that the fiber has an aspect ratio (i.e., ratio of the length of the fiber to the average diameter of the fiber) of at least about 1×10^5 , preferably, at least about 1×10^6 , and more preferably, at least about 1×10^7 . Typically, such fibers have a length on the order of at least about 50
30 meters, and may even have lengths on the order of kilometers or more.

WO 02/06549

PCT/US01/05604

"Longitudinally positioned" means that the fibers are oriented in the same direction as the length of the wire.

"Roundness value," which is a measure of how closely the wire cross-sectional shape approximates a circle, is defined by the mean of the measured single roundness values over a specified length, as described in the Examples, below.

"Roundness uniformity value," which is the coefficient of variation in the measured single roundness values over a specified length, is the ratio of the standard deviation of the measured single roundness values divided by the mean of the measured single roundness values, as described in the Examples, below.

"Diameter uniformity value," which is the coefficient of variation in the measured average diameters over a specified length, is defined by the ratio of the standard deviation of the measured average diameters divided by the mean of the measured average diameters, as described in the Examples, below.

15 Brief Description of the Drawing

FIG. 1 is a schematic of the ultrasonic apparatus used to infiltrate fibers with molten metals.

FIGS. 2 and 3 are schematic, cross-sections of two embodiments of overhead electrical power transmission cables having composite metal matrix cores.

20 FIG. 4 is an end view of an embodiment of a stranded cable, prior to application of a maintaining means around the plurality of strands.

FIG. 5 is an end view of an embodiment of an electrical transmission cable.

Detailed Description of Preferred Embodiments

25 The present invention provides wires and cables that include fiber reinforced metal matrix composites. A composite wire according to the present invention includes at least one tow comprising a plurality of substantially continuous, longitudinally positioned, reinforcing fibers such as ceramic (e.g., Al_2O_3 -based) reinforcing fibers encapsulated within a matrix that includes one or more metals (e.g., highly pure elemental
30 aluminum or alloys of pure aluminum with other elements, such as copper). Preferably, at least about 85% by number of the fibers are substantially continuous in a wire according to

WO 02/06549

PCT/US01/05604

the present invention. At least one wire according to the present invention can be combined into a cable, preferably, an electric power transmission cable.

5 The substantially continuous reinforcing fibers preferably have an average diameter of at least about 5 micrometers. Typically, the diameter of the fibers is no greater than about 50 micrometers, more typically, no greater than about 25 micrometers.

Preferably, the fibers have a modulus of no greater than about 1000 GPa, and more preferably, no greater than about 420 GPa. Preferably, fibers have a modulus of greater than about 70 GPa.

10 Examples of substantially continuous fibers that may be useful for making metal matrix composite materials according to the present invention include ceramic fibers, such as metal oxide (e.g., alumina) fibers, silicon carbide fibers, and carbon fibers. Typically, the ceramic oxide fibers are crystalline ceramics and/or a mixture of crystalline ceramic and glass (i.e., a fiber may contain both crystalline ceramic and glass phases).

15 Preferably, the ceramic fibers have an average tensile strength of at least about 1.4 GPa, more preferably, at least about 1.7 GPa, even more preferably, at least about 2.1 GPa, and most preferably, at least about 2.8 GPa. Preferably, the carbon fibers have an average tensile strength of at least about 1.4 GPa, more preferably, at least about 2.1 GPa; even more preferably, at least about 3.5 GPa; and most preferably, at least about 5.5 GPa.

20 Tows are well known in the fiber art and refer to a plurality of (individual) fibers (typically at least 100 fibers, more typically at least 400 fibers) collected in a rope-like form. Tows preferably comprise at least 780 individual fibers per tow, and more preferably at least 2600 individual fibers per tow. Tows of ceramic fibers are available in a variety of lengths, including 300 meters and longer. The fibers may have a cross-sectional shape that is circular or elliptical.

25 Methods for making alumina fibers are known in the art and include the method disclosed in U.S. Pat. No. 4,954,462 (Wood et al.), the disclosure of which is incorporated herein by reference.

30 Preferably, the alumina fibers are polycrystalline alpha alumina-based fibers and comprise, on a theoretical oxide basis, greater than about 99 percent by weight Al_2O_3 .

WO 02/06549

PCT/US01/05604

and about 0.2-0.5 percent by weight SiO_2 , based on the total weight of the alumina fibers. In another aspect, preferred polycrystalline, alpha alumina-based fibers comprise alpha alumina having an average grain size of less than 1 micrometer (more preferably, less than 0.5 micrometer). In another aspect, preferred polycrystalline, alpha alumina-based fibers have an average tensile strength of at least 1.6 GPa (preferably, at least 2.1 GPa, more preferably, at least 2.8 GPa). Preferred alpha alumina fibers are commercially available under the trade designation "NEXTEL 610" from the 3M Company of St. Paul, MN.

Suitable aluminosilicate fibers are described in U.S. Pat. No. 4,047,965 (Karst et al.), the disclosure of which is incorporated herein by reference. Preferably, the aluminosilicate fibers comprise, on a theoretical oxide basis, in the range from about 67 to about 85 percent by weight Al_2O_3 and in the range from about 33 to about 15 percent by weight SiO_2 , based on the total weight of the aluminosilicate fibers. Some preferred aluminosilicate fibers comprise, on a theoretical oxide basis, in the range from about 67 to about 77 percent by weight Al_2O_3 and in the range from about 33 to about 23 percent by weight SiO_2 , based on the total weight of the aluminosilicate fibers. One preferred aluminosilicate fiber comprises, on a theoretical oxide basis, about 85 percent by weight Al_2O_3 and about 15 percent by weight SiO_2 , based on the total weight of the aluminosilicate fibers. Another preferred aluminosilicate fiber comprises, on a theoretical oxide basis, about 73 percent by weight Al_2O_3 and about 27 percent by weight SiO_2 , based on the total weight of the aluminosilicate fibers. Preferred aluminosilicate fibers are commercially available under the trade designations "NEXTEL 440" ceramic oxide fibers, "NEXTEL 550" ceramic oxide fibers, and "NEXTEL 720" ceramic oxide fibers from the 3M Company.

Suitable aluminoborosilicate fibers are described in U.S. Pat. No. 3,795,524 (Sowman), the disclosure of which is incorporated herein by reference. Preferably, the aluminoborosilicate fibers comprise, on a theoretical oxide basis: about 35 percent by weight to about 75 percent by weight (more preferably, about 55 percent by weight to about 75 percent by weight) Al_2O_3 ; greater than 0 percent by weight (more preferably, at least about 15 percent by weight) and less than about 50 percent by weight (more preferably, less than about 45 percent, and most preferably, less than about 44 percent) SiO_2 ; and greater than about 5 percent by weight (more preferably, less than about 25

WO 02/06549

PCT/US01/05604

percent by weight, even more preferably, about 1 percent by weight to about 5 percent by weight, and most preferably, about 10 percent by weight to about 20 percent by weight)

B₂O₃, based on the total weight of the aluminoborosilicate fibers. Preferred aluminoborosilicate fibers are commercially available under the trade designation

5 "NEXTEL 312" from the 3M Company.

