

(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2005-534814  
(P2005-534814A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>C23C 4/10  
C23C 4/00

F 1

C23C 4/10  
C23C 4/00

テーマコード(参考)

4K031

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 64 頁)

(21) 出願番号 特願2004-529070 (P2004-529070)  
 (86) (22) 出願日 平成15年6月2日 (2003.6.2)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年3月31日 (2005.3.31)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/017378  
 (87) 國際公開番号 WO2004/016821  
 (87) 國際公開日 平成16年2月26日 (2004.2.26)  
 (31) 優先権主張番号 10/211,640  
 (32) 優先日 平成14年8月2日 (2002.8.2)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599056437  
 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 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 葉  
 (74) 代理人 100088801  
 弁理士 山本 宗雄  
 (74) 代理人 100122297  
 弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ溶射

## (57) 【要約】

プラズマ溶射、プラズマ溶射のための装置、およびプラズマ溶射方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

非晶質物質を製造するための方法であって、前記方法が、  
粒子をプラズマ中に供給して溶融物を得る工程であって、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、前記粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含む、工程；および

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも25マイクロメートルであるが、ただし、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、前記粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程、  
を含む方法。

## 【請求項 2】

前記溶融物を溶射および冷却する工程が、前記溶融物を基材の上に溶射すること、および冷却して前記非晶質物質を得ることを含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記溶融物を溶射および冷却する工程が、前記溶融物を液体の中に溶射して前記溶融物を冷却し、前記非晶質物質を含む粒子を得ることを含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記粒子がそれぞれ、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、そして、前記非晶質物質が、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記溶融物を溶射および冷却する工程が、前記非晶質物質を含むセラミックを提供する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 6】

非晶質物質を製造するための方法であって、前記方法が、  
粒子をプラズマ中に供給して溶融物を得る工程であって、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記粒子の少なくとも80重量パーセントを占め、そして前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記第1または第2の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、前記粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、明瞭な結晶質相を形成する、工程；および

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記非晶質物質の少なくとも80重量パーセントを占め、そして前記非晶質物質は、前記

10

20

30

40

50

非晶質物質の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して10重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも25マイクロメートルであるが、ただし、前記第1または第2の金属酸化物が $ZrO_2$ の場合には、前記非晶質物質は、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、非晶質物質が結晶化した場合に、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程、を含む方法。

#### 【請求項7】

非晶質物質を製造するための方法であって、前記方法が、  
放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットがジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；  
前記プラズマガスジェットの中に少なくとも第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、前記第1のキャリヤー導管は、75度以下の角度でジェットの軸と交差する導管の軸を有しており、前記第1の導管が、放射方向にあるジェットの軸から離れる方向に延在しており、前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントの $Al_2O_3$ と、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物とを含み、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物が $ZrO_2$ の場合には、前記粒子は、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物をさらに含む、工程；および

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントの $Al_2O_3$ と、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物とを含み、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して10重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも25マイクロメートルであるが、ただし、前記 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物が $ZrO_2$ の場合には、前記粒子は、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程、を含む方法。

#### 【請求項8】

非晶質物質を製造するための方法であって、前記方法が、  
放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットがジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；  
前記プラズマガスジェットの中に少なくとも第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、前記第1のキャリヤー導管は、75度以下の角度でジェットの軸と交差する導管の軸を有しており、前記第1の導管が、放射方向にあるジェットの軸から離れる方向に延在しており、前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントの $Al_2O_3$ と、第1の、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物と、第2の、また別の、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物とを含み、前記 $Al_2O_3$ 、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記粒子の少なくとも80重量パーセントを占め、そして前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して10重量パーセント以下の量で含むが、

ただし、前記第1または第2の金属酸化物が $ZrO_2$ の場合には、前記粒子は、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、明瞭な結晶質相を形成する、工程；および

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、

前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記非晶質物質の少なくとも80重量パーセントを占め、そして前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含む、工程、を含む方法。

【請求項9】

非晶質物質を製造するための方法であって、前記方法が、  
放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットがジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程； 10

前記プラズマガスジェットの中に少なくとも第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、前記第1のキャリヤー導管が、75度以下の角度で前記ジェットの軸と交差する粒子放射ベクトルを有しており、さらに前記粒子放射ベクトルが、実質的に前記放射方向とは反対側の方向を有するベクトル成分を含み、前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、前記粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含む、工程；および 20

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも25マイクロメートルであるが、ただし、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、前記粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程、 30

を含む方法。

【請求項10】

非晶質物質を製造するための方法であって、前記方法が、  
放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットがジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；

前記プラズマガスジェットの中に少なくとも第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、前記第1のキャリヤー導管が、75度以下の角度で前記ジェットの軸と交差する粒子放射ベクトルを有しており、さらに前記粒子放射ベクトルが、実質的に前記放射方向とは反対側の方向を有するベクトル成分を含み、前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記粒子の少なくとも80重量パーセントを占め、そして前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記第1または第2の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、前記粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、明瞭な結晶質相を形成する、工程；および 40

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、 50

前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第 1 の、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物と、第 2 の、また別の、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計して前記非晶質物質の少なくとも 80 重量パーセントを占め、そして前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、  $\text{As}_2\text{O}_3$  、  $\text{B}_2\text{O}_3$  、  $\text{GeO}_2$  、  $\text{P}_2\text{O}_5$  、  $\text{SiO}_2$  、  $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して 10 重量パーセント以下の量で含む、工程、を含む方法。

【請求項 11】

非晶質物質を製造するための方法であって、前記方法が、

放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットが前記放射方向に沿って延在するジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；

キャリヤーガス中に連行した粒子を前記プラズマガスジェットの中に放出して溶融物を得る工程であって、前記キャリヤーガスは、前記キャリヤーガスの全重量を基準にして、少なくとも 50 体積パーセントの窒素を含み、そして前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、  $\text{As}_2\text{O}_3$  、  $\text{B}_2\text{O}_3$  、  $\text{GeO}_2$  、  $\text{P}_2\text{O}_5$  、  $\text{SiO}_2$  、  $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して 10 重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が  $\text{ZrO}_2$  の場合には、前記粒子は、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含む、工程；および

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、  $\text{As}_2\text{O}_3$  、  $\text{B}_2\text{O}_3$  、  $\text{GeO}_2$  、  $\text{P}_2\text{O}_5$  、  $\text{SiO}_2$  、  $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して 10 重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、前記 x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが少なくとも 25 マイクロメートルであるが、ただし、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が  $\text{ZrO}_2$  の場合には、前記粒子は、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも 1 つの明瞭な結晶質相を形成する、工程、

を含む方法。

30

【請求項 12】

非晶質物質を製造するための方法であって、前記方法が、

放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットが、前記放射方向に沿って延在するジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；

キャリヤーガス中に連行した粒子を前記プラズマガスジェットの中に放出して溶融物を得る工程であって、前記キャリヤーガスは、前記キャリヤーガスの全重量を基準にして、少なくとも 50 体積パーセントの窒素を含み、そして前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第 1 の、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物と、第 2 の、また別の、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計して前記粒子の少なくとも 80 重量パーセントを占め、そして前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、  $\text{As}_2\text{O}_3$  、  $\text{B}_2\text{O}_3$  、  $\text{GeO}_2$  、  $\text{P}_2\text{O}_5$  、  $\text{SiO}_2$  、  $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して 10 重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記第 1 または第 2 の金属酸化物が  $\text{ZrO}_2$  の場合には、前記粒子は、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、明瞭な結晶質相を形成する、工程；および

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第 1 の、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物と、第 2 の、また別の、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物

40

50

物とを含み、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記非晶質物質の少なくとも80重量パーセントを占め、そして前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$  、 $\text{B}_2\text{O}_3$  、 $\text{GeO}_2$  、 $\text{P}_2\text{O}_5$  、 $\text{SiO}_2$  、 $\text{TeO}_2$  および $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して10重量パーセント以下の量で含む、工程、を含む方法。

【請求項13】

非晶質物質からガラス-セラミックを製造するための方法であって、前記方法が、粒子をプラズマ中に供給して溶融物を得る工程であって、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントの $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$  、 $\text{B}_2\text{O}_3$  、 $\text{GeO}_2$  、 $\text{P}_2\text{O}_5$  、 $\text{SiO}_2$  、 $\text{TeO}_2$  および $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が $\text{ZrO}_2$  の場合には、前記粒子は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程；

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントの $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$  、 $\text{B}_2\text{O}_3$  、 $\text{GeO}_2$  、 $\text{P}_2\text{O}_5$  、 $\text{SiO}_2$  、 $\text{TeO}_2$  および $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して10重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも25マイクロメートルであるが、ただし、前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が $\text{ZrO}_2$  の場合には、前記非晶質物質が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程；および

前記非晶質物質を加熱処理して、前記非晶質物質の少なくとも一部をガラス-セラミックに変換させる工程、を含む方法。

【請求項14】

非晶質物質からガラス-セラミックを製造するための方法であって、前記方法が、粒子をプラズマ中に供給して溶融物を得る工程であって、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントの $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第1の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物と、第2の、また別の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$  、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記粒子の少なくとも70重量パーセントを占め、そして前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$  、 $\text{B}_2\text{O}_3$  、 $\text{GeO}_2$  、 $\text{P}_2\text{O}_5$  、 $\text{SiO}_2$  、 $\text{TeO}_2$  および $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して30重量パーセント以下の量で含む、工程；

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントの $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第1の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物と、第2の、また別の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$  、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記非晶質物質の少なくとも70重量パーセントを占め、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$  、 $\text{B}_2\text{O}_3$  、 $\text{GeO}_2$  、 $\text{P}_2\text{O}_5$  、 $\text{SiO}_2$  、 $\text{TeO}_2$  および $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して30重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも25マイクロメートルであるが、ただし、前記第1または第2の金属酸化物が $\text{ZrO}_2$  の場合には、前記非晶質物質は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、非晶質物質が結晶化した場合に、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程；および

前記非晶質物質を加熱処理して、前記非晶質物質の少なくとも一部をガラス-セラミックに変換させる工程、を含む方法。

クに変換させる工程、  
を含む方法。

【請求項 15】

非晶質物質からガラス - セラミックを製造するための方法であって、前記方法が、  
放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットがジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；

前記プラズマガスジェットの中に少なくとも第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、前記第1のキャリヤー導管は、75度以下の角度で前記ジェットの軸と交差する導管の軸を有しており、前記第1の導管が、前記放射方向にある前記ジェットの軸から離れる方向に延在しており、前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、前記粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程；

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも25マイクロメートルであるが、ただし、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、前記非晶質物質が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程；および

前記非晶質物質を加熱処理して、前記非晶質物質の少なくとも一部をガラス - セラミックに変換させる工程、  
を含む方法。

【請求項 16】

非晶質物質からガラス - セラミックを製造するための方法であって、前記方法が、  
放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットがジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；

前記プラズマガスジェットの中に少なくとも第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、前記第1のキャリヤー導管は、75度以下の角度で前記ジェットの軸と交差する導管の軸を有しており、前記第1の導管が、前記放射方向にある前記ジェットの軸から離れる方向に延在しており、前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記粒子の少なくとも70重量パーセントを占め、そして前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して30重量パーセント以下の量で含む、工程；

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記非晶質物質の少なくとも70重量パーセントを占め、そして前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して30重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質

10

20

30

40

50

物質は、それぞれ互いに直交する  $x$ 、 $y$  および  $z$  軸方向寸法を有していて、前記  $x$ 、 $y$  および  $z$  軸方向寸法のそれぞれが少なくとも 25 マイクロメートルである、工程；および前記非晶質物質を加熱処理して、前記非晶質物質の少なくとも一部をガラス - セラミックに変換させる工程、  
を含む方法。

### 【請求項 17】

非晶質物質からガラス - セラミックを製造するための方法であって、前記方法が、放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットがジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；

前記プラズマガスジェットの中に少なくとも第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、前記第1のキャリヤー導管が、75度以下の角度で前記ジェットの軸と交差する粒子放射ベクトルを有しており、さらに前記粒子放射ベクトルが、実質的に前記放射方向とは反対側の方向を有するベクトル成分を含み、前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントの $Al_2O_3$ と、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物とを含み、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物が $ZrO_2$ の場合には、前記粒子は、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程；

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であつて、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも25マイクロメートルであるが、ただし、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、前記非晶質物質が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する、工程；および

前記非晶質物質を加熱処理して、前記非晶質物質の少なくとも一部をガラス・セラミックに変換させる工程、  
を含む方法。

### 【請求項 18】

非晶質物質からガラス - セラミックを製造するための方法であって、前記方法が、放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットがジェットの軸の周りに対称形である、工程；

前記プラズマガスジェットの中に少なくとも第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、前記第1のキャリヤー導管は、75度以下の角度で前記ジェットの軸と交差する粒子放射ベクトルを有していて、そしてさらに、前記粒子放射ベクトルが、実質的に前記放射方向とは反対側の方向を有するベクトル成分を含み、前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記粒子の少なくとも70重量パーセントを占め、そして前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して30重量パーセント以下の量で含む、工程；

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であつて、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第 1 の、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物と、第 2 の、また別の、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物

物とを含み、前記  $Al_2O_3$  、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計して前記非晶質物質の少なくとも 70 重量パーセントを占め、そして前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、 $As_2O_3$  、 $B_2O_3$  、 $GeO_2$  、 $P_2O_5$  、 $SiO_2$  、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 30 重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交する x 、 y および z 軸方向寸法を有していて、前記 x 、 y および z 軸方向寸法のそれぞれが少なくとも 25 マイクロメートルである、工程；および前記非晶質物質を加熱処理して、前記非晶質物質の少なくとも一部をガラス - セラミックに変換させる工程、を含む方法。

## 【請求項 19】

非晶質物質からガラス - セラミックを製造するための方法であって、前記方法が、放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットが、前記放射方向に沿って延在するジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；

キャリヤーガス中に連行した粒子を前記プラズマガスジェットの中に放出して溶融物を得る工程であって、前記キャリヤーガスは、前記キャリヤーガスの全重量を基準にして、少なくとも 50 体積パーセントの窒素を含み、そして前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $Al_2O_3$  と、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$  、 $B_2O_3$  、 $GeO_2$  、 $P_2O_5$  、 $SiO_2$  、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記  $Al_2O_3$  以外の金属酸化物が  $ZrO_2$  の場合には、前記粒子は、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも 1 つの明瞭な結晶質相を形成する、工程；

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $Al_2O_3$  と、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、 $As_2O_3$  、 $B_2O_3$  、 $GeO_2$  、 $P_2O_5$  、 $SiO_2$  、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交する x 、 y および z 軸方向寸法を有していて、前記 x 、 y および z 軸方向寸法のそれぞれが少なくとも 25 マイクロメートルであるが、ただし、前記  $Al_2O_3$  以外の金属酸化物が  $ZrO_2$  の場合には、前記非晶質物質が、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質物質が結晶化したときに、少なくとも 1 つの明瞭な結晶質相を形成する、工程；および

前記非晶質物質を加熱処理して、前記非晶質物質の少なくとも一部をガラス - セラミックに変換させる工程、を含む方法。

## 【請求項 20】

非晶質物質からガラス - セラミックを製造するための方法であって、前記方法が、放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、前記プラズマガスジェットが、前記放射方向に沿って延在するジェットの軸の周りに実質的に対称形である、工程；

キャリヤーガス中に連行した粒子を前記プラズマガスジェットの中に放出して溶融物を得る工程であって、前記キャリヤーガスは、前記キャリヤーガスの全重量を基準にして、少なくとも 50 体積パーセントの窒素を含み、そして前記粒子が、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $Al_2O_3$  と、第 1 の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物と、第 2 の、また別の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記  $Al_2O_3$  、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計して前記粒子の少なくとも 70 重量パーセントを占め、そして前記粒子は、前記粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$  、 $B_2O_3$  、 $GeO_2$  、 $P_2O_5$  、 $SiO_2$  、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 30 重量パーセント以下の量で含む、工程；

10

20

30

40

50

前記溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程であって、前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記非晶質物質の少なくとも70重量パーセントを占め、そして前記非晶質物質は、前記非晶質物質の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して30重量パーセント以下の量で含み、前記非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも25マイクロメートルである、工程；および

前記非晶質物質を加熱処理して、前記非晶質物質の少なくとも一部をガラス-セラミックに変換させる工程、  
を含む方法。

【請求項21】

非晶質マトリックス中に、離散した結晶質領域を含む複合材料であって、前記結晶質領域および前記非晶質マトリックスそれが独立して、前記結晶質領域および前記非晶質マトリックスの全重量を基準にして、それぞれ少なくとも35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、前記結晶質領域および前記非晶質マトリックスそれが、前記結晶質領域および前記非晶質マトリックスの全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して、それぞれ10重量パーセント以下の量で含み、そして前記複合材料は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、前記x、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが少なくとも150マイクロメートルである、複合材料。

【請求項22】

前記非晶質マトリックスがT<sub>g</sub>を有さない、請求項21に記載の複合材料。

【請求項23】

前記非晶質マトリックスがガラスである、請求項21に記載の複合材料。

【請求項24】

請求項21に記載の複合材料の層。

【請求項25】

非晶質層および請求項21に記載の複合材料の層を含む複合層。

【請求項26】

請求項21に記載の複合材料であって、第1の部分と第2の部分とを含み、前記第1の部分は、mm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数を有し、前記第2の部分は、mm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数を有し、そして前記第1の部分のmm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数が、前記第2の部分のmm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数よりも多い、複合材料。

【請求項27】

請求項26に記載の複合材料であって、前記第1および第2の部分の間に配された第3の部分を含み、前記第3の部分は、mm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数を有し、そして前記第3の部分のmm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数が、前記第2の部分のmm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数よりも多く、そして、前記第1の部分のmm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数よりも少ない、複合材料。

【請求項28】

前記第1の部分のmm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数が、前記第2の部分のmm<sup>3</sup>あたりの前記離散した結晶質領域の平均数よりも少なくとも50パーセント多い、請求項26に記載の複合材料。

【請求項29】

請求項26に記載の複合材料の層。

【請求項30】

ガラス-セラミックマトリックス中に離散した結晶質領域を含む複合材料セラミックで

10

20

30

40

50

あって、前記離散した結晶質領域および前記ガラス - セラミックマトリックスが独立して、前記結晶質領域および前記ガラス - セラミックマトリックスの全重量を基準にして、それぞれ少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記離散した結晶質領域および前記ガラス - セラミックマトリックスそれぞれが、前記離散した結晶質領域および前記ガラス - セラミックマトリックスの全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して、それぞれ 10 重量パーセント以下の量で含み、そして前記複合セラミックは、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、前記 x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが少なくとも 150 マイクロメートルである、複合材料セラミック。

【請求項 3 1】

前記離散した結晶質領域が、200 ナノメートル以下の平均結晶粒度を有する、請求項 3 0 に記載の複合材料。

【請求項 3 2】

前記ガラス - セラミックの少なくとも 50 体積パーセントが結晶質である、請求項 3 0 に記載の複合材料。

【請求項 3 3】

請求項 3 0 に記載の複合材料の層。

【請求項 3 4】

非晶質層および請求項 3 0 に記載の複合材料の層を含む複合層。

【請求項 3 5】

第 1 および第 2 の対向する表面を有するガラス - セラミック層であって、第 1 のセラミック組成領域が、前記第 1 のセラミック組成領域の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記第 1 のセラミック組成領域は、前記第 1 のセラミック組成領域の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して、10 重量パーセント以下の量で含み、そして第 2 のセラミック組成領域が、前記第 2 のセラミック組成領域の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記第 2 のセラミック組成領域は、前記第 2 のセラミック組成領域の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して、10 重量パーセント以下の量で含み、前記第 1 のセラミック組成領域が、前記第 2 の表面よりも前記第 1 の表面の近くにあり、そして前記第 2 のセラミック組成領域が、前記第 1 の表面よりも前記第 2 の表面の近くにあり、そして前記第 1 の組成領域は、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、前記 x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが少なくとも 150 マイクロメートルである、ガラス - セラミック層。

【請求項 3 6】

前記第 1 のセラミック組成領域が非晶質であり、そして前記第 2 のセラミック組成領域が少なくとも部分的に結晶質である、請求項 3 5 に記載のガラス - セラミック層。

【請求項 3 7】

前記第 1 および第 2 のセラミック組成領域のそれぞれが少なくとも部分的に結晶質である、請求項 3 5 に記載のガラス - セラミック層。

【請求項 3 8】

非晶質層および請求項 3 5 に記載の複合層を含む、複合層。

【請求項 3 9】

セラミックであって、前記セラミックの全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、セラミックが、前記セラミックの全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して、10 重量パーセント以下の量で含み、前記セラミックが、それぞれ第 1 および第 2 の結晶化度を有する第 1 および第 2 の結晶含有領域を有し、前記第 1 の領域の結晶化度が、前記第 2 の領域の結晶化度よりも高く、前記第 1 の領域

10

20

30

40

50

は、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、前記 x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが少なくとも 150 マイクロメートルである、セラミック。

【請求項 4 0】

前記第 1 の離散した結晶質領域が、200 ナノメートル以下の平均結晶粒度を有する、請求項 3 9 に記載のセラミック。

【請求項 4 1】

前記第 1 および第 2 の離散した結晶質領域のそれぞれが、200 ナノメートル以下の平均結晶粒度を有する、請求項 3 9 に記載のセラミック。

【請求項 4 2】

前記セラミックの少なくとも 50 体積パーセントが結晶質である、請求項 3 9 に記載のセラミック。 10

【請求項 4 3】

請求項 4 2 に記載のセラミックの層。

【請求項 4 4】

非晶質マトリックス中に、離散した結晶質領域を含む複合材料であって、前記結晶質領域および前記非晶質マトリックスがそれぞれ独立して、前記離散した結晶質領域および前記非晶質マトリックスの全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第 1 の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物と、第 2 の、また別の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計して前記離散した結晶質領域および前記非晶質マトリックスの少なくとも 80 重量パーセントを占め、そして前記離散した結晶質領域および前記非晶質マトリックスが、前記離散した結晶質領域および前記非晶質マトリックスの全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して、10 重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記離散した結晶質領域の前記第 1 または第 2 の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が  $\text{ZrO}_2$  である場合には、前記離散した結晶質領域は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含んで、少なくともその一部が明瞭な結晶質相として存在し、さらに、ただし、前記非晶質マトリックスの第 1 または第 2 の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が  $\text{ZrO}_2$  の場合には、前記非晶質マトリックスは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、前記非晶質マトリックスが結晶化した場合に、明瞭な結晶質相を形成する、複合材料。 20

【請求項 4 5】

前記非晶質マトリックスが  $T_g$  を有さない、請求項 4 4 に記載の複合材料。

【請求項 4 6】

前記非晶質マトリックスがガラスである、請求項 4 4 に記載の複合材料。

【請求項 4 7】

請求項 4 4 に記載の複合材料の層。

【請求項 4 8】

非晶質層および請求項 4 4 に記載の複合材料の層を含む複合層。

【請求項 4 9】

請求項 4 4 に記載の複合材料であって、第 1 の部分と第 2 の部分とを含み、前記第 1 の部分は、 $\text{mm}^3$  あたりの前記離散した結晶質領域の平均数を有し、前記第 2 の部分は、 $\text{mm}^3$  あたりの前記離散した結晶質領域の平均数を有し、そして前記第 1 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの前記離散した結晶質領域の平均数が、前記第 2 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの前記離散した結晶質領域の平均数よりも多い、複合材料。 40

【請求項 5 0】

請求項 4 9 に記載の複合材料であって、第 1 および第 2 の部分の間に配された第 3 の部分を含み、前記第 3 の部分は、 $\text{mm}^3$  あたりの前記離散した結晶質領域の平均数を有し、そして前記第 3 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの前記離散した結晶質領域の平均数が、前記第 2 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの前記離散した結晶質領域の平均数よりも多く、そして、前記第 1 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの前記離散した結晶質領域の平均数よりも少ない、複合材料。 50

