



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

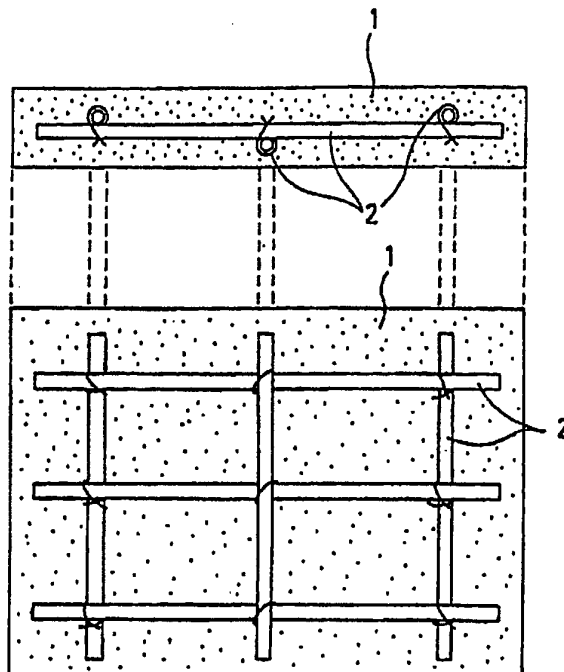
(51) 国際特許分類 5 C04B 35/74		A1	(11) 国際公開番号 WO 94/14728
		(43) 国際公開日 1994年7月7日 (07.07.94)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00185 (22) 国際出願日 1993年2月12日 (12. 02. 93) (30) 優先権データ 特願平4/348009 1992年12月28日 (28. 12. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 有限会社 アド セラミックス研究所 (YUGENGAISHA ADO SERAMIKKUSU KENKYUSHO) (JP/JP) 〒271 千葉県松戸市松戸1554番地 Chiba, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 居上英雄 (IKAMI, Hideo) (JP/JP) 〒329-11 栃木県河内郡河内町下岡本3728-8 Tochigi, (JP) 太田千里 (OTA, Chisato) (JP/JP) 〒271 千葉県松戸市松戸1554番地 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 西澤利夫 (NISHIZAWA, Toshio) 〒150 東京都渋谷区宇田川町2-1 渋谷ホームズ208 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許), US.		添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : CERAMIC SINTERED BODY HAVING METALLIC SKELETON

(54) 発明の名称 金属を骨格とした陶磁器質焼結体

(57) Abstract

A ceramic sintered body in which a linear, rodlike or metallic net-like metallic material is integrally embedded in a predetermined skeleton arrangement. A ceramic sintered body is provided in which a metallic skeleton comprising reinforcing bars or the like is integrally embedded, the integral embedding of such a metallic skeleton being regarded as impossible with the conventional practices. Thus, a building material is realized that is superior in reliability in terms of strength, as well as in ceramic weatherability.



(57) 要約

陶磁器質焼結体において、線状、棒状または金網状の金属材料が所定の骨格配置で埋設一体化される。従来、常識では不可能とされていた鉄筋等の金属骨格が埋設一体化された陶磁器質焼結体が提供される。強度信頼性に優れ、しかもセラミック耐候性に優れた建築材料が実現される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	FI	フィンランド	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GN	ギニア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	ジョージア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
CA	カナダ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KE	ケニア	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国						

明細書

金属を骨格とした陶磁器質焼結体

技術分野

この発明は、金属を骨格とした陶磁器質焼結体に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、建築構造材料あるいは下水道管などの土木材料等として、高い破壊強度が必要な材料分野に利用される陶磁器質焼結体に関するものである。

背景技術

鉄筋で補強された窯業系材料は、鉄筋コンクリート、A.L.C など、広く建築や土木分野において使用されているが、いずれもセメント質材料に限られている。

また、ガラス材料の分野では、板ガラスの内部に金網を入れて一体化成形した「網入りガラス」が知られており、破損し易いガラス材料を金属で補強したものとして広く使用されている。この板ガラスは、セラミックスとしては熱膨張率が高く、金属に近い材料であること、および線径の細い金網を使用し、ガラスの凝固温度である 600 ～ 700 °C からの冷却過程において、熱膨張率の差により内部に発生する潜在応力が比較的小さいことによっ

