

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3666020号  
(P3666020)

(45) 発行日 平成17年6月29日(2005.6.29)

(24) 登録日 平成17年4月15日(2005.4.15)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

**C 2 2 C 29/00**  
**B 0 1 J 8/00**  
**B 2 8 B 1/14**  
**C 0 4 B 35/622**  
**C 2 2 C 1/10**

C 2 2 C 29/00 Z  
B 0 1 J 8/00 A  
B 2 8 B 1/14 F  
C 2 2 C 1/10 G  
C 0 4 B 35/00 C

請求項の数 22 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平6-507979	(73) 特許権者	東陶機器株式会社
(86) (22) 出願日	平成5年9月24日(1993.9.24)		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1993/001367	(74) 代理人	稲元 富保
(87) 国際公開番号	W01994/006947		
(87) 国際公開日	平成6年3月3日(1994.3.3)	(74) 代理人	弁理士 下田 容一郎
審査請求日	平成12年7月25日(2000.7.25)		
(31) 優先権主張番号	特願平4-279331	(74) 代理人	弁理士 小山 有
(32) 優先日	平成4年9月24日(1992.9.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	弁理士 大橋 邦彦
(31) 優先権主張番号	特願平5-55991	(74) 代理人	石橋 弘孝
(32) 優先日	平成5年3月16日(1993.3.16)		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	
(31) 優先権主張番号	特願平5-214409		
(32) 優先日	平成5年8月30日(1993.8.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 傾斜機能材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

比重の異なる複数種類の粒子群を含むスラリーを鑄込み形成した後に焼成してなる傾斜機能材料において、

前記複数種類の粒子群は第1粒子群と第2粒子群とを少なくとも含み、

前記第1粒子群は、比重が3～7の範囲であり且つ最大粒径が解膠限界以下である、酸化物、炭化物、窒化物、酸窒化物から成る群から選択された1つ以上を含む非金属粒子群であり、

前記第2粒子群は、比重が前記第1粒子群の1.5倍以上であり且つ粒径が解膠限界を挟んで分布する金属粒子群であることを特徴とする傾斜機能材料。

【請求項2】

前記第1粒子群は、比重が3～7の範囲であり且つ最大粒径が解膠限界としての6.0 μm以下である、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、シリカ、炭化硅素、炭化チタン、窒化硅素、AlONから成る群から選択された1つ以上を含む非金属粒子群であり、

前記第2粒子群は、比重が前記第1粒子群の1.5倍以上であり且つ粒径が解膠限界としての6.0 μmを挟んで分布するモリブデン、ニッケル、タンゲステン、タンタル、クロムから成る群から選択された少なくとも1つ以上を含む合金から成る高融点の金属粒子群であることを特徴とする請求項1に記載の傾斜機能材料。

【請求項3】

比重の異なる複数種類の粒子群を含むスラリーを鑄込み成形した後に焼成してなる傾斜機

能材料において、

この傾斜機能材料は、その厚み方向における上端部と下端部との間に前記粒子群のうち最も比重の大きい大比重粒子群によって殆どが占められる大比重部分が存在し、この大比重部分から該厚み方向の両端部に向かって比重の小さい小比重粒子群が占める割合が徐々に大きくなるように組成割合が連続的に変化していることを特徴とする傾斜機能材料。

【請求項 4】

前記複数種類の粒子群は第 1 及び第 2 の粒子群を少なくとも含み、

前記第 1 粒子群は、比重が 3 ~ 7 の範囲であり、最大粒径が解膠限界以下の酸化物、炭化物、窒化物、酸窒化物から成る群から選択された 1 つ以上を含む非金属粒子群であり、

前記第 2 粒子群は、比重が前記第 1 粒子群の 1 . 5 倍以上であり且つ粒径が解膠限界を挟んで分布する金属粒子群であることを特徴とする請求項 3 に記載の傾斜機能材料。

10

【請求項 5】

前記第 1 粒子群は、比重が 3 ~ 7 の範囲であり且つ最大粒径が解膠限界としての 6 . 0  $\mu$  m 以下である、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、シリカ、炭化珪素、炭化チタン、窒化珪素、AlON から成る群から選択された 1 つ以上を含む非金属粒子群であり、

前記第 2 粒子群は、比重が前記第 1 粒子群の 1 . 5 倍以上であり且つ粒径が解膠限界を挟んで分布するモリブデン、ニッケル、タングステン、タンタル、クロムから成る群から選択された少なくとも 1 つ以上を含む合金から成る高融点の金属粒子群であることを特徴とする請求項 4 に記載の傾斜機能材料。

【請求項 6】

前記第 2 粒子群には、該第 2 粒子群を低温で焼結させるべく焼結助剤が添加されていることを特徴とする請求項 1 又は 3 の何れか一項に記載の傾斜機能材料。

20

【請求項 7】

前記焼結助剤の前記第 2 粒子群に対する添加割合は、該第 2 粒子群の 100 部 (体積部) に対して 5 ~ 50 部であることを特徴とする請求項 6 に記載の傾斜機能材料。

【請求項 8】

前記焼結助剤は、NiCr 粉末、Ni 粉末、Cr 粉末、Co 粉末、Cu 粉末、Ti 粉末から成る群から選択された少なくとも 1 つ以上を含む粉末であることを特徴とする請求項 6 に記載の傾斜機能材料。

【請求項 9】

前記傾斜機能材料は、放電灯用発光管の封止キャップとして用いられることを特徴とする請求項 1 又は 3 の何れか一項に記載の傾斜機能材料。

30

【請求項 10】

前記各粒子群の組成のパターンは、厚み方向に沿って波形状パターンが重なり合う如く、該厚み方向に沿って連続的に変化していることを特徴とする請求項 1 又は 3 の何れか一項に記載の傾斜機能材料。

【請求項 11】

比重の小さな小比重粒子群を少なくとも含む第 1 スラリーと、比重の大きな大比重粒子群を少なくとも含む第 2 スラリーとをそれぞれ用意し、

前記第 1 スラリー又は第 2 スラリーを単独で多孔質型内に供給して該多孔質型内に着肉部を形成し、

前記第 1 スラリーと第 2 スラリーとを混合スラリーとすべく混合して前記多孔質型内に供給し、前記着肉部の上に前記混合スラリー中の重力の影響を受け易い粒子から順に着肉形成せしめる、諸工程を含むことを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

40

【請求項 12】

比重の小さな小比重粒子群を少なくとも含む第 1 スラリーと、比重の大きな大比重粒子群を少なくとも含む第 2 スラリーとをそれぞれ用意し、前記第 1 スラリーと第 2 スラリーとを混合スラリーとすべく混合して多孔質型内に供給し、重力の影響を受け易い粒子から順に着肉形成せしめる、諸工程を含むことを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

【請求項 13】

50

前記小比重粒子群は、比重が3～7の範囲であり且つ最大粒径が解膠限界以下である、酸化物、炭化物、窒化物、酸窒化物から成る群から選択された1つ以上を含む非金属粒子群であり、

前記大比重粒子群は、比重が前記第1粒子群の1.5倍以上であり、且つ粒径が解膠限界を挟んで分布する金属粒子群であることを特徴とする請求項11又は12の何れか一項に記載の傾斜機能材料の製造方法。

【請求項14】

前記小比重粒子群は、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、シリカ、炭化硅素、炭化チタン、窒化硅素、AlONから成る群から選択された1つ以上を含む非金属粒子群であり、  
前記大比重粒子群は、モリブデン、ニッケル、タングステン、タンタル、クロムから成る群から選択された少なくとも1つ以上を含む合金から成る高融点の金属粒子群であることを特徴とする請求項13に記載の傾斜機能材料の製造方法。

10

【請求項15】

比重の小さな小比重粒子群を少なくとも含む単一スラリーと、該小比重粒子群と比重の大きな大比重粒子群とを少なくとも含む混合スラリーとをそれぞれ用意し、

前記単一スラリーを単独で多孔質型内に供給して前記小比重粒子群から成る着肉部を該多孔質型内に形成し、

前記混合スラリーを多孔質型内に供給して、前記小比重粒子群から成る着肉部の上に混合スラリー中の重力の影響を受けやすい粒子から順に着肉を行なわせて傾斜機能材料成形体を形成し、

20

次いで前記多孔質型から前記傾斜機能材料成形体を取り出して該成形体から、前記小比重粒子群から成る着肉部を除去する、諸工程を含むことを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