## 【請求項 5 1】

前記第1の部分の  $\text{mm}^3$ あたりの前記離散した結晶質領域の平均数が、前記第2の部分の  $\text{mm}^3$ あたりの前記離散した結晶質領域の平均数よりも少なくとも50パーセント多い、請求項49に記載の複合材料。

## 【請求項 5 2】

請求項49に記載の複合材料の層。

## 【請求項 5 3】

ガラス-セラミックマトリックス中に離散した結晶質領域を含む複合材料セラミックであって、前記離散した結晶質領域と前記ガラス-セラミックマトリックスは独立して、前記粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第1の、  
10  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物と、第2の、また別の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記離散した結晶質領域および前記ガラス-マトリックスの少なくとも80重量パーセントを占め、そして前記離散した結晶質領域および前記ガラス-セラミックマトリックスが、前記離散した結晶質領域および前記ガラス-セラミックマトリックスの全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して、10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記離散した結晶質領域の前記第1または第2の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が  $\text{ZrO}_2$  である場合には、前記離散した結晶質領域は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、少なくともその一部が明瞭な結晶質相として存在し、そして、ただし、前記ガラス-セラミックマトリックスの第1または第2の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が  $\text{ZrO}_2$  の場合には、前記ガラス-セラミックマトリックスは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、明瞭な結晶質相として存在する、複合材料セラミック。

## 【請求項 5 4】

前記離散した結晶質領域が、200ナノメートル以下の平均結晶粒度を有する、請求項53に記載の複合材料。

## 【請求項 5 5】

前記ガラス-セラミックの少なくとも50体積パーセントが結晶質である、請求項53に記載の複合材料。

## 【請求項 5 6】

請求項53に記載の複合材料の層。

## 【請求項 5 7】

非晶質層および請求項53に記載の複合材料の層を含む複合層。

## 【請求項 5 8】

第1および第2の対向する表面を有するガラス-セラミック層であって、第1のセラミック組成領域および第2の組成領域がそれぞれ独立して、前記第1または第2の組成領域の全重量を基準にして、それぞれ少なくとも35重量パーセントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第1の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物と、第2の、また別の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して、前記第1または第2の組成領域それぞれの少なくとも80重量パーセントを占め、そして前記第1または第2の組成領域がそれぞれ、前記第1または第2の組成領域の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して、10重量パーセント以下の量で含むが、ただし、前記第1または第2の組成領域の前記第1または第2の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物がそれぞれ  $\text{ZrO}_2$  である場合には、前記第1または第2の組成領域は、それぞれ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物を含み、少なくともその一部が明瞭な結晶質相として存在する、ガラス-セラミック層。

## 【請求項 5 9】

前記第1のセラミック組成領域が非晶質であり、そして前記第2のセラミック組成領域が少なくとも部分的に結晶質である、請求項58に記載のガラス-セラミック層。

10

20

30

40

50

## 【請求項 6 0】

前記第1および第2のセラミック組成領域のそれぞれが少なくとも部分的に結晶質である、請求項5 8に記載のガラス-セラミック層。

## 【請求項 6 1】

非晶質層および請求項5 8に記載の複合層を含む、複合層。

## 【請求項 6 2】

前記粒子の全重量を基準にして、35重量パーセントのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含むセラミックであって、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して前記セラミックの少なくとも80重量パーセントを占め、そして前記粒子が、前記セラミックの全重量を基準にして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して、10重量パーセント以下の量で含み、前記セラミックが、それぞれ第1および第2の結晶化度を有する第1および第2の結晶質含有領域を有し、ここで前記第1の領域の結晶化度は、前記第2の領域の結晶化度よりも高いが、ただし、離散した結晶領域の前記第1のまたは第2のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>である場合には、前記セラミックはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含んで、少なくともその一部が明瞭な結晶質相として存在する、セラミック。

10

## 【請求項 6 3】

前記第1の離散した結晶質領域が、200ナノメートル以下の平均結晶粒度を有する、請求項6 2に記載のセラミック。

20

## 【請求項 6 4】

前記第1および第2の離散した結晶質領域のそれぞれが、200ナノメートル以下の平均結晶粒度を有する、請求項6 2に記載のセラミック。

## 【請求項 6 5】

前記セラミックの少なくとも50体積パーセントが結晶質である、請求項6 2に記載のセラミック。

## 【請求項 6 6】

請求項6 2に記載のセラミックの層。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0 0 0 1】

本発明はプラズマ溶射に関する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

プラズマ溶射を使用して、非晶質、セラミック、金属、金属合金、および金属間化合物材料を得ることは、当業者には公知である。プラズマ溶射は一般に表面の改良および/またはコーティングを施すために使用されるが、バルク材料を形成させることにも使用されてきた。

## 【0 0 0 3】

典型的には、プラズマ溶射を実施するには、プラズマ（典型的にはその温度は10,000を超える）の中にフィード粒子を導入し、そのフィード粒子を溶融物（溶融微少液滴）に変換させ、ついでそれを基材と接触させて冷却させる（その冷却速度は典型的には10,000/秒を超える）。基材と接触することにより、溶融微少液滴が急速に固化し、非晶質、半結晶質、または結晶質の材料が得られる。

40

## 【0 0 0 4】

プラズマ溶射加工は、金属、金属合金、金属間化合物、およびセラミックスなど各種の材料を形成させるために使用されてきた。たとえば、操作距離、操作条件、基材、フィード材料などを変えることによって、薄膜、厚膜、多層膜および複合材料膜からバルク材料まで幅広く各種の構造で析出させることが可能である。さらに、析出させた材料の性質、たとえばその組成、密度、構造なども、連続的または段階的に変化させることができる。

50

## 【0005】

プラズマ溶射させたコーティングやバルク材料は、マイクロエレクトロニクス要素から大型の工学的構造まで、広い用途範囲で使用される。たとえばプラズマ溶射させたコーティングには、保護（耐摩耗、耐酸化、および耐蝕、断熱）コーティングとしての用途が見出されている。同様に、バルク材料を製造する目的でプラズマ加工を使用することも増えつつある。

## 【0006】

各種のプラズマ加工材料の中でも、酸化物セラミックスは、絶縁性や、耐摩耗性、耐蝕性および耐熱衝撃性などにおいて望ましい性質を有しているために、特別な地位を占めている。最も一般的にプラズマ溶射加工される酸化物セラミックスとしては、アルミナ、アルミナ・チタニア、安定化ジルコニア、およびクロミアなどがある。

## 【0007】

プラズマ溶射加工に典型的に伴う極めて高い急冷速度のために、非平衡相、準安定相または不定比（non-stoichiometric）相が形成されやすい。たとえば、プラズマ溶射したアルミナおよびアルミナ・チタニアは典型的には、準安定遷移アルミナを形成する。同様にして、プラズマ溶射した、完全安定化または部分安定化ジルコニアは、典型的には非平衡正方晶相を形成する。

## 【0008】

また別な態様においては、プラズマ溶射に伴って比較的高い急冷速度が得られるために、プラズマ溶射されたセラミックを構成するそれぞれのスプラットの中（すなわち、それぞれの凝固した微少液滴の中）に極めて微細な（たとえばナノ結晶性）結晶を有するセラミックを形成することが可能となる。一般に当業者には知られていることであるが、微細な結晶構造と、特に高密度（すなわち、理論値の少なくとも70%、好ましくは少なくとも90、95、96、97、98、99、あるいはさらに100%）を有するセラミックスは、より粗なおよび/または密度のより低い材料に比較すると、より望ましい性質を有している。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

プラズマ溶射のために使用できる新規な材料、さらには新規なプラズマ溶射された材料が、依然として望まれている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

1つの態様において、本発明は非晶質物質を製造するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは、

粒子をプラズマ中に供給して溶融物を得る工程であって、その粒子は、粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント）のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物（たとえば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、NiO、CuO、およびそれらの複合金属酸化物）とを含み、その粒子は、粒子の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント）以下の量で含むが、ただし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、その粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含む工程；および

その溶融物を溶射および冷却することにより非晶質物質を得る工程であって、その非晶質物質は、その非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも35、40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント）のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

10

20

30

40

50

以外の金属酸化物、およびそれらの複合金属酸化物とを含み、その非晶質物質は、非晶質物質の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0 重量パーセント) 以下の量で含み、その非晶質物質は、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、その x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 1、5、10、25 マイクロメートル (いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 30 マイクロメートル、35 マイクロメートル、40 マイクロメートル、45 マイクロメートル、50 マイクロメートル、75 マイクロメートル、100 マイクロメートル、150 マイクロメートル、200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも 10mm) であるが、ただし、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物が  $ZrO_2$  である場合には、その粒子は、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、それが、非晶質物質が結晶化した場合に、少なくとも 1 つの明瞭な結晶質相を形成する工程である。材料のこの x、y および z 軸の寸法は、寸法の大きさに応じて、肉眼か顕微鏡を使用するかのいずれかで測定する。z 軸方向の寸法として報告されるのは、たとえば、球の直径、コーティングの厚み、あるいはプリズム形状の最大長さなどである。

## 【0011】

また別な態様において、本発明はガラスを製造するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは、

粒子をプラズマ中に供給して溶融物を得る工程であって、その粒子は、粒子の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント) の  $Al_2O_3$  と、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物 (たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物) とを含み、その粒子は、粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0 重量パーセント) 以下の量で含む工程：および、

その溶融物を溶射および冷却することによりガラスを得る工程であって、そのガラスは、そのガラスの全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 35、40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント) の  $Al_2O_3$  と、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物、およびそれらの複合金属酸化物とを含み、そのガラスは、ガラスの全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 (いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0) 重量パーセント以下の量で含む工程である。いくつかの実施態様においては、そのガラスは、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、そしてその x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 1、5、10、25 マイクロメートル (いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 30 マイクロメートル、35 マイクロメートル、40 マイクロメートル、45 マイクロメートル、50 マイクロメートル、75 マイクロメートル、100 マイクロメートル、150 マイクロメートル、200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも 10mm) である。

## 【0012】

1 つの態様において、本発明は非晶質物質を製造するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは、

粒子をプラズマ中に供給して溶融物を得る工程であって、その粒子は、粒子の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましく

10

20

30

40

50

は少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント) の  $Al_2O_3$  と、第 1 の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)と、第 2 の、また別の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)とを含み、その  $Al_2O_3$ 、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計して粒子の少なくとも 80 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 85、90、95、97、98、99、またはさらには、100 重量パーセント)を占め、そしてその粒子は、粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0 重量パーセント)以下の量で含むが、ただし、第 1 または第 2 の、その他の金属酸化物が  $ZrO_2$  の場合には、その粒子は、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、非晶質物質が結晶化した場合に、明瞭な結晶質相を形成する工程; および

その溶融物を溶射および冷却することにより非晶質物質を得る工程であって、その非晶質物質は、その非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント)の  $Al_2O_3$ 、第 1 の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物、およびそれらの複合金属酸化物)、および第 2 の、また別の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物、およびそれらの複合金属酸化物を含み、その  $Al_2O_3$ 、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計して非晶質物質の少なくとも 80 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 85、90、95、97、98、99、またはさらには、100 重量パーセント)を占め、その非晶質物質は、非晶質物質の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0 重量パーセント)以下の量で含むが、ただし、第 1 または第 2 の金属酸化物が  $ZrO_2$  の場合には、その非晶質物質は、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、非晶質物質が結晶化した場合に、少なくとも 1 つの明瞭な結晶質相を形成し、その非晶質物質は、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、その x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 1、5、10、25 マイクロメートル(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 30 マイクロメートル、35 マイクロメートル、40 マイクロメートル、45 マイクロメートル、50 マイクロメートル、75 マイクロメートル、100 マイクロメートル、150 マイクロメートル、200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも 10mm) である工程である。

### 【0013】

また別の態様において本発明は、金属酸化物の微少液滴の加熱溶射を発生させる装置を提供するが、それに含まれるのは、

放射方向にプラズマガスジェットを発生させるよう運転することが可能なプラズマアーカスブレーガンであって、このプラズマガスジェットは、ジェットの軸の周りに実質的に対称形であるスプレーガン; および

プラズマガスジェットに金属酸化物粒子を放射することを可能とする第 1 のキャリヤー導管であって、この第 1 のキャリヤー導管は、ジェットの軸と交差する導管の軸を有していて、その交差の角度が 75 度以下(いくつかの実施態様においては、好ましくは、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10 以下、またはさらには 5 度以下; 75 ~ 60 度、70 ~ 60 度、または 65 ~ 60 度の範囲)の角度であり、ここで、その第 1 の導管は、放射方向にあるジェットの軸から離れる方向に延

10

20

30

40

50

在している導管である。

【0014】

場合によってはその装置に、プラズマガスジェットに金属酸化物粒子を放射することを可能とする第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管をさらに備えていて、その第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管は、ジェットの軸と交差する導管の軸を有していて、その交差の角度が75度以下（いくつかの実施態様においては、好ましくは、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10以下、またはさらには5度以下；75～60度、70～60度、または65～60度の範囲）の角度であり、ここで、その第2の導管は、放射方向にあるジェットの軸から離れる方向に延在している。理論に拘束されることを欲する訳ではないが、特定の角度をもたせることによって、プラズマ中でのフィード粒子の滞留時間や相互作用を望ましい方向に変化（たとえば増大）させることができると考えられ、たとえば角度を小さくすれば、滞留時間が長くなる。

【0015】

また別な態様において本発明は、金属酸化物の微少液滴の加熱溶射を発生させる装置を提供するが、それに含まれるのは、

放射方向にプラズマガスジェットを発生させるよう運転することが可能なプラズマアーカスブレーガンであって、このプラズマガスジェットは、ジェットの軸の周りに実質的に対称形であるスブレーガン；および

プラズマガスジェットに金属酸化物粒子を放射することを可能とする第1のキャリヤー導管であって、この第1のキャリヤー導管は、ジェットの軸と交差する粒子放射ベクトルを有していて、その交差の角度が75度以下（いくつかの実施態様においては、好ましくは、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10以下、またはさらには5度以下；75～60度、70～60度、または65～60度の範囲）の角度であり、ここでその粒子放射ベクトルは、放射方向とは実質的に反対方向のベクトル成分を含む。

【0016】

場合によってはその装置に、プラズマガスジェットの中へ粒子を放射するための第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管をさらに備えていて、その第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管は、ジェットの軸と交差する粒子放射ベクトルを有していて、その交差の角度が75度以下（いくつかの実施態様においては、好ましくは、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10以下、またはさらには5度以下；75～60度の範囲、70～60度以下、または65～60度以下）の角度であり、ここでその第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管の粒子放射ベクトルは、放射方向とは実質的に反対方向ではあるが、第1のキャリヤー導管のベクトル成分とは異なった、ベクトル成分を含む。理論に拘束されることを欲する訳ではないが、特定の角度をもたせることによって、プラズマ中でのフィード粒子の滞留時間や相互作用を望ましい方向に変化（たとえば増大）させることができると考えられ、たとえば角度を小さくすれば、滞留時間が長くなる。

【0017】

また別な態様において、本発明は非晶質物質を製造するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは、

放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、そのプラズマガスジェットはジェットの軸の周りに実質的に対称形である工程；

そのプラズマガスジェットに第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、この第1のキャリヤー導管は、ジェットの軸と交差する導管の軸を有していて、その交差の角度が75度以下（いくつかの実施態様においては、好ましくは、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10以下、またはさらには5度以下；75～60度、70～60度、または65～60度の範囲）の角度であり、ここで、その第1の導管は、放射方向にあるジェットの軸から離れる方向に

10

20

30

40

50

延在している工程；および

その溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程である。

【0018】

場合によっては方法に、プラズマガスジェットの中へ粒子を放射するための第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管をさらに備えていて、その第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管は、ジェットの軸と交差する導管の軸を有していて、その交差の角度が75度以下（いくつかの実施態様においては、好ましくは、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10以下、またはさらには5度以下；75～60度、70～60度、または65～60度の範囲）の角度であり、ここでその第2（第3、またはそれ以上）の導管は、放射方向にあるジェットの軸から離れる方向に延在している。理論に拘束されることを欲する訳ではないが、特定の角度をもたせることによって、プラズマ中でのフィード粒子の滞留時間や相互作用を望ましい方向に変化（たとえば増大）させることができると考えられ、たとえば角度を小さくすれば、滞留時間が長くなる。

10

【0019】

また別な態様において、本発明は非晶質物質を製造するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは、

放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、そのプラズマガスジェットはジェットの軸の周りに実質的に対称形である工程；

20

そのプラズマガスジェットの中に少なくとも第1のキャリヤー導管を通して粒子を放射して溶融物を得る工程であって、この第1のキャリヤー導管は、75度以下の角度でジェットの軸と交差する粒子放射ベクトルを有していて、そしてさらにここで、その粒子放射ベクトルは、放射方向とは実質的に反対方向のベクトル成分を含む工程；および

その溶融物を溶射および冷却して非晶質物質を得る工程である。

【0020】

場合によってはその方法に、プラズマガスジェットの中へ粒子を放射するための第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管をさらに備えていて、その第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管は、ジェットの軸と交差する粒子放射ベクトルを有していて、その交差の角度が75度以下（いくつかの実施態様においては、好ましくは、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10以下、またはさらには5度以下；75～60度、70～60度、または65～60度の範囲）の角度であり、ここでその第2（第3、またはそれ以上）のキャリヤー導管の粒子放射ベクトルは、放射方向とは実質的に反対方向ではあるが、第1のキャリヤー導管のベクトル成分とは異なった、ベクトル成分を含む。理論に拘束されることを欲する訳ではないが、特定の角度をもたせることによって、プラズマ中でのフィード粒子の滞留時間や相互作用を望ましい方向に変化（たとえば増大）させることができると考えられ、たとえば角度を小さくすれば、滞留時間が長くなる。

30

【0021】

また別な態様において、本発明は非晶質物質を製造するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは、

40

放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、そのプラズマガスジェットは、前記放射方向に沿って延在するジェットの軸の周りに実質的に対称形である工程；

キャリヤーガス中に連行した粒子をそのプラズマガスジェットの中に放射して溶融物を得る工程であって、そのキャリヤーガスは、前記キャリヤーガスの全重量を基準にして、少なくとも50体積パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも55、60、65、70、75、80、85、90、95、またはさらには、少なくとも100体積パーセント）の窒素を含み、またその粒子は、粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント）の $\text{Al}_2\text{O}_3$ と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物（たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ ）

50

、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)とを含み、その粒子は、粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して10重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント)以下で含むが、ただし、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物が $ZrO_2$ の場合には、その粒子は、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物をさらに含む工程; および

その溶融物を溶射および冷却することにより非晶質物質を得る工程であって、その非晶質物質は、その非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント)の $Al_2O_3$ と、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物とを含み、その非晶質物質は、非晶質物質の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して10重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント)以下の量で含み、その非晶質物質は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、そのx、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも1、5、10、25マイクロメートル(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも30マイクロメートル、35マイクロメートル、40マイクロメートル、45マイクロメートル、50マイクロメートル、75マイクロメートル、100マイクロメートル、150マイクロメートル、200マイクロメートル、250マイクロメートル、500マイクロメートル、1000マイクロメートル、2000マイクロメートル、2500マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも10mm)であるが、ただし、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物が $ZrO_2$ である場合には、その粒子は、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物をさらに含み、それが、非晶質物質が結晶化した場合に、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する工程である。驚くべきことには、窒素を使用して粒子を放射させると、プラズマジェットのサイズが顕著に大きくなることが見出された。プラズマジェットのサイズが大きくなることは有利に働くが、その理由は、たとえば、それによりプラズマジェット中でのフィード粒子の滞留時間が長くなる傾向があつて、粒子への(多くの場合望ましい)熱伝達が促進され、その結果、溶融物の生成がより完全、より均質となり、密度のより高い、より強度のあるプラズマ溶射材料が得られるからである。

### 【0022】

また別な態様において、本発明はガラスを製造するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは、

放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、そのプラズマガスジェットは、前記放射方向に沿って延在するジェットの軸の周りに実質的に対称形である工程;

キャリヤーガス中に連行した粒子をそのプラズマガスジェットの中に放射して溶融物を得る工程であって、そのキャリヤーガスは、前記キャリヤーガスの全重量を基準にして、少なくとも50体積パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも55、60、65、70、75、80、85、90、95、またはさらには、少なくとも100体積パーセント)の窒素を含み、またその粒子は、粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント)の $Al_2O_3$ と、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)とを含み、その粒子は、粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して10重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント)以下の量で含む工程、および、

その溶融物を溶射および冷却することによりガラスを得る工程であって、そのガラスは、そのガラスの全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態

10

20

30

40

50

様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント) の  $Al_2O_3$  と、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物とを含み、そのガラスは、ガラスの全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 (いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0) 重量パーセント以下の量で含む工程である。いくつかの実施態様においては、そのガラスは、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、そしてその x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 1、5、10、25 マイクロメートル (いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 30 マイクロメートル、35 マイクロメートル、40 マイクロメートル、45 マイクロメートル、50 マイクロメートル、75 マイクロメートル、100 マイクロメートル、150 マイクロメートル、200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも 10mm) である。驚くべきことには、窒素を使用して粒子を放射させると、プラズマジェットのサイズが顕著に大きくなることが見出された。プラズマジェットのサイズが大きくなることは有利に働くが、その理由は、たとえば、それによりプラズマジェット中のフィード粒子の滞留時間が長くなる傾向がある、粒子への (多くの場合望ましい) 熱伝達が促進され、その結果、溶融物の生成がより完全、より均質となり、密度のより高い、より強度のあるプラズマ溶射材料が得られるからである。

## 【0023】

10

また別な態様において、本発明は非晶質物質を製造するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは、

20

放射方向にプラズマガスジェットを発生させる工程であって、そのプラズマガスジェットは、前記放射方向に沿って延在するジェットの軸の周りに実質的に対称形である工程；

キャリヤーガス中に連行した粒子をそのプラズマガスジェットの中に放射して溶融物を得る工程であって、そのキャリヤーガスは、前記キャリヤーガスの全重量を基準にして、少なくとも 50 体積パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 55、60、65、70、75、80、85、90、95、またはさらには、少なくとも 100 体積パーセント) の窒素を含み、またその粒子は、粒子の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント) の  $Al_2O_3$  と、第 1 の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物、および第 2 の、また別の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物 (たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物) を含み、その  $Al_2O_3$ 、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計して粒子の少なくとも 80 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 85、90、95、97、98、99、またはさらには、100 重量パーセント) を占め、そしてその粒子は、粒子の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0 重量パーセント) 以下の量で含むが、ただし、第 1 または第 2 の、その他の金属酸化物が  $ZrO_2$  の場合には、その粒子は、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、非晶質物質が結晶化した場合に、明瞭な結晶質相を形成する工程；および

30

その溶融物を溶射および冷却することにより非晶質物質を得る工程であって、その非晶質物質は、その非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント) の  $Al_2O_3$ 、第 1 の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物、および第 2 の、また別の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物を含み、その  $Al_2O_3$ 、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物を合計して、非晶質物質の少なくとも 80 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 8

40

50

5、90、95、97、98、99、またはさらには、100重量パーセント)を占め、その非晶質物質は、非晶質物質の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ を合計して10重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント)以下の量で含むが、ただし、第1または第2の金属酸化物が $\text{ZrO}_2$ の場合には、その非晶質物質は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ 以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、非晶質物質が結晶化した場合に、少なくとも1つの明瞭な結晶質相を形成する工程である。驚くべきことには、窒素を使用して粒子を放射させると、プラズマジェットのサイズが顕著に大きくなることが見出された。プラズマジェットのサイズが大きくなることは有利に働くが、その理由は、たとえば、それによりプラズマジェット中のフィード粒子の滞留時間が長くなる傾向があり、粒子への(多くの場合望ましい)熱伝達が促進され、その結果、溶融物の生成がより完全、より均質となり、密度のより高い、より強度のあるプラズマ溶射材料が得られるからである。

