

(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2005-509586

(P2005-509586A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.Cl.⁷

C04B 35/80

C04B 35/84

F 1

C04B 35/80

C04B 35/84

テーマコード (参考)

G

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-545597 (P2003-545597)	(71) 出願人	504191291 スタントン アドバンスト セラミックス エルエルシー
(86) (22) 出願日	平成14年11月19日 (2002.11.19)	(72) 発明者	アメリカ合衆国 オハイオ州 44143 クリーブランド ハイランド ロード 24400 スーツ 148
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月18日 (2004.5.18)	(74) 代理人	100063842 弁理士 高橋 三雄
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/037158	(74) 代理人	100118119 弁理士 高橋 大典
(87) 國際公開番号	W02003/043954	(72) 発明者	スコファルビー カールハインツ アメリカ合衆国 オハイオ州 44139 ソロン カンタベリー ロード 339 24
(87) 國際公開日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		
(31) 優先権主張番号	60/332,732		
(32) 優先日	平成13年11月19日 (2001.11.19)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱衝撃耐性セラミック混成材料

(57) 【要約】

このセラミック混成材料は、繰り返し利用で熱衝撃によるクラッキングを生じることなく、2,200°Fを超える温度に耐えることができる。この混成材料は、強化纖維の網構造及び焼結段階の後に堅牢な網状マトリックスを持つ。このマトリックスは、網にアルミニナ、いくつかの場合は、さらに希土類酸化物を含むゾルを含浸させ、含浸後、混成物を焼結することで網の周辺に形成される。この網は、おそらく強化纖維の三次元直交編みで、纖維は遷移相アルミニナである。この混成材料は、第1及び第2金属及び遷移金属酸化物を基本的に含まない。この混成材料は、その化学的非反応特性のため、耐火レンガまたはライニングとして利用でき、また断熱材として利用してもよい。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱衝撃に起因するクラックを生じない繰り返し利用で2,200°Fを超える温度に耐えることができるセラミック混成材料。

【請求項 2】

請求項1のセラミック混成材料で、強化纖維の網とマトリックスを含み、マトリックスは焼結段階前において網に含浸させるアルミナゾルから形成され、焼結段階後にはマトリックスが網に確実に固定されているもの。

【請求項 3】

請求項2のセラミック混成材料で、その中で、マトリックスがさらに少なくとも一つの希土類を含み、含浸ゾル中にも少なくとも一つの希土類酸化物を含有することで作るもの。

【請求項 4】

請求項2のセラミック混成材料で、その中で、網が強化纖維の三次元直交織りから成るもの。

【請求項 5】

請求項2のセラミック混成材料で、その中で、網が、焼結段階以前において遷移相アルミナを含むもの。

【請求項 6】

請求項5のセラミック混成材料で、その中で、アルミナの遷移相が-アルミナであるもの。

【請求項 7】

請求項2のセラミック混成材料で、その中で、焼結段階の後に、網が約10から40重量パーセントの混成材を含むもの。

【請求項 8】

請求項2のセラミック混成材料で、その中で、混成材料が、第1及び第2金属及び遷移金属酸化物を基本的に含まないもの。

【請求項 9】

請求項1のセラミック混成材料で、その中で、強化纖維が、含浸段階においてマトリックス製造に用いられるゾルによって部分的に吸収されるもの。

【請求項 10】

請求項9のセラミック混成材料で、その中で、部分的吸収と焼結段階によって、網纖維にマイクロクラックが生じるもの。

【請求項 11】

請求項3のセラミック混成材料で、その中で、「原料鉱石」状態の組成中に希土類酸化物が存在するもの。

【請求項 12】

請求項3のセラミック混成材料で、その中で、希土類酸化物がゾル中に重量比約60%まで含むもの。

【請求項 13】

耐熱レンガで、熱衝撃に起因するクラックを生じない繰り返し利用で2,200°Fを超える温度に耐えることができるセラミック混成材料を含むもの。

【請求項 14】

請求項13の耐火レンガで、その中で、セラミック混成材料が、強化纖維と網に強固に固着するアルミナマトリックスを含むもの。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