【請求項16】

比重の小さな小比重粒子群と比重の大きな大比重粒子群とを少なくとも含む混合スラリーを用意し、

前記混合スラリーを容器内に供給した後に、混合スラリーの組成割合が上層部から下層部に向かって大比重粒子群が占める割合が徐々に多くなるように前記小比重粒子群及び前記大比重粒子群の組成割合を調製させるべく、前記混合スラリーが入った前記容器を静置し、

30

前記容器内の前記混合スラリーの液面に多孔質型を接触せしめると共に下方から該混合スラリーを加圧して前記多孔質型表面に、組成割合調製済みの前記小比重粒子群から成る着肉部を形成する、諸工程を含むことを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

【請求項17】

第1粒子、純水、解膠剤、バインダー及び消泡剤を含む第1粒子スラリーと、第2粒子、純水、解膠剤、バインダー及び消泡剤を含む第2粒子スラリーとをそれぞれ調製し、  
静置された多孔質型上にセットされたガラス管内に前記第2粒子スラリーを先ず供給して該多孔質型上に第2粒子から成る着肉部を形成し、

次いで、前記ガラス管内に前記第1粒子スラリーと前記第2粒子スラリーとの混合スラリーを供給して前記着肉部の上に更なる着肉部を形成して、厚み方向に沿って波形状パターンが重なり合う如く該厚み方向に沿って連続的に変化している傾斜層を形成する、諸工程を含むことを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

40

【請求項18】

前記第1粒子は最大粒径が解膠限界以下のアルミナ粒子であり、前記第2粒子は粒径が解膠限界を挟んで分布するニッケル粒子であり、

前記傾斜機能材料は、前記厚み方向に沿って前記ニッケル粒子の組成割合が漸次小さくなると共に前記アルミナ粒子の組成割合が漸次大きくなるように分布された前記傾斜層を少なくとも含むことを特徴とする請求項17に記載の傾斜機能材料の製造方法。

【請求項19】

前記第1粒子は粒径が解膠限界を挟んで分布するタングステン粒子であり、前記第2粒子

50

は最大粒径が解膠限界以下のアルミナ粒子であり、  
前記傾斜機能材料は、前記厚みの方向に沿って前記アルミナ粒子に略々占められるアルミナ組成着肉部が形成されていると共に該アルミナ組成着肉部とは明確な境をもって該アルミナ組成着肉部から遠ざかるに従って前記タングステン粒子の組成割合が漸次小さくなるタングステン組成着肉部が形成されていることを特徴とする請求項 17 に記載の傾斜機能材料の製造方法。

【請求項 20】

最大粒径が解膠限界以下のアルミナ粒子、純水、解膠剤、バインダー及び消泡剤を含むアルミナスラリーと、平均粒径が解膠限界を挟んで分布するニッケル粒子、純水、解膠剤、バインダー及び消泡剤を含むニッケルスラリーとをそれぞれ調製し、  
回転自在に配置された中空状多孔質型内の円筒状キャビティに前記ニッケルスラリーを供給すると共に該中空状多孔質型を軸方向に回転させて、前記円筒状キャビティ内周面上に前記ニッケル粒子から成る着肉部を形成し、  
次いで、前記円筒状キャビティ内に前記アルミナスラリーと前記ニッケルスラリーとの混合スラリーを供給して前記着肉部の上に、アルミナ粒子の組成割合が前記円筒状キャビティの中心軸へ向かうに従って漸次より大きくなる更なる着肉部を形成する、諸工程を含むことを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

10

【請求項 21】

最大粒径が解膠限界以下のアルミナ粒子、粒径が解膠限界を挟んで分布するタングステン粒子、解膠及び沈降の挙動が前記タングステン粒子と近似した NiCr 粒子、純水、解膠剤、バインダー及び消泡剤を含む混合スラリーを調製し、  
静置された多孔質型上にセットされたガラス管内に前記混合スラリーを供給して該多孔質型上で、先ず該多孔質型による吸着に支配された着肉を行なわせ、  
次いで、比重及び解膠状態に支配される着肉を行なわせる、諸工程を含み、  
厚み方向の中間部に前記タングステン粒子によって略々占められる大比重部分を形成させると共に該大比重部分から前記厚み方向の両側に向かって前記アルミナ粒子の組成割合が漸次大きくなるように形成させるようにしたことを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

20

【請求項 22】

前記多孔質型の材質として、石膏、樹脂、セラミックからなる群から選択された 1 つを用いることを特徴とする請求項 11、12、15、16、17、20、又は 21 の何れか一

30

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明はその特性が厚み方向において連続的に変化する傾斜機能材料とその製造方法に関する。

背景技術

従来、スペースシャトルの表面材料などのように内外の温度差が極めて大きい箇所の耐熱材として傾斜機能材料を用いることが知られている。

従来の傾斜機能材料は組成割合が僅かに異なるグリーンシートを多数枚製作し、このグリーンシートを積層して圧着した後に焼成することで得るか、CVD 等の蒸着法にて得るよ

40

うにしている。  
しかしながら、グリーンシートを積層する方法にて得られた傾斜機能材料は組成変化が完全に連続ではなく、厚み方向に階段状に組成が変化し、傾斜機能材料としての機能を十分に発揮できない。

また、CVD 等の蒸着法による場合には連続した組成変化とすることができるが、1 回の蒸着で形成できる膜厚は極めて薄いため、必要な厚みの傾斜機能材料を得るのはコスト的にも技術的にも極めて困難である。

そこで、組成変化が連続的で且つ厚みを確保できる方法が特開平 3 - 165832 号及び特開平 3 - 274105 号に提案されている。

特開平 3 - 165832 号に開示される方法は、Ti 粒子当を含む第 1 のスラリーと SiC

50

粒子等を含む第2のスラリーを用意し、これらのスラリーの混合割合を連続的に変化させつつ濾材を配置した濾過槽に送り、該スラリーを真空ポンプで吸引することで濾材上に傾斜組成のケーキを形成し、このケーキから脱水するとともに成形し、この後焼成するというものである。

一方、特開平3-274105号に開示される方法は、粒度分布が異なる複数種の粒子を含むスラリーを用意し、このスラリーをフィルム製の容器（上記特開平3-165832号濾材に相当）に入れ、遠心分離若しくは沈降分離して傾斜組成のケーキを形成し、上記同様に脱水・成形した後、焼成するというものである。

上述した先行技術にあっては、真空ポンプや遠心力を発生させるための回転装置が必要となるため、装置が複雑化し且つ高価なものになる。

10

また、形成される傾斜層がケーキのハンドリング上数mmと厚くなってしまふ。このため傾斜層の熱容量も大きくなりヒートショックに弱い構造になる。

第24図は濾材またはフィルム製の容器を用いた場合の粒子の吸着状態を示す拡大図であり、濾材200の穴201の部分に粒子202が集中し、穴201以外の部分は空隙となる。このため水分が30%以上のケーキが得られることとなり、このままでは焼成できないため、従来にあってはケーキからの脱水を行なうことが必要であり、製造工程を複雑にしている。

また、ケーキを脱水・乾燥する際に製品が割れ易く、脱水・乾燥による収縮が際めて大きいので、脱水・乾燥後に製品を切り出す工程が必要になる。

第25図は従来方法によって形成した傾斜層204の断面図であり、従来方法による場合は、一定方向に吸引力を作用させて粒子を吸着せしめるため、傾斜層204を構成する各層が横方向に延在する縞状となつて、縞状となつた各層が、厚み方向に、秩序よく積層され過ぎ、剥離が生じやすい。

20

更に従来方法による場合には、傾斜機能材料の形状が板状等単純なものに限定されてしまふ。つまり、従来法にあっては上記したようにケーキから圧搾工程にて水分を除去しなければならず、複雑な形状では脱水時に傾斜層の秩序が崩れてしまふ。

よつて、上述した特開平3-165832号や特開平3-274105号に提案される先行技術にあっては、以下のような課題がある。

a) 真空ポンプや遠心力を発生させるための回転装置が必要となるため、装置が複雑化し且つ高価なものになる。

30

b) 形成される傾斜層がケーキをハンドリングする必要上、数mmと厚くなってしまふ。このため傾斜層の熱容量も大きくなりヒートショックに弱い構造になる。

c) 濾材やフィルムを用いた場合にはケーキの水分が多く（30%以上）、このままでは焼成できないため、ケーキからの脱水が必須であり、製造工程が複雑になる。

d) ケーキを脱水・乾燥する際に製品が割れ易く、脱水・乾燥による収縮が極めて大きいので、脱水・乾燥後に製品を切り出す工程が必要になる。

e) 一定方向に吸引力を作用させて粒子を吸着せしめるため、厚み方向に層が縞状に秩序よく積層され過ぎ、剥離が生じやすい。

f) 傾斜機能材料の形状が板状等単純なものに限定されてしまふ。つまり、従来法にあっては上記したようにケーキから圧搾工程にて水分を除去しなければならず、複雑な形状では脱水時に傾斜層の秩序が崩れてしまふ。