Suitable silicon carbide fibers are commercially available, for example, from COI Ceramics of San Diego, CA under the trade designation "NICALON" in tows of 500 fibers, from Ube Industries of Japan, under the trade designation "TYRANNO", and from Dow Corning of Midland, MI under the trade designation "SYLRAMIC".

10 Suitable carbon fibers are commercially available, for example, from Amoco Chemicals of Alpharetta, GA under the trade designation "TIORNEL CARBON" in tows of 2000, 4000, 5,000, and 12,000 fibers, Hexcel Corporation of Stamford, CT, from Grafil, Inc. of Sacramento, CA (subsidiary of Mitsubishi Rayon Co.) under the trade designation "PYROFIL", Toray of Tokyo, Japan, under the trade designation
15 "TORAYCA", Toho Rayon of Japan, Ltd. under the trade designation "BESFIGHT", Zoltek Corporation of St. Louis, MO under the trade designations "PANEX" and "PYRON", and Inco Special Products of Wyckoff, NJ (nickel coated carbon fibers), under the trade designations "12K20" and "12K50".

Commercially available fibers typically include an organic sizing material
20 added to the fiber during their manufacture to provide lubricity and to protect the fiber strands during handling. It is believed that the sizing tends to reduce the breakage of fibers, reduces static electricity, and reduces the amount of dust during, for example, conversion to a fabric. The sizing can be removed, for example, by dissolving or burning it away. Preferably, the sizing is removed before forming the metal matrix composite wire
25 according to the present invention. In this way, before forming the aluminum matrix composite wire the ceramic oxide fibers are free of sizing thereon.

It is also within the scope of the present invention to have coatings on the fibers. Coatings may be used, for example, to enhance the wettability of the fibers, to reduce or prevent reaction between the fibers and molten metal matrix material. Such
30 coatings and techniques for providing such coatings are known in the fiber and metal matrix composite art.

WO 02/06549

PCT/US01/05604

Wires according to the present invention preferably comprise at least 15 percent by volume (more preferably, in increasing preference, at least 20, 25, 30, 35, 40, or 50 percent by volume) of the fibers, based on the total volume of the fibers and matrix material. Typically, metal matrix composite wires according to the present invention comprise in the range from about 30 to about 70 (preferably, about 40 to about 60) percent by volume of the fibers, based on the total volume of the fibers and matrix material.

Preferred metal matrix composite wires made according to the present invention have a length, in order of preference, of at least about 100 meters, at least about 200 meters, at least about 300 meters, at least about 400 meters, at least about 500 meters, at least about 600 meters, at least about 700 meters, at least about 800 meters, and at least about 900 meters.

The average diameter of the wire of the present invention is preferably at least about 0.5 millimeter (mm), more preferably, at least about 1 mm, and more preferably at least about 1.5 mm.

The matrix material may be selected such that the matrix material does not significantly react chemically with the fiber material (i.e., is relatively chemically inert with respect to fiber material), for example, to eliminate the need to provide a protective coating on the fiber exterior. Preferred metal matrix materials include aluminum, zinc, tin, and alloys thereof (e.g., an alloy of aluminum and copper). More preferably, the matrix material includes aluminum and alloys thereof. For aluminum matrix materials, preferably, the matrix comprises at least 98 percent by weight aluminum, more preferably, at least 99 percent by weight aluminum, even more preferably, greater than 99.9 percent by weight aluminum, and most preferably, greater than 99.95 percent by weight aluminum. Preferred aluminum alloys of aluminum and copper comprise at least about 98 percent by weight Al and up to about 2 percent by weight Cu. Although higher purity metals tend to be preferred for making higher tensile strength wires, less pure forms of metals are also useful.

Suitable metals are commercially available. For example, aluminum is available under the trade designation "SUPER PURE ALUMINUM; 99.99% Al" from Alcoa of Pittsburgh, PA. Aluminum alloys (e.g., Al-2% by weight Cu (0.03% by weight

WO 02/06549

PCT/US01/05604

impurities) can be obtained from Belmont Metals, New York, NY. Zinc and tin are available, for example, from Metal Services, St. Paul, MN ("pure zinc"; 99.999% purity and "pure tin"; 99.95% purity). Examples of tin alloys include 92wt.% Sn-8wt.% Al (which can be made, for example, by adding the aluminum to a bath of molten tin at 550°C and permitting the mixture to stand for 12 hours prior to use). Examples of tin alloys include 90.4wt.% Zn-9.6wt.% Al (which can be made, for example, by adding the aluminum to a bath of molten zinc at 550°C and permitting the mixture to stand for 12 hours prior to use).

The particular fibers, matrix material, and process steps for making metal matrix composite wire according to the present invention are selected to provide metal matrix composite wire with the desired properties. For example, the fibers and metal matrix materials are selected to be sufficiently compatible with each other and the wire fabrication process in order to make the desired wire. Additional details regarding some preferred techniques for making aluminum and aluminum alloy matrix composites are disclosed, for example, in copending application having U.S. Serial No. 08/492,960, and PCT application having publication No. WO 97/00976, published May 21, 1996, the disclosures of which are incorporated herein by reference.

Continuous composite wire according to the present invention can be made, for example, by continuous metal matrix infiltration processes. A schematic of a preferred apparatus for wire according to the present invention is shown in FIG. 1. Tows of substantially continuous ceramic and/or carbon fibers 51 are supplied from supply spools 50, and are collimated into a circular bundle and heat-cleaned while passing through tube furnace 52. The fibers are then evacuated in vacuum chamber 53 before entering crucible 54 containing the melt of metallic matrix material 61 (also referred to herein as "molten metal"). The fibers are pulled from supply spools 50 by caterpuller 55. Ultrasonic probe 56 is positioned in the melt in the vicinity of the fiber to aid in infiltrating the melt into tows 51. The molten metal of the wire cools and solidifies after exiting crucible 54 through exit die 57, although some cooling may occur before it fully exits crucible 54. Cooling of wire 59 is enhanced by streams of gas or liquid 58. Wire 59 is collected onto spool 60.

WO 02/06549

PCT/US01/05604

Heat-cleaning the fiber aids in removing or reducing the amount of sizing, adsorbed water, and other fugitive or volatile materials that may be present on the surface of the fibers. Preferably, the fibers are heat-cleaned until the carbon content on the surface of the fiber is less than 22% area fraction. Typically, the temperature of the tube furnace is
5 at least about 300°C, more typically, at least 1000°C for at least several seconds at temperature, although the particular temperature(s) and time(s) will depend, for example, on the cleaning needs of the particular fiber being used.

Preferably, the fibers are evacuated before entering the melt, as it has been observed that the use of such evacuation tends to reduce or eliminate the formation of
10 defects such as localized regions with dry fibers. Preferably, in increasing order of preference, the fibers are evacuated in a vacuum of not greater than 20 Torr, not greater than 10 Torr, not greater than 1 Torr, and not greater than 0.7 Torr.