燃料電池の断熱材で、
熱衝撃に起因するクラックを生じない繰り返し利用で2,200°Fを超える温度に耐える
ことができるセラミック混成材料を含むもの。

【請求項16】

請求項15の耐熱材で、その中で、
セラミック混成材料が、強化纖維の網に強固に固着するアルミナマトリックスを含み、且
つ、セラミック混成材料が、第1及び第2金属及び遷移金属酸化物を基本的に含まないもの。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

この発明は、纖維強化セラミックを含むセラミックマトリックス混成材料を目的としている。より特定的にいえば、この発明は、アルミナ強化材で強化されたセラミックマトリックス混成材料を目的としている。さらに限定的にいえば、この発明は、アルミナ強化したセラミックマトリックス混成材料で、強化材がプリプレグ中で反応性アルミナの形態として存在するものを目的としている。

【背景技術】

【0002】

材料が高温に曝される鉄及び精鋼工業などは、セラミック混成材料の使用が必要となる代表例である。約2,200°Fを超える温度は、ほとんどのセラミックで、単独使用する限界である。その理由は、材料に強い熱衝撃がかかること、また、混成材料の構造にも限界があるためである。鉄及び精鋼工業における典型的なセラミック混成材料応用例には、スライド・ゲート、タンディッシュ・ランス及びコーンやミルロールなどの様々な鋳造鋸型などが含まれる。他の応用例としては、燃料電池や電気釜タイルなどがある。このほかの高温利用例として、ロケットノズルがあるが、ロケットノズルが作られている材料には、現在のところポリマーマトリックス混成材料やカーボン・カーボン混成材料が含まれている。ポリマーマトリックス混成材料の溶発性及び侵食特性が、ノズル性能に限界を与えている。また、カーボン・カーボン混成材料は、高い製造コストをもたらすとともに環境危険のおそれもある。侵食、溶発及び熱衝撃抵抗性及び低生産コストなど、いろいろな高パフォーマンス要請に応えるためには、ノズル製造において独自のアプローチが必要である。

20

【0003】

これほど要求が高くない、これより低い温度に関しては、セラミック混成材料製造方法がすでに存在している。一つの工程では、広範にマイクロクラックが入った多相セラミックで、厳しい熱条件に耐えうるものができる。要約すると、セラミック纖維の織りプレフォーム又はフェルトマットを、前セラミックゾルに浸して含浸させてから焼結する。焼結中にプレフォーム中の纖維がゾル中のコロイド状セラミック粒子と反応し、基本的に元々の纖維方向に沿った組成勾配をもつセラミック材料が作られる。纖維とマトリックスの反応の大きさは、温度と材料の選択によりコントロールされるが、残留纖維構造をそのまま残しておくために、この反応の大きさが制限される。焼結させたセラミックの高率のマイクロクラックは、初期材料の適当な配合とサイズにより確保できる。製品の多孔性は、一回又は複数回の減圧含浸サイクルの後に焼結することにより、望むレベルに減少させることができる。広範なマイクロクラッキングは、このセラミックの熱衝撃抗性の一部を担っている。残留纖維構造がセラミックにクラック偏位網を与える一方で、マイクロクラックの分布が、大きく突然の温度変化によりもたらされる微少な不良を防止する上の付加的ストレス除去メカニズムとなると思われる。

30

【0004】

セラミック混成材料のいくつかの製造方法では、マグネシウムケイ酸塩ガラスのような強化材を用いる。これらの方法では、混成物の焼結時に、強化材はゾルマトリックスと相互反応するが、マトリックスと区別できないような相互反応をする。そのため、材料の熱