10

## 【0024】

場合によっては、本発明に従った方法により製造される非晶質物質は、セラミック材料の一部として存在していてもよい(すなわち、この方法で、非晶質物質を含むセラミックを製造することができる)。また別な態様では、いくつかの実施態様においては、本発明に従った方法の溶融物の溶射および冷却には、基材の上に溶融物を溶射、冷却して、非晶質物質を得ることが含まれる。また別な態様では、いくつかの実施態様においては、本発明に従った方法の溶融物の溶射および冷却には、溶融物を液体の中に溶射して溶融物を冷却して、非晶質物質を含む粒子を得ることが含まれる。後者の方法により、非晶質物質を含むビーズ(100パーセント非晶質のビーズも含む)を得ることができる。

20

## 【0025】

本発明に従った方法では、場合によっては、その非晶質物質を加熱して、非晶質物質の少なくとも一部をガラス-セラミックに変換させることもまた含まれる。

## 【0026】

本明細書における定義を以下に述べる:

「非晶質物質」という用語は、溶融物または気相から得られる物質でX線回折を測定したときに長距離(long range)の結晶構造を示さないものおよび/または、本明細書の中で「示差熱分析」として記述している試験法により測定されるような、DTA(示差熱分析)で測定したときに非晶質物質の結晶化に相当する発熱ピークを示すものを指す;

30

「セラミック」という用語には、非晶質物質、ガラス、結晶質セラミック、ガラス-セラミック、およびそれらの組み合わせを含む;

「複合金属酸化物」という用語は、2種またはそれ以上の異なる金属元素と酸素とを含む金属酸化物(たとえば、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、および $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )を指す;

40

「複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・金属酸化物」という用語は、理論的酸化物基準で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と1種または複数のAl以外の金属元素を含む複合金属酸化物(たとえば、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、および $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )を指す;

「複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ 」という用語は、理論的酸化物基準で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Y}_2\text{O}_3$ とを含む複合金属酸化物(たとえば、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )を指す;

「複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REO」という用語は、理論的酸化物基準で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と希土類酸化物とを含む複合金属酸化物(たとえば、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ および $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )を指す;

「ガラス」という用語は、ガラス転移温度を示す非晶質物質を指す;

「ガラス-セラミック」という用語は、非晶質物質を加熱処理することによって形成される結晶を含むセラミックスを指す;

「 $T_g$ 」という用語は、本明細書の中で「示差熱分析」として記述している試験法により測定されるガラス転移温度を指す;

50

「 $T_x$ 」という用語は、本明細書の中で「示差熱分析」として記述している試験法により測定される結晶化温度を指す；

「希土類酸化物」という用語は、酸化セリウム（たとえば、 $\text{CeO}_2$ ）、酸化ジスプロシウム（たとえば、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ）、酸化エルビウム（たとえば、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ ）、酸化ユウロピウム（たとえば、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ）、ガドリニウム（たとえば、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ）、酸化ホルミウム（たとえば、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ）、酸化ランタン（たとえば、 $\text{La}_2\text{O}_3$ ）、酸化ルテチウム（たとえば、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ）、酸化ネオジム（たとえば、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ）、酸化プラセオジム（たとえば、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ）、酸化サマリウム（たとえば、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ）、テルビウム（たとえば、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ）、酸化トリウム（たとえば、 $\text{Th}_4\text{O}_7$ ）、ツリウム（たとえば、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ）、および酸化イッテルビウム（たとえば、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ）、ならびにそれらの組み合わせを指す；

「REO」という用語は、希土類酸化物（類）を指す。

#### 【0027】

さらに本明細書においては、たとえばガラス・セラミックの中で、金属酸化物（たとえば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・金属酸化物など）が結晶質であると特に記述している以外では、それは、非晶質であっても、結晶質であっても、あるいは部分的に非晶質で部分的に結晶質であってもよい、と理解すべきである。たとえば、ガラス・セラミックに $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ とが含まれている場合には、その $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ のそれぞれが、非晶質状態でも、結晶質状態でも、または一部が非晶質状態で一部が結晶質状態でも、さらには他の金属酸化物（類）との反応生成物であってもよい（例を挙げれば、たとえば $\text{Al}_2\text{O}_3$ が結晶質の $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Al}_2\text{O}_3$ の特定の結晶質相（たとえば、アルファ $\text{Al}_2\text{O}_3$ および／または部分的に1種または複数の結晶質の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・金属酸化物として存在していてもよい））。

#### 【0028】

さらに、 $T_g$ を示さない非晶質物質を加熱することによって形成されるガラス・セラミックスは、実際にはガラスを含まず、むしろ結晶と $T_g$ を示さない非晶質物質とを含んでもよい、ということは理解されたい。

#### 【0029】

本発明に従って調製されるコーティングの実施態様は、たとえば、耐摩耗、耐蝕、および耐酸化、および／または断熱コーティングとして有用である。本発明に従って調製されるコーティングのいくつかの実施態様は、電気化学的デバイスの要素（たとえば、従来のYSZ（イットリア安定化ジルコニア）に比較してより高いイオン伝導率を有する燃料電池の電解質および／または電極）として有用である。本発明に従い調製されるバルクの形態は、たとえば、構造材的用途（たとえば、エンジンの要素、切削工具インサート、医療用インプラント、手術器具、基板、およびるつぼ）や補強用部材などにおいて有用である。本発明による物品の例を挙げれば、台所用品（たとえば、大皿）、歯科用プラケット、および補強纖維、切削工具インサート、研磨材料、およびガスエンジンの構造要素（たとえば、弁およびベアリング）などがある。その他の物品としては、ボディまたはその他の基材の外側表面の上のセラミックの保護コーティングを有しているものがある。実施態様はまた、たとえば、研磨材粒子としても有用である。研磨材粒子は、研磨材物品に組み入れたり、分散した形態で、たとえば研磨コンパウンドのスラリーとして（たとえば、ポリッシングコンパウンド）、ミリング媒体、ショットblast媒体、および振動ミル媒体などとして使用することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0030】

例示的な、そしていくつかの実施態様においては好適な、プラズマスプレーガン401を含む加熱溶射またはプラズマ溶射装置400を、図4に図示する。プラズマスプレーガン401は一般に、ジェットの軸417の周りに実質的に対称的な、プラズマガスジェット416を発生させるために使用される。プラズマガスジェット416には金属酸化物の

微少液滴 407 が含まれる。

【0031】

プラズマスプレーガン 401 には、その内部にノズル 402 を有するハウジング 403 が含まれる。ノズル 402 はノズルボア 405 を形成し、プラズマガスジェット 416 を放射方向 418 に指向させ、焦点を絞るのようになっている。プラズマガスジェット 416 を発生させるために、プラズマスプレーガン 401 には各種の電極が含まれる。たとえば、図 4 に示した実施態様においては、第 1 の電極 404 がノズル 402 への入口の側に位置していて、カソードとして配置されている（たとえば、電源（図示せず）の負の接点に接続されている）。ノズル 302 がそれ自体、アノードとして配置される第 2 の電極 402' を形成していてもよい（たとえば、電源（図示せず）の正の接点に接続されている）。第 1 および第 2 の電極 404 および 402' を形成するために使用する実際の材料には各種のものを使用することができ、プラズマスプレーガン 401 の 1 つの例示的な実施態様では、タンゲステンまたはタンゲステン合金製の第 1 の電極 404 と、銅または銅合金製の第 2 の電極 402'（ノズル 402）を使用している。

10

【0032】

当業者のよく理解するところであるが、この電極形態は単に例として示したものであって、その他の電極形態も間違いなく可能である。たとえば、第 1 および第 2 の電極の極性および / または材料が、上に述べたものと異なっていてもよい。別な方法として、たとえば、第 2 の電極 402' がノズル 402 とは無関係であってもよい。事実、本発明の範囲を離れることなく、受容可能なプラズマ溶射が得られる各種の電極形態が可能である。

20

【0033】

アークガス入口 414 を設けて、ハウジング 403 のガスチャンバー 412 の中にアークガス 410 を導入するようにすることができる。アーク形成に寄与するどのようなガスであっても基本的には可能であるが、好ましいアークガスとしては、アルゴン、ヘリウム、水素、窒素、およびそれらの組合せが挙げられる。

【0034】

ハウジング 403 内に、1 本または複数のキャリヤー導管 420 を形成することができる。以下でさらに詳しく説明するが、キャリヤー導管 420 は粒子 430 をプラズマガスジェット 416 に送り込むことができる。キャリヤー導管 420 の実際的な形態は各種のものが可能であるが、1 つの実施態様においてはそれらは、ノズルボア 405 を貫通する形で開けた穴によって形成される。図示した実施態様においては、それぞれのキャリヤー導管 420 は、ボア 405 の最も小さな直径部分またはその近傍でボア 405 を貫通している。

30

【0035】

1 本または複数のキャリヤー導管 420 はそれぞれ、導管の軸 422 の周りに対称形であるのが好ましい。それぞれの導管の軸 422 がジェットの軸 417 と、75 度以下の角度 424 で、交差させることができ、ここで、1 本または複数のキャリヤー導管 420 は、放射方向 418 にあるジェットの軸 417 から、発散あるいは逃げる方向で延在している。いくつかの実施態様においては、角 424 は、好ましくは 45 度～75 度、より好ましくは 60 度～75 度である。

40

【0036】

キャリヤー導管 420 は、本発明の範囲から外れることなく、その他の形態をとることが可能である。たとえば、導管 420 は他の形状（たとえば、非線形）を取ることができ、あるいは、ボア 405 をその中心線を外して貫通させることも可能である。導管 420 内部の粒子を、粒子放射ベクトル 426 に沿ってプラズマガスジェット 416 へ送るように操作することができる。たとえば、これらおよびその他の導管の形態が可能であり、ここで粒子放射ベクトル 426 がジェットの軸 417 と、角度 424 が 75 度以下で交差し、そして、粒子放射ベクトル 426 が、放射方向 418 と実質的に反対の方向のベクトル成分 426' を有している。ここでもまた、いくつかの実施態様においては、角 424 は、好ましくは 45 度～75 度、より好ましくは 60 度～75 度である。

50

## 【0037】

本明細書では「交差する（*intersect*）」という用語を用いてはいるが、当業者のよく理解するところではあるが、導管の軸422はジェットの軸417と必ずしも同一平面にある必要はない（たとえば、相互によじれた関係になっていてもよい）。その様な場合、「交差する」という用語は、2つの軸をそれら自体に対して平行に移動させて交差する共通点にもって行ったときの、2つの軸の間の角424を表している、と理解されたい。

## 【0038】

プラズマガスジェット401について詳しく説明してきたので、ここでは、本発明の例示的な実施態様に関連させて、その操作について説明する。

10

## 【0039】

アークガス410をチャンバー412の中に導入し、先に述べたようにノズル402のボア405を収束させることによって加速する。第1の電極404と第2の電極402、が、電源のそれぞれの接点に接続されている場合には、第1の電極404とノズル402との間には電場が発生する。得られたプラズマガスジェット416がハウジング403からジェットの軸417に沿った放射方向418に向けて飛び出しが、軸417は、ノズル402の軸406と実質的に平行で、共軸となっている。図4において矢印408で表した冷却系を働かせることにより、ハウジング403の温度を所望のレベルに維持することができる。

20

## 【0040】

微少液滴407の所望のスプレーを発生させるために、キャリヤー導管420を通して粒子430をプラズマガスジェット416に送り込む。1つの実施態様においては、キャリヤー導管420を通ってノズルボア405へと移動しているキャリヤーガスの中に、粒子430を同伴させる。窒素が好ましいが、その他のキャリヤーガスを使用してもよい。金属酸化物粒子430がプラズマガスジェット416に到達すると、少なくともその一部が、少なくとも部分的に液化されて、目的の微少液滴407を形成する。次いで微少液滴407は、冷却されて基材の上に堆積するか、あるいはその他の方法で捕集される。

20

## 【0041】

キャリヤー導管420を本明細書に示し説明したように配置することによって、粒子430がプラズマガスジェット416の中にある滞留時間を長くすることが可能となる。このように滞留時間を長くすることによって、既存の装置や方法で製造させた微少液滴に比べて、より粗いを外さない（*courser*）微少液滴407を得ることが可能となる。

30

## 【0042】

特定の組成物粒子に限定されない本発明の実施態様では、各種のフィード粒子が使用でき、そのようなものとしては、非晶質物質、セラミックス、金属など、プラズマ溶射の技術で公知のものが挙げられる。

30

## 【0043】

同様にして、本発明のいくつかの実施態様では、当業者公知の各種プラズマ溶射技術が好適に使用できる。

40

## 【0044】

いくつかの実施態様においては、本発明に従った方法のためのフィード粒子、ならびに、本発明に従った装置で使用するためのフィード粒子としては、粒子の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらに、少なくとも70重量パーセント）の $\text{Al}_2\text{O}_3$ と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物（たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物）とを含むものが挙げられ、その粒子は、粒子の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ を合計して10重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント）以下の量で含むが、ただし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物が $\text{ZrO}_2$ 50

<sub>2</sub> の場合には、その粒子は、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  以外の金属酸化物をさらに含む。

【0045】

そのような粒子から製造した非晶質物質の実施態様においては、その非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらに、少なくとも 70 重量パーセント) の  $Al_2O_3$  と、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物 (たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物) とを含み、その非晶質物質は、非晶質物質の全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0 重量パーセント) 以下の量で含み、その非晶質物質は、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、その x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 1、5、10、25 マイクロメートル (いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 30 マイクロメートル、35 マイクロメートル、40 マイクロメートル、45 マイクロメートル、50 マイクロメートル、75 マイクロメートル、100 マイクロメートル、150 マイクロメートル、200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも 10 mm) であるが、ただし、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物が  $ZrO_2$  である場合には、その非晶質物質は、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  以外の金属酸化物をさらに含み、それが、非晶質物質が結晶化した場合に、少なくとも 1 つの明瞭な結晶質相を形成する。

【0046】

場合によっては、その非晶質物質を熱処理すれば、本発明ではガラス - セラミックを得ることができ、それは、ガラス - セラミックの全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらに、少なくとも 70 重量パーセント) の  $Al_2O_3$  と、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物とを含み、そのガラス - セラミックは、ガラス - セラミックの全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して 10 (いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0) 重量パーセント以下の量で含み、そのガラス - セラミックは、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、その x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 25 マイクロメートル (いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 30 マイクロメートル、35 マイクロメートル、40 マイクロメートル、45 マイクロメートル、50 マイクロメートル、75 マイクロメートル、100 マイクロメートル、150 マイクロメートル、200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも 10 mm) である。

【0047】

いくつかの実施態様においては、本発明に従った方法のためのフィード粒子、ならびに、本発明に従った装置で使用するためのフィード粒子は、粒子の全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント) の  $Al_2O_3$ 、第 1 の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物 (たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)、および第 2 の、また別の、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物 (たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物) からなるものを含み、その  $Al_2O_3$ 、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計して粒子の少なくとも 80 重量パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 85、90、95、97、98、99、50

またはさらには、100重量パーセント)を占め、そしてその粒子は、粒子の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ を合計して10重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント)以下の量で含むが、ただし、第1または第2の、他の金属酸化物が $\text{ZrO}_2$ の場合には、その粒子は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ 以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、非晶質物質が結晶化した場合に、明瞭な結晶質相を形成する。そのような粒子から製造する非晶質物質の実施態様では、非晶質物質の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント)の $\text{Al}_2\text{O}_3$ と、第1の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物(たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物)と、第2の、また別の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物(たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物)とを含み、その $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して非晶質物質の少なくとも80重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも85、90、95、97、98、99、またはさらには、100重量パーセント)を占め、その非晶質物質は、非晶質物質の全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ を合計して10重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント)以下の量で含む。場合によっては、その非晶質物質を熱処理すれば、本発明ではガラス-セラミックを得ることができ、それは、ガラス-セラミックの全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらに、少なくとも70重量パーセント)の $\text{Al}_2\text{O}_3$ と、第1の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物と、第2の、また別の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物とを含み、その $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計してガラス-セラミックの少なくとも80重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも85、90、95、97、98、99、またはさらには、100重量パーセント)を占め、そのガラス-セラミックは、ガラス-セラミックの全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ を合計して10(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0)重量パーセント以下の量で含む。

#### 【0048】

商業的な供給源も含めた $\text{Al}_2\text{O}_3$ (理論的酸化物基準)の供給源としては、ボーキサイト(天然産のボーキサイトおよび合成ボーキサイトの両方)、焼成ボーキサイト、水和アルミナ(たとえば、ベーマイトやギブサイト)、アルミニウム、バイヤー法アルミナ、アルミニウム鉱石、ガンマアルミナ、アルファアルミナ、アルミニウム塩、硝酸アルミニウム、およびそれらの組み合わせが挙げられる。この $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むか、あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3$ のみが得られるものであってもよい。それとは別に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と、さらには $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の1種または複数の金属酸化物(複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・金属酸化物(たとえば、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeAl}_1\text{O}_{18}$ など)の材料またはそれらを含む)とを含むか、それらが得られるものであってもよい。

#### 【0049】

商業的供給源を含めた希土類酸化物の供給源としては、希土類酸化物粉体、希土類金属、希土類含有鉱石(たとえば、バストネサイトおよびモナサイト)、希土類塩、希土類硝酸塩、および希土類炭酸塩などが挙げられる。この希土類酸化物(類)源は、希土類酸化物(類)を含むか、あるいは希土類酸化物(類)のみが得られるものであってもよい。それとは別に希土類酸化物(類)源が、希土類酸化物(類)と、さらには希土類酸化物(類)以外の1種または複数の金属酸化物(複合希土類酸化物・他の金属酸化物(たとえば、

10

20

30

40

50

Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、CeAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>、など)の材料またはそれらを含む)とを含むか、それらが得られるものであってもよい。

### 【0050】

商業的な供給源も含めたY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (理論的酸化物基準)の供給源としては、酸化イットリウム粉体、イットリウム、イットリウム含有鉱石、およびイットリウム塩(たとえば、イットリウムの炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩、水酸化物、およびそれらの組み合わせ)などが挙げられる。このY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むか、あるいはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみが得られるものであってもよい。それとは別にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、さらにはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の1種または複数の金属酸化物(たとえば複合Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・金属酸化物(たとえば、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)の材料またはそれらを含む)とを含むか、それらが得られるものであってもよい。

10

### 【0051】

商業的な供給源も含めたZrO<sub>2</sub> (理論的酸化物基準)の供給源としては、酸化ジルコニウム粉体、ジルコンサンド、ジルコニウム、ジルコニウム含有鉱石、およびジルコニウム塩(たとえば、ジルコニウムの炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩酸塩、水酸化物、およびそれらの組み合わせ)などが挙げられる。それに加えて、またはその代わりに、ZrO<sub>2</sub>源は、ZrO<sub>2</sub>と、さらにハフニアのような他の金属酸化物とを含むか、それらが得られるものであってもよい。商業的な供給源も含めたHfO<sub>2</sub> (理論的酸化物基準)の供給源としては、酸化ハフニウム粉体、ハフニウム、ハフニウム含有鉱石、およびハフニウム塩などが挙げられる。それに加えて、またはその代わりに、HfO<sub>2</sub>源は、HfO<sub>2</sub>と、さらにZrO<sub>2</sub>のような他の金属酸化物とを含むか、それらが得られるものであってもよい。

20

### 【0052】

さらに、その他の有用な金属酸化物としては、理論的酸化物基準で、BaO、CaO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O、MgO、MnO、NiO、Na<sub>2</sub>O、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO、TiO<sub>2</sub>、ZnO、およびそれらの組み合わせなどを挙げることができる。商業的な供給源も含めた供給源としては、酸化物そのもの、複合酸化物、鉱石、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩酸塩、水酸化物、などがある。これらの金属酸化物を、得られる研磨材粒子の物理的性質を修正したり、および/または加工性を改良したりするため添加する。これらの金属酸化物は典型的には、たとえば、所望の目的に合わせて、ガラス-セラミックの0~50重量%、いくつかの実施態様においては好ましくは0~25重量%、より好ましくは0~50重量%の間の量で添加する。

30

### 【0053】

いくつかの実施態様においては、少なくとも一部の金属酸化物源(いくつかの実施態様においては好ましくは、10、15、20、25、30、35、40、45、またはさらには少なくとも50重量パーセント)は、酸化物形成またはその合金形成で負のエンタルピーを有する少なくとも1種の金属(たとえば、Al、Ca、Cu、Cr、Fe、Li、Mg、Ni、Ag、Ti、Zr、およびそれらの組み合わせ)のMを含む粒子状の金属質材料を、溶融物に添加するか、またはそれらに他の原料物質をめっきすることによって得るのが好都合となる。理論に拘束されることを欲する訳ではないが、金属の酸化に伴う発熱反応によって発生する熱が、均一な溶融物、そして結果として非晶質物質を形成させるのに有利に働くものと考えられる。たとえば、原料物質の内部で酸化反応によって発生した追加の熱によって、伝熱が不充分となることを回避または最小限にとどめ、その結果、特にx、yおよびz軸の寸法が150マイクロメートルを超える非晶質粒子を形成させる場合には、溶融物の生成と均一化が容易となるものと考えられる。さらに、追加の熱が利用できることによって、各種の化学反応および物理的变化(たとえば、高密度化や球状化)を促進して完結させるのに役立つとも考えられる。さらに、いくつかの実施態様では、酸化反応によって発生した追加の熱が存在することによって、材料の融点が高いために、他の方法では困難あるいは非実用的であるような溶融物を形成させることも実際に可能となると考えられる。さらに、酸化反応によって発生した追加の熱が存在することによって、他の方法では作れない、または所望の粒度範囲では作れないような非晶質物質を実際に

40

50

形成させることが可能となる。本発明のその他の利点を挙げれば、非晶質物質を形成させる場合に、溶融、高密度化および球状化のような化学的および物理的な工程の多くを短時間の間に達成することが可能なために、非常に高速な急冷を達成することができる。さらに詳しくは、同時係属出願中の米国特許出願番号第10/211,639号明細書（出願日2002年8月2日）を参照されたい。

#### 【0054】

本発明のプロセスを実施するためのフィード粒子としては各種の粒度のものを使用できるが、典型的にはフィード粒子の平均粒度が100マイクロメートル未満、典型的には20～40マイクロメートルの範囲である。極端に細かい粒子は扱いにくいために好ましくないし、その一方で粗すぎる粒子は、完全あるいは均質に溶融させることができない。フィード粒子は、共に凝集させた粒子としてもよい（すなわち、各種の原料を共に凝集させて粒子とする）。たとえばプラズマ溶射または火炎成形法により製造した粒子を、フィード粒子として使用することもできる。驚くべきことには、プラズマ球状化または火炎成形法により作成した非晶質粒子は、100マイクロメートルを超える直径であったとしても、フィード粒子として特に有用である。

#### 【0055】

さらに、たとえばフィード粒子を、乾式粉碎により調製し、所望の粒度および/または均質度の混合物を得ることもできる。粉碎した材料も含めて、微粒子をスラリーとし、噴霧乾燥させてフィード粒子を得ることもできる。フィード粒子を篩にかけて、所望の粒度分布としてもよい。

#### 【0056】

プラズマを発生させ、フィード粒子を溶融させることに関しては、各種のDC、AC、RFプラズマ加工システムを使用することができる。いくつかの実施態様においては、フィード粒子を均一かつ完全に溶融させるのに充分なパワーを有していることが望ましい。本発明において有用な、プラズマシステムは典型的には、約40kWの出力を持っているのが好ましいが、その生産上の要求に応じて、より小型あるいはより大型のものを使ってもよい。

#### 【0057】

プラズマを発生させるためのガスは、当業者には公知であるが、たとえば、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素、およびそれらの混合物などが挙げられる。プラズマガスとしては、アルゴンガスが最も一般的に使用されるが、エンタルピー（すなわち、プラズマの熱容量）を上げるために、ヘリウム、水素または窒素の1種または複数を添加してもよい。