40

g) 更には、組成割合の変化が厚み方向において特定の成分が増えるか減るかいずれかであり、厚み方向の中間において組成にピークをもつようなものが得られない。

#### 発明の開示

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、従来如くの濾材（フィルタやフィルム）の代りに主に石膏型等の多孔質型を用い、しかも解膠効果に従う粒径の粒子群を含む単一スラリーや複数種の粒子群が混合された混合スラリーを用いて、各粒子の組成割合が厚み方向に沿って波形状パターンが重なり合う如く該厚み方向に沿って連続的に変化している傾斜機能材料とその製造方法を提供するものである。

よつて、本発明に従う傾斜機能材は、比重の異なる複数種類の粒子群を含むスラリーを鋳

50

込み成形した後に焼成して成り、上記複数種類の粒子群は第1粒子群と第2粒子群とを少なくとも含み、上記第1粒子群は、比重が約3～7の範囲であり且つ最大粒径が解膠限界以下である、酸化物、炭化物、窒化物、酸窒化物から成る群から選択された1つ以上を含む非金属粒子群であり、上記第2粒子群は、比重が上記第1粒子群の約1.5倍以上であり且つ粒径が解膠限界を挟んで分布する金属粒子群であることが好ましい。

また、上記第1粒子群は、比重が約3～7の範囲であり且つ最大粒径が解膠限界としての約6.0μm以下であり、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、シリカ、炭化硅素、炭化チタン、窒化硅素、AlONから成る群から選択された1つ以上を含む非金属粒子群であり、上記第2粒子群は、比重が上記第1粒子群の約1.5倍以上であり且つ粒径が解膠限界としての約6.0μmを挟んで分布するモリブデン、ニッケル、タングステン、タンタル、クロムから成る群から選択された少なくとも1つ以上を含む合金から成る高融点の金属粒子群であつてもよい。

10

そして、上記傾斜機能材料の製造方法として、比重の小さな小比重粒子群を少なくとも含む第1スラリーと、比重の大きな大比重粒子群を少なくとも含む第2スラリーとをそれぞれ用意し、上記第1スラリーまたは第2スラリーを単独で多孔質型内に供給して該多孔質型内に着肉部を形成し、上記第1スラリーと第2スラリーとを混合スラリーとすべく混合して上記多孔質型内に供給し、上記着肉部の上に上記混合スラリー中の重力の影響を受け易い粒子から順に着肉形成せしめる、該工程を含むようにすることができる。

また、この傾斜機能材料の製造方法としては、比重の小さな小比重粒子群を少なくとも含む第1スラリーと、比重の大きな大比重粒子群を少なくとも含む第2スラリーとをそれぞれ用意し、上記第1スラリーと第2スラリーとを混合スラリーとすべく混合して多孔質型内に供給し、重力の影響を受け易い粒子から順に着肉形成せしめる、諸工程を含むようにしてもよい。

20

多孔質型として例えば石膏型を用いれば、従来用いられていた濾材に比べ水分が30%以上のケーキではなく、水分が5%程度の傾斜層が直接着肉することになる。

更に、上記傾斜機能材料としては、その鑄込み成形前の段階において、その厚み方向における上端部と下端部との間に上記粒子群のうち最も比重の大きい大比重粒子群によって殆どが占められている大比重部分が存在し、この大比重部分から該厚み方向の両端部に向かって比重の小さい小比重粒子群が占める割合が徐々に大きくなるように組成割合が連続的に変化していることから成るようにしてもよい。

30

こうした傾斜機能材料の製造方法としては、比重の小さな小比重粒子群を少なくとも含む単一スラリーと、該小比重粒子群と比重の大きな大比重粒子群とを少なくとも含む混合スラリーとをそれぞれ用意し、上記単一スラリーを単独で多孔質型内に供給して上記小比重粒子群から成る着肉部を該多孔質型内に形成し、上記混合スラリーを多孔質型内に供給して、上記小比重粒子群から成る着肉部の上に混合スラリー中の重力の影響を受けやすい粒子から順に着肉を行なわせて傾斜機能材料成形体を形成する、諸工程を含む。場合によっては、上記多孔質型から上記傾斜機能材料成形体を取り出して該成形体から、上記小比重粒子群から成る着肉部を除去する工程を含ませることもできる。

例えば多孔質型として石膏型を用いれば、該石膏型の内部に比重の小さな粒子群と比重の大きな粒子群を含むスラリーを供給すると、先ず型表面に接する部分において、比重や解膠状態に支配されず石膏等による吸着に支配される着肉が行われ、この着肉部の組成割合は上記スラリーの組成割合と略々等しい。そして上記の着肉が行われるとこれに次いで比重や解膠状態に支配される着肉が行われることから中間部に組成割合ピークを有する上記傾斜機能材料を製造することができるのである。

40

#### 【図面の簡単な説明】

第1図(a)は本発明の第1実施例に係る傾斜機能材料の製造方法での傾斜機能材料製造に用いるニッケルスラリー調製工程を示すフローであり、

第1図(b)は上記製造方法での領域機能材料製造に用いるアルミナスラリー調製工程を示すフローであり、

第2図は上記第1実施例に係る傾斜機能材料の製造方法に用いられる実験用としての製造

50

- 装置の概略図であり、
- 第3図は第2図に示す製造装置によって得られる、石膏型上に形成された着肉部における着肉状態を示す拡大図であり、
- 第4図は上記第1実施例に係る傾斜機能材料の製造方法に用いられるニッケルスラリー及びアルミナスラリーのそれぞれにおける解膠効果と粒度分布を示すグラフであり、
- 第5図は上記第1実施例に係る傾斜機能材料の製造方法で得られた傾斜機能材料における傾斜層の断面図であり、
- 第6図(a)は解膠状態にある場合と解膠状態にない場合とのニッケル粒子の石膏型上への着肉成長率を示すグラフであり、
- 第6図(b)は解膠状態にあるアルミナ粒子の石膏型上への着肉成長率を示すグラフであり、 10
- 第6図(c)はニッケル粒子及びアルミナ粒子の混合物の石膏型上への着肉成長率を示すグラフであり、
- 第7図は上記第1実施例に係る傾斜機能材料の製造方法に用いる実際の製造装置の断面図であり、
- 第8図は第7図のVIII方向矢視図であり、
- 第9図は第7図に示した製造装置によって製造された傾斜機能材料の断面図であり、
- 第10図は上記第1実施例に係る製造方法に従って製造された傾斜機能材料と従来の傾斜機能材料の焼成後の特性を比較した対比表であり、
- 第11図は上記第1実施例に係る傾斜機能材料の製造方法と従来法との製法上の特徴を比較した対比表であり、 20
- 第12図(a)は本発明の第2実施例に係る傾斜機能材料の製造方法における基本的な製造工程を示すフローであり、
- 第12図(b)は、第12図(a)に示す製造方法に用いた焼結助剤とは異なる焼結助剤を用いた場合の製造工程を示すフローであり、
- 第13図(a)は第12図(a)に示す上記製造方法に用いられる $Al_2O_3$ の粒度分布を示すグラフであり、
- 第13図(b)は第12図(a)に示す上記製造方法に用いられるWの粒度分布を示すグラフであり、
- 第13図(c)は第12図(a)に示す上記製造方法に用いられるNiCrの粒度分布を示すグラフであり、 30
- 第14図(a)乃至第14図(e)は上記第2実施例に係る製造方法によって、傾斜機能材料として金属蒸気放電灯の封止キャップを製造する工程を示すフローであり、
- 第15図は上記第2実施例の製造方法によって得られた傾斜機能材料の拡大断面図であり、
- 第16図(a)は第12図に示す製造工程に従って得られた封止キャップを用いた金属蒸気放電灯用バルブの全体断面図であり、
- 第16図(b)は第16図(a)に示す上記封止キャップとは別タイプの封止キャップを示す部分断面図であり、
- 第17図(a)及び第17図(b)は上記第2実施例に係る傾斜機能材料の製造方法に一部変更を加えた、該第2実施例の第1変更例に係る製造方法の工程を示した図であり、 40
- 第18図は第14図(b)に示した傾斜機能材料成形体の厚み方向に沿った組成割合を示すグラフであり、
- 第19図は第17図(b)に示した傾斜機能材料成形体の厚み方向に沿った組成割合を示すグラフであり、
- 第20図(a)及び第20図(b)は上記第2実施例に係る傾斜機能材料の製造方法に一部変更を加えた、該第2実施例の第2変更例に係る製造方法の工程を示した図であり、
- 第21図は第14図(b)に示した傾斜機能材料成形体の着肉厚みと電気抵抗値との関係を示すグラフであり、
- 第22図は第14図(b)に示した傾斜機能材料成形体の着肉厚みとピッカース硬度との 50