40

50

衝撃耐性が制限される。纖維状マトリックスが維持されていると思われるが、マトリックスと纖維の温度限界のため、このセラミックの利用は 2,200 F 以下に制限される。さらに、生成する混成材料は、より高い要求、高温利用において熱衝撃耐性や衝撃耐性の点で不足があると思われる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

望ましいこと、それはこの発明の目的もあるが、それは熱衝撃、衝撃、化学的攻撃に耐えられ、2,200 F より高い温度に耐えられる高温セラミック混成材料を供給することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

発明の概要

この発明の上記の目的及びその他の目的は、繰り返し利用において熱衝撃によるクラッキングを生じることなく、2,200 F を超える温度に耐えることができるセラミック混成材料によって達成できた。とくに一つのものは、強化纖維の網とマトリックスを含み、焼結段階前において網に含浸させるアルミナゾルから形成され、焼結段階後にはマトリックスが網に確実に固定されている。

【0007】

この発明のいくつかの実施の形態では、マトリックスにさらに少なくとも一種類の希土類酸化物が含まれているが、これは含浸ゾル中に少なくとも一種類の希土類酸化物を含ませることで得られる。希土類酸化物は、ゾル中アルミナに対して重量比で 0 から約 60 % の範囲で含有される。

20

【0008】

好みの実施の形態では、網は強化纖維の三次元直交編みで、この網ではとくに焼結段階以前においてその纖維中に遷移相アルミナが含まれる。さらに特徴的なことは、遷移相アルミナが -アルミナであることである。

【0009】

この発明のいくつかの実施の形態では、焼結後の網は重量比で混成材料の約 10 から 40 % 含まれる。

30

【0010】

この発明のほとんどの実施の形態で、混成材料は基本的に第 1 及び第 2 金属及び遷移金属酸化物を含まない。

【0011】

この発明のほとんどの実施の形態で、含浸段階の間にマトリックスを形成するために用いられるゾル中に強化纖維が部分的に吸収される。そして、この吸収部分が、焼結段階を経て網纖維のマイクロクラックとなる。

【0012】

この発明の混成材料は、その熱衝撃耐性や化学的非反応特性のため、耐火レンガや断熱材に用途があると認められる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

好みの実施の形態に関する詳細な説明

高温熱衝撃耐性セラミックを得るために、すなわち、2,200 F 以上の温度における熱衝撃耐性をもち、許容可能なコストのセラミックを得るために、アルミナマトリックス混成材料で強化されたアルミナが検討対象となるであろう。しかしながら、典型的なアルミナ纖維強化材は、 -アルミナから作られる。 -アルミナを用いたアルミナマトリックス混成材料の製造では、低い熱衝撃耐性で、マトリックスと強化材の結合が弱い材料しか作れない。 -アルミナは、ゲル化及び焼結時にマトリックスと有効な反応まったく起こすことがない。あたかも、本質的に「死期の近い」物質のようである。

50

【 0 0 1 4 】

対照的に、高い熱衝撃耐性をもつセラミック混成材料は、アルミニナゾルと反応性アルミニナ強化材を用いて製造できた。この材料は3,100°Fまでの温度暴露に適用することができると思われる。これらの強化材の一つのは、-アルミニナとして知られている遷移相アルミニナであり、-アルミニナの酸化中前駆体の一つである。-アルミニナは、反応面をもち、アルミニナゾルと反応してマトリックスと強化材の間に優れた界面固着のある緊密混成材料を形成する。結果として得られる混成材料は、好ましい熱衝撃特性と高い使用温度をもっている。特徴として、この混成材料から製造した製品は、従前の技術材料が一回使用であったのに比べて、溶融鉄や精鋼への利用において繰り返し使用できると思われる。

【 0 0 1 5 】

この方法及びこの発明による材料を用いることにより可能になる多くの利点として以下が含まれるであろう。

1) 低生産コスト。材料の合成及び成分の製造は、商業的に入手可能な原料を用いて行える。混成材料の熱工程は、大気中で行うことができる。減圧ファーネス、オートクレーブ、あるいは特殊なプロセスガスを用いる必要はない。