#### 【0058】

フィード粒子は通常、キャリヤーガスによってプラズマの中に導入される。フィード粒子をプラズマガスジェットの中へ送り込むためのガスとしては、アルゴン、ヘリウム、窒素、およびそれらの混合物などが挙げられる。キャリヤーガスはプラズマガス（すなわち、アルゴン）と同一であってもよいし、あるいは、プラズマのエネルギー状態を修正するために第2または第3のガスを加えてよい。驚くべきことには、窒素を使用して粒子を放射させると、プラズマジェットのサイズが顕著に大きくなることが見出された。プラズマジェットのサイズが大きくなることは有利に働くが、その理由は、たとえば、それによりプラズマジェット中のフィード粒子の滞留時間が長くなる傾向があり、粒子への（多くの場合望ましい）熱伝達が促進され、その結果、溶融物の生成がより完全、より均質となり、密度のより高い、より強度のあるプラズマ溶射材料が得られるからである。さらに、たとえば、プラズマジェットの軸に沿ってプラズマの中への供給するものを、微粒子の形態で、またはフィードスティック（フィード原料を棒状に成形し、プラズマの中に徐々にフィードして、その棒状物の尖端が溶融し、分断された微少液滴となるようにし、次いでそれをプラズマジェットにより溶射する）として導入することもできる。

#### 【0059】

いくつかの実施態様においては、フィード粒子をガンのすぐ外側でプラズマ中に導入することも可能である。理論に拘束されることを欲する訳ではないが、プラズマガンのアノ

10

20

20

30

40

50

ードに取り付けたオリフィスを通してプラズマ中に供給することによって、プラズマ中の粒子の滞留時間や相互作用が増加して望ましい、と考えられる。また別な態様で、場合によっては、理論に拘束されることを欲する訳ではないが、そのオリフィスをガンの前または後に対しても角度（たとえば、少なくとも 10、20 または 30 度など）をもたせることによって、プラズマ中の粒子の滞留時間や相互作用を望ましい方向に変化（たとえば増加）させることができる、と考えられる。

#### 【0060】

本発明のまた別な態様においては、このプラズマ加工は、空気中、ガスのブランケット中、より高圧またはより低圧、さらには真空中で実施することができる。

#### 【0061】

プラズマからの溶融物は典型的には、基材の上または液体（たとえば、水）の中に溶射されるが、その液体が基材の上にあってもよい。そのような基材や液体が、溶融物を冷却させている。場合によっては、基材の上にコーティングを備えておくのが望ましい。また別なケースでは、基材は材料を冷却して集めるためにだけ使用し、次いでそれを基材から除去する（たとえば、バルク材料を得る）こともできる。したがって、基材としてはプラズマから来る熱に充分耐え得るようなものを選択すべきである、ということは理解されるであろう。基材の材料は一般的には、金属およびセラミックスである。プラズマ溶射された溶融物を冷却するのに液体を使用する場合には、得られるものは典型的には微粒子であり、最も一般的には球状またはビーズ状のものである（たとえば、いくつかの実施態様においては、その直径が約 1 マイクロメートルから少なくとも 150 マイクロメートルまでである）。粒子の特定の組成を規定するような本発明のいくつかの実施態様では、実施態様は非晶質物質を目的とするが、特定の組成を規定しないような場合には、得られるプラズマ溶射材料は、非晶質物質であっても、結晶質物質（ナノサイズの結晶またはそれより粗いものも含む）であってもよい。

#### 【0062】

驚くべきことには、本発明の実施態様により、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有する非晶質物質を得ることができるが、その x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 1、5、10、25 マイクロメートル（いくつかの実施態様においては、好みしくは、少なくとも 30 マイクロメートル、35 マイクロメートル、40 マイクロメートル、45 マイクロメートル、50 マイクロメートル、75 マイクロメートル、100 マイクロメートル、150 マイクロメートル、200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも 10mm）である。

#### 【0063】

物質の微細構造または相の構成（ガラス質／非晶質／結晶質）は多くの方法を用いて調べることができる。たとえば、光学顕微鏡法、電子顕微鏡法、示差熱分析法（DTA）、および X 線回折法（XRD）などを使用することによって、多くの情報を得ることができる。

#### 【0064】

光学顕微鏡法を使用すると、非晶質物質では、結晶粒界のような光散乱中心がないために、典型的にはほとんど透明であるが、それに対して結晶質物質は結晶構造を示し、光散乱効果のために不透明となる。

#### 【0065】

ビーズについての非晶質の生成パーセントは、-100 + 120 メッシュの粒度画分（すなわち、150 マイクロメートル開口寸法から 125 マイクロメートル開口寸法までの間の篩で集められた画分）を使用して計算することができる。測定は以下のようない方法で行う。ガラススライドの上に、ビーズを 1 層の厚みで拡げる。それらのビーズを光学顕微鏡を用いて観察する。光学顕微鏡の接眼レンズにある十字線を利用して、直線上に並んでいるビーズが、その光学的な透明性から判断して非晶質、結晶質のいずれであるかを数え

10

20

30

40

50

ていく。全部で 500 個のビーズを調べて、数えたビーズの全数で非晶質ビーズの数を割り算することによって、非晶質の生成パーセントを求める。

#### 【0066】

DTA 法を使用した場合、物質の DTA 曲線に発熱による結晶化事象 ( $T_x$ ) が含まれていれば、その物質は非晶質と分類される。その同一の曲線に、 $T_x$  よりも低い温度で吸熱事象 ( $T_g$ ) がさらに存在すれば、それはガラス相からできていると考えられる。物質の DTA 曲線にそれらの事象が含まれていなければ、それは結晶質相を含んでいると考えられる。

#### 【0067】

示差熱分析 (DTA) は以下の方法に従って実施することができる。DTA を測定するには、-140 + 170 メッシュの粒度画分 (すなわち、105 マイクロメートル開口寸法から 90 マイクロメートル開口寸法までの間の篩で集められた画分) を使用し、機器としては、たとえば独国ゼルブ (Selb, Germany) のネット・インストラメント (Netzsch Instruments) から入手可能な商品記号「ネット (NETZSCH) STA 409 DTA/TGA」を使用する。それぞれの篩い分けしたサンプル (典型的には約 400 ミリグラム (mg)) を、100 - マイクロリットルの  $Al_2O_3$  製サンプルホルダー中に入れる。それぞれのサンプルを、静的空気 (static air) 中で、室温 (約 25) から 1100 まで 10 / 分の速度で昇温させる。

#### 【0068】

粉体 X 線回折、XRD を使用することで、(たとえば、ニュージャージー州モーウォー (Mahwah, NJ) のフィリップス (PHILLIPS) から商品記号「フィリップス (PHILLIPS) XRG 3100」として入手できるような X 線回折計で、1.54050 オングストロームの銅 K 1 照射を使用)、結晶化させた材料の XRD 曲線中に存在するピークを、JCPDS (ジョイント・コミッティー・オン・パウダー・ディフラクション・スタンダーズ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)、インターナショナル・センター・フォア・ディフラクション・データ (International Center for Diffraction Data) 出版のデータベースから得られる、結晶質相の XRD パターンと比較することによって、物質中に存在する相を調べることができる。さらに、XRD を使用して、相のタイプを定性的に調べることも可能である。ブロードに拡がった強度ピークがあれば、物質は非晶質な性質を有しているとみなす。ブロードなピークと明瞭なピークの両方が存在するならば、非晶質マトリックスの中に結晶質物質が存在していることを示しているとみなす。

#### 【0069】

プラズマ溶射材料のいくつかの用途、たとえば研磨材粒子や充填材の場合には、形成させたままの非晶質物質またはセラミック (結晶化前のガラスを含む) が、目的とする粒度よりも大きいこともあり得る。そのような非晶質物質またはセラミックは、当業者公知の破碎 (crushing) および / または微粉碎 (comminuting) 方法を用いて、より小さい粒子とすることができますが、そのような方法としては、ロールクラッシャー粉碎、カナリアミル粉碎、ジョークラッシャー粉碎、ハンマーミル粉碎、ボールミル粉碎、ジェットミル粉碎、インパクトクラッシャー粉碎などがある。場合によっては、2種類または多段の破碎工程を実施するのが望ましい。たとえば、セラミックを形成 (凝固) させたときに、それが所望していたよりは大きな形状であることもある。第 1 の破碎工程では、それらの比較的大きな塊状物すなわち「チャンク (chunks)」を破碎して、より小さな粒子とする。これらのチャンクをこのように破碎するには、ハンマーミル、インパクトクラッシャーまたはジョークラッシャーを使用することができる。次いで、このようにしてより小さくした粒子をさらに破碎して、所望の粒度分布にする。所望の粒度分布 (グリットサイズとか粒度とか呼ばれることがある) を製造するためには、多段の破碎工程を実施する必要があることある。一般的には、破碎条件を最適化して、所望の (1種または複数の) 粒子形状および粒度分布を得る。所望の粒度になるようにした最終的な粒

10

20

30

40

50

子が、大きすぎれば再粉碎すればよいし、小さすぎれば、たとえばプラズマ溶射 - 溶融のための原料物質として、「リサイクル」して使用すればよい。

【0070】

セラミック（結晶化前のガラスを含む）の形状は、たとえば、セラミックの組成および／または微細構造、冷却時の幾何学的形状、およびセラミックの破碎方法（すなわち、使用した破碎技術）などによって、決まってくる。一般的に言って、「塊状（blocky）」の形状が好ましい場合には、その形状を得るためににはより大きなエネルギーが必要である。逆に、「圭角状（sharp）」の形状が好ましい場合には、その形状を得るために用いるエネルギーは小さくてもよい。破碎技術を変更することで、異なった所望の形状を得ることもできる。得られる粒子では、平均のアスペクト比を1：1から5：1まで、典型的には1.25：1から3：1まで、好ましくは1.5：1から2.5：1とすることができる。

【0071】

さらに、たとえば融合（coalescing）させることによってセラミックス（結晶化前のガラスを含む）を作ることも、本発明の範囲に含まれる。この融合工程は本質的には、2個以上の小さな粒子から、より大きな粒子体を形成させるものである。たとえば、粒子（たとえば、破碎により得たもの）（ビーズおよびミクロスフェアを含む）、纖維などを含む非晶質物質を、より大きな粒子径とすることができる。たとえば非晶質物質を含む粒子および／または纖維などを $T_g$ よりも高い温度に加熱して、その粒子などを融合させた形状としてから、融合させた形状物を冷却することによって、セラミック（結晶化前のガラスを含む）を得ることができる。融合させる場合の温度と圧力は、非晶質物質の組成や、得られる物質で希望する密度によって決めることができる。その温度はガラス結晶化温度より低くなくてはならず、またガラスの場合には、そのガラス転移温度よりは高くなければならない。ある種の実施態様においては、この加熱は、約850から約1100までの範囲の中の少なくとも1つの温度で実施する（実施態様によっては、900～1000が好ましい）。典型的には、非晶質物質は融合の間は加圧下（たとえば、0よりは大きく1GPaまで、またはそれ以上）に置いて、非晶質物質の融合を促進させる。1つの実施態様においては、粒子などをダイの中に装入して、熱間圧縮によってガラス転位点よりも高い温度に加熱すると、粘稠なガラスが流動して融合し、比較的大きなものとなる。典型的な融合方法の例を挙げると、熱間圧縮法、高温静水圧圧縮法、熱間押し出し法などがある。典型的には、得られた融合体を冷却してから、さらなる加熱処理をするのが通常好ましい。所望するならば加熱処理した後で、その融合体を破碎して、より小さな粒子径としたり、所望の粒度分布とすることができます。

【0072】

さらなる加熱処理を実施して、材料の所望の性質をさらに改良することもまた、本発明の範囲に含まれる。たとえば、（たとえば、約900から約1400までの温度で）高温静水圧圧縮を実施して、残存している気孔を除き、物質の密度を上げることもできる。場合によっては、得られた融合させた物品を加熱処理することで、ガラス - セラミック、結晶質セラミック、または結晶質セラミックを含む以外のセラミックを得ることもできる。

【0073】

結晶質または半結晶質物質が望ましい場合には、非晶質物質を加熱処理するのが好ましい。加熱処理は、ガラス - セラミックスを得るためにガラスを加熱処理する、当業者公知のものを含めて各種の方法のどれを用いて実施してもよい。たとえば加熱処理を、たとえば抵抗加熱炉、誘導加熱炉またはガス加熱炉を使用して、バッチで実施することもできる。別な方法で、たとえば加熱処理を、連続的に、たとえばロータリーキルンを使用して実施することもできる。ロータリーキルンの場合には、高温で運転しているキルンの中に原料を直接フィードする。高温で処理する時間は、数秒（実施態様によっては、5秒未満のこともある）から数分、さらには数時間の範囲である。その温度は、900から1600までのどの範囲でもよいが、典型的には1200～1500の間である。さらに

10

20

30

40

50

、一部の加熱処理（たとえば、核形成工程のための処理）をバッチで行い、他の処理（たとえば、結晶成長工程および所望の密度を得るための工程）を連続で行うのも、本発明の範囲に含まれる。核形成工程では、その温度は典型的には約900から約1100までの範囲であるが、実施態様によっては、約925から約1050までの範囲とするのが好ましい。高密度化工程も同様で、その温度は典型的には約1100から約1600までの範囲であるが、実施態様によっては、約1200から約1500までの範囲とするのが好ましい。この加熱処理は、たとえば、昇温させた炉の中に原料を直接フィードすることによって起こさせることができる。別な方法としては、たとえば原料をもっと低い温度（たとえば室温）で炉の中にフィードし、次いで予め定めた昇温速度で目的の温度まで加熱してもよい。加熱処理を空気以外の雰囲気で実施することも、本発明の範囲に含まれる。場合によっては、加熱処理を還元性の雰囲気で実施するのが望ましい場合もある。また、たとえば高温静水圧圧縮法やガス加圧炉中などで、たとえばガスの圧力下で加熱処理するのが望ましいこともある。得られた物品や加熱処理した物品を変換（たとえば破碎）させて、粒子（たとえば研磨材粒子）を得ることも、本発明の範囲に含まれる。

#### 【0074】

非晶質物質を加熱処理して、非晶質物質を少なくとも部分的に結晶化させ、ガラス-セラミックを得る。ある種のガラスを加熱処理してガラス-セラミックスを形成させることは、当業者には公知である。各種のガラスについての、ガラス-セラミックスを核形成させ成長させるための加熱条件は、知られている。それとは別に、当業者公知の技術を用いて、ガラスの時間-温度-変態（TTT）を検討することで適切な条件を求めるることは、当業者ならば、可能である。当業者ならば、本発明のこの明細書を読めば、本発明に従って製造した非晶質物質のためのTTT曲線を得て、研磨材粒子のガラス-セラミックスを得るための核形成および/または結晶成長のための適切な条件を求めることが可能である。

#### 【0075】

典型的には、ガラス-セラミックスはその原料となった非晶質物質よりも強度が高い。したがって材料の強度を、たとえば、非晶質物質を（1種または複数の）結晶質セラミック相に変換させる程度によって、調節することが可能である。別な方法で、あるいはそれに付け加えて、材料の強度は、たとえば作り出す核形成サイトの数で調節することも可能で、その数によって（1種または複数の）結晶質相の結晶の数と大きさが決まってくるからである。ガラス-セラミックスの形成に関するさらに詳しいことは、たとえば、P.W.マクミラン（McMillan）の『ガラス-セラミックス（Glass-Ceramics）』第2版、アカデミック・プレス・インコーポレーテッド（Academic Press Inc.）、1979年を参照されたい。

#### 【0076】

たとえば、ガラス-セラミックスを作るための本発明による方法で製造したいくつかの例示的な非晶質物質を加熱している間に、約900より高い温度では、たとえばLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のような相と、ZrO<sub>2</sub>が存在するならば、立方晶系/正方晶系のZrO<sub>2</sub>と場合によっては单斜晶系のZrO<sub>2</sub>が形成されるのが観察される。理論に拘束されることを欲する訳ではないが、ジルコニア関連の相が、非晶質物質から核化する第1の相であろうと考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ReAlO<sub>3</sub>（ここでReは少なくとも1種の希土類カチオン）、ReAl<sub>1.1</sub>O<sub>1.8</sub>、Re<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>1.2</sub>、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>1.2</sub>などの相が形成されるのは、一般に約925よりも高い温度においてであると考えられる。この核形成工程間のクリスタリットの径は典型的には、ナノメートルの桁である。たとえば、10~15ナノメートルのような小さな結晶が観察された。少なくともいくつかの実施態様では、約1300で約1時間加熱処理すると完全に結晶化する。一般的に言って、核形成および結晶成長工程それぞれでの加熱処理時間は、数秒（実施態様によっては、5秒未満のこともある）から数分、さらには1時間からそれ以上までの範囲でよい。

#### 【0077】

得られる結晶の大きさは典型的には、少なくとも部分的には、核形成および/または結

晶化時間および／または温度によって調節することが可能である。一般的には微少な結晶（たとえば、マイクロメートル以下のオーダー、さらにはナノメートル以下のオーダー）であるのが好ましいが、ガラス・セラミックはそれよりも大きな結晶サイズを持つようになることもできる（たとえば、少なくとも1～10マイクロメートル、少なくとも10～25マイクロメートル、少なくとも50～100マイクロメートル、またはさらに、100マイクロメートルより大）。理論に拘束されることを欲する訳ではないが、当業者が一般的に信じていることであるが、（密度が同じならば）結晶の大きさが細かいほど、そのセラミックの機械的性質（たとえば、硬度や強度）が高くなる。

#### 【0078】

ガラス・セラミックの実施態様の中に存在しているであろう結晶質相の例を挙げれば：  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （たとえば、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ （たとえば、立方晶系 $\text{ZrO}_2$ および正方晶系 $\text{ZrO}_2$ ）、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、「複合金属酸化物」（「複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・金属酸化物」（たとえば、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{REO}$ （たとえば、 $\text{ReAlO}_3$ （たとえば、 $\text{GdAlO}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ ）、 $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ （たとえば、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ）、および $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （たとえば、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ））、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ （たとえば、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）、および複合 $\text{ZrO}_2$ ・ $\text{REO}$ （たとえば、 $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ （たとえば、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ））を含む）、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{TiAl}_3\text{O}_5$ 、およびそれらの組合せなどがある。 10

#### 【0079】

複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・金属酸化物（たとえば、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ （たとえば、ガーネット結晶構造を示すアルミニン酸イットリウム））の中のイットリウムおよび／またはアルミニウムカチオンの一部を他のカチオンと置換することも、本発明の範囲に含まれる。たとえば、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ の中の $\text{Al}$ カチオンの一部を、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Co}$ 、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される元素の少なくとも1種のカチオンと置換することができる。たとえば、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ の中の $\text{Y}$ カチオンの一部を、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Th}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される元素の少なくとも1種のカチオンと置換することができる。同様にして、アルミナ中のアルミニウムカチオンの一部を置換することも、本発明の範囲に含まれる。たとえば、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Si}$ および $\text{Co}$ を、アルミナ中のアルミニウムに置換させることができる。上記のようなカチオンの置換を行うと、融解材料の性質（たとえば、硬度、韌性、強度、熱伝導性など）が影響されることがある。 30

#### 【0080】

さらに、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・金属酸化物（たとえば、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{REO}$ ）の中の希土類および／またはアルミニウムカチオンの一部を他のカチオンと置換することも、本発明の範囲に含まれる。たとえば、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{REO}$ の中の $\text{Al}$ カチオンの一部を、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Co}$ 、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される元素の少なくとも1種のカチオンと置換することができる。たとえば、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{REO}$ の中の $\text{Y}$ カチオンの一部を、 $\text{Y}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、およびそれらの組み合わせ、からなる群より選択される元素の少なくとも1種のカチオンと置換することができる。同様にして、アルミナ中のアルミニウムカチオンの一部を置換することも、本発明の範囲に含まれる。たとえば、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Si}$ および $\text{Co}$ を、アルミナ中のアルミニウムに置換させることができる。上記のようなカチオンの置換を行うと、融解材料の性質（たとえば、硬度、韌性、強度、熱伝導性など）が影響されることがある。 40

#### 【0081】

平均結晶粒度は、ASTM標準E112-96の「スタンダード・テスト・メソッズ・ 50

フォア・データーミニング・アベレージ・グレイン・サイズ (Standard Test Methods for Determining Average Grain Size)」に従った、直線切断法 (line intercept method) によって求めることができる。サンプルを、固定用樹脂 (たとえば、イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff, IL) のビューラー (Buehler) から商品記号「トランスポンティック・パウダー (TRANSPORTIC POWDER)」として得られるようなもの) で固定して、典型的には、直径約 2.5 cm、高さ約 1.9 cm の樹脂の円柱の形とする。固定した切片を、ポリッシャー (たとえば、イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff, IL) のビューラー (Buehler) から商品記号「エコメット (ECOMET) 3」として入手できるもの) を使用した通常のポリッシング法で調製する。このサンプルは、ダイヤモンドホイールを用いて約 3 分間ポリッシングした後で、それぞれ 45、30、15、9、3 および 1 マイクロメートルのスラリーを用いて 5 分間ポリッシングする。固定してポリッシングしたサンプルを、金・パラジウムの薄膜でスパッタリングしてから、走査電子顕微鏡 (たとえば、JEOL・SEM モデル JSM 840 A) を用いて観察する。サンプル中に見出される微細構造の典型的な後方散乱電子 (BSE) 顕微鏡法を使用して、以下のようにして平均結晶粒度を求める。顕微鏡写真の上にランダムに引いた直線の単位長さ (NL)あたりの、それを切断している結晶の数を計数する。この数字から、以下の式を使用して平均の結晶粒度を求める。

$$\text{平均結晶粒度} = 1.5 / N_L M$$

【0082】

ここで  $N_L$  は、単位長さを切断している結晶の数であり、M は顕微鏡の倍率である。

【0083】

ガラス - セラミックのいくつかの実施態様では、150 ナノメートル以下の平均結晶粒度の少なくとも 1 つを有するアルファアルミナを含むガラス - セラミックスを含む。

【0084】

ガラス - セラミックスのいくつかの実施態様では、アルファアルミナを含むガラス - セラミックスを含み、ここで、そのような部分に存在するアルファアルミナの数の少なくとも 75 パーセント (いくつかの実施態様においては、好ましくは、80、85、90、95、またはさらには、100 パーセント) が 200 ナノメートル以下の結晶粒度を有する。

【0085】

ガラス - セラミックスのいくつかの実施態様では、アルファ  $Al_2O_3$ 、結晶質  $ZrO_2$ 、および第 1 の複合  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$  を含むガラス - セラミックスを含み、ここで、アルファ  $Al_2O_3$ 、結晶質  $ZrO_2$ 、または第 1 の複合  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$  の少なくとも 1 つが、150 ナノメートル以下の結晶粒度を有する。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス - セラミックスに第 2 の、また別の、複合  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$  をさらに含む。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス - セラミックスに複合  $Al_2O_3 \cdot REO$  をさらに含む。

【0086】

ガラス - セラミックスのいくつかの実施態様では、第 1 の複合  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$  と、第 2 の、また別の、複合  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$  と、結晶質  $ZrO_2$  とを含むガラス - セラミックスを含み、ここで、第 1 の複合  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ 、第 2 の複合  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ 、または結晶質  $ZrO_2$  の内の少なくとも 1 つは、それらの結晶粒度の数の少なくとも 75 パーセント (いくつかの実施態様においては好ましくは、80、85、90、95、またはさらには、100 パーセント) は、200 ナノメートル以下である。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス - セラミックスに第 2 の、また別の、複合  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$  をさらに含む。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス - セラミックスに複合  $Al_2O_3 \cdot REO$  をさらに含む。

【0087】

ガラス - セラミックスのいくつかの実施態様では、アルファ  $Al_2O_3$ 、結晶質  $ZrO_2$

10

20

30

40

50

<sub>2</sub>、および第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOを含むガラス-セラミックスを含み、ここで、アルファ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、結晶質 $\text{ZrO}_2$ 、または第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOの内の少なくとも1つが、150ナノメートル以下の結晶粒度を有する。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス-セラミックスに第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOをさらに含む。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス-セラミックスに複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ をさらに含む。