An example of a suitable vacuum system is an entrance tube sized to match the diameter of the bundle of fiber. The entrance tube can be, for example, a stainless steel
15 or alumina tube, and is typically at least 30 cm long. A suitable vacuum chamber typically has a diameter in the range from about 2 cm to about 20 cm, and a length in the range from about 5 cm to about 100 cm. The capacity of the vacuum pump is preferably at least 0.2-0.4 cubic meters/minute. The evacuated fibers are inserted into the melt through a tube on the vacuum system that penetrates the aluminum bath (i.e., the evacuated fibers are under
20 vacuum when introduced into the melt), although the melt is typically at substantially atmospheric pressure. The inside diameter of the exit tube essentially matches the diameter of the fiber bundle. A portion of the exit tube is immersed in the molten aluminum. Preferably, about 0.5-5 cm of the tube is immersed in the molten metal. The tube is selected to be stable in the molten metal material. Examples of tubes which are
25 typically suitable include silicon nitride and alumina tubes.

Infiltration of the molten metal into the fibers is typically enhanced by the use of ultrasonics. For example, a vibrating horn is positioned in the molten metal such that it is in close proximity to the fibers. Preferably, the fibers are within 2.5 mm of the horn tip, more preferably within 1.5 mm of the horn tip. The horn tip is preferably made
30 of niobium, or alloys of niobium, such as 95 wt.% Nb-5 wt.% Mo and 91 wt.% Nb-9 wt.% Mo. For additional details regarding the use of ultrasonics for making metal matrix

WO 02/06549

PCT/US01/05604

composites, see, for example, U.S. Pat. Nos. 4,649,060 (Ishikawa et al.), 4,779,563 (Ishikawa et al.), and 4,877,643 (Ishikawa et al.), application having U.S. Serial No. 08/492,960, and PCT application having publication No. WO 97/00976, published May 21, 1996, the disclosures of which are incorporated herein by reference.

5 The molten metal is preferably degassed (e.g., reducing the amount of gas (e.g., hydrogen) dissolved in the molten metal) during and/or prior to infiltration. Techniques for degassing molten metal are well known in the metal processing art. Degassing the melt tends to reduce gas porosity in the wire. For molten aluminum the hydrogen concentration of the melt is preferably, in order of preference, less than 0.2, 0.15, 10 and 0.1 cm³/100 grams of aluminum.

 The exit die is configured to provide the desired wire diameter. Typically, it is desired to have a uniformly round wire along its length. The diameter of the exit die is usually slightly larger than the diameter of the wire. For example, the diameter of a silicon nitride exit die for an aluminum composite wire containing about 50 volume percent 15 alumina fibers is about 3 percent smaller than the diameter of the wire. Preferably, the exit die is made of silicon nitride, although other materials may also be useful. Other materials that have been used as exit dies in the art include conventional alumina. It has been found by Applicants, however, that silicon nitride exit dies wear significantly less than conventional alumina dies, and hence are more useful in providing the desired diameter 20 and shape of the wire, particularly over lengths of wire.

 Typically, the wire is cooled after exiting the exit die by contacting the wire with a liquid (e.g., water) or gas (e.g., nitrogen, argon, or air). Such cooling aids in providing the desirable roundness and uniformity characteristics.

 Preferably, the average diameter of wire according to the present invention 25 is at least 1 mm, more preferably, at least 1.5 mm, 2 mm, 2.5 mm, 3 mm, or 3.5 mm.

 Metal matrix composite wires according to the present invention can be used in a variety of applications. They are particularly useful in overhead electrical power transmission cables.

30 Although not wanting to be bound by theory, for traditional metallic wires, the control of diameter is important because the variation in the tensile strength of the wire

WO 02/06549

PCT/US01/05604

is directly proportional to the variation in the cross-sectional area of the wire. Although not wanting to be bound by theory, in composites, however, the tensile strength of the composite wire is governed largely by the amount of fiber contained in the wire and not variation in cross sectional area.

5 A cable can be subjected to combined tensile and bending stresses which in turn cause an elongation (also referred to as strain) of the material (e.g., wires) making up the cable. It is understood by those skilled in the art that the total strain is the superposition of the component strains due to the various mechanical loads subjected to the material (e.g. tensile, torsion, and bending). While the tensile component of strain is
10 uniform across the wire cross section, the bending component of strain is non-uniform across the wire cross section, with the maximum values occurring at the outer diameters of the cross section, and minimum value at the center axis of the wire. As a result, any variation in diameter of the wire can result in variation of the bending strain imparted on the wire. When the total strain imparted on the material exceeds a certain value, referred
15 to as the "strain-to-failure", the material will rupture and fail. In metal matrix composite severe loading situations in which large tensile loads are combined with bending loads, the variation in diameter may cause premature failure of the wire within the cable at the location of maximum bending.

The diameter of the wire is also important for geometrical reasons. The
20 availability of wires having a round cross-section is desirable in order to allow for improved packing within the cable. Further, variation in the diameter of individual wires can result in undesirable variation of the overall cable itself.

Cables according to the present invention may be homogeneous (i.e., including only one type of metal matrix composite wire) or nonhomogeneous (i.e.,
25 including a plurality of secondary wires, such as metal wires). As an example of a nonhomogeneous cable, the core can include a plurality of wires according to the present invention with a shell that includes a plurality of secondary wires (e.g., aluminum wires).

Cables according to the present invention can be stranded. A stranded cable typically includes a central wire and a first layer of wires helically stranded around
30 the central wire. Cable stranding is a process in which individual strands of wire are combined in a helical arrangement to produce a finished cable (see, e.g., U. S. Pat. Nos.

WO 02/06549

PCT/US01/05604

5,171,942 (Powers) and 5,554,826 (Gentry), the disclosures of which are incorporated herein by reference). The resulting helically stranded wire rope provides far greater flexibility than would be available from a solid rod of equivalent cross sectional area. The helical arrangement is also beneficial because the stranded cable maintains its overall
 5 round cross-sectional shape when the cable is subject to bending in handling, installation and use. Helically wound cables may include as few as 7 individual strands to more common constructions containing 50 or more strands.

One exemplary electrical power transmission cable according to the present invention is shown in FIG. 2, where electrical power transmission cable according to the
 10 present invention 130 may be a core 132 of nineteen individual composite metal matrix wires 134 surrounded by a jacket 136 of thirty individual aluminum or aluminum alloy wires 138. Likewise, as shown in FIG. 3, as one of many alternatives, overhead electrical power transmission cable according to the present invention 140 may be a core 142 of thirty-seven individual composite metal matrix wires 144 surrounded by jacket 146 of
 15 twenty-one individual aluminum or aluminum alloy wires 148.