2) 侵食耐性の向上。提案する材料は非侵食性であり、表面が硬化しており、硬化挿入の必要性を除去できる。

3) 熱衝撃に対する優れた抵抗力。この材料は、現在知られているセラミックの上限温度と信じられている2,200°Fをはるかに超える温度暴露への適用でも、熱衝撃に耐えられると思われる。

【 0 0 1 6 】

セラミック混成材料の製造に用いられた代表的な材料は、表1に示すとおりである。従来の技術において記述されたものより低い温度への応用では、セラミックはマグネシウムケイ酸塩ガラスで強化されたアルミニナマトリックスを含んでいる。このようにして得られたセラミックには、約2,200°Fの適用温度限界がある。

【 0 0 1 7 】

表1に記載した材料系は、計画上の温度能力や纖維とゾル成分の入手可能性にもとづいて予め選択された。様々な材料の実際の用途は、工程とコスト考察及び温度限界にもとづいている。最も高い温度能力は、ジルコニア纖維を用いて得ることができる。ジルコニア纖維はコストが高いが、ランダム用途フェルト初期材料としては費用効果があるだろう。

【 0 0 1 8 】

工程の検討には、ゾル系が機能する相対的容易性も含まれる。ゾルの安定性、ゾルのゲル化制御能力、プレフォーム中の纖維とゾルの反応性及び製造収量が主たる工程検討の対象である。原料、とりわけ纖維プレフォームは、表1に示されたセラミック系からの製造において主たるコスト要因となっている。

10

20

30

【表1】

材料系

系番号	初期強化材	基本ゾル及び充填材又は二次ゾル(含浸材)	生成する材料系	目標とする安定状態の温度能力(°F/°C)
1	マグネシウムケイ酸塩ガラス	アルミナゾル+アルミナ粉末	コーディエライト、ムライト及びコランダム多相セラミック	2,200/1,254
2	アルミナ*	アルミナゾル+イットリア粉末	濃度勾配を有するアルミナーアイットリア固体溶液	3,100/1,704
3	アルミナ*	ジルコニアゾル+YAG及び硝酸ハフニウム粉末	多相セラミック	3,300/1,816
4	ジルコニア*	ジルコニアゾル+YAG及び硝酸ハフニウム粉末	多相セラミック	3,700/2,038

* 織りプレフォーム又はフェルトマット

【0019】

マグネシウムケイ酸塩ガラス繊維は、もっとも安価な強化材であり、ジルコニア繊維がもっとも高価である。コストが唯一の選択基準である場合、材料系1番(表1)が、従前技術として知られており、選択されるかもしれない。

【0020】

コストが原因となって、織りプレフォームに加えて、表に示された繊維タイプのフェルトマットも用いられる。マット状プレフォームは、織りプレフォームに比べてかなり安価である。織りプレフォームは、高い堅牢性と相方位及び方向特性に関する制御性があるが、堅牢なプレフォーム中に連続繊維を多方向に織り込むのはコストがかかる。この表は、直接コスト及び構造のために用いるランダム方位非織繊維強化材と方向同方位織り繊維強化材の性能比較を示している。

【0021】

温度性能は、与えられた用途に関して材料の有用性に制限を与える。温度性能が唯一の選択基準である場合、表1の材料系第4が選ばれるであろう。この材料はもっとも高価であるが、製造量及び/またはランダム方位フェルトの使用によりコストを下げることができる。利用上重要な他の性能、侵食耐性及び熱衝撃耐性も検討された。侵食耐性は、ハフニウムカーバイト層のプラズマ溶射による表面硬化や、他の適当な耐火性セラミックカーバイトによって強化できる。