【0088】

ガラス-セラミックスのいくつかの実施態様では、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOと、第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOと、結晶質 $\text{ZrO}_2$ とを含むガラス-セラミックスを含み、ここで、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REO、第2の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REO 10、または結晶質 $\text{ZrO}_2$ の内の少なくとも1つは、それらの結晶粒度の数の少なくとも75パーセント(いくつかの実施態様においては好ましくは、80、85、90、95、またはさらには、100パーセント)は、200ナノメートル以下である。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス-セラミックスに複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ をさらに含む。

【0089】

ガラス-セラミックスのいくつかの実施態様では、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、結晶質 $\text{ZrO}_2$ とを含むガラス-セラミックスを含み、ここで、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、または結晶質 $\text{ZrO}_2$ の内の少なくとも1つは、150ナノメートル以下の平均結晶粒度を有している。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス-セラミックスに第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ をさらに含む。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス-セラミックスに複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOをさらに含む。 20

【0090】

ガラス-セラミックスのいくつかの実施態様では、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、結晶質 $\text{ZrO}_2$ とを含むガラス-セラミックスを含み、ここで、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、または結晶質 $\text{ZrO}_2$ の内の少なくとも1つは、それらの結晶粒度の数の少なくとも75パーセント(いくつかの実施態様においては好ましくは、80、85、90、95、またはさらには、100パーセント)は、200ナノメートル以下である。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス-セラミックスに複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REO 30をさらに含む。

【0091】

ガラス-セラミックスのいくつかの実施態様では、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOと、第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOと、結晶質 $\text{ZrO}_2$ とを含むガラス-セラミックスを含み、ここで、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REO、第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REO、または結晶質 $\text{ZrO}_2$ の内の少なくとも1つは、150ナノメートル以下の平均結晶粒度を有している。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス-セラミックスに第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOをさらに含む。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス-セラミックスに複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$ をさらに含む。 40

【0092】

ガラス-セラミックスのいくつかの実施態様では、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOと、第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REOと、結晶質 $\text{ZrO}_2$ とを含むガラス-セラミックスを含み、ここで、第1の複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REO、第2の、また別の、複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・REO、または結晶質 $\text{ZrO}_2$ の内の少なくとも1つは、それらの結晶粒度の数の少なくとも75パーセント(いくつかの実施態様においては好ましくは、80、85、90、95、またはさらには、100パーセント)は、200ナノメートル以下である。いくつかの実施態様においては好ましくは、ガラス-セラミックスに複合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Y}_2\text{O}_3$  50

$O_3$  をさらに含む。

【0093】

いくつかの実施態様においては、本発明に従って製造されたガラス - セラミックスは、少なくとも 75、80、85、90、95、97、98、99、またはさらには、100 体積パーセントのクリスタリットを含み、ここで、そのクリスタリットは、1マイクロメートル未満の平均粒度を有する。いくつかの実施態様においては、本発明に従って製造されたガラス - セラミックスは、少なくとも 75、80、85、90、95、97、98、99、またはさらには、100 体積パーセント以下のクリスタリットを含み、ここで、そのクリスタリットは、0.5マイクロメートル以下の平均粒度を有する。いくつかの実施態様においては、本発明に従って製造されたガラス - セラミックスは、75、80、85、90、95、97、98、99、またはさらには、100 体積パーセント未満のクリスタリットを含み、ここで、そのクリスタリットは、0.3マイクロメートル以下の平均粒度を有する。いくつかの実施態様においては、ガラス - セラミックスは、少なくとも 75、80、85、90、95、97、98、99、またはさらには、100 体積パーセント未満のクリスタリットを含み、ここで、そのクリスタリットは、0.15マイクロメートル以下の平均粒度を有する。

【0094】

ガラス - セラミックスの実施態様を得るために、本発明の方法に従って製造した非晶質物質を加熱することにより形成される結晶は、たとえば、等軸晶、針状晶、柱状晶、または平板状 (flattened splat-like) 形状を有していてもよい。

【0095】

本発明の方法に従って製造した非晶質およびセラミックスの(真の)密度(場合によつては比重と呼ばれる)は、典型的には、理論密度の少なくとも 70% である。本発明の方法に従って製造したセラミックスの(真の)密度が、理論密度の少なくとも 75%、80%、85%、90%、92%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、またはさらには、100% であるのがより望ましい。研磨材粒子は、理論密度の少なくとも 85%、90%、92%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、またはさらには、100% の(真の)密度を有する。

【0096】

本発明の物質の平均硬度は以下のようにして測定することができる。物質の切片を、固定用樹脂(たとえば、イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff, IL) のビューラー (Buehler) から商品記号「トランスポティック・パウダー (TRANS OPTIC POWDER)」として得られるもの)で固定して、典型的には、直径約 2.5 cm、高さ約 1.9 cm の樹脂の円柱の形とする。固定した切片を、ポリッシャー(たとえば、イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff, IL) のビューラー (Buehler) から商品記号「エコメット (ECOMET) 3」として入手できるもの)を使用した通常のポリッシング法で調製する。このサンプルは、ダイヤモンドホイールを用いて約 3 分間ポリッシングした後で、それぞれ 45、30、15、9、3 および 1 マイクロメートルのスラリーを用いて 5 分間ポリッシングする。微小硬度の測定には従来タイプのピッカース圧子を取り付けた微小硬度試験器(たとえば、日本国東京の(株)ミツトヨ (Mitutoyo Corporation) から入手可能な商品記号「ミツトヨ (MITUTOYO) MVK-VL」)を使用し、押し込み荷重として 100 g を用いる。微小硬度の測定は、ASTM 試験方法 E 384 「テスト・メソッド・フォア・マイクロハードネス・オブ・マテリアルズ (Test Methods for Microhardness of Materials) (1991)」に記載されたガイドラインに従って行う。

【0097】

いくつかの実施態様においては、本発明の方法に従って製造したガラス - セラミックスの平均硬度は、少なくとも 12、13、14、15、16、17、またはさらには、少なくとも 18 GPa である。本発明に従って製造した研磨材粒子は、少なくとも 15 GPa

10

20

20

30

40

40

50

、いくつかの実施態様においては、少なくとも 16 GPa、少なくとも 17 GPa、またはさらには、少なくとも 18 GPa の平均硬度を有する。

【0098】

非晶質物質、ガラス - セラミックスに関する、製造、使用および性質などを含めた、さらに詳しいことは、米国特許出願番号第 09/922,526 号明細書、同 09/922,527 号明細書および同第 09/922,530 号明細書（出願日：2001 年 8 月 2 日）および、米国特許出願番号第 10/211,598 号明細書；同第 10/211,630 号明細書；同第 10/211,639 号明細書；同第 10/211,034 号明細書；同第 10/211,044 号明細書；同第 10/211,620 号明細書；および同第 10/211,640 号明細書（出願日：2002 年 8 月 2 日）に見出すことができる。

10

【0099】

本発明に従って製造した非晶質物質、ガラス - セラミックの実施態様には、いくつかの実施態様においては、複合材料を含んでいるのが望ましい。そのような複合材料は、本発明に従って製造した非晶質物質、ガラス - セラミックなどの中に分散させた、たとえば相または粒子（たとえば、金属酸化物粒子、ホウ化物粒子、炭化物粒子、窒化物粒子、ダイヤモンド粒子、金属粒子、ガラス粒子、およびそれらの組み合わせ）を含んでいたり、または、層状化複合材構造（たとえば、ガラス - セラミックから、ガラス - セラミックとするために用いた非晶質物質へと傾斜をもたせたり、異なったガラス - セラミックス組成物の層）をとっていてもよい。本発明に従って製造した非晶質物質、ガラス - セラミックなどの中に分散させた相または微粒子を含む複合材料の製造においては、本発明の組成を有するフィード粒子を、典型的には、分散させる粒子のフィード粒子と混合する。さらに、本発明の非晶質またはガラス - セラミック組成物の中に分散させることが可能な粒子または相は、たとえば、マトリックス相のフィード粒子とは、その粒度、組成、熱履歴が単に異なっていてもよい。層状とした複合材料を製造することも可能で、たとえば、時間の経過でフィード粒子の組成を変更することによって、その厚み方向に異なった組成の相を与えることもできる。それに加えて、あるいはそれとは別な方法で、たとえば、非晶質層を堆積、加熱処理した後で、同一または異なった組成の別な層を堆積させることもできる。

20

【0100】

いくつかの実施態様においては、傾斜構造をとらせて、基材とコーティングとの間の熱膨張におけるミスマッチを、コーティングの厚み方向で徐々に変化させることができ、それによって、望ましいことにはコーティングの剥離を抑制することができる。

30

【0101】

基材と非晶質層との間に中間の（たとえば、金属または金属間化合物）コーティング層を塗布して、たとえば、それらの間の、接着性の改良や、熱的、機械的または化学的不相容性を回避することも、本発明の範囲内である。

【0102】

以下に、本発明に従った方法の実施態様により製造することができる材料の、いくつかの例示的実施態様を示す。1つの実施態様は、非晶質（連続）マトリックス内部に、離散した結晶質領域を有する複合材料であって、ここでその結晶質領域と非晶質物質はそれぞれ独立して、結晶質領域および非晶質マトリックスの全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント）の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物（たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物）とを含み、ここで、その結晶質領域および非晶質マトリックスはそれぞれ、結晶質領域および非晶質マトリックスの全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  および  $\text{V}_2\text{O}_5$  を合計して、10 重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0 重量パーセント）以下の量で含み、そして、その複合材料は、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、その x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 150 マイクロメー

40

50

トル（いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも 10mm）である。材料のこの x、y および z 軸の寸法は、寸法の大きさに応じて、肉眼か顕微鏡を使用するかのいずれかで測定する。z 軸方向の寸法として報告されるのは、たとえば、球の直径、コーティングの厚み、あるいはプリズム形状の最大長さなどである。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の間の界面は、たとえば離散した結晶質領域と非晶質マトリックスとの間の反応のために、ある程度拡散性があつてもよい。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域が、200 ナノメートル以下の平均結晶粒度を有している。

10

#### 【0103】

いくつかの実施態様においては、たとえば、離散した結晶質領域および非晶質マトリックスの組成が同一であるが、他の実施態様においては、それが異なっている。

#### 【0104】

いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも 1 つまたは非晶質マトリックスのための、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が  $\text{ZrO}_2$  であつて、ここで、いくつかの好ましい実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも 1 つまたは非晶質マトリックスが、適用可能として、離散した結晶質領域または非晶質マトリックスの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{ZrO}_2$  含量の全体を基準にして、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が約 55 ~ 約 65 重量パーセントの範囲であるのに対して、 $\text{ZrO}_2$  を約 45 ~ 約 35 重量パーセントの範囲で含む。

20

#### 【0105】

いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも 1 つまたは非晶質マトリックスが、（たとえば、適用可能として、離散した結晶質領域の少なくとも 1 つまたは非晶質材料の全重量を基準として、0 より多く 50 重量パーセントまでの）追加の（1 種または複数の）金属酸化物（たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物）をさらに含む。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも 1 つまたは非晶質マトリックスが  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、および  $\text{ZrO}_2$  を含む。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも 1 つまたは非晶質マトリックスが  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、および  $\text{ZrO}_2$  を含む。

30

#### 【0106】

いくつかの実施態様においては、その複合材料は層の形態をとる。いくつかの実施態様においては、複合材料層は非晶質層と複合材料の層とを含む。非晶質層の組成としては、本出願に開示されたものが挙げられる。

#### 【0107】

いくつかの実施態様においては、複合材料は第 1 の部分と第 2 の部分とを含み、ここでその第 1 の部分は、 $\text{mm}^3$  あたりの離散した結晶質領域の平均数を含み、ここでその第 2 の部分は、 $\text{mm}^3$  あたりの離散した結晶質領域の平均数を含み、そしてここで、第 1 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの離散した結晶質領域の平均数が、第 2 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの離散した結晶質領域の平均数よりも多い（いくつかの実施態様においては少なくとも 25、50、75、100、150、200、またはさらには、少なくとも 500 体積パーセント大きい）。さらに、たとえば、いくつかの実施態様においては、この複合材料には、その第 1 および第 2 の部分の間に配置した第 3 の部分が含まれ、ここでその第 3 の部分は、 $\text{mm}^3$  あたりの離散した結晶質領域の平均数を含み、そして第 3 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの離散した結晶質領域の平均数が（いくつかの実施態様においては、少なくとも 25、50、75、100、150、200、またはさらには、少なくとも 500 体積パーセントを超えて）第 2 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの離散した結晶質領域の平均数よりも多く、かつ、第 1 の部分の  $\text{mm}^3$  あたりの離散した結晶質領域の平均数よりも少ない。

40

#### 【0108】

また別な例示的な実施態様は、非晶質マトリックス内部に、離散した結晶質領域を有す

50

る複合材料であって、ここでその結晶質領域と非晶質マトリックスは互いに独立して、離散した結晶質領域と非晶質マトリックスの全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント)のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、第1の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物(たとえば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、NiO、CuO、およびそれらの複合金属酸化物)と、第2の、また別の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物(たとえば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、NiO、CuO、およびそれらの複合金属酸化物)とを含み、そのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計して離散した結晶質領域と非晶質マトリックスの少なくとも80重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも85、90、95、97、98、99、またはさらには、100重量パーセント)を占め、そして、ここで、その離散した結晶質領域および非晶質マトリックスは、離散した結晶質領域および非晶質マトリックスの全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して、10重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント)以下の量で含むが、ただし、離散した結晶質領域の第1のまたは第2のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>である場合には、その離散した結晶質領域はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含んで、少なくともその一部が明瞭な結晶質相として存在し、さらに、ただし、非晶質マトリックスの第1または第2の、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>の場合には、その非晶質マトリックスは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、非晶質マトリックスが結晶化した場合に、明瞭な結晶質相を形成する。いくつかの実施態様においては、その複合材料は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、そしてそのx、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも150マイクロメートル(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも200マイクロメートル、250マイクロメートル、500マイクロメートル、1000マイクロメートル、2000マイクロメートル、2500マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも10mm)である。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域が、200ナノメートル以下の平均結晶粒度を有している。

## 【0109】

いくつかの実施態様においては、たとえば、離散した結晶質領域および非晶質マトリックスの組成が同一であるが、他の実施態様においては、それが異なっている。

## 【0110】

いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたは非晶質マトリックスのため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>であって、ここで、いくつかの好ましい実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたは非晶質マトリックスが、適用可能として、離散した結晶質領域または非晶質マトリックスのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZrO<sub>2</sub>含量の全体を基準にして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が約55～約65重量パーセントの範囲であるのに対して、ZrO<sub>2</sub>を約45～約35重量パーセントの範囲で含む。

## 【0111】

いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたは非晶質マトリックスが、(たとえば、適用可能として、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたは非晶質マトリックスの全重量を基準として、0より多く50重量パーセントまでの)追加の(1種または複数の)金属酸化物(たとえば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、NiO、CuO、およびそれらの複合金属酸化物)をさらに含む。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたは非晶質マトリックスがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびZrO<sub>2</sub>を含む。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたは非晶質マトリックスがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、およびZrO<sub>2</sub>を含む。

## 【0112】

10

20

30

40

50

いくつかの実施態様においては、その複合材料は層の形態をとる。いくつかの実施態様においては、複合層は非晶質層と複合材料の層とを含む。非晶質層の組成としては、本出願に開示されたものが挙げられる。

【0113】

いくつかの実施態様においては、複合材料は第1の部分と第2の部分とを含み、ここでその第1の部分は、 $\text{mm}^3$ あたりの離散した結晶質領域の平均数を含み、ここでその第2の部分は、 $\text{mm}^3$ あたりの離散した結晶質領域の平均数を含み、そしてここで、第1の部分の $\text{mm}^3$ あたりの離散した結晶質領域の平均数が、第2の部分の $\text{mm}^3$ あたりの離散した結晶質領域の平均数よりも多い（いくつかの実施態様においては少なくとも25、50、75、100、150、200、またはさらには、少なくとも500体積パーセント大きい）。さらに、たとえば、いくつかの実施態様においては、この複合材料には、その第1および第2の部分の間に配置した第3の部分が含まれ、ここでその第3の部分は、 $\text{mm}^3$ あたりの離散した結晶質領域の平均数を含み、そして第3の部分の $\text{mm}^3$ あたりの離散した結晶質領域の平均数が（いくつかの実施態様においては、少なくとも25、50、75、100、150、200、またはさらには、少なくとも500体積パーセントよりも）第2の部分の $\text{mm}^3$ あたりの離散した結晶質領域の平均数よりも多く、かつ、第1の部分の $\text{mm}^3$ あたりの離散した結晶質領域の平均数よりも少ない。

【0114】

また別な例示的な実施態様は、ガラス-セラミックマトリックス中に離散した結晶質領域を含む複合セラミックであって、ここでその離散した結晶質領域およびガラス-セラミックマトリックスは独立して、結晶質領域およびガラス-セラミックマトリックスの全重量を基準にして、それぞれ少なくとも35重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント）の $\text{Al}_2\text{O}_3$ （たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物）、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物（たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物）を含み、ここで、その離散した結晶質領域およびガラス-セラミックマトリックスは、それぞれ、離散した結晶質領域およびガラス-セラミックマトリックスの全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ を合計して、10重量パーセント（いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント）以下の量で含み、その複合セラミックは、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、そのx、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも150マイクロメートル（いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも200マイクロメートル、250マイクロメートル、500マイクロメートル、1000マイクロメートル、2000マイクロメートル、2500マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも10mm）である。いくつかの実施態様においては、ガラス-セラミックの少なくとも50、60、70、75、80、90、またはさらには、少なくとも95体積パーセントが結晶質である。いくつかの実施態様においては、ガラス-セラミックおよび/または離散した結晶質領域は、200ナノメートル以下の平均結晶粒度を有している。

【0115】

いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックのための、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外の金属酸化物が $\text{ZrO}_2$ であって、ここで、いくつかの好ましい実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックが、適用可能として、離散した結晶質領域またはガラス-セラミックの $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{ZrO}_2$ 含量の全体を基準にして、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が約55～約65重量パーセントの範囲であるのに対して、 $\text{ZrO}_2$ を約45～約35重量パーセントの範囲で含む。

【0116】

いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-

10

20

30

40

50

セラミックがさらに、(たとえば、適用可能として、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックの重量を基準にして、0より多く50重量パーセントまでの)追加の(1種または複数の)金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)をさらに含む。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックが、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、および $ZrO_2$ を含む。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックが $Al_2O_3$ 、 $REO$ 、および $ZrO_2$ を含む。

## 【0117】

いくつかの実施態様においては、その複合セラミックは層の形態をとる。いくつかの実施態様においては、複合層は非晶質層と複合セラミックの層とを含む。非晶質層の組成としては、本出願に開示されたものが挙げられる。

## 【0118】

また別な例示的な実施態様は、ガラス-セラミックマトリックス中に離散した結晶質領域を含む複合セラミックであって、ここでその離散した結晶質領域とガラス-セラミックマトリックスは独立して、離散した結晶質領域と非晶質マトリックスの全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント)の $Al_2O_3$ と、第1の、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)と、第2の、また別の、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)とを含み、その $Al_2O_3$ 、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物を合計して、離散した結晶質領域とガラス-セラミックマトリックスの少なくとも80重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも85、90、95、97、98、99、またはさらには、100重量パーセント)を占め、そして、ここで、その離散した結晶質領域およびガラス-セラミックマトリックスは、離散した結晶質領域およびガラス-セラミックマトリックスの全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して、10重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント)以下の量で含むが、ただし、離散した結晶質領域の第1のまたは第2の $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物が $ZrO_2$ である場合には、その離散した結晶質領域は $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物をさらに含んで、少なくともその一部が明瞭な結晶質相として存在し、さらに、ただし、ガラス-セラミックマトリックスの第1または第2の、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物が $ZrO_2$ の場合には、そのガラス-セラミックマトリックスは、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物をさらに含み、その少なくとも一部が、非晶質マトリックスが結晶化した場合に、明瞭な結晶質相として存在する。いくつかの実施態様においては、その複合セラミックは、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、そしてそのx、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも150マイクロメートル(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも200マイクロメートル、250マイクロメートル、500マイクロメートル、1000マイクロメートル、2000マイクロメートル、2500マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも10mm)である。いくつかの実施態様においては、ガラス-セラミックの少なくとも50、60、70、75、80、90、またはさらには、少なくとも95体積パーセントが結晶質である。いくつかの実施態様においては、ガラス-セラミックおよび/または離散した結晶質領域は、200ナノメートル以下の平均結晶粒度を有している。

## 【0119】

いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックのための、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物が $ZrO_2$ であって、ここで、いくつ

10

20

30

40

50

かの好ましい実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックが、適用可能として、離散した結晶質領域またはガラス-セラミックのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZrO<sub>2</sub>含量の全体を基準にして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を約55～約65重量パーセントの範囲に対して、ZrO<sub>2</sub>を約45～約35重量パーセントの範囲で含む。

#### 【0120】

いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックがさらに、(たとえば、適用可能として、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックの重量を基準にして、0より多く50重量パーセントまでの)追加の(1種または複数の)金属酸化物(たとえば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、NiO、CuO、およびそれらの複合金属酸化物)をさらに含む。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびZrO<sub>2</sub>を含む。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域の少なくとも1つまたはガラス-セラミックがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、およびZrO<sub>2</sub>を含む。

#### 【0121】

いくつかの実施態様においては、その複合セラミックは層の形態をとる。いくつかの実施態様においては、複合層は非晶質層と複合セラミックの層とを含む。非晶質層の組成としては、本出願に開示されたものが挙げられる。

#### 【0122】

また別の例示的な実施態様は、第1および第2の対向する表面を有するガラス-セラミック層であって、第1のセラミック組成領域は、第1のセラミック組成領域の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント)のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物とを含み、第1のセラミック組成領域は、第1のセラミック組成領域の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0)重量パーセント以下の量で含み、そして第2のセラミック組成領域は、第2のセラミック組成領域の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント)のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物(たとえば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、REO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、NiO、CuO、およびそれらの複合金属酸化物)とを含み、第2のセラミック組成領域は、第2のセラミック組成領域の全重量を基準にして、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を合計して10(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0)重量パーセント以下の量で含み、ここで、その第1のセラミック組成領域は、第2の表面に対するよりも第1の表面により近くにあり、そしてここで、その第2のセラミック組成領域は、第1の表面に対するよりも第2の表面により近くにあり、そしてその第1の組成領域は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、そのx、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも150マイクロメートル(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも200マイクロメートル、250マイクロメートル、500マイクロメートル、1000マイクロメートル、2000マイクロメートル、2500マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも10mm)である。

#### 【0123】

いくつかの実施態様においては、第1または第2のセラミック組成領域の少なくとも一方のためのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の金属酸化物がZrO<sub>2</sub>であって、ここでいくつかの好ましい実施態様においては、第1または第2のセラミック組成領域の少なくとも一方が、その第1または第2のセラミック組成領域のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZrO<sub>2</sub>含量の全重量を基準にして、適用可能として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が約55～約65重量パーセントの範囲であるのに対し

10

20

30

40

50

て、 $ZrO_2$  を約 45 ~ 約 35 重量パーセントの範囲で含む。

【0124】

いくつかの実施態様においては、第1または第2のセラミック組成領域の少なくとも一方が、(たとえば、適用可能として、その第1または第2のセラミック組成領域の少なくとも一方の全重量を基準にして、0より多く50重量パーセントまでの)追加の(1種または複数の)金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)をさらに含む。いくつかの実施態様においては、第1または第2のセラミック組成領域の少なくとも一方の材料が、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、および $ZrO_2$ を含む。いくつかの実施態様においては、第1または第2のセラミック組成領域の少なくとも一方が、 $Al_2O_3$ 、 $REO$ 、および $ZrO_2$ を含む。  
10

【0125】

いくつかの実施態様においては、複合層に非晶質層とセラミック層とを含む。非晶質層の組成としては、本出願に開示されたものが挙げられる。

【0126】

いくつかの実施態様においては、たとえば第1のセラミック組成領域が非晶質であって、第2のセラミック組成領域が少なくとも部分的に結晶質である。いくつかの実施態様においては、たとえば、第1およびセラミック組成領域の組成が同じであるが、また別な実施態様では、それらが異なっている。