関係を示すグラフであり、

第23図は第14図(b)に示した傾斜機能材料成形体の着肉厚みと破壊靱性値との関係を示すグラフであり、

第24図は従来の傾斜機能材料の製造方法で用いられる濾材に吸着されているスラリー中の粒子群の吸着状態を示す拡大図であり、

第25図は従来の傾斜機能材料の製造方法によって得られた傾斜機能材料における傾斜層の断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る傾斜機能材料の好適な実施例を添付図面に基づいて説明する。

第1図(a)は本発明の第1実施例に係る傾斜機能材料を製造する際に必要とされるニッケルスラリー及びアルミナスラリーの各調製工程を示すフローである。ここで、材料としてのニッケル粉末及びアルミナ粉末の粒径、比重等を以下の表1に示す。

先ず、ニッケルスラリーを調製するには、純水、解膠剤、バインダー及び消泡剤を第1図(a)に示す如くそれぞれ秤量して此等を混合した混合物と、同じく第1図(a)に示す如く秤量したニッケル粉末とを、モノポット中で混合した後、更に消泡剤を加えて真空中で脱泡処理し、これを篩にかけて浮遊物及びコンタミを除去し、ニッケルスラリーを得る。また、同様に、アルミナスラリーも第1図(b)に示す如く各種原料はそれぞれ秤量した後に混合等することによって得る。

表 1

	ニッケル粉末	アルミナ粉末
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	1.2	0.5
粒度分布 ( $\mu\text{m}$ )	0.3~9.0	0.1~2.0
形状 (-)	近似球	近似球
比重 (-)	9.845	3.986
純度 (wt%)	99.50	99.99
比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}/0^\circ\text{C}$ )	$6.8 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{14}$
熱膨張係数 $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	12.8	7.0

解膠剤としてはポリカルボン酸(A6114 東亜合成(株)製)、バインダーとしてはCMC(SMR-10M 信越化学(株)製)、消泡剤としてはポリグリコール(CE-457 日本油脂(株)製)をそれぞれ用いる。

第2図は、本実施例において、傾斜機能材料の製造に用いることができ、主に実験用として用いられる製造装置の一例の概略図であり、上記フローに従って調製したニッケルスラリー及びアルミナスラリーを用いて傾斜機能材料を製造する手順を以下に述べる。

先ず、高さ60mm、直径100mmの静置された石膏型10(JIS R9111)の上に、内面にワックスを塗布した高さ30mm、直径40mmのガラス管20をセットし、このガラス管20内に最初はニッケルスラリーS1を3ml流し込む。すると、約6分後に石膏型10上に厚さ0.5mmの着肉部が得られた。

第3図は上記着肉部の状態を示す拡大断面図であり、これを第24図の従来の着肉状態と比較すれば分かるように、石膏型10の単位表面積当たりの細孔面積は従来法の濾材200と比較して極めて大きいため、ニッケル粒子40は石膏型10表面に均一に着肉する。次いで、ガラス管20内にニッケルスラリー1.5mlとアルミナスラリー4mlとの混合スラリーS2を流し込む。

ここで第4図はニッケルスラリーとアルミナスラリーの粒度分布と解膠効果との関係を示すグラフであり、上記表1にも示したようにニッケルスラリーの粒度分布は $0.3\mu\text{m} \sim 9.0\mu\text{m}$ であり、アルミナスラリーの粒度分布は $0.1\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ である。一方、解膠効果が現れる限界は $6.0\mu\text{m}$ 程度である。

その結果、ガラス管20内に流し込まれた混合スラリーS2のうち、先ず粒径 $6.0\mu\text{m}$ 以上のニッケル粒子が着肉し、粒径 $6.0\mu\text{m}$ 以下のニッケル粒子及びアルミナ粒子は互いに反発しあった状態で当該スラリー中を浮遊している。

しかしながら、重力の影響を全く無視することはできず解膠状態にある粒子は徐々に着肉する。このときニッケルの粒度分布は第4図に示すようにアルミナの粒度分布よりも大きく、しかもニッケルの方がアルミナに比べて比重が大きい(2倍以上)ため、石膏型10上に最先に形成されたニッケル粒子の上記着肉部にはニッケル粒子がアルミナ粒子よりも確率的に多く着肉する。このようにして第5図の断面図に示されるような傾斜層30が形成される。

尚、上記の各種粒子の石膏型10上への時間に対する着肉成長率に関しては、時間と着肉の厚みとの関係を第6図に示す。第6図(a)はニッケル粒子に関する着肉成長を示したグラフであり、同図中、グラフは解膠状態にないニッケル粒子の着肉成長率を示し(解膠剤なしの場合)、グラフは解膠状態にあるニッケル粒子の着肉成長率を示す(解膠剤ありの場合)。第6図(b)におけるグラフは解膠状態にあるアルミナ粒子の着肉成長率を示す(解膠剤ありの場合)。また、第6図(c)におけるグラフ+は上記実施例による製造方法での実際の着肉成長率を示したものである。そして、上記実施例の場合には25~30分で目的とする着肉部の形成が完了した。

ところで、上記製造方法にて製造された傾斜層30におけるニッケル粒子とアルミナ粒子とその各組成割合は、第5図に示すように、厚み方向に沿って波形状パターンが重なり合う如くに、該厚み方向に沿って連続的に変化している。即ち、各粒子群の組成割合は、厚み方向とは直交する方向に波形状に変化すると共に、該厚み方向に沿って連続的に変化又は傾斜している。この理由は粒径分布が $6\mu\text{m}$ 以下では解膠が起こっており比重に支配されにくいいため、傾斜層の秩序(これは比重に支配される)が乱れるからである。

第7図は、本実施例における更なる傾斜機能材料の製造方法に用いられる製造装置の断面図であり、第8図は第7図に示される製造装置のVIII方向矢視図である。

この製造装置では、水平に設置した一対の回転ローラ70, 70上に半割状の石膏型60をセットし、この石膏型60内に形成した円筒状キャビティ60aとホッパ50とを配管50a及び回転ジョイント80を介して連結すると共にキャビティ60aの他端をキャップ60bにて閉塞している。

上記状態の製造装置において、先ずホッパ50からニッケルスラリーS1を入れて石膏型60のキャビティ60a内に流し込み、石膏型60を $10 \sim 15\text{rpm}$ で回転させながらキャビティ60aの内周面上に均一に着肉せしめた後に、ホッパ50からニッケルスラリーとアルミナスラリーとの混合スラリーS2をキャビティ60a内に流し込み、同様にして着肉せしめる。このようにして第9図に示すような外側部がニッケルリッチで内側部がアルミナリッチで、中間が傾斜材又は傾斜層となった筒状体90が得られる。

尚、本実施例にあつてはアルミナ粒子にて第1のスラリーを、ニッケル粒子にて第2のスラリーを作製するようにしたが、アルミナ粒子の代わりにSiC、ジルコニアなどを、ニッケル粒子の代りにW、Cr、Taなどを用いてもよい。つまり比重の小さな粒子群で第1のスラリーを、比重の大きな粒子群で第2のスラリーを調製すればよい。

ここで、比重の小さな第1粒子群は、比重が3以上7以下、最大粒径が解膠限界( $6.0\mu\text{m}$ )以下の粒径のアルミナ、ジルコニア、マグネシア、シリカ等の酸化物、炭化硅素、炭化チタン等の炭化物、窒化硅素等の窒化物、AlON(エーロン)などの酸窒化物のうち一種若しくは複数種からなる非金属粒子群であり、また、比重の大きな第2の粒子群は比重が上記第1の粒子群の1.5倍以上、粒径が解膠限界( $6.0\mu\text{m}$ )を挟んで分布するモリブデン、ニッケル、タンゲステン、タンタル、クロム等の合金からなる高融点の金属粒子群であることが好ましい。