【0022】

製造工程のいくつかの部分は、他のセラミック材料の製造工程によって確立された。シリカ-マグネシウムガラスプレフォームは、アルミナ前駆体で湿らす。前駆体は、重合アルミナゾルから成る。少なくとも1,380での加熱で、ガラス中のシリカとマグネシウムは、アルミナと反応して結晶相コーディエライト及びムライトを形成する。基本的にガラス繊維は残らない。このことは、本発明の方法が、メカニカル強度と熱衝撃性を高めるために繊維構造を充分残す点で異なる。最終構造は、成分勾配を示し、ガラス繊維があった場所の直近域ではシリコン濃度が高く、ガラス繊維からの距離が大きくなるにしたがってその濃度は低くなる。アルミナ濃度は、シリカ濃度が高いところで低く、シリカ濃度

10

20

30

40

50

が低いところで高い。濃度勾配と結晶相緊密混合は、熱膨張係数が異なることで、広範なマイクロクラック構造につながる。同様の結晶相を含む熱衝撃耐性セラミックもまた、アルミナ繊維と、シリカゾル又は珪酸溶液又は両者の混合のようなシリカ前駆体から出発して作られた。

【0023】

この方法では、遷移相アルミナ強化材、とくに -アルミナ強化材が、アルミナ前駆体に浸される。代わりに、アルミナ前駆体にはイットリア、ネオジム、プラセオジム、エルビウム及びランタンの酸化物のような希土類粉末を含ませることもあり、希土類粉末の複数の混合物を含むので、あたかも「原料鉱石」の状態のようである。アルミナ前駆体には、一つまたはさらに多くの希土類を含ませることもできる。ゾルには基本的にケイ酸塩、シリカ及び他の既知のセラミック材料中で使われている付着効果を目的とした化合物が含まれてはならない。

【0024】

アルミナ前駆体ゾルを調製するため、水にアルミナ粉末を混合して含浸ゾルとして使うのに適切な濃度を得る。希土類粉末をアルミナに混ぜることもできる。アルミナ及び希土類（存在している場合）の濃度は、水中の重量比で約10%から40%までの範囲である。選択的には、アルミナ及び希土類（存在している場合）の濃度は、重量比で約20%である。アルミナ及び希土類（存在している場合）の水混合物は、混合液のpHを低くするために無機酸と混合する。一つの例では、アルミナ／水混合物は、pHが約3から4になるよう HNO_3 又は HCl で滴定する。混合物は、約24時間攪拌してゾルを安定化させる。混合物から生成する浮遊物は、混成材料含浸材として優先して用いるため、できるだけ回収する。詳細な実験工程は、以下のとおりである。

【0025】

混成材料の調製

以下のとおり最初に酸化物ゾルが作られた。ゼロ点負荷（ZPC）9.1のアルミナが選択され、また、8.95ZPCの Y_2O_3 も選択された。このアルミナの供給源は、CATAPALブランドの分散アルミナである。200mgのアルミナを計量し、100mgをイオン除去水1,800mgに加え、酸化物を加える間マグネットスターラーで確実に攪拌する。攪拌中、酸化物／水混合物中に HNO_3 （65-70%検定）を徐々に加える。混合物のpHを測定し、硝酸を用いてpHが3から4になるまで滴定する。つぎに残り100mgのアルミナを加え、再び混合物のpHが3から4になるまで硝酸で滴定する。蒸発を最低限に押さえるよう系を確実に覆い、24時間攪拌する。24時間終了したら、攪拌機を止めて攪拌子を取り出し、このゾルを静かに24時間寝かせる。この間に目の粗い粒子塊が沈殿する。

【0026】

沈殿した粒子に影響を与えないように、表面の液体を吸引する。沈殿した粒子を乾燥させ計量する。このゾルは、さらなる粒子沈殿なく無期限に保存することができる。ゾル濃度を計算することもできる。