FIG. 4 illustrates yet another embodiment of the stranded cable 80. In this embodiment, the stranded cable includes a central metal matrix composite wire 81A and a first layer 82A of metal matrix composite wires that have been helically wound about the central metal matrix composite wire 81A. This embodiment further includes a second
 20 layer 82B of metal matrix composite wires 81 that have been helically stranded about the first layer 82A. Any suitable number of metal matrix composite wires 81 may be included in any layer. Furthermore, more than two layers may be included in the stranded cable 80 if desired.

Cables according to the present invention can be used as a bare cable or it
 25 can be used as the core of a larger diameter cable. Also, cables according to the present invention may be a stranded cable of a plurality of wires with a maintaining means around the plurality of wires. The maintaining means may be a tape overwrap, such as shown in FIG. 4 as 83, with or without adhesive, or a binder, for example.

Stranded cables according to the present invention are useful in numerous
 30 applications. Such stranded cables are believed to be particularly desirable for use in overhead electrical power transmission cables due to their combination of low weight,

WO 02/06549

PCT/US01/05604

high strength, good electrical conductivity, low coefficient of thermal expansion, high use temperatures, and resistance to corrosion.

An end view of one preferred embodiment of such a transmission cable 90 is illustrated in FIG. 5. Such a transmission cable includes a core 91 which can be any of the stranded cores described herein. The power transmission cable 90 also includes at least one conductor layer about the stranded core 91. As illustrated, the power transmission cable includes two conductor layers 93A and 93B. More conductor layers may be used as desired. Preferably, each conductor layer comprises a plurality of conductor wires as is known in the art. Suitable materials for the conductor wires includes aluminum and aluminum alloys. The conductor wires may be stranded about the stranded core 91 by suitable cable stranding equipment as is known in the art.

In other applications, in which the stranded cable is to be used as a final article itself, or in which it is to be used as an intermediary article or component in a different subsequent article, it is preferred that the stranded cable be free of electrical power conductor layers around the plurality of metal matrix composite wire 81.

Additional details regarding cables made from metal matrix composite wires are disclosed, for example, in application having U.S. Serial No. 09/616,784, filed the same date as the instant application, and application having U.S. Serial No. 08/492,960, and PCT application having publication No. WO 97/00976, published May 21, 1996, the disclosures of which are incorporated herein by reference. Additional details regarding making metal matrix composite materials and cables containing the same are disclosed, for example, in copending applications having U.S. Serial Nos. 09/616,589, 09/616,593 and 09/616,741, filed the same date as the instant application.

25

Examples

This invention is further illustrated by the following examples, but the particular materials and amounts thereof recited in these examples, as well as other conditions and details, should not be construed to unduly limit this invention. Various

WO 02/06549

PCT/US01/05604

modifications and alterations of the invention will become apparent to those skilled in the art. All parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.

Test Procedures

5

Roundness Value

Roundness value, which is a measure of how closely the wire cross-sectional shape approximates a circle, is defined by the mean of the single roundness values over a specified length. Single roundness values for calculating the mean was
 10 determined as follows using a rotating laser micrometer (obtained from Zumbach Electronics Corp., Mount Kisco, NY under the trade designation "ODAC 30J ROTATING LASER MICROMETER"; software: "USYS-100", version BARU13A3), set up such that the micrometer recorded the wire diameter every 100 msec during each rotation of 180 degrees. Each sweep of 180 degrees took 10 seconds to accomplish. The micrometer sent
 15 a report of the data from each 180 degree rotation to a process database. The report contained the minimum, maximum, and average of the 100 data points collected during the rotation cycle. The wire speed was 1.5 meters/minute (5 feet/minute). A single roundness value was the ratio of the minimum diameter to the maximum diameter, for the 100 data points collected during the rotation cycle. The roundness value was the mean of the
 20 measured single roundness values over a specified length. A single average roundness value was the average of the 100 data points.

Roundness Uniformity Value

Roundness uniformity value, which is the coefficient of variation in the
 25 measured single roundness values over a specified length, is the ratio of the standard deviation of the measured single roundness values divided by the mean of the measured single roundness values. The standard deviation was determined according to the equation:

$$\text{standard deviation} = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n(n-1)}} \quad (1)$$

30

WO 02/06549

PCT/US01/05604

where

n is the number of samples in the population (i.e., for calculating the standard deviation of the measured single roundness values for determining the diameter uniformity value n is the number of measured single roundness values over the specified length), and

5 x is the measured value of the sample population (i.e., for calculating the standard deviation of the measured single roundness values for determining the diameter uniformity value x are the measured single roundness values over the specified length)

The measured single roundness values for determining the mean were obtained as described above for the roundness value.

10

Diameter Uniformity Value

Diameter uniformity value, which is the coefficient of variation in the measured single average diameter over a specified length, is defined by the ratio of the standard deviation of the measured single average diameters divided by the mean of the measured single average diameters. The measured single average diameter is the average of the 100 data points obtained as described above for roundness values. The standard deviation was calculated using Equation (1).

Example 1

20 Example 1 aluminum composite wire was prepared as follows. Referring to FIG. 1, thirty-two tows of 3000 denier alumina fibers (available from the 3M Company under the trade designation "NEXTEL 610"; Young's modulus reported in 1996 product brochure was 373 GPa) were collimated into a circular bundle. The circular bundle was beat cleaned by passing it, at a rate of 1.5 m/min., through a 1 meter tube furnace (obtained from ATS, Tulsa OK), in air, at 1000°C. The circular bundle was then evacuated at 1.0 Torr by passing the bundle through an alumina entrance tube (2.7 mm in diameter, 30 cm in length; matched in diameter to the diameter of the fiber bundle) into a vacuum chamber (6 cm in diameter; 20 cm in length). The vacuum chamber was equipped with a mechanical vacuum pump having a pumping capacity of 0.4 m³/min. After exiting the vacuum chamber, the evacuated fibers entered a molten aluminum bath through an alumina tube (2.7 mm internal diameter and 25 cm in length) that was partially immersed

WO 02/06549

PCT/US01/05604

(about 5 cm) in the molten aluminum bath. The molten aluminum bath was prepared by melting aluminum (99.94 % pure Al; obtained from NSA ALUMINUM, HAWESVILLE, KY) at 726°C. The molten aluminum was maintained at about 726°C, and was continuously degassed by bubbling 800 cm³/min. of argon gas through a silicon carbide porous tube (obtained from Stahl Specialty Co, Kingsville, MO) immersed in the aluminum bath. The hydrogen content of the molten aluminum was measured by quenching a sample of the molten aluminum in a copper crucible having a 0.64 cm x 12.7 cm x 7.6 cm cavity, and analyzing the resulting solidified aluminum ingot for its hydrogen content using a standardized mass spectrometer test analysis (obtained from LECO Corp., St. Joseph, MI).