て、実現されているものである。

このように、セメント質材料および板ガラスについては、鉄筋や金属網で補強したものが知られているが、いずれも極めて限られた材料分野での応用であって、「脆くてこわれ易い」欠点を有する陶磁器質材料については、未だ金属材料による補強は実用的に完成されていないのが実情である。

このような状況において、この発明の発明者によって、「金属複合セラミックス焼結体」が提案されているが、この焼結体は繊維状または切片状の金属を分散させて補強したものであって、部分的な補強効果は発揮されるが、製品としての骨格を有しないため、構造材料としての信頼度が低く、使用分野が制約されていた。

このため、陶磁器質焼結体に骨格となる金属材料を一体化した製品の実現が求められていたが、このことは、以下の理由によって極めて困難な課題であると考えられていた。

(1) 金属は、一般にセラミックスの約2倍に近い熱膨張率を持ち、焼結時に内部に封入されると金属の膨張により組織が破壊される。

(2) 鉄筋など金属は、500℃を超えると急激に表面から酸化して酸化層を形成し、容積をさらに拡大すると

ともに、長時間の高温加熱により酸化層が広がり、鉄筋が段々と細くなって補強効果が著しく低下する。

従って、金属を骨格として一体化焼結した陶磁器質材料は従来技術によっては実現不可能であった。

発明の開示

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の限界を克服し、製品強度として最も信頼度の高い金属材料を骨格とし、焼結体内部へ安定状態で埋設した、金属を骨格とする陶磁器質焼結体を提供することを目的としている。

この発明は、上記の課題を解決するものとして、陶磁器質焼結体であって、この焼結体に、線状、棒状または金網状の金属材料が所定の骨格配置で埋設一体化されることを特徴とする金属を骨格とする陶磁器質焼結体を提供する。

さらに詳しくは、この発明は、焼成、加熱の過程において、昇温とともに $8.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上の線熱膨張率を保ちながらほぼ直線的に膨張を続け、 1000°C 以上の温度において 0.5 % 以上の焼結収縮を起こすことのない、収縮の少ない陶磁器質組成物に、所定の骨格位置で線状、棒状または金網状の金属材料が埋設一体化成形され、かつ、 1000°C 以上 1250°C 以下の温度で焼結されてなる焼結

体をその態様としてもいる。

図面の簡単な説明

添付した図面は次のものを示している。すなわち、

第1図は、この発明に係わる鉄筋および組成物の熱膨張性を、従来の陶磁器組成物と比較して示した温度相関図である。

第2図は、実施例としてのこの発明の焼結体を示した平断面図および正断面図である。また、図中において、1は成形体を、2は鉄筋を示している。

発明を実現するための最良の形態

この発明における陶磁器質組成物は、 $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上の熱膨張率をほぼ直線的に示すものとし、 1000°C 以上の焼結温度においても焼結による収縮は0.5%を超えない、収縮の少ない組成物であることを好ましい要件としている。

一般の陶磁器組成物であるたとえば石英は、焼成昇温過程において変態によって大きな膨張を示し、 $570 \sim 600^\circ\text{C}$ を超えるとその昇温膨張は $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上になるが、一方で、 600°C 以下の温度では、粘土成分の収縮などにより昇温膨張は $50 \sim 60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 程度の低いレベルにとどまり、 1000°C 以上の焼結温度においては $5 \sim 10\%$ の大きい焼結収縮を示す。

このため、従来一般の陶磁器組成物の場合には、たとえば図 1 (A) に示したように、膨張、収縮について大きな変曲点を示し、たとえば $120 \sim 150 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の熱膨張によって直線的に膨張する金属材料 (図 1 (B)) との膨張相似性を持ち得ないため、焼結においてこの金属材料の膨張による破壊から逃れられない。

しかしながら、この発明における陶磁器質組成物は、図 1 (C) のように、金属材料との相似性を維持して直線的に膨張していく。このため、組成物と金属材料との焼結体としての一体化が可能となる。

この発明の金属を骨格とした陶磁器質焼結体を実現するための好適な陶磁器質組成物としては、 $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ の比が $0.6 \sim 1.5$ の範囲の化学組成を有し、かつ、高温で熔融されてガラス質として産出されたものが主原料として $20 \sim 95$ 重量 % の範囲内で含まれ、金属塩および水硬性セメント類からなる成形助剤の 1 種以上が原料の $3 \sim 20$ 重量 % 配合され、さらに必要に応じて非収縮性原料が配合されてなり、収縮が 0.5 % 以内で焼結される組成物が示される。ガラス状態で産出される原料は、高炉水滓などが代表的なものであり、ガラス質水滓は、加熱過程において $850 \sim 950$ $^\circ\text{C}$ の温度範囲で発熱反応を起こしながら結晶化し、