10

20

30

40

50

第10図は本発明の第1実施例に係る傾斜機能材料と従来の傾斜機能材料の焼成後の特性を比較した対比表であり、また第11図は本発明の第1実施例に係る傾斜機能材料の製造方法と従来法との製法上の特徴を比較した対比表である。

此等の第10図及び第11図に示された対比表からも明らかなように、本発明の第1実施例に係る傾斜機能材料によれば従来法による空白部分の厚みを確保できる。即ち、CVD等の真空蒸着法による場合には最大数百 $\mu\text{m}$ で、濾材を用いた延伸分離法や固液分離法による場合には最低数 $\text{mm}$ であるが、本方法に係る傾斜機能材料の製造方法によれば、数百 $\mu\text{m}$ ~十数 $\text{mm}$ までの厚さの傾斜層を製作することができる。

また、本第1実施例に係る傾斜機能材料の製造方法によれば、得られた傾斜機能材料を構成する各粒子の組成割合は、厚み方向に沿って波形パターンが重なり合う如くに該厚み方向に沿って連続的に変化している。よって、縞状に規則正しく整列した積層形態である従来の傾斜機能材料の如く、薄層となって剥離しにくく、熱応力に対する耐性に優れる。

一方、本第1実施例方法によれば、石膏型を用いた着肉によって傾斜層を形成するようにしたので、従来の脱水工程が不要となり、この脱水工程が不要となることにより、製造工程が簡単になるだけでなく、傾斜層の形状維持が可能になり、更に傾斜機能材料の形状も板状に限らず任意の形状とすることができる。

更に、本第1実施例方法によっては、真空ポンプや遠心力を発生させる回転装置、或いは濾材が不要なため、装置も簡単になり、コスト的にも有利である。

次に、本発明の第2実施例に係る傾斜機能材料の製造方法及び該製造方法によって得られた傾斜機能材料を第12図乃至第23図を用いて説明する。

第12図(a)は本第2実施例に係る傾斜機能材料の製造方法における基本的な製造工程を示すフローであり、同図においては、比重の小さな粒子群として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を、比重の大きな粒子群として $W$ を、更に焼結助剤として $\text{NiCr}(80/20)$ を用意する。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は第13図(a)に示すように粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下のものを選定する。ここで、解膠効果が現れる限界は $\text{Al}_2\text{O}_3$ にあっては $6.0\mu\text{m}$ 程度であるので、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の $\text{Al}_2\text{O}_3$ は全て解膠する。

尚、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の比重は $3.99(20)$ であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 代りに用いることができる比重の小さな粒子(小比重粒子)としては、比重が3以上7以下、最大粒径が解膠限界以下の粒径のジルコニア、マグネシア、シリカ等の酸化物、炭化硅素、炭化チタン等の炭化物、窒化硅素等の窒化物、 $\text{AlON}$ (エーロン)などの酸窒化物のうちの一つ若しくは複数種からなる非金属粒子群が好ましい。

$W$ (タングステン)は第13図(b)に示すように粒径 $0.5\mu\text{m}$ ~ $2.3\mu\text{m}$ 程度のものを選定する。ここで、解膠効果が現れる限界は $W$ にあっては $1.0\mu\text{m}$ 程度であるので、一部の $W$ は解膠し残りの $W$ は沈降する。

尚、 $W$ の比重は $19.24(20)$ であり、 $W$ の代りに用いることができる比重の大きな粒子(大比重粒子)としては、上記比重が小さい粒子(小比重粒子)の1.5倍以上で粒径が解膠限界を挟んで分布する $\text{Mo}$ (モリブデン)、 $\text{Ni}$ (ニッケル)、 $\text{Ta}$ (タンタル)、 $\text{Cr}$ (クロム)或いはこれらの合金からなる高融点の金属粒子であることが好ましい。

$\text{NiCr}$ は $W$ を低温で焼結させる焼結助剤であるので、解膠及び沈降の挙動が $W$ に近似することが必要である。このため、 $\text{NiCr}$ は第13図(c)に示すように粒径 $3.5\mu\text{m}$ ~ $5.2\mu\text{m}$ 程度のものを選定する。

また、焼結助剤としては $\text{NiCr}$ の他に、第12図(b)の第12図(a)と同様のフロー(但し、第12図(b)における混合以下の各種工程は第12図(a)のものと同様であるので省略する)に示すように $\text{Ni}$ 粉末、更に $\text{Cr}$ 粉末、 $\text{Co}$ 粉末、 $\text{Cu}$ 粉末、 $\text{Ti}$ 粉末またはこれらの混合粉末を添加してもよい。ここで、添加割合としてはタングステンまたはモリブデン等の大比重粒子100部(体積部)に対して5~50部であることが好ましい。そして、選定した助剤によって焼結温度が異なる。例えば $\text{NiCr}$ 及び $\text{Ni}$ の場合には1300~1400、 $\text{Cu}$ の場合には1270~1320となる。

以上の如き出発原料をそれぞれ秤量し、純水、解膠剤及びバインダと共にモノポット中で

10

20

30

40

50

混合し、該混合物に消脱泡剤を加えて真空中で脱泡し、これを300メッシュ以下の篩にかかけ、浮遊物及びコンタミを除去し、消泡剤を更に加えて真空中で脱泡処理し、 $Al_2O_3$ 等の比重の小さな粒子群とW等の比重の大きな粒子群を含む混合スラリーS（セラミック/金属混合スラリー）が得る。

この混合スラリーSを石膏型内に注入し、着肉せしめた後乾燥させて得られた成形体を還元雰囲気中で焼結することで目的の傾斜機能材料が得られる。

尚、上記の石膏型の他のアルミナセメント、フェノール樹脂系等からなる多孔質の樹脂型或いは多孔質のセラミック型を用いてもよい。これら型の細孔径としては鑄込む粒子の2~3倍（2次凝集した粒子と同等若しくはそれ以下）とする。また、樹脂型またはセラミック型の材料としては焼結体に悪影響を及ぼす軽元素（Mg等）を含まないものを選定する。

10

上記混合スラリーSを石膏型に注入してから傾斜機能材料を得るまでの各種工程を第14図（a）乃至第14図（e）に基づいて説明する。尚、第14図（a）乃至第14図（e）は傾斜機能材料として金属蒸気放電灯のキャップを製造する工程を示した図である。

第14図（a）に示すように、石膏型1（JIS R9111）の上に内面にワックスを塗布した容器、例えばガラス管2をセットし、このガラス管2内に上記混合スラリーSを流し込む。

混合スラリーSを流し込むと、先ず石膏型1に接触する部分は石膏型1による吸着に支配される着肉が行われる。その結果この着肉部の組成割合は上記スラリーS自体の組成割合と略等しい。

20

そして、こうした石膏型1の吸着支配着肉が済むと、比重や解膠状態に支配される着肉が行われる。即ち、 $Al_2O_3$ 粒子は全て解膠し互いに反発しあった状態で浮遊しているので着肉しにくく、一方、W粒子は一部のみが解膠し残りは解膠状態になっていないので、石膏型1による吸着に支配される着肉に続いて解膠状態になっていないW粒子が沈降する。また、解膠状態にある粒子であっても重力の影響を全く無視することはできず徐々に着肉する。このときW粒子の粒度分布は第13図に示すように $Al_2O_3$ 粒子の粒度分布よりも大きく、しかもWの方が $Al_2O_3$ に比べて比重が大きい（2倍以上）ため、第14図（b）に示すように厚み方向（キャスト方向）の中間部（本第2実施例の場合では底部に寄った位置）にその組成割合が比重の大きいW粒子によって殆どが占められる大比重部分3aが存在し、この大比重部分3aから厚み方向に比重の小さい $Al_2O_3$ 粒子群が占める割合が徐々に大きくなるように、傾斜層全体としては組成割合が連続的に変化した傾斜機能材料成形体3が得られる。

30

この傾斜機能材料成形体3は成形体の厚み方向に沿った組成割合を示すグラフである第18図にも示すように、大比重部分3aにおいてこの傾斜機能材料の組成割合に関するピーク組成を示し、成形体3の石膏型1に接していた端部3bの組成は上記したように石膏型1による吸引が支配して形成された部分であるので、混合スラリーSの組成に近似し、他方の端部3cの組成は殆ど $Al_2O_3$ 粒子で占められる。