Infiltration of the molten aluminum into the fiber bundle was facilitated through the use of ultrasonic infiltration. Ultrasonic vibration was provided by a wave-guide connected to an ultrasonic transducer (obtained from Sonics & Materials, Danbury CT). The wave guide consisted of a 91wt%Nb-9wt%Mo cylindrical rod, 25 mm in diameter by 90 mm in length attached with a central 10 mm screw, which was screwed to a 482 mm long, 25 mm in diameter titanium waveguide (90wt.%Ti-6wt.%Al-4wt.%V). The Nb-9wt% Mo rod was supplied by PMTI, Inc., Large, PA. The niobium rod was positioned within 2.5 mm of the centerline of the fiber bundle. The wave-guide was operated at 20 kHz, with a 20 micrometer displacement at the tip. The fiber bundle was pulled through the molten aluminum bath by a caterpuller (obtained from Tulsa Power Products, Tulsa OK) operating at a speed of 1.5 meter/minute.

The aluminum infiltrated fiber bundle exited the crucible through a silicon nitride exit die (inside diameter 2.5 mm, outside diameter 19 mm and length 12.7 mm; obtained from Branson and Bratton Inc., Burr Ridge, IL). After exiting the molten aluminum bath, cooling of the wire was aided with the use of two streams of nitrogen gas. More specifically, two plugged tubes, having 4.8 mm inside diameters, were each perforated on the sides with five holes. The holes were 1.27 mm in diameter, and located 6 mm apart along a 30 mm length. Nitrogen gas flowed through the tubes at a flow rate of 100 liters per minutes, and exited through the small side holes. The first hole on each tube was positioned about 30 mm from the exit die, and about 6 mm away from the wire. The tubes were positioned, one on each side of the wire. The wire was then wound onto a

WO 02/06549

PCT/US01/05604

spool. The composition of the Example 1 aluminum matrix, as determined by inductively coupled plasma analysis, was 0.03 wt.% Fe, 0.02 wt.% Nb, 0.03 wt.% Si, 0.01 wt.% Zn, 0.003 wt.% Cu, and the balance Al. While making the wire, the hydrogen content of the aluminum bath was about 0.07 cm³/100gm aluminum.

5 Fourteen separate runs of the aluminum composite wire were made. The diameter of the wires was 2.5 mm. At least 300 meters of wire were made for each run. The fiber volume fraction was measured by a standard metallographic technique. The wire cross-section was polished and the fiber volume fraction measured by using the density
10 profiling functions with the aid of a computer program called NIH IMAGE (version 1.61), a public domain image-processing program developed by the Research Services Branch of the National Institutes of Health (obtained from website <http://rsh.info.nih.gov/nih-image>). This software measured the mean gray scale intensity of a representative area of the wire.

For each run, a piece of the wire was mounted in mounting resin (obtained under the trade designation "EPOXICURE" from Buehler Inc., Lake Bluff, IL). The
15 mounted wire was polished using a conventional grinder/polisher and conventional diamond slurries with the final polishing step using a 1 micrometer diamond slurry obtained under the trade designation "DIAMOND SPRAY" from Struers, West Lake, OH) to obtain a polished cross-section of the wire. A scanning electron microscope (SEM) photomicrograph was taken of the polished wire cross-section at 150x. When taking the
20 SEM photomicrographs, the threshold level of the image was adjusted to have all fibers at zero intensity, to create a binary image. The SEM photomicrograph was analyzed with the NIH IMAGE software, and the fiber volume fraction obtained by dividing the mean intensity of the binary image by the maximum intensity. The accuracy of this method for determining the fiber volume fraction was believed to be +/- 2%. The average fiber
25 content of the wire was determined to be 54 volume percent.

The wire roundness, roundness uniformity value, and diameter uniformity value, were measured as described above, at intervals of 100 meters, 300 meters, and various other lengths. The results are reported in Tables 1, 2, and 3, below.

30

Table 1

	Roundness	Roundness uniformity	Diameter uniformity	
--	-----------	----------------------	---------------------	--

WO 02/06549

PCT/US01/05604

Run No.	value	value	value	Wire length, m
1	0.9385	1.02%	0.23%	100
2	0.9408	1.16%	0.22%	100
3	0.9225	1.37%	0.27%	100
4	0.9441	1.14%	0.22%	100
5	0.9365	1.40%	0.24%	100
6	0.9472	1.02%	0.21%	100
7	0.9457	1.21%	0.24%	100
8	0.9419	1.12%	0.27%	100
9	0.9425	1.21%	0.23%	100
10	0.9493	1.28%	0.29%	100
11	0.9387	1.11%	0.25%	100
12	0.9478	0.94%	0.26%	100
13	0.9376	1.45%	0.36%	100
14	0.9421	1.35%	0.44%	100

Table 2

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
1	0.9416	1.01%	0.29%	300
2	0.9383	1.20%	0.29%	300
3	0.9220	1.55%	0.28%	300
4	0.9412	1.19%	0.22%	300
5	0.9354	1.25%	0.25%	300
6	0.9451	1.16%	0.21%	300
7	0.9443	1.18%	0.25%	300
8	0.9439	1.15%	0.24%	300
9	0.9420	1.21%	0.23%	300
10	0.9494	1.08%	0.27%	300
11	0.9355	1.03%	0.25%	300
12	0.9473	1.02%	0.24%	300

WO 02/06549

PCT/US01/05604

13	0.9373	1.38%	0.34%	300
14	0.9425	1.22%	0.42%	300

Table 3

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
1	0.9427	1.00%	0.38%	496
2	0.9344	1.69%	0.43%	914
3	0.9168	1.66%	0.38%	600
4	0.9378	1.88%	1.53%	834
5	0.9306	1.50%	0.33%	544
6	0.9432	1.20%	0.34%	466
7	0.9399	1.24%	0.54%	836
8	0.9407	2.03%	0.82%	916
9	0.9366	2.99%	0.90%	811
10	0.9517	0.96%	0.26%	826
11	0.9327	1.03%	0.26%	676
12	0.9475	1.01%	0.23%	374
13	0.9367	1.39%	0.37%	876
14	0.9364	1.36%	1.15%	909

Comparative Example A

5 Twelve separate runs of aluminum matrix composite wire, at least 300 meters in length, were prepared substantially as described in Example 2 of PCT/US96/07286, the disclosure of which is incorporated herein by reference, except thirty-six tows of 1500 denier fiber ("NEXTEL 610") were used, the diameter of the wire was 2.0 mm, and the fiber content of the wire 45 volume percent.

10 The wire roundness, roundness uniformity value and diameter uniformity value, were measured as described above, at intervals of 100 meters, 300 meters, and various other lengths. The results are reported in Tables 4, 5, and 6, below.