わずかに膨張を示しながら反応焼結する特性を有している。このガラス質物が主原料として20%以上含有された組成物は、1000℃以上の焼結温度において焼結収縮が0.5%以下の範囲に調整される。配合率が大きくなると、焼結体は膨張性を示すため、製品の寸法安定性の点からその配合割合は20～95%とするのが好ましい。

成形助剤として珪酸ソーダ、珪酸カリなどの金属塩を用いる場合には、原料の3～10重量%の範囲が適当であり、3%以下の場合には十分な成形強度が得られず、10%を超えると経済性の面で問題がある。一方、ポルトランドセメント、高炉セメントなど水硬性セメント類を使用する場合には、10～20重量%の範囲で調整する。これらの成形助剤は、単独もしくは混合して使用することができる。

また組成物には、目的とする製品の要求される物性や製品の大きさなどにより必要に応じて、予め高温で焼成されて収縮しないものとした陶磁器や煉瓦等を粉砕したシャモット類や、フライアッシュあるいは軽量化の目的の場合にはパーライト等を配合することができる。

さらにまた、この発明において焼結体内部に埋設される金属材料としては、鉄筋としての鉄線、その他の丸棒もしくは角棒、金網等が使用される。

この場合、鉄材に限られることなく、熱膨張が鉄材に近似した各種の金属材料が好ましく使用されることは言うまでもない。

これらの金属材料は、一般的に前記の組成物と比べて熱膨張の程度が大きいが、この差を吸収するために、金属材料表面に澱粉、ポリビニルアルコール、C.M.C などの有機質糊材料の塗膜を付与しておくことが有効でもある。この有機質糊材料は、組成物内部の酸素の少ない状態では容易に消失することではなく、約350℃から炭化が始まり、1200℃においても炭素として鉄筋の表面層に残留する。そして、この炭素が残留する限り、鉄筋の酸化は容易に進行することなく、焼成完了後切開して鉄筋表面の状態を観察すると、滲炭層のように鉄筋表面は光沢のある状態を示す。有機質糊層の厚さは実験の結果からは鉄筋直径の0.5%で良いが、表面層に残る残留炭素量および鉄筋の長手方向の伸縮により応力の吸収を考慮すると、直径の1.0%以上とするのが望ましい。また、塗膜の厚さが0.05mm以上必要である場合には、木炭粉、紙粉などを混合するのも有効である。

有機質糊材料が燃焼を開始し、炭化して容積を減少し始める約350℃までの鉄筋と組成物の熱膨張率の差はわずかに0.1%以内であり、組成物に及ぼす鉄筋の膨張応

力は充分弾性吸収できることが確認されている。

以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

実施例

以下の条件でサイズ300 mm×600 mm×20 mmの陶磁器質成形体の内部に、直径5 mm径の鉄筋を埋設成形し、ローラーハースキルンを用いて、昇温速度20℃/分で1200℃まで上昇させ、約20分間保持した後30℃/分の速度で冷却して焼結製品を得た。

(1) 鉄筋の表面処理

澱粉と木炭粉を1：1の重量比で混合し、10～12倍の水を加えて加温して糊を調整した後、鉄筋表面に膜厚約0.2 mm程度に塗布し乾燥した。

(2) 鉄筋の配列と結着

図2に示したように、組成物成形体(1)のほぼ中心部に鉄筋(2)を埋設した。鉄筋(2)の交差部分は1.0 mm径の針金でルーズに結着した。

(3) 陶磁器質組成物の配合

次の表1の通りの配合比(重量比)とした。

表 1

試料 No.	高 炉 水 滓	タイル シャモット	フライ ア ッ シ ュ	バーライト	3 号 珪酸ソーダ	ポルトラン ドセメント
No. 1	3 0 %	5 0 %	1 7 %	—	3 %	—
No. 2	8 5 %	—	1 0 %		5 %	—
No. 3	5 5 %	2 0 %	—	1 0 %	—	1 5 %