【0127】

また別の例示的な実施態様は、第1および第2の対向する表面を有するガラス-セラミック層で、第1のセラミック組成領域と第2の組成領域はそれぞれ独立して、それぞれ第1または第2の組成領域の全重量を基準にして、少なくとも35重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも70重量パーセント)の $Al_2O_3$ と、第1の、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)と、第2の、また別の、 $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)を含み、その $Al_2O_3$ 、第1の金属酸化物、および第2の金属酸化物が、合計してそれぞれ第1または第2の組成領域の全重量を基準にして、少なくとも80重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも85、90、95、97、98、99、またはさらには、100重量パーセント)を占め、そしてここで、第1または第2の組成領域はそれぞれ、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ および $V_2O_5$ を合計して、それぞれ第1または第2の組成領域の全重量を基準にして、10重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは5、4、3、2、1、または0重量パーセント)以下の量で含むが、ただし、第1または第2の組成領域の第1または第2の $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物がそれぞれ $ZrO_2$ である場合には、その第1または第2の組成領域は、それぞれ、少なくともその一部が明瞭な結晶質相として存在する、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ 以外の金属酸化物を含む。いくつかの実施態様においては、その複合材料は、それぞれ互いに直交するx、yおよびz軸方向寸法を有していて、そしてそのx、yおよびz軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも150マイクロメートル(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも200マイクロメートル、250マイクロメートル、500マイクロメートル、1000マイクロメートル、2000マイクロメートル、2500マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも10mm)である。  
30  
40

【0128】

いくつかの実施態様においては、第1または第2のセラミック組成領域の少なくとも一方のための $Al_2O_3$ 以外の金属酸化物が $ZrO_2$ であって、ここでいくつかの好ましい実施態様においては、第1または第2のセラミック組成領域の少なくとも一方が、その第  
50

1 または第 2 のセラミック組成領域の  $Al_2O_3$  および  $ZrO_2$  含量の全重量を基準にして、適用可能として、 $Al_2O_3$  が約 55 ~ 約 65 重量パーセントの範囲であるのに対して、 $ZrO_2$  を約 45 ~ 約 35 重量パーセントの範囲で含む。

#### 【0129】

いくつかの実施態様においては、第 1 または第 2 のセラミック組成領域の少なくとも一方が、(たとえば、適用可能として、その第 1 または第 2 のセラミック組成領域の少なくとも一方の全重量を基準にして、0 より多く 50 重量パーセントまでの) 追加の(1種または複数の) 金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)をさらに含む。いくつかの実施態様においては、第 1 または第 2 のセラミック組成領域の少なくとも一方の材料が、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、および  $ZrO_2$  を含む。いくつかの実施態様においては、第 1 または第 2 のセラミック組成領域の少なくとも一方が、 $Al_2O_3$ 、 $REO$ 、および  $ZrO_2$  を含む。

10

#### 【0130】

いくつかの実施態様においては、複合層に非晶質層とセラミック層とを含む。非晶質層の組成としては、本出願に開示されたものが挙げられる。

#### 【0131】

いくつかの実施態様においては、たとえば第 1 のセラミック組成領域が非晶質であって、第 2 のセラミック組成領域が少なくとも部分的に結晶質である。いくつかの実施態様においては、たとえば、第 1 およびセラミック組成領域の組成が同じであるが、また別な実施態様では、それらが異なっている。

20

#### 【0132】

また別の例示的な実施態様は、セラミックであって、セラミックの全重量を基準にして、少なくとも 35 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント)の  $Al_2O_3$  と、 $Al_2O_3$  以外の金属酸化物(たとえば、 $Y_2O_3$ 、 $REO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、およびそれらの複合金属酸化物)とを含み、ここでセラミック層は、セラミックの全重量を基準にして、 $As_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$  および  $V_2O_5$  を合計して、10 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0 重量パーセント)以下の量で含み、そのセラミックはそれぞれ第 1 および第 2 の結晶化度を有する第 1 および第 2 の結晶含有領域を含み、ここで、第 1 の領域の結晶化度は、(たとえば、少なくとも 25、50、75、100、150、200、またはさらには、少なくとも 500 体積パーセント) 第 2 の領域の結晶化度よりも高く、そしてその第 1 の領域は、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、その x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 150 マイクロメートル(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1 mm、5 mm、またはさらには、少なくとも 10 mm)である。いくつかの実施態様においては、離散した結晶質領域が、200 ナノメートル以下の平均結晶粒度を有している。いくつかの実施態様においては、第 1 および第 2 の離散した結晶質領域のそれぞれが、200 ナノメートル以下の平均結晶粒度を有している。

30

#### 【0133】

いくつかの実施態様においては、たとえば、第 1 および第 2 の離散した結晶領域の組成が同じであるが、また別な実施態様では、それらが異なっている。

40

#### 【0134】

いくつかの実施態様においては、第 1 または第 2 の離散した結晶領域の少なくとも一方のための  $Al_2O_3$  以外の金属酸化物が  $ZrO_2$  であって、ここでいくつかの好ましい実施態様においては、第 1 または第 2 の離散した結晶領域の少なくとも一方が、その第 1 または第 2 の離散した結晶領域の  $Al_2O_3$  および  $ZrO_2$  含量の全重量を基準にして、適

50

用可能として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が約 55 ~ 約 65 重量パーセントの範囲であるのに対して、 $\text{ZrO}_2$  を約 45 ~ 約 35 重量パーセントの範囲で含む。

【0135】

いくつかの実施態様においては、第 1 または第 2 の離散した結晶質領域の少なくとも一方が、(たとえば、第 1 および第 2 の離散した結晶質領域の全重量を基準にして、適用可能として、0 より多く 50 重量パーセントまでの) 追加の(1種または複数の) 金属酸化物(たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物)をさらに含む。いくつかの実施態様においては、第 1 および第 2 の離散した結晶質領域の少なくとも一方が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、および $\text{ZrO}_2$ を含む。いくつかの実施態様においては、第 1 および第 2 の離散した結晶質領域の少なくとも一方が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、および $\text{ZrO}_2$ を含む。  
10

【0136】

いくつかの実施態様においては、その複合材料は層の形態をとる。いくつかの実施態様においては、複合層は非晶質層と複合材料の層とを含む。非晶質層の組成としては、本出願に開示されたものが挙げられる。

【0137】

いくつかの実施態様においては、ガラス - セラミックの少なくとも 50、60、70、75、80、90、またはさらには、少なくとも 95 体積パーセントが結晶質である。

【0138】

また別の例示的な実施態様は、セラミックであって、セラミックの全重量を基準にして、35 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、またはさらには、少なくとも 70 重量パーセント)の $\text{Al}_2\text{O}_3$  と、第 1 の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物(たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物)と、第 2 の、また別の、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物とを含み、ここで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物)、第 1 の金属酸化物、および第 2 の金属酸化物が、合計してセラミックの少なくとも 80 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 85、90、95、97、98、99、またはさらには、100 重量パーセント)を占め、そしてここで粒子は、セラミックの全重量を基準にして、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  および $\text{V}_2\text{O}_5$ を合計して、10 重量パーセント(いくつかの実施態様においては、好ましくは 5、4、3、2、1、または 0 重量パーセント)以下の量で含み、そのセラミックはそれぞれ第 1 および第 2 の結晶化度を有する第 1 および第 2 の結晶含有領域を含み、ここでその第 1 の領域の結晶化度は、第 2 の領域の結晶化度よりも高いが、ただし、第 1 または第 2 領域の第 1 のまたは第 2 の $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が $\text{ZrO}_2$  である場合には、そのセラミックは $\text{Al}_2\text{O}_3$  と $\text{ZrO}_2$  以外の金属酸化物をさらに含んで、少なくともその一部が明瞭な結晶質相として存在する。いくつかのこの実施態様においては、その第 1 の領域は、それぞれ互いに直交する x、y および z 軸方向寸法を有していて、そしてその x、y および z 軸方向寸法のそれぞれが、少なくとも 150 マイクロメートル(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 200 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、1000 マイクロメートル、2000 マイクロメートル、2500 マイクロメートル、1mm、5mm、またはさらには、少なくとも 10mm)である。いくつかの実施態様においては、たとえば、第 1 および第 2 の離散した結晶領域の組成が同じであるが、また別な実施態様では、それらが異なっている。  
30  
40

【0139】

いくつかの実施態様においては、第 1 および第 2 の離散した結晶領域の少なくとも一方のための $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の金属酸化物が $\text{ZrO}_2$  であって、ここでいくつかの好ましい実施態様においては、第 1 および第 2 の離散した結晶領域の少なくとも一方が、その第 1 および第 2 の離散した結晶領域の $\text{Al}_2\text{O}_3$  および $\text{ZrO}_2$  含量の全重量を基準にして、適

用可能として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が約 55 ~ 約 65 重量パーセントの範囲であるのに対して、 $\text{ZrO}_2$  を約 45 ~ 約 35 重量パーセントの範囲で含む。

【0140】

いくつかの実施態様においては、第 1 および第 2 の離散した結晶質領域の少なくとも一方が、(適用可能として、第 1 および第 2 の離散した結晶質領域の少なくとも一方の全重量を基準として、たとえば 0 より多く 50 重量パーセントまでの) 追加の(1種または複数の) 金属酸化物(たとえば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ 、およびそれらの複合金属酸化物)をさらに含む。いくつかの実施態様においては、第 1 および第 2 の離散した結晶質領域の少なくとも一方が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、および  $\text{ZrO}_2$  を含む。いくつかの実施態様においては、第 1 および第 2 の離散した結晶質領域の少なくとも一方が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{REO}$ 、および  $\text{ZrO}_2$  を含む。

10

【0141】

いくつかの実施態様においては、その複合材料は層の形態をとる。いくつかの実施態様においては、複合層は非晶質層と複合材料の層とを含む。非晶質層の組成としては、本出願に開示されたものが挙げられる。

【0142】

いくつかの実施態様においては、ガラス - セラミックの少なくとも 50、60、70、75、80、90、またはさらには、少なくとも 95 体積パーセントが結晶質である。

【0143】

そのような例示的な材料は、本発明に従った方法の実施態様により製造することができるが、特定の組成やその他材料の要求性能(たとえば、場合によっては、x、y、z の軸方向寸法の最小値など)を置き換えたりすることも、そのような材料の製造の範囲に入る。1つの方法においては、たとえば、フィード粒子に、たとえば異なった組成を有する粒子の混合物が含まれていてもよい。いくつかの実施態様においては、混合物中の1つの成分が非晶質マトリックスを形成し、その一方でまた別な成分が離散した結晶質領域を形成してもよい。フィード粒子を構成している異なった成分が、異なった化学組成、異なった相、異なった物理状態(たとえば、気孔率、大きさおよび/または形状)またはそれらの組合せを有していてもよい。いくつかの実施態様においては、フィードを構成している粒子が、火炎成形またはプラズマ溶射によって形成されて、非晶質および/または結晶質粒子になっていてもよい。いくつかの実施態様においては、フィードを構成する別々な成分の相対比を連続的に変化させて、傾斜特性(たとえば、組成的な傾斜および/または結晶化度の変化)を有する材料を与えるようにしてもよい。いくつかの実施態様においては、傾斜に、2種以上の組成がたとえば化学的に変化しているような組成的な傾斜が含まれていてもよい。いくつかの実施態様においては、フィード粒子を構成する異なった成分の相対比を段階的に変化させて、層を有する複合材料を形成させることもできる。それぞれの層が、たとえば、別々の組成、結晶化度(相の違いを含む)、それらの組合せを有することができる。いくつかの実施態様においては、非晶質物質を加熱処理して、少なくともその一部をガラス - セラミックに変換させる。

20

【0144】

本発明に従った方法により製造した研磨材粒子は通常、結晶質セラミックを含む(いくつかの実施態様においては、好ましくは、少なくとも 75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、99.5、またはさらには 100 体積パーセントの結晶質セラミック)。

30

【0145】

研磨材粒子は、研磨材物品に組み込むこともできるし、あるいは分散した形態で使用することもできる。研磨材物品は、バインダーと複数の研磨材粒子とを含むが、その研磨材粒子の少なくとも一部は、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子である。研磨材製品を例示すれば、被覆研磨材物品、結合研磨材物品(たとえば、ホイール)、不織布研磨材物品、それに研磨ブラシなどが挙げられる。被覆研磨材物品には典型的には、第 1

40

50

および第2の背中合わせの主表面を有するパッキングが含まれ、その第1の主表面の少なくとも一部の上に、バインダーと複数の研磨材粒子が研磨材層を形成している。

【0146】

いくつかの実施態様においては、研磨材物品中の研磨材粒子の全重量を基準にして、研磨材物品の中の研磨材粒子の少なくとも5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、またはさらには100重量パーセントが本発明に従った方法により製造された研磨材粒子であるのが好みしい。

【0147】

研磨材粒子は通常、所定の粒度分布に分級してから使用する。そのような分布では通常、粗粒子から微粒子まで、ある範囲の粒度を有している。研磨材業界においては、この範囲を「粗粒 (coarse)」、「中粒 (control)」および「微粉 (fine)」画分と呼ぶこともある。業界に受容された分級標準に従って分級された研磨材粒子はそれぞれ、その粒度分布を、ある数値限度内の公称粒度として規定される。そのような業界に受容された分級標準（すなわち、規定の公称粒度）としては、アメリカン・ナショナル・スタンダーズ・インスティチュート・インコーポレーテッド (American National Standards Institute, Inc.) (ANSI) 標準、フェデレーション・オブ・ユーロピアン・プロデューサーズ・オブ・アブレーシブ・プロダクツ (Federation of European Producers of Abrasive Products) (FEPA) 標準、および日本工業規格 (JIS) 標準として知られているものが挙げられる。1つの態様において、本発明は特定の公称粒度を有する複数の研磨材粒子を提供するが、その複数の研磨材粒子の少なくとも一部は、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子である。いくつかの実施態様においては、複数の研磨材粒子の全重量を基準にして、複数の研磨材粒子の少なくとも5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、またはさらには100重量パーセントが本発明に従って製造された研磨材粒子であるのが好みしい。

【0148】

ANSI粒度等級としては: ANSI 4、ANSI 6、ANSI 8、ANSI 16、ANSI 24、ANSI 36、ANSI 40、ANSI 50、ANSI 60、ANSI 80、ANSI 100、ANSI 120、ANSI 150、ANSI 180、ANSI 220、ANSI 240、ANSI 280、ANSI 320、ANSI 360、ANSI 400 およびANSI 600 が挙げられる。本発明による研磨材粒子を含む好みしいANSI粒度等級はANSI 8~220である。FEPA粒度等級としては、P 8、P 12、P 16、P 24、P 36、P 40、P 50、P 60、P 80、P 100、P 120、P 150、P 180、P 220、P 320、P 400、P 500、P 600、P 800、P 1000 およびP 1200 が挙げられる。本発明による研磨材粒子を含む好みしいFEPA粒度等級はP 12~P 220である。JIS粒度等級としては、JIS 8、JIS 12、JIS 16、JIS 24、JIS 36、JIS 46、JIS 54、JIS 60、JIS 80、JIS 100、JIS 150、JIS 180、JIS 220、JIS 240、JIS 280、JIS 320、JIS 360、JIS 400、JIS 400、JIS 600、JIS 800、JIS 1000、JIS 1500、JIS 2500、JIS 4000、JIS 6000、JIS 8000、JIS 10000 およびJIS 10,000 が挙げられる。本発明による研磨材粒子を含む好みしいJIS粒度等級はJIS 8~220である。

【0149】

破碎して篩い分けた後では、典型的には、多くの異なった研磨材粒子の粒度分布粒子すなわち粒度等級が存在する。このように粒度等級が多いと、時期によっては、生産業者や供給業者の要求に適合しないこともあり得る。在庫を最小限に抑えるために、必要としない粒度等級品をリサイクルして、溶融物に戻し非晶質物質にすることができる。このリサイクルは破碎工程の後に実施でき、そのような粒子は、篩い分けで特定の粒度分布に入ら

10

20

30

40

50

ない、大きすぎるチャンクまたは小さすぎる粒子（微粉と呼ばれることがある）などである。

#### 【0150】

また別な態様においては、本発明は、研磨材粒子を製造するための方法を提供するが、その方法には、非晶質（たとえば、ガラス）含有粒子を加熱処理して、その非晶質物質の少なくとも一部をガラス・セラミックに変換させて、ガラス・セラミックを含む研磨材粒子を得るようにすることが含まれる。本発明はさらに、ガラス・セラミックを含む研磨材粒子を製造するための方法も提供し、その方法には、非晶質物質を加熱処理して、非晶質物質の少なくとも一部をガラス・セラミックに変換させる工程と、得られた加熱処理した物質を破碎して研磨材粒子を得る工程とが含まれる。ガラスを破碎すると、かなり結晶化させたガラス・セラミックスや結晶質材料を破碎したものよりは、より圭角状の粒子を与える傾向がある。

#### 【0151】

また別な態様において本発明は、バインダーによって結合された、複数の本発明に従った方法により製造された研磨材粒子からなる凝集研磨材結晶粒を提供する。また別な態様においては、本発明は、バインダーと複数の研磨材粒子とを含む、研磨材物品（たとえば、被覆研磨材物品、結合研磨材物品（たとえばビトリファイド、レジノイド、および金属結合研削ホイール、カットオフホイール、マウンテッドポイント、ホーニングストーンなど）、不織布研磨材物品、および研磨ブラシ）を提供するが、ここで、その研磨材粒子の少なくとも一部は、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子（研磨材粒子が凝集体である場合も含む）である。そのような研磨材物品の製造方法および研磨材粒子を用いた研磨材物品の使用方法は当業者には周知である。さらに、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子は、研磨材粒子を用いる研磨材用途、たとえば研磨コンパウンドのスラリー（たとえば、ポリッキングコンパウンド）、ミリング媒体、ショットblast媒体、振動ミル媒体などにおいて、使用することができる。

#### 【0152】

被覆研磨材物品には一般に、パッキング、研磨材粒子、およびその研磨材粒子をパッキングの上に保持するための少なくとも1種のバインダーが含まれる。パッキングとしては適当な材料ならば何を使用してもよいが、たとえば、布、ポリマーフィルム、纖維、不織布ウェブ、紙、それらの組み合わせ、およびそれらを処理したものなどが挙げられる。バインダーとしては適当なバインダーならば何を使用してもよいが、たとえば、無機または有機のバインダー（加熱硬化性樹脂および放射線硬化性樹脂を含む）を挙げができる。研磨材粒子は、被覆研磨材物品の1層内に存在していても、2層内に存在していてもよい。

#### 【0153】

被覆研磨材物品の例を図1に示している。この図では、本発明に従う被覆研磨材物品1には、パッキング（基材）2と研磨材層3とが含まれる。研磨材層3には、マイクロコート5およびサイズコート6によってパッキング2の主表面に保持されている、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子4が含まれる。場合によっては、スーパーサイズコートも使用される（図示せず）。

#### 【0154】

結合研磨材物品には典型的には、有機、金属系またはビトリファイドバインダーによって結合された研磨材粒子の成形塊状物が含まれる。そのような成形塊状物は、たとえば、ホイール、たとえば研削ホイールまたはカットオフホイールのような形状であってもよい。研削ホイールの直径は典型的には、約1cmから1メートルを超えるものまであるが；カットオフホイールの直径は約1cmから80cmを超えるものまで（より典型的には3cm～約50cm）ある。カットオフホイールの厚みは典型的には、約0.5mm～約5cm、より典型的には約0.5mm～約2cmである。成形塊状物は、たとえば、ホーニングストーン、セグメント、マウンテッドポイント、ディスク（たとえば、ダブルディスクグラインダー）の形状、またはその他の従来からの結合研磨材形状であってもよい。結

10

20

30

40

50

合研磨材物品には典型的には、結合研磨材物品の全体積を基準にして、約3～50体積%の結合材料、約30～90体積%の研磨材粒子（または研磨材粒子ブレンド物）、50体積%までの添加物（研削助剤を含む）、および70体積%までの気孔が含まれる。

#### 【0155】

好ましい形態は研削ホイールである。図2に研削ホイール10を示しているが、これには、ホイールの形に成形されハブ12に取り付けられた、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子11が含まれている。

#### 【0156】

不織布研磨材物品は典型的には、通気性の多孔質で嵩だかなポリマーフィラメント構造を含んでいて、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子が構造全体に分散され、有機バインダーによってその中に接着結合させられている。フィラメントの例を挙げれば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維およびポリアラミド繊維などがある。図3では、典型的な不織布研磨材物品を約100倍に拡大した模式図を示している。そのような本発明に従った不織布研磨材物品は、基材としての繊維マット50を含み、基材の上に本発明に従った方法により製造された研磨材粒子52がバインダー54により接着されている。

#### 【0157】

有用な研磨ブラシとしては、バッキングと一体になった複数の剛毛を有するものが挙げられる（たとえば、米国特許第5,427,595号明細書（ピール（P i h l）ら）、米国特許第5,443,906号明細書（ピール（P i h l）ら）、米国特許第5,679,067号明細書（ジョンソン（J o h n s o n）ら）、および米国特許第5,903,951号明細書（イオンタ（I o n t a）ら）を参照されたい）。そのようなブラシは、ポリマーおよび研磨材粒子の混合物を射出成形することによって製造するのが望ましい。

#### 【0158】

研磨材物品を作るのに好適な有機バインダーとしては、熱硬化性有機ポリマーが挙げられる。好適な熱硬化性有機ポリマーの例としては、フェノール樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、ウレタン樹脂、アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、-不飽和カルボニル基をペンドントさせたアミノプラスチック樹脂、エポキシ樹脂、アクリレート化ウレタン、アクリレート化エポキシ、およびそれらの組み合わせ、を挙げることができる。バインダーおよび/または研磨材物品にはさらに添加物を加えることができ、そのようなものとしては、繊維、潤滑剤、濡れ剤、チキソトロープ原料、界面活性剤、顔料、染料、静電防止剤（たとえば、カーボンブラック、酸化バナジウム、グラファイトなど）、カップリング剤（たとえば、シラン、チタン酸塩、ジルコアルミニン酸塩など）、可塑剤、沈殿防止剤、などを挙げることができる。これら任意成分の添加物の量は、所望の性質が得られるように選択する。カップリング剤は、研磨材粒子および/または充填材に対する接着性を改良する。バインダー化学品は、加熱硬化、放射線硬化あるいはそれらの組み合わせで硬化させることができる。バインダー用化学品に関するさらに詳しいことは、米国特許第4,588,419号明細書（カウル（C a u l）ら）、米国特許第4,751,138号明細書（チュミイ（T u m e y）ら）および米国特許第5,436,063号明細書（フォレット（F o l l e t t）ら）に見出すことができる。

#### 【0159】

ビトリファイド結合研磨材に関してさらに具体的に言えば、非晶質構造を示し典型的には硬度の高いガラス質結合材料が、当業者には周知である。場合によっては、そのガラス質結合材料には結晶質相が含まれる。結合させたビトリファイド研磨材物品は、ホイール（カットオフホイールを含む）、ホーニングストーン、マウンテッドポイントの形態またはその他の従来からの結合研磨材の形態であってもよい。ビトリファイド結合研磨材物品として好ましいのは、研削ホイールである。

#### 【0160】

ガラス質結合材料を形成させるために使用される金属酸化物の例を挙げれば：シリカ、

10

20

30

40

50

ケイ酸塩、アルミナ、ソーダ、カルシア、ボタシア、チタニア、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化リチウム、マグネシア、ボリア、ケイ酸アルミニウム、ホウケイ酸ガラス、ケイ酸アルミニウムリチウム、それらの組み合わせ、などがある。典型的には、ガラス質結合材料は、10から100%までのガラスフリットを含む組成物から形成することができるが、より典型的には、20%~80%のガラスフリット、または30%~70%のガラスフリットを含む組成物から形成することができる。ガラス質結合材料の残りの部分は、非フリット材料でよい。別な方法としては、ガラス質の結合を、フリット非含有組成物から誘導することもできる。ガラス質結合材料は、典型的には約700~約1500の範囲の温度、通常は約800~約1300の範囲、時には約900~約1200の範囲、さらには約950~約1100の範囲で養生させる。結合を養生させる実際の温度は、たとえば、個々の結合の化学によって決まってくる。