【0027】

希土類混合酸化物ゾルは、同様の方法で調製される。ただし、この場合1,200mgのイオン除去水が用いられる。二つの等しいバッチの Pr_6O_{11} 粉末を計量し、それぞれ37.83mgとする。同様に二つの等しいバッチの Y_2O_3 粉末を計量し、それぞれ2mgとする。二種類の粉末1バッチずつを水に加え、この時マグネットスターラーで攪拌する。約10mlの HNO_3 を加え、8時間攪拌する。その後、混合物はpH3から4の範囲に滴定する。残ったバッチの粉末を加え、必要に応じて硝酸でさらに滴定する。

【0028】

アルミナの織りプレフォームに含浸させるための典型的なゾルには、100%アルミナゾル、60%アルミナゾルと40%イットリアの混合、及び40%アルミナと40%イットリアと20%プラセオジミアの混合が含まれる。上記のパーセンテージは、すべて重量比である。

【0029】

このようにして製造したゾルは、プレフォームへの含浸に用いられ、とくに遷移相アルミニナを含むプレフォーム、さらには遷移相アルミニナ纖維の三次元直交織りプレフォームへの含浸に用いられる。いかなる纖維サイジングでも、400、約4時間大気中で加熱することでプレフォームから燃え尽きてしまう。ゾルとプレフォームは、それぞれ計量され、プレフォームは初期含浸のためビーカー中にゾルに浸される。ビーカーは、鐘形ガラス器又は適当な減圧器中で沸騰が治まるまで、これは約5から10分続くが、約28 inches Hgの圧力まで減圧される。この含浸減圧を始めると、激しい沸騰や発砲を伴うことがあるが、作業は沸騰によってゾルの吹きこぼれを防止するため、付きっ切りで減圧を制御しながら行わねばならない。沸騰が治まつたら、鐘形ガラス器に空気を入れてからプレフォームをゾルから取り出し、ゾル上で数分間ゾル切り乾燥させ、余分なゾルを回収する。プレフォームは、50で2時間乾燥させる。

10

【0030】

ゾルのpHを測定し、必要があれば、硝酸でpH3から4に調整する。乾燥プレフォームの重量を測定した後、前章の含浸段階を望ましい量のゾルがプレフォーム中に含浸できるまで何度も繰り返す。

【0031】

プレフォームが適切に含浸できたら、このプレフォームを400で焼結してプレフォームのマクロ構造中に浸透したゾルを機械的に固定する。含浸からこの焼結段階までは、プレフォームの周辺にゾルマトリックスを望むレベルで得られるよう、必要があれば繰り返される。典型的な場合、7から9のサイクルが使われる。

20

【0032】

含浸材の機械的固定が完了したら、複合材料は1,800で2時間焼結し、ゾルマトリックスを所定位置に化学的に固定する。

【0033】

アルミニナゾルには、希土類材料を含ませることができる。たとえば、ゾルはアルミニナと希土類酸化物を約20重量パーセント含むことができる。このとき、約60重量パーセントのアルミニナとイットリア酸化物40重量パーセントの混合、40重量パーセントのアルミニナと40重量パーセントのイットリア酸化物及び20重量パーセントのプラセオジニア酸化物の混合を用いる。アルミニナと希土類の他の組み合わせも、不必要な実験をせずに通常の技術として確立しているので、用いることができるであろう。

30

【0034】

アルミニナと希土類ゾルは、-アルミニナ纖維状強化材を含浸するために用いられる。-アルミニナ纖維状強化材は、方法が適當であればどのような纖維からでも作れるであろう。一つの-アルミニナ纖維原料として、3M社(St.Paul,Minesota)からのXN-508試験纖維がある。この纖維は、1,500デニール、170サイズ、12.3μm予備結晶化MEXTEL(TM)610ロービングである。混成材料の含浸と焼結については、表2に示してある。より好ましい強化材は三次元直交織りである。