WO 02/06549

PCT/US01/05604

Table 4

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
1	0.8120	4.23%	0.88%	100
2	0.8470	2.83%	0.58%	100
3	0.8614	2.69%	0.57%	100
4	0.8589	3.95%	1.11%	100
5	0.8971	3.05%	0.69%	100
6	0.8841	2.43%	0.68%	100
7	0.8747	3.01%	1.12%	100
8	0.8465	2.43%	0.61%	100
9	0.8449	5.41%	1.46%	100
10	0.8501	3.01%	0.67%	100
11	0.8508	2.54%	0.78%	100
12	0.8576	5.66%	1.42%	100

Table 5

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
1	0.8365	3.86%	0.68%	300
2	0.8527	2.73%	0.58%	300
3	0.8637	2.89%	0.72%	300
4	0.8929	4.39%	0.99%	300
5	-	-	-	<300
6	0.8974	2.43%	0.69%	300
7	0.8641	3.98%	1.16%	300
8	0.8460	2.38%	0.65%	300
9	-	-	-	<300
10	0.8558	2.99%	0.95%	300
11	0.8540	3.61%	1.16%	300

WO 02/06549

PCT/US01/05604

12	0.8701	5.02%	1.38%	300
----	--------	-------	-------	-----

Table 6

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire Length, m
1	0.8369	3.85%	0.68%	305
2	0.8532	2.68%	0.61%	341
3	0.8668	3.03%	0.71%	332
4	0.895	4.41%	0.99%	318
5	0.9008	2.83%	0.77%	283
6	0.8964	2.68%	0.83%	463
7	0.8644	4.28%	1.25%	436
8	0.8479	2.44%	0.63%	545
9	0.8571	4.81%	2.42%	255
10	0.8546	3.45%	1.11%	465
11	0.8556	3.18%	1.19%	466
12	0.8706	4.95%	1.36%	311

Comparative Example B

- 5 Comparative Example B was a 300 meter length of aluminum matrix composite wire obtained from Nippon Carbon Co. The wire was reported to have been made using SiC fibers (formerly available from Dow Corning (now available from COI Ceramics, San Diego, CA) under the trade designation "HI-NICALON"). The fiber content of the wire was determined, as described in Example 1, to be 52.5 volume percent.
- 10 The diameter of the wire was 0.082 mm.

The wire roundness, roundness uniformity value and diameter uniformity value, were measured, as described above, over a 100 meter length to be 0.869, 2.45%, and 1.08%, respectively, over a 300 meter length to be 0.872, 2.56%, and 1.08%, respectively, and over a 474 meter length to be 0.877, 2.58%, and 1.03%, respectively.

15

WO 02/06549

PCT/US01/05604

Comparative Example C

Twenty separate runs of aluminum matrix composite wire, at least 300 meters in length, were prepared substantially as described in Example 2 of PCT/US96/07286, except fifty-four tows of 1500 denier fiber ("NEXTEL 610") were used, the diameter of the wire was 2.5 mm, and the fiber content of the wire 45 volume percent.

The wire roundness, roundness uniformity value and diameter uniformity value, were measured as described above, at intervals of 100 meters, 300 meters, and various other lengths. The results are reported in Tables 7, 8, and 9, below.

10

Table 7

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
1	0.8305	3.60%	1.47%	100
2	0.8772	2.63%	0.59%	100
3	0.8989	3.06%	0.66%	100
4	0.8772	3.04%	0.86%	100
5	0.8437	2.60%	0.73%	100
6	0.8936	2.69%	0.37%	100
7	-	-	-	<100
8	0.9016	2.54%	0.50%	100
9	0.8565	3.36%	0.59%	100
10	0.8659	2.37%	0.42%	100
11	0.8578	2.09%	1.02%	100
12	0.8618	2.22%	0.63%	100
13	0.8987	2.08%	0.76%	100
14	0.8719	2.89%	0.66%	100
15	0.8891	3.74%	1.12%	100
16	0.8416	3.16%	0.97%	100
17	0.8416	2.24%	0.48%	100
18	0.8334	2.48%	0.61%	100

WO 02/06549

PCT/US01/05604

19	0.8845	4.28%	0.88%	100
20	0.8834	2.71%	1.59%	100

Table 8

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
1	-	-	-	<300
2	0.8663	2.65%	0.67%	300
3	0.8676	3.67%	0.64%	300
4	0.8558	4.38%	0.94%	300
5	0.8512	3.54%	0.99%	300
6	0.8720	3.55%	0.57%	300
7	-	-	-	<300
8	0.8684	4.62%	0.84%	300
9	0.8526	3.35%	0.66%	300
10	-	-	-	<300
11	0.8906	3.73%	1.45%	300
12	0.8876	4.06%	0.85%	300
13	0.8910	2.06%	0.83%	300
14	0.8420	3.69%	1.05%	300
15	0.8942	2.90%	0.82%	300
16	-	-	-	<300
17	0.8526	2.67%	0.60%	300
18	0.8566	4.00%	0.69%	300
19	0.8609	5.06%	1.10%	300
20	0.8712	3.91%	1.20%	300

Table 9

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
---------	-----------------	----------------------------	---------------------------	----------------

WO 02/06549

PCT/US01/05604

1	0.8606	4.42%	1.11%	299
2	0.8664	2.62%	0.67%	311
3	0.8615	4.38%	0.69%	334
4	0.8568	4.35%	0.95%	315
5	0.8525	3.55%	0.98%	311
6	0.8714	3.57%	0.57%	310
7	0.8789	2.00%	0.39%	32
8	0.8667	4.65%	0.82%	311
9	0.8531	3.35%	0.68%	347
10	0.8628	2.52%	0.55%	283
11	0.8913	3.68%	1.46%	314
12	0.8886	4.04%	0.83%	312
13	0.891	2.03%	0.84%	313
14	0.839	4.03%	1.30%	312
15	0.8949	2.88%	0.81%	311
16	0.8452	2.71%	0.88%	272
17	0.851	2.78%	0.61%	314
18	0.853	4.06%	0.68%	312
19	0.8587	5.26%	1.13%	317
20	0.8713	3.87%	1.18%	310

Comparative Example D

Ten separate runs of aluminum matrix composite wire, at least 300 meters in length, were prepared substantially as described in Example 2 of PCT/US96/07286, except eighty-six tows of 1500 denier fiber ("NEXTEL 610") were used, the diameter of the wire was 3.0 mm, and the fiber content of the wire 45 volume percent.

The wire roundness, roundness uniformity value and diameter uniformity value, were measured as described above, at intervals of 100 meters, 300 meters, and various other lengths. The results are reported in Tables 10, 11, and 12, below.

Table 10

WO 02/06549

PCT/US01/05604

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
1	0.8710	3.32%	0.62%	100
2	0.9176	2.03%	0.59%	100
3	0.9261	2.76%	0.92%	100
4	0.8885	1.97%	0.66%	100
5	0.8599	4.54%	1.60%	100
6	0.9017	2.85%	0.78%	100
7	0.8884	3.59%	0.77%	100
8	0.8772	2.24%	0.62%	100
9	-	-	-	<100
10	0.8285	1.99%	1.05%	100

Table 11

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
1	-	-	-	<300
2	0.9103	2.26%	1.52%	300
3	0.8954	3.30%	1.39%	300
4	0.886	2.05%	0.60%	300
5	0.8705	4.43%	1.57%	300
6	0.9028	2.67%	1.05%	300
7	0.8702	3.64%	1.02%	300
8	0.8925	2.29%	0.59%	300
9	-	-	-	<300
10	0.8589	3.53%	0.94%	300

Table 12

Run No.	Roundness value	Roundness uniformity value	Diameter uniformity value	Wire length, m
---------	-----------------	----------------------------	---------------------------	----------------

WO 02/06549

PCT/US01/05604

1	0.8754	3.12%	1.04%	244
2	0.9102	2.23%	1.59%	309
3	0.8942	3.24%	1.45%	324
4	0.886	2.01%	0.60%	311
5	0.871	4.37%	1.58%	314
6	0.9025	2.64%	1.05%	311
7	0.8707	3.48%	1.14%	336
8	0.8931	2.27%	0.59%	312
9	0.8293	1.40%	0.54%	74
10	0.8597	3.52%	0.94%	314

Various modifications and alterations of this invention will become apparent to those skilled in the art without departing from the scope and spirit of this invention, and it should be understood that this invention is not to be unduly limited to the illustrative embodiments set forth herein.