また、上記傾斜機能材料成形体3の着肉厚みに沿った物性値（電気抵抗、ビッカース硬度、破壊靱性値）の実験結果を第21図、第22図、及び第23図に示す。此等の実験結果からも明らかな如く、この傾斜機能材料成形体3は中間部3aに上記ピーク組成に対応する物性値のピークも存在している。

40

ところで、従来方法にて製造された傾斜機能材料の傾斜パターンは第25図を用いて説明したように、縞状の各層が厚み方向に秩序よく積層され過ぎ、このため層状に剥離が生じやすいが、本第2実施例による傾斜機能材料も上記第1実施例のものと同様に、各粒子群をスラリー中に解膠させて比重のみによって支配させて沈降着肉させることがないので、傾斜層の秩序（これは比重に支配される）が乱れて傾斜パターンは、第15図に示すように厚み方向に沿って波形が重なり合う如くに該厚み方向に沿って連続的に変化する形態で得られる。

そして、本実施例にあっては傾斜機能材料成形体3を金属蒸気放電灯のキャップとして用いるため、第14図（c）に示すように大比重部分3aから下の部分は乾燥後に研削等に

50

よって除去し組成変化にピーク部分のない傾斜機能材料成形体3を残す。

更に、第14図(d)に示すように残った傾斜機能材料成形体3を900で1時間仮焼成した後、或いは仮焼成することなく生加工する。この生加工は焼成に伴う収縮を考慮しつつ使用する発光管の口径に合う寸法まで傾斜機能材料成形体3を加工する。

次いで、上記の傾斜機能材料成形体3を1350で6時間焼成した後アルゴン雰囲気中でHIP処理し、更に封止キャップとしての適切な形状となるように円柱加工し、電極穴4a, 4bを穿設し、第14図(e)に示すように電極穴4aには内部電極5aを、電極穴4bには外部電極5bを打ち込んで封止キャップ6が得られる。尚、電極穴に電極を打ち込む際にこれらの間に金属ろう材を介在させてもよい。

第16図(a)は上記の封止キャップ6を取り付けた金属蒸気放電灯のバルブ100を示しており、封止キャップ6は多結晶アルミナからなる筒状の透光性発光管11の端部に設けた凹部11aに封止キャップ6の先端凸部6aが嵌り込むように固着されている。固着にあたっては発光管11の開口部に当接する部分は $Al_2O_3$ 粒子が殆どを占める端部3cとして、その熱膨張係数が発光管11を構成する透光性アルミナの熱膨張係数と略同一となるようにする。尚、内部電極5aと外部電極5bとの導通はW粒子が殆どを占める大比重部分3aにおいてなされる。また、固着の方法としては凹部11aと凸部6aとの間にガラス溶剤等の封止材12を介在せしめ、この封止材12を高周波や赤外線を用いて加熱することで行う。

10

第16図(b)は封止キャップ6の別のタイプを示す図であり、このタイプにあつては封止キャップ6の外径を発光管11の外径よりも小径としている。他の構造は第16図(a)に示したものと同様とすることができる。

20

第17図(a)及び第17図(b)は、上述した傾斜機能材料の製造方法の基本工程を示した第14図に一部変更を加えた本第2実施例の第1変更例の場合の製造工程を示した図であり、この一変更を加えた製造方法では先ず第17図(a)に示すように $Al_2O_3$ (比重の小さな粒子)のみを含む単一スラリーS'を単独で石膏型1上のガラス管2内に供給して着肉せしめ、次いで第17図(b)に示すように $Al_2O_3$ とWの混合スラリーSを同内に供給し、 $Al_2O_3$ の着肉層3dの上に混合スラリーS中の重力の影響を受けやすいW粒子から順に着肉せしめる。

すると、第17図に示すように $Al_2O_3$ 100%の着肉層3d上に明確な境界部をもって厚み方向に連続的に変化した傾斜組成物が形成される。即ち、この傾斜組成物は石膏型1による吸引の影響を殆ど受けず、比重と解膠に支配されて形成されたものであり、上述したようなピーク組成をもたない。

30

この後、着肉層3dを除去することによって封止キャップ6の素材となる傾斜機能成形体3が得られる。尚、単一スラリーS'の代わりに混合スラリーSを2段階で供給してもよいが、これでは境界部が分りにくくなるので、単一スラリーS'を用いることが好ましい。

第20図(a)及び第20図(b)は、上述した傾斜機能材料の製造方法の基本工程を示した第14図に一部変更を加えた本第2実施例の第2変更例の場合の製造工程を示した図である。

この第2変更例の製造方法にあつては先ず第20図(a)に示すように、容器としてのガラス管2の底部にガラス管2の内面が沿って摺動可能なピストン7を臨ませ、次いで比重の小さな粒子群と比重の大きな粒子群を含む混合スラリーSをガラス管2内に供給する。この後、所定時間静置してガラス管2内の混合スラリーSの組成割合が上層部から下層部に向かって大比重粒子群が占める割合が徐々に多くなるようになった時点、換言すれば上層が殆ど $Al_2O_3$ 粒子で占められるようになった時点で、第20図(b)に示すように混合スラリーSの液面に石膏型1を接触せしめると共にピストン7を上昇せしめ下方から混合スラリーSを加圧して石膏型1表面に着肉せしめる。

40

このようにすることで、第1変更例における如くの上記着肉層3dを除去する工程を経ることなく、一方向のみに組成が変化する傾斜材料が得られる。

以上の如く、本発明によれば以下のごとき効果を発揮する。

従来法による空白部分の厚みを確保できる。即ち、CVD等の真空蒸着法による場合には

50

最大数百 $\mu\text{m}$ で、濾材を用いた遠心分離法や固液分離法による場合には最低数 $\text{mm}$ であるが、本発明方法に係る傾斜機能材料の製造方法によれば、数百 $\mu\text{m}$ ～十数 $\text{mm}$ までの厚さの傾斜層を製作することができる。

傾斜機能材料を構成する各粒子の組成割合は、その傾斜層の厚み方向に沿って波形パターンが重なり合う如くに、該厚み方向に沿って連続的に変化しているため、縞状に規則正しく整列した従来の傾斜機能材料のように薄層となって剥離したりすることなく、熱応力に対する耐性に優れる。

石膏型と1種類のスラリーを用い、着肉によって傾斜層を形成することができるので、従来の脱水工程が不要となり、工程が簡素化される。

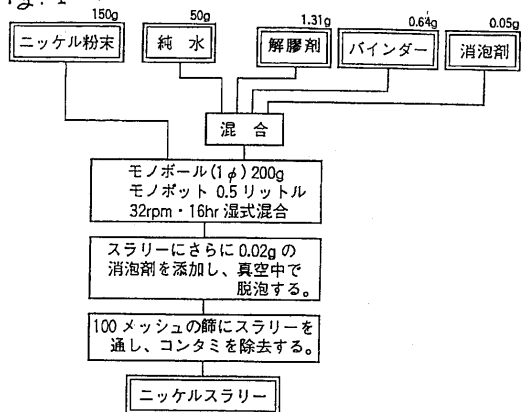
真空ポンプや遠心力を発生させる回転装置、或いは濾材が不要なため、装置も簡単になり、コスト的にも有利である。 10

また本発明の第2実施例によれば、厚み方向の中間部に組成のピークが存在する傾斜機能材料を形成することもできる。しかし組成のピークを持たない傾斜機能材料を必要とする場合には、上記の傾斜機能材料を中間品としてこれを加工すればよく、また比重の小さな粒子群のみを含む単一スラリーを最初に石膏型内に供給して着肉させてから混合スラリーを供給するようにすれば、混合スラリーによって形成される着肉部（組成のピークをもたない）と単一スラリーによって形成される着肉部との境界部が明確に区別できるので、後で研削等で除去しやすい。

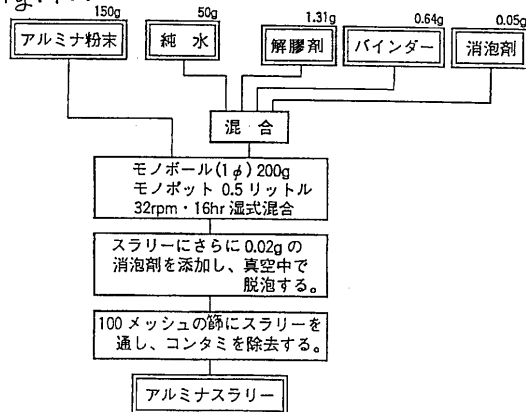
産業上の利用可能性

上述したような傾斜機能材料は、内外の温度差が極めて大きい箇所の耐熱材として金属蒸気放電灯バルブの封止キャップやスペースシャトルの表面材料、または核融合炉等に利用可能である。 20