10

#### 【0161】

好適なビトリファイド結合材料としては、シリカ、アルミナ（望ましくは少なくとも10重量パーセントのアルミナ）およびボリア（望ましくは少なくとも10重量パーセントのボリア）を含むものを挙げることができる。ほとんどの場合、このビトリファイド結合材料はさらに、アルカリ金属酸化物（類）（たとえば、Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>O）を含む（場合によっては、少なくとも10重量パーセントのアルカリ金属酸化物（類）を含む）。

#### 【0162】

バインダー材料は、さらに、充填材物質または研削助剤を、典型的には粒子状物質として含むことができる。典型的にはこの粒子状物質は、無機物質である。本発明のための充填材として有用なもの例を挙げると：金属炭酸塩（たとえば、炭酸カルシウムたとえば、チヨーク、方解石、マール、トラバーチン、大理石および石灰石）、炭酸カルシウムマグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム）、シリカ（たとえば、石英、ガラスピーズ、ガラスバブルおよびガラス纖維）、ケイ酸塩（たとえば、タルク、クレイ、（モンモリロナイト）、長石、マイカ、ケイ酸カルシウム、メタケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム）、金属硫酸塩（たとえば、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アルミニウムナトリウム、硫酸アルミニウム）、セッコウ、バーミキュライト、木粉、アルミニウム三水和物、カーボンブラック、金属酸化物（たとえば、酸化カルシウム（ライム）、酸化アルミニウム、二酸化チタン）、および金属亜硫酸塩（たとえば、亜硫酸カルシウム）などがある。

20

#### 【0163】

一般的には、研削助剤を添加すると、研磨材物品の使用寿命が延びる。研削助剤は、研磨の化学的、物理的過程に大きな影響を与えてそれにより性能を向上させる物質である。理論に拘束されることを欲する訳ではないが、研削助剤（類）は、（a）研磨材粒子と、研磨されるワークピースとの間の摩擦を減少させ、（b）研磨材粒子の「キャッピング（capping）」を防止する（すなわち、研磨材粒子の上に金属粒子が融着するのを防止する）か、または少なくとも研磨材粒子がキャッピングする傾向を抑える、（c）研磨材粒子とワークピースの界面の温度を下げ、または（d）研削力を軽減する、と考えられる。

30

#### 【0164】

研削助剤には、幅広い範囲の各種物質が含まれ、それらは無機系であっても有機系であってもよい。研削助剤について化合物の群で例を挙げれば、ワックス、有機ハロゲン化化合物、ハロゲン化物塩ならびに金属およびそれらの合金がある。有機ハロゲン化化合物は典型的には、研磨の際に分解して、ハロゲン酸または気体のハロゲン化化合物を放出する。そのような物質の例としては、テトラクロロナフタレン、ペンタクロロナフタレン、およびポリ塩化ビニルのような塩素化ワックスが挙げられる。ハロゲン化物塩の例としては、塩化ナトリウム、カリウム氷晶石、ナトリウム氷晶石、アンモニウム氷晶石、テトラフルオロホウ酸カリウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、フッ化ケイ素、塩化カリウム、および塩化マグネシウムが挙げられる。金属の例としては、スズ、鉛、ビスマス、コバルト、アンチモン、カドミウム、および鉄チタンが挙げられる。その他の研削助剤には、

40

50

硫黄、有機硫黄化合物、グラファイト、および金属硫化物を挙げることができる。各種の研削助剤を組み合わせて使用することも本発明の範囲に含まれ、場合によってはそれによって相乗効果が得られることもある。好適な研削助剤は氷晶石であり；最も好適な研削助剤は、テトラフルオロホウ酸カリウムである。

### 【0165】

研削助剤は、被覆研磨材物品および結合研磨材物品において特に有用である。被覆研磨材物品の場合、研削助剤は典型的には、研磨材粒子の表面に塗布されるスーパーサイズコートの中で使用される。しかしながら、場合によっては、研削助剤をサイズコートに添加することもある。被覆研磨材物品の中に加える研削助剤の量は典型的には、約 50 ~ 300 g / m<sup>2</sup> ( 望ましくは約 80 ~ 160 g / m<sup>2</sup> ) である。ビトリファイド結合研磨材物品の場合には、典型的には研削助剤を物品の気孔の中に含浸させる。

### 【0166】

研磨材物品には、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子を 100 % 含ませてもよいし、あるいは、そのような研磨材粒子と他の研磨材粒子および / または希釀粒子とのブレンド物を含ませてもよい。しかしながら、研磨材物品中の研磨材粒子の少なくとも約 2 重量 % 、望ましくは少なくとも約 5 重量 % 、より望ましくは約 30 ~ 100 重量 % が、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子となるようにするべきである。場合によっては、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子を他の研磨材粒子および / または希釀粒子と、その比を 5 対 75 重量 % 、約 25 対 75 重量 % 、約 40 対 60 重量 % 、または約 50 % 対 50 重量 % ( すなわち、重量で等量 ) の間として、ブレンドしてもよい。好適な従来からの研磨材粒子の例を挙げれば、融解酸化アルミニウム ( 白色融解アルミナ、加熱処理酸化アルミニウムおよび褐色酸化アルミニウムを含む ) 、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、ダイヤモンド、立方晶窒化ケイ素、ガーネット、融解アルミナ - ジルコニア、およびゾルゲル法による研磨材粒子、などがある。ゾルゲル法による研磨材粒子は、種結晶有りのものでも、無しのものでもよい。同様にして、ゾルゲル法による研磨材粒子は、ランダムな形状をしていてもよいし、あるいは、種結晶に関連した、棒状または三角形などのような形状をとっていてもよい。ゾルゲル研磨材粒子の例としては、以下の特許に記載されているものを挙げることができる：米国特許第 4,314,827 号明細書 ( ライトハイザー ( Leitheiser ) ら ) 、米国特許第 4,518,397 号明細書 ( ライトハイザー ( Leitheiser ) ら ) 、米国特許第 4,623,364 号明細書 ( コットリンガー ( Cottlinger ) ら ) 、米国特許第 4,744,802 号明細書 ( シュワーベル ( Schwabel ) ) 、米国特許第 4,770,671 号明細書 ( モンロー ( Monroe ) ら ) 、米国特許第 4,881,951 号明細書 ( ウッド ( Wood ) ら ) 、米国特許第 5,011,508 号明細書 ( ワルド ( Wald ) ら ) 、米国特許第 5,090,968 号明細書 ( ペロウ ( Pellow ) ) 、米国特許第 5,139,978 号明細書 ( ウッド ( Wood ) ) 、米国特許第 5,201,916 号明細書 ( ベルグ ( Berg ) ら ) 、米国特許第 5,227,104 号明細書 ( バウアー ( Bauer ) ) 、米国特許第 5,366,523 号明細書 ( ローベンホルスト ( Rowenhorst ) ら ) 、米国特許第 5,429,647 号明細書 ( ラーミー ( Larmie ) ) 、米国特許第 5,498,269 号明細書 ( ラーミー ( Larmie ) ) 、および米国特許第 5,551,963 号明細書 ( ラーミー ( Larmie ) ) 。原料物質源としてアルミナ粉体を使用して製造した、焼結アルミナ研磨材粒子に関するさらに詳しいこともまた、たとえば、米国特許第 5,259,147 号明細書 ( ファルツ ( Falz ) ) 、米国特許第 5,593,467 号明細書 ( モンロー ( Monroe ) ) 、および米国特許第 5,665,127 号明細書 ( モルツゲン ( Moltgen ) ) に見出すことができる。融解研磨材粒子についてのさらに詳しいことは、たとえば、以下の特許に見出すことができる：米国特許第 1,161,620 号明細書 ( コールター ( Coulter ) ) 、米国特許第 1,192,709 号明細書 ( トーン ( Tone ) ) 、米国特許第 1,247,337 号明細書 ( サウンダース ( Saunders ) ら ) 、米国特許第 1,268,533 号明細書 ( アレン ( Allen ) ) 、および米国特許第 2,424,645 号明細書 ( バウマン ( B 50

aumann)ら)、米国特許第3,891,408号明細書(ラウズ(Rowse)ら)、米国特許第3,781,172号明細書(ペット(Pett)ら)、米国特許第3,893,826号明細書(キナン(Quinan)ら)、米国特許第4,126,429号明細書(ワトソン(Watson))、米国特許第4,457,767号明細書(プーン(Poon)ら)、米国特許第5,023,212号明細書(デュボット(Dubots)ら)、米国特許第5,143,522号明細書(ギブソン(Gibson)ら)、および米国特許第5,336,280号明細書(デュボット(Dubots)ら)、および米国特許出願第09/495,978号、同第09/496,422号、同第09/496,638号および同第09/496,713号(上記はいずれも、2000年2月2日出願)、および、米国特許出願第09/618,876号、同第09/618,879号、同第09/619,106号、同第09/619,191号、同第09/619,192号、同第09/619,215号、同第09/619,289号、同第09/619,563号、同第09/619,729号、同第09/619,744号および同第09/620,262号(以上いずれも、2000年7月19日出願)、および米国特許出願第09/772,730号(2001年1月30日出願)。場合によっては、研磨材粒子をブレンドすることによって得られる研磨材物品が、それぞれの研磨材粒子100%からなる研磨材物品に比較して、改良された研削性能を示すこともあり得る。

## 【0167】

研磨材粒子のブレンド物を用いる場合には、そのブレンド物を形成する研磨材粒子のタイプは、同じ粒度のものであってもよい。それとは逆に、その研磨材粒子のタイプが異なった粒度を持っていてもよい。たとえば、大きい方の粒度の研磨材粒子が本発明に従った方法により製造された研磨材粒子であり、小さい方の粒度の粒子が他のタイプの研磨材粒子であってもよい。逆に、たとえば、小さい方の粒度の研磨材粒子が本発明に従った方法により製造された研磨材粒子であり、大きい方の粒度の粒子が他のタイプの研磨材粒子であってもよい。

## 【0168】

好適な希釈粒子の例としては、大理石、セッコウ、フリント、シリカ、酸化鉄、ケイ酸アルミニウム、ガラス(ガラスパブルおよびガラスビーズを含む)、アルミナパブル、アルミナビーズおよび希釈凝集体を挙げることができる。本発明に従った方法により製造された研磨材粒子を研磨材凝集体の中に組み込んだり、研磨材凝集体と共に使用することも可能である。典型的には研磨材凝集体粒子は、複数の研磨材粒子、バインダーおよび任意の添加物が含まれる。そのバインダーは有機系および/または無機系であってよい。研磨材凝集体はランダムな形状をしていても、あるいはそれらに関連する予め定められた形状をしていてもよい。その形状は、ブロック状、円筒状、角錐状、コイン状、四角形などであってよい。研磨材凝集体粒子の典型的な粒度は、約100から約5000マイクロメートルの範囲、典型的には約250～約2500マイクロメートルである。研磨材凝集体粒子に関するさらに詳しいことは以下の特許に見出すことができる:たとえば、米国特許第4,311,489号明細書(クレスナー(Kressner))、米国特許第4,652,275号明細書(ブレッハー(Bloecher)ら)、米国特許第4,799,939号明細書(ブレッハー(Bloecher)ら)、米国特許第5,549,962号明細書(ホルムズ(Holmes)ら)、および米国特許第5,975,988号明細書(クリスチャンソン(Christianson))、および米国特許出願第09/688,444号および第09/688,484号(2000年10月16日出願)。

## 【0169】

研磨材粒子は、研磨材物品の中に均一に分散させてもよいし、あるいは研磨材物品の選択した領域または部分に集中させてもよい。たとえば、被覆研磨材の場合には、研磨材粒子の層が2層であってもよい。第1層は本発明に従った方法により製造された研磨材粒子以外の研磨材粒子を含み、第2(最外)層は本発明に従った方法により製造された研磨材粒子を含むようにする。結合研磨材の場合にも同様で、研削ホイールに2つの別々の区域が存在してもよい。最外区域は本発明に従った方法により製造された研磨材粒子を含み、

10

20

30

40

50

それに対して最内区域はそれらを含まないようにしてもよい。別な方法として、本発明に従った方法により製造された研磨材粒子を結合研磨材物品の全体にわたって均一に分散させることもできる。

### 【0170】

被覆研磨材物品に関するさらに詳しいことは以下の特許に見出すことができる：たとえば、米国特許第4,734,104号明細書（プロベルグ（Broberg））、米国特許第4,737,163号明細書（ラーキー（Larkey））、米国特許第5,203,884号明細書（ブキャナン（Buchanan）ら）、米国特許第5,152,917号明細書（ピーパー（Pieper）ら）、米国特許第5,378,251号明細書（カラー（Culler）ら）、米国特許第5,417,726号明細書（スタウト（Stout）ら）、米国特許第5,436,063号明細書（フォレット（Follett）ら）、米国特許第5,496,386号明細書（プロベルグ（Broberg）ら）、米国特許第5,609,706号明細書（ベネディクト（Benedict）ら）、米国特許第5,520,711号明細書（ヘルミン（Helmin））、米国特許第5,954,844号明細書（ロウ（Law）ら）、米国特許第5,961,674号明細書（ガグリアルディ（Gagliardi）ら）、および米国特許第5,975,988号明細書（クリスチャンソン（Christianson））。結合研磨材物品に関するさらに詳しいことは以下の特許に見出すことができる：たとえば、米国特許第4,543,107号明細書（ルー（Rue））、米国特許第4,741,743号明細書（ナラヤナン（Narayanan）ら）、米国特許第4,800,685号明細書（ヘインズ（Haynes）ら）、米国特許第4,898,597号明細書（ヘイ（Hay）ら）、米国特許第4,997,461号明細書（マルコフ・マテニイ（Markhoff-Matheny）ら）、米国特許第5,037,453号明細書（ナラヤナン（Narayanan）ら）、米国特許第5,110,332号明細書（ナラヤナン（Narayanan）ら）、および米国特許第5,863,308号明細書（チー（Qi）ら）。ガラス質結合研磨材に関するさらに詳しいことは以下の特許に見出すことができる：たとえば、米国特許第4,543,107号明細書（ルー（Rue））、米国特許第4,898,597号明細書（ヘイ（Hay）ら）、米国特許第4,997,461号明細書（マルコフ・マテニイ（Markhoff-Matheny）ら）、米国特許第5,094,672号明細書（ジヤイルズ、ジュニア（Giles Jr.）ら）、米国特許第5,118,326号明細書（シェルドン（Sheldon）ら）、米国特許第5,131,926号明細書（シェルドン（Sheldon）ら）、米国特許第5,203,886号明細書（シェルドン（Sheldon）ら）、米国特許第5,282,875号明細書（ウッド（Wood）ら）、米国特許第5,738,696号明細書（ウー（Wu）ら）、および米国特許第5,863,308号明細書（チー（Qi））。不織布研磨材物品に関するさらに詳しいことは、たとえば、米国特許第2,958,593号明細書（フーバー（Hoover）ら）に見出すことができる。

### 【0171】

本発明は、表面を研磨するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは、本発明に従った方法により製造された少なくとも1種の研磨材粒子を、ワークピースの表面に接触させる工程；および研磨材粒子または接触させた表面の少なくとも一方を移動させて、前記表面の少なくとも一部を研磨材粒子を用いて研磨する工程である。本発明に従った方法により製造された研磨材粒子を用いて研磨する方法には、スナッギング（すなわち、高圧、高切削（high stock）除去）からポリッシング（たとえば、被覆研磨材ベルトを用いた医療用インプラントのポリッシング）まであるが、後者の場合は典型的には、粒度の細かい研磨材粒子（たとえば、ANSI 220より細かいもの）を用いて実施する。この研磨材粒子は、精密研磨用途、たとえばビトリファイド結合ホイールを有する粉碎カムシャフトなどにも使用することができる。特定の研磨用途に使用する研磨剤粒子の粒度は、当業者には明らかであろう。

### 【0172】

10

20

30

40

50

本発明に従った方法により製造された研磨材粒子を使用する研磨は、乾式でも湿式でもよい。湿式研磨の場合には液体を、軽質のミスト状から完全な中液までの形態で導入することができる。一般的に使用される液体の例を挙げれば、水、水溶性オイル、有機潤滑剤、およびエマルジョンなどがある。この液体の役目は、研磨に伴う発熱を抑制し、および/または潤滑剤として機能することである。この液体には、微量の添加物、たとえば殺菌剤や消泡剤などが含まれていてもよい。

#### 【0173】

本発明に従った方法により製造された研磨材粒子は、たとえば、アルミニウム金属、炭素鋼、軟鋼、工具鋼、ステンレス鋼、焼入鋼、チタン、ガラス、セラミックス、木材、木材状材料、ペイント、ペイント表面、有機塗装表面など、のワークピースを研磨するのに使用できる。研磨の際に加える力は典型的には、約1～約100キログラムの範囲である。

10

#### 【0174】

本発明に従った方法により製造された微粒子非晶質およびガラス-セラミックスの実施態様は、たとえば、ポリマー材料、金属材料またはセラミックマトリックス複合材料中の充填材や、セラミック材料を形成させるための原料として、有用である。透明なものは、再帰反射ビーズとしても使用できる。本発明に従った方法により製造された微粒子非晶質およびガラス-セラミックスの実施態様は、粘弾性的に変形させて、単純または複雑な形状のバルク材料を作ることもできる。

#### 【0175】

本発明の利点と実施態様について、以下の実施例でさらに説明するが、それらの実施例で引用する特定の物質およびその量、さらにはその他の条件および詳細が本発明を不当に限定するものと受け取ってはならない。すべての部とパーセントは、特に断らない限り、重量基準である。特に断らない限り、いずれの実施例でも、顕著な量の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、および $\text{V}_2\text{O}_5$ は含まない。

20

#### 【実施例】

#### 【0176】

##### 実施例1

250mLのポリエチレン瓶（直径7.3cm）に、以下のものからなる50g混合物：19.3gのアルミナ粒子（アーカンソー州ボーキサイト（Bauxite, AR）のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ（Alcoa Industrial Chemicals）から商品記号「A16SG」として入手したもの）、9.5gの酸化ジルコニア粒子（ジョージア州マリエッタ（Marietta, GA）のジルコニア・セルス・インコーポレーテッド（Zirconia Sales Inc.）から商品記号「DK-2」として入手したもの）、および21.2gの酸化ランタン粒子（カリフォルニア州マウンテン・パス（Mountain Pass, CA）のモリコープ・インコーポレーテッド（Molycorp Inc.）から入手）と、75gのイソプロピルアルコールと、200gのアルミナミリング媒体（円筒形状、高さ、直径ともに0.635cm；99.9%アルミナ；コロラド州ゴールデン（Golden, CO）のクアーズ（Quors）から入手）とを仕込んだ。ポリエチレン瓶の内容物を、16時間、60回転/分（rpm）で微粉碎させた。出発原料でのアルミナ対ジルコニアの比は2:1であり、アルミナとジルコニアとを合わせて約58重量パーセント(wt%)であった。微粉碎させてから、ミリング媒体を除き、スラリーを温めておいた（約75）のガラス（「パイレックス（PYREX）」）のパンの上に流し出して乾燥させた。乾燥させた混合物を、塗料ばけを用いながら、70メッシュの篩（開口寸法：212マイクロメートル）を通してふるい分けた。

30

#### 【0177】

粉碎、篩別してから、その微粉碎したフィード粒子の混合物を、水素/酸素トーチフレームの中にゆっくりと（0.5g/分）供給して、粒子を溶融させた。粒子を溶融させ、それによって溶融微少液滴を発生させるために用いたトーチは、ペンシルバニア州ヘラー

40

50

タウン (H e l l e r t o w n , P A ) のベスレヘム・アパラタス・カンパニー (B e t h l e h e m A p p a r a t u s C o . ) から入手した、ベスレヘム・ベンチ・バーナー (B e t h l e h e m b e n c h b u r n e r ) ・ P M 2 D ・ B 型であった。トーチへの水素と酸素の流量は次のとおりであった。内環での水素の流量は 8 リットル (標準状態) / 分 (S L P M) 、酸素の流量は 3.5 S L P M であった。外環での水素の流量は 23 S L P M 、酸素の流量は 12 S L P M であった。粉碎、篩別した粒子をトーチフレームの中にゆっくりと (0.5 g / 分) 供給し、トーチフレームで粒子を溶融させてから、それらを、その鋼板の表面に冷水 (約 8 リットル / 分) を流している傾斜を付けたステンレス鋼表面 (幅約 51 センチメートル (20 インチ) 、傾斜角 45 度) に送り、その溶融微少液滴を急冷させた。得られた溶融・急冷ビーズを集めて、110 で乾燥させた。その粒子は球形の形状を有していて、その大きさは数マイクロメートル (すなわち、ミクロン) から 250 マイクロメートルまでであった。

10

## 【0178】

次いで、この火炎により形成させたビーズで、直径が 125 マイクロメートル未満のものを、以下のようにしてプラズマガンを通過させ、ステンレス鋼基材の上に堆積させた。

## 【0179】

4 枚の 304 ステンレス鋼基材 (サイズ: 76.2 ミリメートル (mm) × 25.4 mm × 3.175 mm) と、2 枚の 1080 炭素鋼基材 (76.2 mm × 25.4 mm × 1.15 mm) を、以下のようにして調製した。コーティングする面をサンドブラストし、超音波浴で洗浄してから、イソプロピルアルコールを用いて拭いて清浄化した。4 枚のステンレス鋼と 1 枚の 1080 炭素鋼基材を、プラズマガン (ニューハンプシャー州コンコード (Concord, NH) のプラクスエア・サーフェス・テクノロジーズ (Praxair Surface Technologies) から商品記号「プラクスエア・SG-100・プラズマ・ガン (Praxair SG-100 Plasma Gun)」として入手) のノズルの前約 10 センチメートル (cm) のところに置いた。第 2 の 1080 炭素鋼は、プラズマガンのノズルの前 18 cm のところに置いた。プラズマガンのノズルの前 18 cm の距離に置いた第 2 の 1080 炭素鋼サンプルの上に作成したコーティングについては、それ以上の特性検討はしなかった。

20

## 【0180】

このプラズマユニット (図 4 に関連して先に説明した) の電力定格は 40 kW であった。プラズマガスはアルゴン (50 ポンド / 平方インチ (psi) 、 0.3 メガパスカル (MPa)) で、補助ガスとしてヘリウム (150 psi, 1 MPa) を用いた。プラクスエア (Praxair) 1270 型コンピュータ化粉体フィーダー (ニューハンプシャー州コンコード (Concord, NH) のプラクスエア・サーフェス・テクノロジーズ (Praxair Surface Technologies) から入手) を使用し、キャリヤーガスとしてアルゴンを用いることによって (50 psi, 0.3 MPa) 、ビーズをプラズマガンの中を通過させた。堆積させる際には、電圧約 40 ボルトと電流約 900 アンペアをかけ、基材に均等にコーティングさせるために、プラズマガンを上下左右にパンさせた。所望の厚みが得られたら、プラズマ溶射を止めて、サンプルを回収した。1080 炭素鋼基材を折り曲げて、コーティングを基材から分離させ、それによって独立したバルク材料を得た。こうして堆積させた材料は、光学顕微鏡法を用いて測定すると、z 方向 (厚み) が約 1350 マイクロメートルであった。

30

## 【0181】

以下に述べるようにして、相の構成 (ガラス質 / 非晶質 / 結晶質) を示差熱分析 (DTA) により測定した。物質に対応する DTA 曲線に発熱による結晶化事象 ( $T_x$ ) が含まれていれば、その物質は非晶質と分類した。その同一の曲線に、 $T_x$  よりも低い温度で吸熱事象 ( $T_g$ ) がさらに存在すれば、それはガラス相からできているとみなした。物質の DTA 曲線にそれらの事象が含まれていなければ、それは結晶質相を含んでいるとみなした。