WO 02/06549

PCT/US01/05604

What is claimed is:

1. A metal matrix composite wire comprising at least one tow comprising a plurality of at least one of substantially continuous, longitudinally positioned ceramic or carbon fibers in a metal matrix, wherein the wire has a roundness value of at least 0.9, a
5 roundness uniformity value of not greater than 2%, and a diameter uniformity value of not greater than 1% over a length of at least 100 meters.
2. The composite wire of claim 1 comprising a plurality of tows comprising the fibers.
- 10 3. The composite wire of claim 2 wherein the diameter uniformity value is not greater than 0.5 % over a length of at least 100 meters.
4. The composite wire of claim 2 wherein the diameter uniformity value is not greater than 0.3 % over a length of at least 100 meters.
- 15 5. The composite wire of claim 2 wherein the roundness uniformity value is not greater than 1.5 % over a length of at least 100 meters.
6. The composite wire of claim 2 wherein the roundness uniformity value is not greater
20 than 1.25 % over a length of at least 100 meters.
7. The composite wire of claim 2 wherein the roundness value is at least 0.92 over a length of at least 100 meters.
- 25 8. The composite wire of claim 2 wherein the metal matrix comprises aluminum, zinc, tin, or alloys thereof.
9. The composite wire of claim 2 wherein the metal matrix comprises aluminum or alloys thereof.
- 30

WO 02/06549

PCT/US01/05604

10. The composite wire of claim 2 wherein at least about 85% by number of the fibers are substantially continuous.
11. The composite wire of claim 2 comprising at least about 15 volume percent of the
5 fibers and no greater than about 70 volume percent fiber based on the total volume of the wire.
12. The composite wire of claim 2 wherein the fibers are ceramic fibers.
- 10 13. The composite wire of claim 2 wherein the fibers are ceramic oxide fibers.
14. The composite wire of claim 2 wherein the fibers are polycrystalline, alpha alumina-based fibers.
- 15 15. A metal matrix composite wire comprising at least one tow comprising a plurality of at least one of substantially continuous, longitudinally positioned ceramic or carbon fibers in a metal matrix, wherein the wire has a roundness value of at least 0.85, a roundness uniformity value of not greater than 1.5%, and a diameter uniformity value of not greater than 0.5% over a length of at least 100 meters.
- 20 16. The composite wire of claim 15 comprising a plurality of tows comprising the fibers.
17. The composite wire of claim 16 wherein the roundness value is at least 0.9 over a length of at least 100 meters.
- 25 18. The composite wire of claim 16 wherein the metal matrix comprises aluminum, zinc, tin, or alloys thereof.
19. The composite wire of claim 16 wherein the metal matrix comprises aluminum or
30 alloys thereof.

WO 02/06549

PCT/US01/05604

20. The composite wire of claim 16 wherein at least about 85% by number of the fibers are substantially continuous.
21. The composite wire of claim 16 comprising at least about 15 volume percent of the
5 fibers and no greater than about 70 volume percent fiber based on the total volume of the wire.
22. The composite wire of claim 16 wherein the fibers are ceramic fibers.
- 10 23. The composite wire of claim 16 wherein the fibers are ceramic oxide fibers.
24. The composite wire of claim 16 wherein the fibers are polycrystalline, alpha alumina-based fibers.
- 15 25. A cable comprising at least one metal matrix composite wire comprising at least one tow comprising a plurality of at least one of substantially continuous, longitudinally positioned ceramic or carbon fibers in a metal matrix, wherein the wire has a roundness value of at least 0.9, a roundness uniformity value of not greater than 2%, and a diameter uniformity value of not greater than 1% over a length of at least 100
20 meters.
26. The cable of claim 25 comprising a plurality of tows comprising the fibers.
27. The cable of claim 26 wherein the metal matrix comprises aluminum, zinc, tin, or
25 alloys thereof.
28. The cable of claim 26 wherein the fibers are ceramic fibers.
29. The cable of claim 26 wherein the fibers are ceramic oxide fibers.
- 30 30. The cable of claim 26 wherein the metal matrix comprises aluminum or alloys thereof.

WO 02/06549

PCT/US01/05604

31. The cable of claim 26 comprising a core and a shell wherein the core comprises the composite wires and the shell comprises the secondary wires.
- 5 32. A cable comprising at least one metal matrix composite wire comprising at least one tow comprising a plurality of at least one of substantially continuous, longitudinally positioned ceramic or carbon fibers in a metal matrix, wherein the wire has a roundness value of at least 0.85, a roundness uniformity value of not greater than 1.5%, and a diameter uniformity value of not greater than 0.5% over a length of at least 100
10 meters.
33. The cable of claim 32 comprising a plurality of tows comprising the fibers.
34. The cable of claim 33 wherein the metal matrix comprises aluminum, zinc, tin, or
15 alloys thereof.
35. The cable of claim 33 wherein the fibers are ceramic fibers.
36. The cable of claim 33 wherein the fibers are ceramic oxide fibers.
20
37. The cable of claim 33 wherein the metal matrix comprises aluminum or alloys thereof.
38. The cable of claim 33 comprising a core and a shell wherein the core comprises the composite wires and the shell comprises the secondary wires.
25
39. A method for making a metal matrix composite wire comprising a plurality of substantially continuous, longitudinally positioned fibers in a metal matrix, the method comprising:
30 providing a contained volume of molten metal matrix material;
immersing at least one tow comprising a plurality of substantially continuous fibers into the contained volume of melted matrix material, wherein the

WO 02/06549

PCT/US01/05604

fibers are selected from the group of ceramic fibers, carbon fibers, and mixtures thereof;

5 imparting ultrasonic energy to cause vibration of at least a portion of the contained volume of molten metal matrix material to permit at least a portion of the molten metal matrix material to infiltrate into the plurality of fibers such that an infiltrated plurality of fibers is provided; and

10 withdrawing the infiltrated plurality of fibers from the contained volume of molten metal matrix material under conditions which permit the molten metal matrix material to solidify to provide a metal matrix composite wire comprising at least one tow comprising a plurality of at least one of substantially continuous, longitudinally positioned ceramic or carbon fibers in a metal matrix, wherein the wire has a roundness value of at least 0.9, a roundness uniformity value of not greater than 2%, and a diameter uniformity value of not greater than 1% over a length of at least 100 meters.