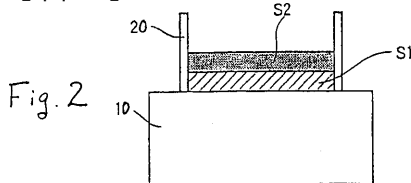
【図1(a)】  
Fig. 1(a)



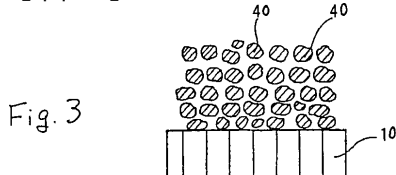
【図1(b)】  
Fig. 1(b)



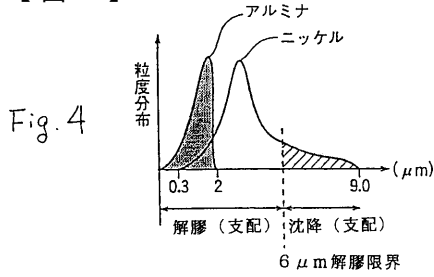
【図2】



【図3】



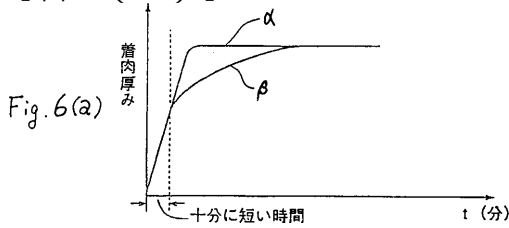
【 図 4 】



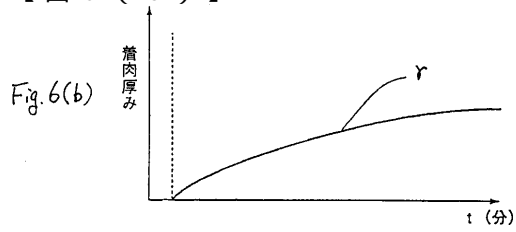
【 図 5 】



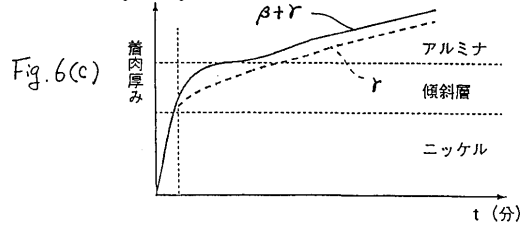
【 図 6 ( a ) 】



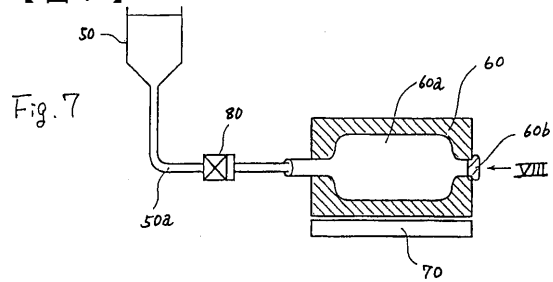
【 図 6 ( b ) 】



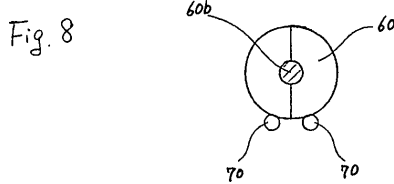
【 図 6 ( c ) 】



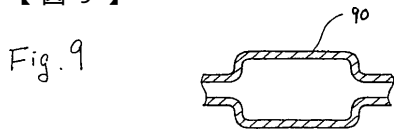
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】

Fig. 10

項目	本第1実施例	従来1 (遠心分離)	従来2 (固液分離)
成形装置	石膏	遠心分離機、CIP	フィルタ、プレス機
脱水工程	なし	有り	有り
成形後の状態	固体 (ハンドリング可)	近似ケーキ (ハンドリング可)	ケーキ (同左)
歩留り	良	可	不可
製造コスト	安価	高価	高価
成形後の自由度	面一厚方向同時傾斜可	一方向のみ	一方向のみ
ネットシェイプ (成形時に焼結後の寸法をどれだけ予測できるか)	◎	×	×
	○	△	×

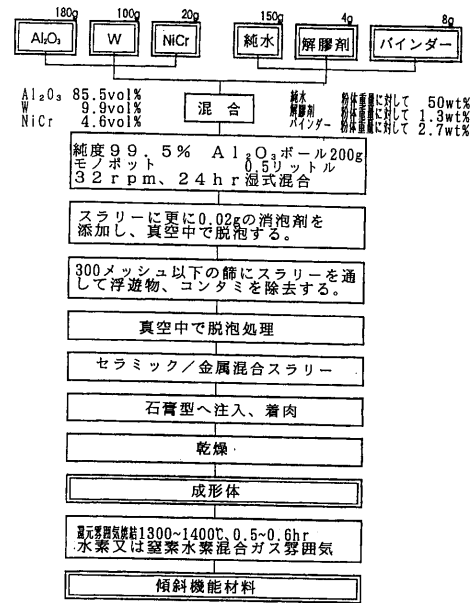
【 図 1 1 】

Fig. 11

項目	本第2実施例	従来1 (遠心分離)	従来2 (固液分離)
平均曲げ強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) (RTTC)	2700 (n=17)	650 (n=23)	260 (n=17)
比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$5.4 \times 10^{-4}$ > $10^{14}$	$5.3 \times 10^{-4}$ > $10^{14}$	$5.1 \times 10^{-4}$ $2 \times 10^{14}$
平均孔隙率 (%)	55	37 (脱水乾燥後)	42 (脱水乾燥後)
焼結後研面	97 (吸水性なし)	76 (吸水性あり)	68 (吸水性あり)
面方向の平均孔隙率 (%)	ポア (無)	ポア (5~50nm多量)	ポア (5~50nm多量)
焼結体/成形体	アルミナサイド	ヘアクラック・ポア (無)	ヘアクラック (多量)・ポア (10 $\mu\text{m}$ 以上)
成層可能な積層層の厚み	min 400 $\mu\text{m}$ max 13.0mm	73.6	76.2
ヒートショック耐久性 (n=25) ( $\Delta\text{TTC}$ )による破壊率	0	91.0	93.6
サンプリングの取除率 (%) (成形体のバラッキ)	2%以下	7%	9%
焼結体の層状クラック (焼結体)	なし	ところどころ	全てに取られる

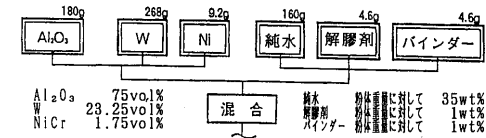
【 図 1 2 ( a ) 】

Fig. 12(a)

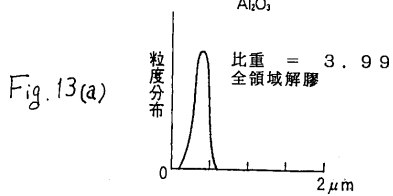


【 図 1 2 ( b ) 】

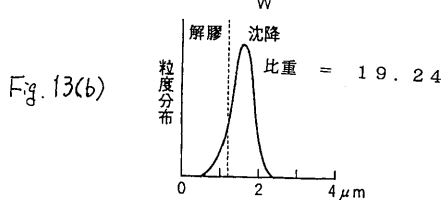
Fig. 12(b)