40

## 【0182】

50

示差熱分析 ( D T A ) は以下の方法に従って実施した。 D T A を測定するには、 - 1 4 0 + 1 7 0 メッシュの粒度画分 ( すなわち、 1 0 5 マイクロメートル開口寸法から 9 0 マイクロメートル開口寸法までの間の篩で集められた画分 ) を使用し、 機器としては、 たとえば独国ゼルブ ( S e l b , G e r m a n y ) のネッツ・インストラメンツ ( N e t z s c h I n s t r u m e n t s ) から入手可能な商品記号「ネッツ ( N E T Z S C H ) S T A 4 0 9 D T A / T G A 」を使用した。 1 0 0 マイクロリットルの A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 製サンプルホルダーに入れるそれぞれの篩い分けしたサンプルの量は、 約 4 0 0 ミリグラムであった。 それぞれのサンプルを、 静的空気 ( s t a t i c a i r ) 中で、 室温 ( 約 2 5 ) から 1 1 0 0 まで 1 0 / 分の速度で昇温させた。

## 【 0 1 8 3 】

( 3 0 4 ステンレス鋼基材の上に ) コーティングした材料は、 約 8 8 0 あたりの温度で吸熱事象を示したが、 これは D T A 曲線が下向きに変化したことから判断した。 この事象は、 ガラス質の物質のガラス転位 ( T <sub>g</sub> ) によるものと考えられる。 同一の物質が約 9 3 1 あたりの温度で発熱事象を示したが、 これは曲線に鋭いピークが認められることから判断した。 この事象は、 物質の結晶化 ( T <sub>x</sub> ) によるものと考えられる。 したがって、 ( 3 0 4 ステンレス鋼基材の上に ) コーティングした材料および独立したバルク材料は、 D T A 曲線の測定から、 ガラス質であった。

## 【 0 1 8 4 】

次いで、 ガラス質の独立したバルク材料の一部を 1 3 0 0 で 4 8 時間加熱処理した。 粉体 X 線回折法、 X R D ( X 線回折計 ( ニュージャージー州モーウォー ( M a h w a h , N J ) のフィリップス ( P h i l l i p s ) から入手、 商品記号「フィリップス ( P H I L L I P S ) X R G 3 1 0 0 」 ) で 1 . 5 4 0 5 0 オングストロームの銅 K 1 照射を使用 ) を用いて、 存在する相を測定した。 相は、 結晶化させた材料の X R D 線図中に存在するピークを、 J C P D S データベース ( インターナショナル・センター・フォア・ディフラクション・データ ( I n t e r n a t i o n a l C e n t e r f o r D i f f r a c t i o n D a t a ) による出版物 ) から得られる結晶質相の X R D パターンと比較することによって求めた。 得られた結晶質材料には、 L a A l O <sub>3</sub> 、 Z r O <sub>2</sub> ( 立方晶系、 正方晶系 ) 、 L a A l <sub>1</sub> O <sub>1</sub> <sub>8</sub> 、 および遷移 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 相が含まれていた。

## 【 0 1 8 5 】

ガラス質の独立したバルク材料のまた別な一部を、 電気加熱炉 ( ニュージャージー州ブルームフィールド ( B l o o m f i e l d , N J ) の C M ・ ファーネシズ ( C M F u r n a c e s ) から商品記号「ラピッド・テンプ・ファーネス ( R a p i d T e m p F u r n a c e ) 」として入手したもの ) の中で、 1 3 0 0 で 1 時間加熱して結晶化させた。 ハンマーを用いてその結晶化させたコーティングを破碎し、 - 3 0 + 3 5 メッシュサイズ ( すなわち、 開口寸法 6 0 0 マイクロメートルと開口寸法 5 0 0 マイクロメートルの篩の間で集めた画分 ) の粒子とした。 この粒子を、 超音波浴 ( イリノイ州バーノン・ヒルズ ( V e r n o n H i l l s , I L ) のコール - パーマー ( C o l e - P a r m e r ) から商品記号「 8 8 9 1 」として入手したもの ) の中で 1 5 分間洗浄して破碎屑を落とし、 1 0 0 で乾燥させ、 そのいくつかを、 金属製円柱 ( 直径 3 c m 、 高さ 2 c m ) の上に、 炭素テープを用いて貼り付けた。 そのように貼り付けたサンプルに、 スパッターコーティングにより金 - パラジウムの薄層をコーティングして、 J E O L の走査型電子顕微鏡 ( S E M 、 J S M 8 4 0 A 型 ) で測定した。 S E M では、 その破断面は粗く、 2 0 0 ナノメートル ( n m ) よりも粗い結晶は認められなかった ( 図 5 参照 ) 。

## 【 0 1 8 6 】

## 実施例 2

実施例 1 の記述に従って、 下記の 5 0 g 混合物を用いてフィード粒子を製造した： 2 1 . 5 g のアルミナ粒子 ( アーカンソー州ボーキサイト ( B a u x i t e , A R ) のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ ( A l c o a I n d u s t r i a l C h e m i c a l s ) から商品記号「 A l 6 S G 」として入手したもの ) 、 9 g の酸化ジルコニア粒子 ( ジョージア州マリエッタ ( M a r i e t t a , G A ) のジルコニア・セールス・イン

10

20

30

40

50

コーポレーテッド (Zirconia Sales Inc.) から商品記号「DK-2」として入手したもの)、および19.5 g の酸化セリウム粒子 (仏国ローヌ - プーラン (Rhône-Poulence) から入手)。出発原料でのアルミナ対ジルコニアの比は2.4:1であり、アルミナとジルコニアとを合わせて約61重量パーセントであった。実施例1の記載のようにして、フィード粒子を火炎形成によりビーズ (そのサイズは数マイクロメートルから250マイクロメートルまで) にした。次いで、その火炎形成した直径が180マイクロメートル~250マイクロメートルの間のビーズを、プラズマガンを通して溶射し、実施例1に記載のようにしてステンレス鋼と炭素鋼基材の上に堆積させた。

## 【0187】

10

1080炭素鋼基材を折り曲げて、コーティングを基材から分離させ、それによって独立したバルク材料を得た。こうして得られたバルク材料は、光学顕微鏡法を用いて測定すると、z方向 (厚み) が約700マイクロメートルであった。その微細構造も、光学顕微鏡法を用いて観察した。その材料は、大量の透明な非晶質マトリックスの中の、大部分が不透明な球状および单斜晶 (oblique) の結晶質粒子からできていた。非晶質物質は典型的には、結晶粒界のような光散乱中心が無いために透明であるが、結晶質粒子は結晶構造を示し、光散乱効果のために不透明である。結晶質相を、実施例1のところで述べたようにして粉体XRD分析により測定すると、 $Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$  (立方晶系) と遷移  $Al_2O_3$  からできていた。

## 【0188】

20

第2の堆積実験を、火炎形成された直径125マイクロメートル未満のビーズを用いて行った。こうして得られたコーティングは、光学顕微鏡法を用いて測定すると、z方向 (厚み) が約1100マイクロメートルであった。その微細構造も、光学顕微鏡法を用いて観察した。この材料は、直径が180マイクロメートル~250マイクロメートルのビーズから作成した材料の特性と同様な (すなわち、大量の非晶質マトリックスの中に、大部分が球状および单斜晶の結晶質粒子からなる) 特性を有していた。結晶質相を、実施例1のところで述べたようにしてXRD分析により測定すると、 $Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$  (立方晶系) と遷移  $Al_2O_3$  からできていた。

## 【0189】

30

この実施例の溶射したままの材料の平均硬度を、以下のようにして測定した。材料の切片を固定用樹脂 (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff, IL) のビューラー (Buehler) から商品記号「トランスオプティック・パウダー (TRANSOPTIC POWDER)」として入手したもの) に貼り付けた。樹脂から作った円筒は、その直径が約2.5 cmで、高さが約1.9 cmであった。固定した切片を、ポリッシャー (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff, IL) のビューラー (Buehler) から商品記号「エコメット (ECOMET) 3」として入手したもの) を使用した通常のポリッシング法で調製した。このサンプルは、ダイヤモンドホイールを用いて約3分間ポリッシングした後で、それぞれ45、30、15、9、3および1マイクロメートルのスラリーを用いて5分間ポリッシングした。微小硬度の測定には従来タイプのピッカース圧子を取り付けた微小硬度試験器 (たとえば、日本国東京の (株)ミツトヨ (Mitutoyo Corporation) から商品記号「ミツトヨ (MITUTOYO) MVK-VL」として入手したもの) を使用し、押し込み荷重として100 g を用いた。微小硬度の測定は、ASTM試験方法 E 384 「テスト・メソッド・フォア・マイクロハーデネス・オブ・マテリアルズ (Test Methods for Microhardness of Materials) (1991)」に記載されたガイドラインに従って行った。この実施例の材料の平均微小硬度 (20測定値の平均) は、15ギガパスカル (GPa) であった。

## 【0190】

40

## 実施例3

実施例1の記述に従って、下記の50 g 混合物を用いてフィード粒子を製造した：

27

50

.9 g のアルミナ粒子（アーカンソー州ボーキサイト（Bauxite, AR）のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ（Alcoa Industrial Chemicals）から商品記号「Al 6 SG」として入手したもの）、7.8 g の酸化ジルコニアウム粒子（ジョージア州マリエッタ（Marietta, GA）のジルコニア・セールス・インコーポレーテッド（Zirconia Sales Inc.）から商品記号「DK-2」として入手したもの）、および14.3 g の酸化イットリウム粒子（マサチューセツ州ニュートン（Newton, MA）のH.C.スターク（H.C. Stark）から入手）。出発原料でのアルミナ対ジルコニアの比は3.5:1であり、アルミナとジルコニアとを合わせて約72重量パーセントであった。次いでこのフィード粒子を30メッシュの篩（開口寸法：600マイクロメートル）を通して篩別し、電気加熱炉（ニュージャージー州ブルームフィールド（Bloomfield, NJ）のCM・ファーネシズ（CM Furnaces）から商品記号「ラピッド・テンプ・ファーネス（Rapid Temp Furnace）」として入手したもの）中で1400、2時間かけて加熱処理した。その加熱処理した粒子をさらに篩別して、直径125マイクロメートル～180マイクロメートルのものを分離し、次いでそれを実施例1の記載のようにして、プラズマガンを通過させて、ステンレス鋼基材の上に堆積させた。  
10

#### 【0191】

1080炭素鋼基材を折り曲げて、コーティングを基材から分離させ、それによって独立したバルク材料を得た。こうして得られたバルク材料は、光学顕微鏡法を用いて測定すると、z方向（厚み）が約700マイクロメートルであった。その微細構造を、光学顕微鏡法を用いて観察した。この材料は、大量の透明な非晶質マトリックスの中に、一般的に結晶質の不透明な（元の角張った形状を維持した）粒子でできていた。この結晶質相を、実施例1のところで述べたようにして粉体XRD分析により測定すると、 $Al_5Y_3O_1_2$ と $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ からできていた。  
20

#### 【0192】

独立したバルク材料のまた別な一部を、1300で1時間加熱して結晶化させ、先に実施例1で説明したようにして、その破断面をスパッターコーティングにより金-パラジウムの薄層をコーティングして、JEOLのSEM（JSM840A型）を用いて観察した。その破断面は粗く、200nmよりも粗い結晶は認められなかった（図6参照）。

#### 【0193】

第2の堆積実験を、加熱処理した直径125マイクロメートル未満の粒子を用いて行った。得られたコーティングは、約1500マイクロメートルの厚み（z方向）であった。その微細構造を、光学顕微鏡法を用いて観察した。この材料は、直径が180マイクロメートル～250マイクロメートルのビーズから作成した材料の特性と同様な（大量の透明な非晶質マトリックスの中に、大部分が不透明な（元の角張った形状を維持した）結晶質粒子からなる）特性を有していた。この結晶質相を、実施例1のところで述べたようにしてXRD分析により測定すると、 $Al_5Y_3O_1_2$ と $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ からできていた。  
30

#### 【0194】

##### 実施例4

実施例1～3で製造したフィード粒子を使用して、プラズマ溶射により上述の3つの実施例の各種の層からなる厚いコーティングを得た。第1の層は、実施例2の記述に従ってコーティングし、第2の層は実施例1、第3の層は実施例3の記述に従った。  
40

#### 【0195】

この基材は、コーティングに先だってサンドblastをしなかったので、手で引きはがすだけで容易に取り外すことができ、約75ミリメートル（mm）×25mm×7.5mmの独立したバルク材料が得られた。その材料から、ダイヤモンドソーを用いて、それぞれの層を切断して、断面を切り出した。その切断片を固定用樹脂（イリノイ州レーク・ブラフ（Lake Bluff, IL）のビューラー（Buehler）から商品記号「トランスオプティック・パウダー（TRANSPORTIC POWDER）」として入手し  
50

たもの)に貼り付けて、異なった層が観察できるようにした。その樹脂から作った円筒は、その直径が約2.5cmで、長さ(すなわち高さ)が約1.9cmであった。固定した切片を、ポリッシャー(イリノイ州レーク・ブラフ(Lake Bluff, IL)のピューラー(Buehler)から商品記号「エコメット(ECOMET)3」として入手したもの)を使用した通常のポリッシング法で調製した。このサンプルは、ダイヤモンドホイールを用いて約3分間ポリッシングした後で、それぞれ45、30、15、9、3および1マイクロメートルのスラリーを用いて5分間ポリッシングした。

#### 【0196】

光学顕微鏡法を用いて測定したところでは、その第1の層のz方向(厚み)は約2.5mmであった。その微細構造を、光学顕微鏡法を用いて観察した。その物質は、実施例2の材料と同様の特性を有していた(すなわち、大量の透明な非晶質マトリックスの中に、大部分が球状で不透明な結晶質粒子からなる)。光学顕微鏡法を用いて測定したところでは、その第2の層のz方向(厚み)は約2mmであった。その微細構造も、光学顕微鏡法を用いて観察した。その物質は、実施例1の材料と同様の特性を有していた(すなわち、透明であって、非晶質であることを示唆していた)。光学顕微鏡法を用いて測定したところでは、その第3の層のz方向(厚み)は約3mmであった。その微細構造も、光学顕微鏡法を用いて観察した。その物質は、実施例3の材料と同様の特性を有していた(すなわち、大量の透明な非晶質マトリックスの中に、大部分が不透明な(ほとんどが元の角張った形状を維持した)結晶質粒子からなる)。

#### 【0197】

##### 比較例A

平均粒度125マイクロメートルのイットリア安定化ジルコニアフィード粒子(ニューハンプシャー州コンコード(Concord, NH)のプラクスエア・サーフェス・テクノロジーズ(Praxair Surface Technologies)から商品記号「ジルスプレー(ZIRSPRAY)9204」として入手したもの)を、実施例1の記載のようにして、プラズマガンを通過させて、ステンレス鋼および炭素鋼基材の上に堆積させた。

#### 【0198】

実施例1~3および比較例Aについて摩耗量(g)を、ASTM標準G65-00e1「スタンダード・テスト・メソッド・フォア・メジャリング・アブレージョン・ユージング・ザ・ドライ・サンド/ラバー・ホイール・アパラタス(Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus)」に従って測定した。その結果(下記表1)から、本発明に従って調製したコーティングの耐摩耗性は、比較例Aの耐摩耗性よりも3倍超も高いことが判った。

#### 【0199】

表1

実施例	質量損失(g)
実施例1	1.3
実施例2	1.5
実施例3	1.2
比較例A	5.1

#### 【0200】

##### 実施例5

実施例1の記述に従って、下記の50g混合物を用いてフィード粒子を製造した: 19.3gのアルミナ粒子(アーカンソー州ボーキサイト(Bauxite, AR)のアルコ

10

20

30

40

50

ア・インダストリアル・ケミカルズ (Alcoa Industrial Chemicals) から商品記号「A16SG」として入手したもの)、9.5 g の酸化ジルコニアウム粒子 (ジョージア州マリエッタ (Marietta, GA) のジルコニア・セールス・インコーポレーテッド (Zirconia Sales Inc.) から商品記号「DK-2」として入手したもの)、および 21.2 g の酸化ランタン粒子 (カリフォルニア州マウンテン・パス (Mountain Pass, CA) のモリコープ・インコーポレーテッド (Molycorp Inc.) から入手)。次いでこのフィード粒子を 30 メッシュの篩 (篩開口寸法: 600 マイクロメートル) を通して篩別し、電気加熱炉 (ニュージャージー州ブルームフィールド (Bloomfield, NJ) の CM・ファーネシズ (CM Furnaces) から商品記号「ラピッド・テンプ・ファーネス (Rapid Temp Furnace)」として入手したもの) 中で 1400 、2 時間かけて加熱処理した。  
10

#### 【0201】

加熱処理した粒子をさらに篩別して、直径が 100 マイクロメートル未満の粒子を篩い分け、次いでそれをプラズマガン (ニューハンプシャー州コンコード (Concord, NH) のプラクスエア・サーフェス・テクノロジーズ (Praxair Surface Technologies) から商品記号「プラクスエア・SG-100・プラズマ・ガン (Praxair SG-100 Plasma Gun)」として入手) を通し、頂部をバッフルで覆った円筒状鉄製容器に垂直に取り付けられた円筒状のポートの中に溶射して、プラズマ溶射された粒子を集めた。フィード粒子は、(ニューハンプシャー州コンコード (Concord, NH) のプラクスエア・サーフェス・テクノロジーズ (Praxair Surface Technologies) から入手したプラクスエア (Praxair) 1270 型コンピュータ化粉体フィーダーを使用して) プラズマガンのアノードの部分にあるオリフィスからプラズマ中に供給した。そのフィードオリフィスは、プラズマガンの後ろに向けて約 30 度の角度がつけてあって、プラズマ中の粒子の滞留時間を長くしている。  
20

#### 【0202】

プラズマの中に供給物を輸送するためのキャリヤーガスとしては、窒素ガスを使用した。アルゴン、ヘリウム (補助ガス) および窒素 (補助およびキャリヤーガス) のプラズマガスは、高エネルギーの 3 成分ガス (tri-gas) プラズマを形成し、粒子を均一に溶融させた。以下の条件を使用した: ガンの電流 1150 アンペア、電圧 52 ボルト、アーケガス (アルゴン、0.28 MPa (40 psi)) 、補助ガス (ヘリウム、0.28 MPa (40 psi)) 、補助ガス (窒素、0.28 MPa (40 psi)) 、キャリヤーガス (100 体積パーセント窒素、0.28 MPa (40 psi))。  
30

#### 【0203】

得られたプラズマ溶射粒子を光学顕微鏡で観察すると、球状、縦長状、スプラット様の形状があり、それらほとんどが透明または非晶質であることが判った。非晶質物質は典型的には、結晶粒界のような光散乱中心が無いために透明であるが、結晶質粒子は結晶粒界の光散乱効果のために不透明である。

#### 【0204】

このプラズマ溶射した粒子を、電気加熱炉 (ニュージャージー州ブルームフィールド (Bloomfield, NJ) の CM・ファーネシズ (CM Furnaces) から商品記号「ラピッド・テンプ・ファーネス (Rapid Temp Furnace)」として入手したもの) 中で 1300 で 1 時間かけて結晶化させた。その結晶質相は、実施例 1 に記載したようにして、粉体 XRD 分析により測定した。得られた結晶質材料には、 $\text{LaAlO}_3$  、 $\text{ZrO}_2$  (立方晶系、正方晶系) 、 $\text{LaAl}_1\text{O}_{1.8}$  、および遷移  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相が含まれていた。  
40

#### 【0205】

実施例 6

実施例 5 にならってプラズマ溶射粒子を製造したが、ただし「プラクスエア・SG-1

50

00・プラズマ・ガン (Praxair SG-100 Plasma Gun)」を、ミラー・サーマル (Miller Thermal)・2089A延長ノズル (ニューハンプシャー州コンコード (Concord, NH) のプラクスエア・サーフェス・テクノロジーズ (Praxair Surface Technologies) から入手) を用いて、改造した。この構成にすることによって、プラズマ溶射粒子を水浴に向かわせて、集めることができる。

#### 【0206】

得られたプラズマ加工した粒子を光学顕微鏡で観察すると、各種の形状の混合物であるが、主として透明 / 非晶質であることが判った。

#### 【0207】

このプラズマ溶射した粒子を、電気加熱炉 (ニュージャージー州ブルームフィールド (Bloomfield, NJ) のCM・ファーネシズ (CM Furnaces) から商品記号「ラピッド・テンプ・ファーネス (Rapid Temp Furnace)」として入手したもの) 中で1300で1時間かけて結晶化させた。その結晶質相は、実施例1に記載したようにして、粉体XRD分析により測定した。得られた結晶質材料には、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  (立方晶系、正方晶系)、 $\text{LaAl}_1\text{O}_{1.8}$ 、および遷移 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相が含まれていた。

#### 【0208】

本発明の範囲および本発明の精神から外れることなく、本発明の各種の修正と変更が可能であることは当業者には明らかであるが、本発明は、本明細書に記載した説明のための実施態様によって不当に限定されるものではないことは、理解されるべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0209】

【図1】本発明の方法により製造された研磨材粒子を含む被覆研磨材物品の部分破断概略図である。

【図2】本発明の方法により製造された研磨材粒子を含む結合研磨材物品の斜視図である。

【図3】本発明の方法により製造された研磨材粒子を含む不織布研磨材物品の拡大概略図である。

【図4】本発明の実施態様を実施するために例示したプラズマ溶射装置の概略図である。

【図5】実施例1で調製された材料の破断面の走査電子顕微鏡写真 (SEM) である。

【図6】実施例3で調製された材料の破断面の走査電子顕微鏡写真 (SEM) である。

【図1】

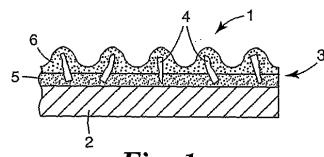


Fig. 1

【図2】

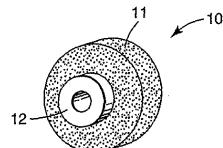


Fig. 2

【図3】

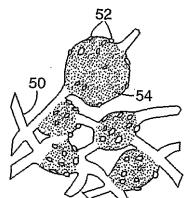


Fig. 3

【図4】

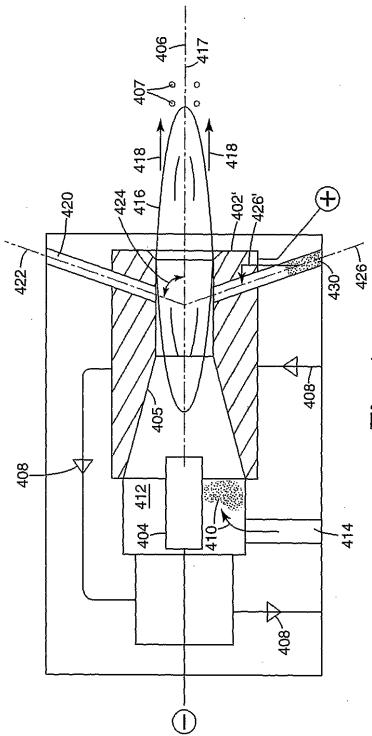


Fig. 4

【図5】

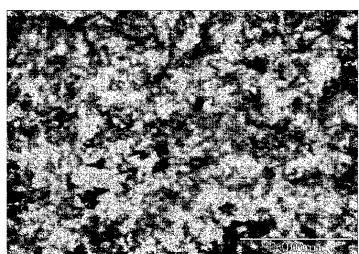


Fig. 5

【図6】

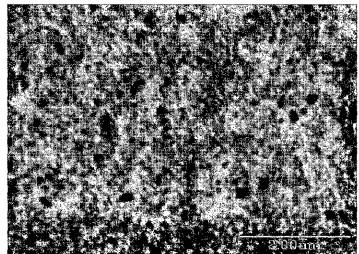


Fig. 6

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,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,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

P Y R E X

パイレックス

(72)発明者 アナトリー・ゼット・ローゼンフランツ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 パーカン・ケイ・エンドレス

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 トーマス・ジェイ・アンダーソン

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・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) 4K031 AB08 CB42 CB43 CB44 CB48 DA04 EA07