15 40. A method for making a metal matrix composite wire comprising a plurality of substantially continuous, longitudinally positioned fibers in a metal matrix, the method comprising:

20 providing a contained volume of molten metal matrix material; immersing at least one tow comprising a plurality of substantially continuous fibers into the contained volume of molten matrix material, wherein the fibers are selected from the group of ceramic fibers, carbon fibers, and mixtures thereof;

25 imparting ultrasonic energy to cause vibration of at least a portion of the contained volume of molten metal matrix material to permit at least a portion of the molten metal matrix material to infiltrate into the plurality of fibers such that an infiltrated plurality of fibers is provided; and

30 withdrawing the infiltrated plurality of fibers from the contained volume of molten metal matrix material under conditions which permit the molten metal matrix material to solidify to provide a metal matrix composite wire comprising at least one tow comprising a plurality of at least one of substantially continuous,

WO 02/06549

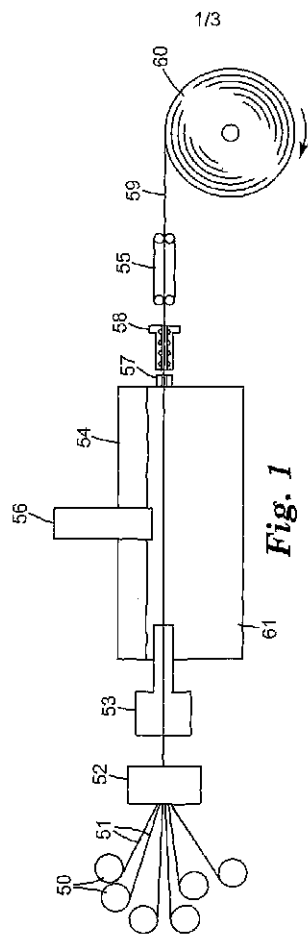
PCT/US01/05664

longitudinally positioned ceramic or carbon fibers in a metal matrix, wherein the wire has a roundness value of at least 0.85, a roundness uniformity value of not greater than 1.5%, and a diameter uniformity value of not greater than 0.5% over a length of at least 100 meters.

5

WO 02/06549

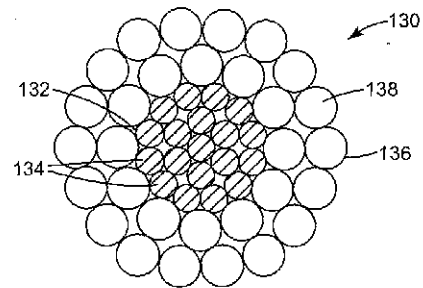
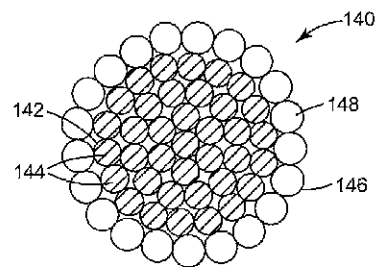
PCT/US01/05604



WO 02/06549

PCT/US01/05604

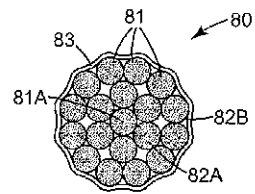
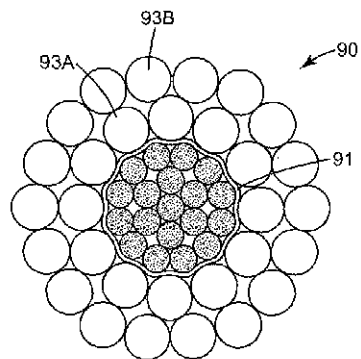
2/3

**Fig. 2****Fig. 3**

WO 02/06549

PCT/US01/05604

3/3

**Fig. 4****Fig. 5**

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/05604
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C22C49/06 C22C47/08 //H01B1/02,H01B5/10,C22C101:04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C22C H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 00976 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 January 1997 (1997-01-09) cited in the application page 13, line 1 - page 15, line 20; claims 1-14; examples 1,2	1-40
A	WO 83 02782 A (SECR DEFENCE BRIT) 18 August 1983 (1983-08-18) claims 1,5-7	39,40
A	US 3 547 180 A (RAY RICHARD C ET AL) 15 December 1970 (1970-12-15) claims 3,6	39,40
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in Annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document(s) published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as explained) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 September 2001		04/10/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5010, Patsilaan 2 NL - 2240 MW Rijswijk Tel: (+31-70) 340 2000, Tx: 31 051 epo nl Fax: (+31-70) 340 3036		Authorized officer Schruiers, H

Form PCT/IS212 (second sheet) (Rev. 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/05604
C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 140 (E-1336), 22 March 1993 (1993-03-22) & JP 04 308609 A (TOKYO ELECTRIC POWER CO INC.;THE;OTHERS: 01), 30 October 1992 (1992-10-30) abstract	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 07, 31 August 1995 (1995-08-31) & JP 07 105761 A (TOKYO ELECTRIC POWER CO INC.;THE;OTHERS: 01), 21 April 1995 (1995-04-21) abstract	39, 40

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 2000)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/05604

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9700976	A	09-01-1997	US 6245425 B1
			AT 199412 T
			AU 707820 B2
			AU 5866196 A
			CA 2225072 A1
			DE 69611913 D1
			EP 0833952 A1
			JP 11508325 T
			NO 976010 A
			WO 9700976 A1
			US 6180232 B1
WO 8302782	A	18-08-1983	AT 22468 T
			AU 555685 B2
			AU 1227183 A
			CA 1202764 A1
			DE 3366357 D1
			EP 0100348 A1
			WO 8302782 A1
			GB 2115327 A , B
			JP 2034271 B
			JP 59500135 T
			NO 833495 A
US 3547180	A	15-12-1970	US 159942 B
			US 4573517 A
JP 04308609	A	30-10-1992	NONE
JP 07105761	A	21-04-1995	NONE

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2002)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 2 2 C 49/14	C 2 2 C 49/06	
D 0 7 B 1/06	C 2 2 C 49/14	
D 0 7 B 5/00	D 0 7 B 1/06	Z
// C 2 2 C 101:06	D 0 7 B 5/00	Z
C 2 2 C 101:10	C 2 2 C 101:06	
	C 2 2 C 101:10	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,S G,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

- (72)発明者 マッカラフ, コリン
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ルーネバーグ, デイビッド シー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ワーナー, ポール エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ディーブ, ハーブ イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 カーペンター, マイケル ダブリュ.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ヤリナ, ケネス エル.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 3B153 AA08 AA09 AA34 BB01 BB15 CC43 CC44 CC54 CC56 CC57
CC61 FF35 GG01 GG40
4K020 AA05 AA06 AC01 AC07 BB02 BB11