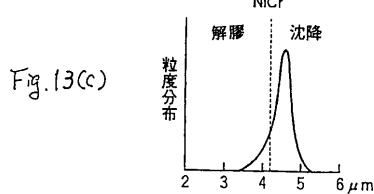
【 図 1 3 ( a ) 】



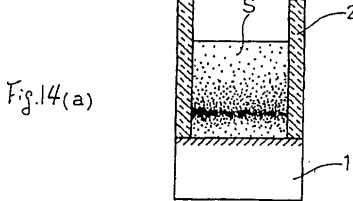
【 図 1 3 ( b ) 】



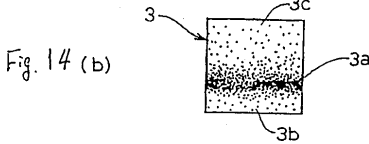
【 図 1 3 ( c ) 】



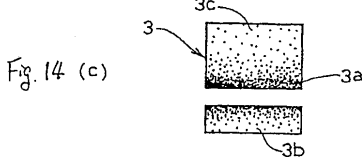
【 図 1 4 ( a ) 】



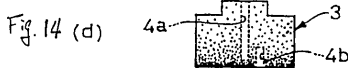
【 図 1 4 ( b ) 】



【 図 1 4 ( c ) 】



【 図 1 4 ( d ) 】



【図14(e)】

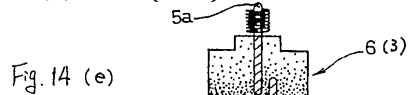


Fig. 14 (e)

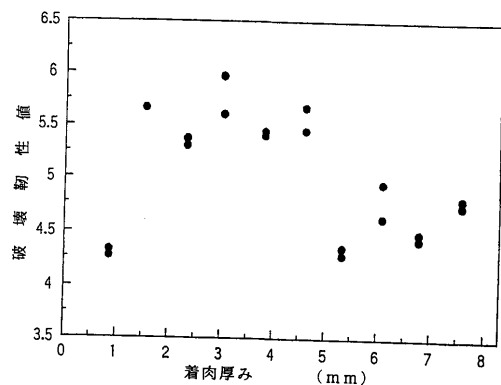
【図15】

Fig. 15



【図23】

Fig. 23



【図16(a)】

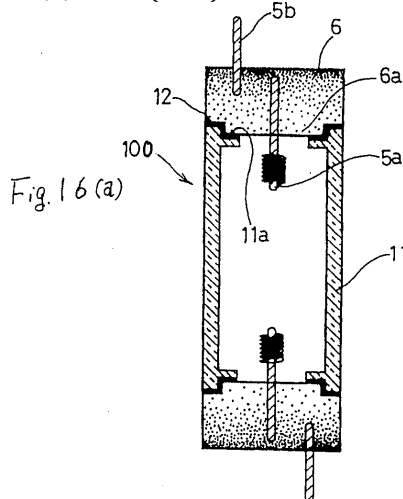


Fig. 16 (a)

【図16(b)】

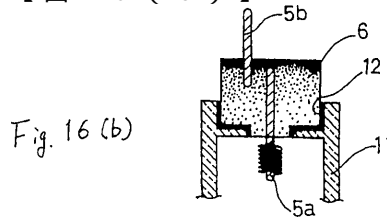
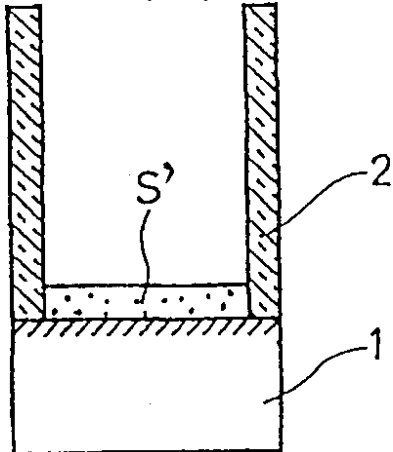


Fig. 16 (b)

【図17(a)】



【図17(b)】

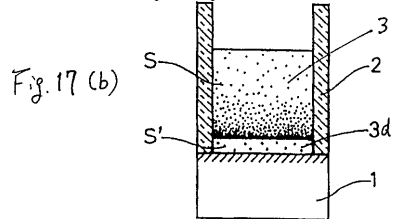
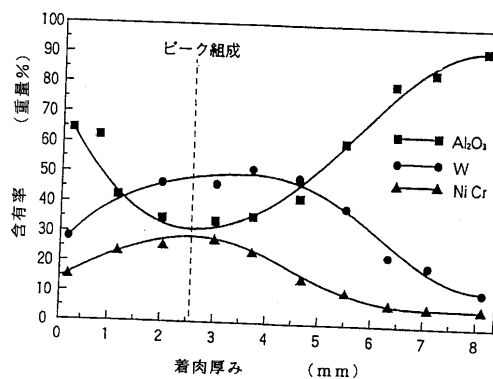


Fig. 17 (b)

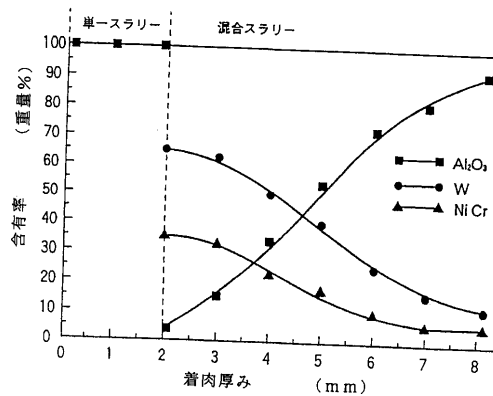
【図18】

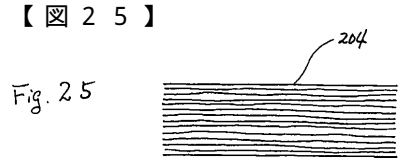
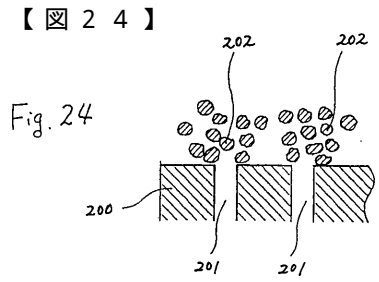
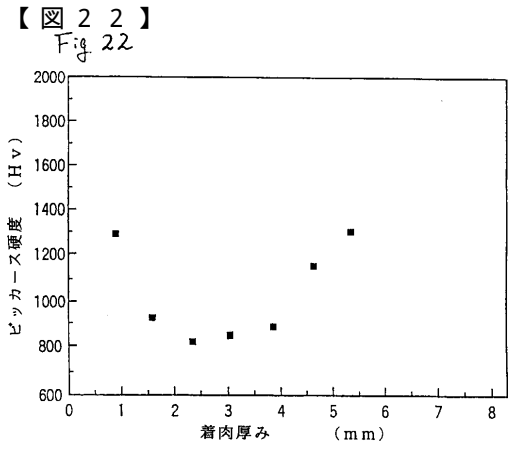
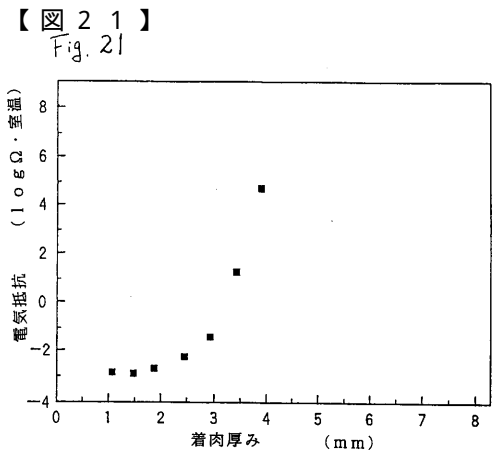
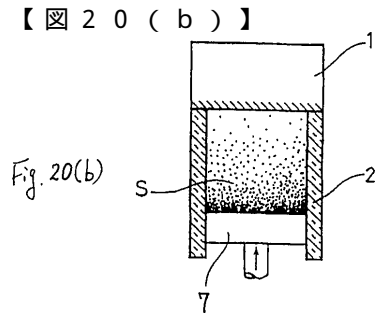
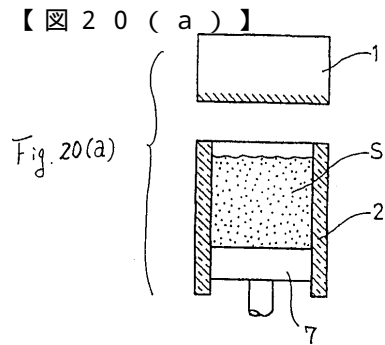
Fig. 18



【図19】

Fig. 19





---

フロントページの続き

(72)発明者 林 浩一

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 永山 博之

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

審査官 木村 孔一

(56)参考文献 特開平3 - 158435 (JP, A)

特開平4 - 17638 (JP, A)

特開平4 - 128330 (JP, A)

特開平4 - 187739 (JP, A)

特開平3 - 165832 (JP, A)

特開平3 - 274105 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C22C 29/00

B01J 8/00

B28B 1/14

C04B 35/622

C22C 1/10