【0035】

ジルコニア前駆体は、ジルコニウム塩化物またはジルコニウムアセテート水和物を含むいくつかのタイプのゾルから作られた。ジルコニア前駆体は、適當な濃度のYAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット)及び硝酸ハフニウム粉末を負荷したジルコニウム水酸化物ゾルを経由して調製できる。YAGは焼結の核となるサイトを与え、CTEは粒子間のクラック面を与えると思われる。硝酸ハフニウム粉末は、バルクへのコーティングの化学結合付着のためのハフニウムカーバイトプラズマ溶射材料として化学的に適合性をもつと思われる。

40

【0036】

ゾル混合、ゲル化及び焼結は、アルミニナ及びジルコニア生成物の収量が確實に許容可能になる方法で行われる。ジルコニア前駆体負荷の出発点は、市販のジルコニウム水酸化物溶液と10wt%のジルコニア粉末、5wt%のYAG及び25wt%の硝酸ハフニウムである

50

。ゲル化にしたがい、前駆体が湿潤した短い纖維のトウ (tows) あるいは小さな面積の纖維マットとして生成する。含浸した標本は、3,300°F (1,815°C) で焼結され、生成物は全収量、組成及び構造について分析される。熱衝撃耐性特性を得るために、ゾル生成法や熱工程の修正を行うことが必要である。

【0037】

それぞれのセラミック混合材料パネルが、上述のそれぞれの材料系に詳述された工程を用いて製造される。特色として、12種のパネルをそれぞれ2枚、材料バージョンを選択して製造される。それぞれのバージョンのパネル6種が織り強化で、6種が非織強化となる。これらの24枚のサンプルは、最良のプラズマ溶射濃度と理想的な再含浸サイクル回数を検討するため、2種類のテストマトリックスに供する。用いたパネルサイズは、縦横6インチ、厚さ0.5インチ (6" × 6" × 0.5") である。それぞれのパネルについて最低2回の含浸と焼結が工程の中で行われる。少なくともそれぞれの材料タイプから1枚のパネルを標本としてとり、プラズマ溶射試験に用いる。

【表2】

メカニカルテスト及び特性付けプラン

テストタイプ	標本条件	材料タイプごとの繰り返し回数及び標本条件
3点屈曲	3点屈曲	5
	熱衝撃テストの後	5
破壊仕事(WOF)	製造状態のまま	5
	熱衝撃テストの後	5
アルコール含浸による濃度及び開放気孔率	製造状態のまま	5回曲げ及び5WOF
光学顕微鏡及び/又はSEMによるモルフォロジ	製造状態のまま	1典型
EDXによる化学組成半定量分析	製造状態のまま	1典型
XRDによる結晶相	製造状態のまま	1典型

【0038】

上記のメソッドを用いることで、あるいは同様の材料を用いることで、2,200°F以上の温度で繰り返した場合に熱クラッキング耐性を示すセラミック混成材料が得られる。このセラミック混成材料使用回数は知られており、また、この発明で得られる材料の入手可能性により、現在予想されている、あるいは今後予想できる新たな用途の開発が可能になる。混成材料中にケイ酸塩やカルシアなどの付着材が存在しないことにより生じる化学的耐性のさらなる利点は、予め想定できない用途をもたらすであろう。

【0039】

混成材料の一つの用途は、金属及びセメントクリンカー工業で知られている用途や耐火レンガやライニング材であるが、多くを挙げることはしない。

【0040】

この混成材料がケイ酸塩及び/またはカルシアを含まないため、この混成材料の化学的耐性は、高温化学反応系用として魅力であり、実例の用途として燃料電池も含まれる。

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/37158
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C 04 B 35/80, 41/45. US CL : 428/544; 204/471,479,483. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 428/544; 204/471,479,483.		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched PALM		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,609,741 (ILLSTON et al.) 11 March 1997, see entire document.	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 24 January 2003 (24.01.2003)	Date of mailing of the international search report 13 FEB 2003	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer Terrel Morris  Telephone No. 703-308-0661	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ドッズ シー ジェラルド

アメリカ合衆国 オハイオ州 44024 チャードン トリッシュ レーン 9110