(4) 成形方法

No. 1, No. 2 は粉末加圧成形方法で150 kg/cm²の圧力で成形し、No. 3 は水分30～50%を加えてセメントモルタルとして混練し、金型間へ振動充填成形し、60℃の水蒸気雰囲気中で24時間養生硬化させた。

(5) 焼結後の製品の外観および内部切開による鉄筋周辺の亀裂観察

以下の結果が観察された。

No. 1 外観および内部に全く亀裂部分発生なし

No. 2 外観および内部に全く亀裂部分発生なし

No. 3 外観および内部に全く亀裂部分発生なし

(6) 焼結製品の物性

表2の物性値が確認された。

表 2

試料 No.	焼結収縮	縮小率	かき比率	陶磁器組成物に亀裂が発生する時点の曲げ強度
NO. 1	+ 0.5 %	12.3%	1.90	350kg/cm ²
NO. 2	+ 0.87%	13.8%	1.70	320kg/cm ²
NO. 3	- 0.5 %	16.5%	1.15	160kg/cm ²

なお、前記表 2 の焼結収縮欄の＋は膨張を、－は収縮を示している。また、曲げ強度は、スパン 200 mm で中央に荷重をかけながら表面を観察し、組成物に亀裂が発見された時点の強度値を示している。

No. 1, No. 2, No. 3 のいずれもが、1000kg/cm² の荷重下においても鉄筋と組成物は分離することはない。

産業上の利用可能性

従来、常識では不可能とされていた鉄筋等の金属骨格が埋設一体化された陶磁器質焼結体が提供される。強度信頼性の高い鉄骨等の金属材料と耐候性の高いセラミックスの特徴を生かした建築用構造材料としての新しい素材が提供される。

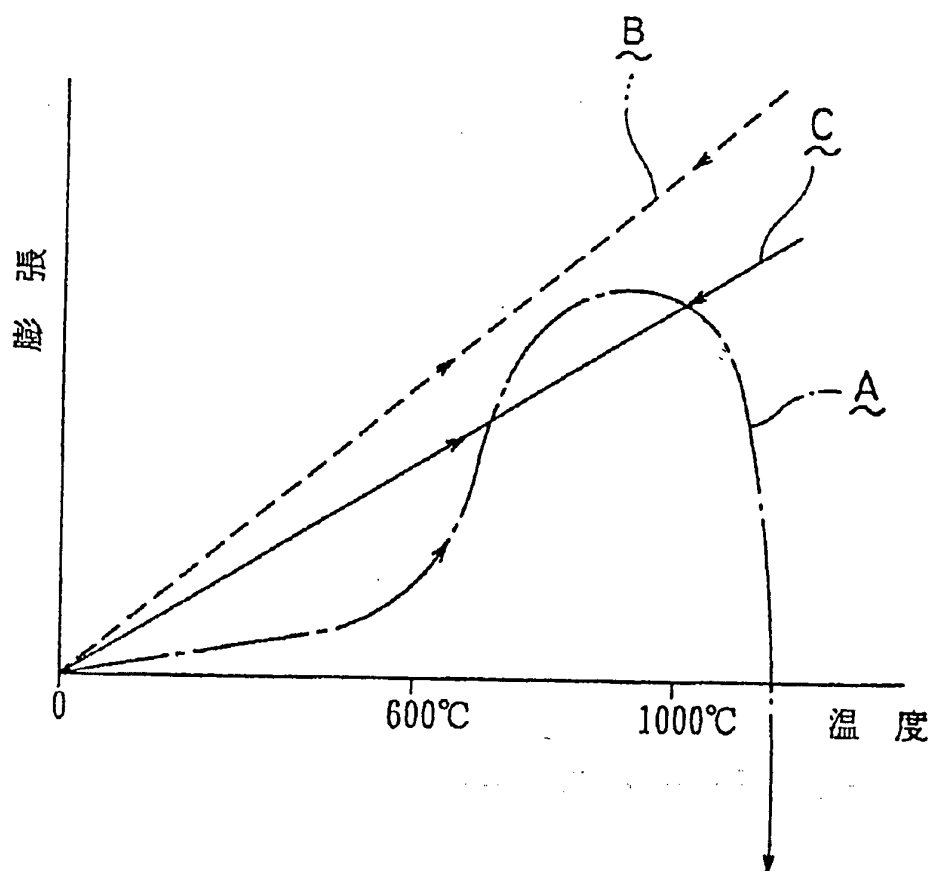
請求の範囲

1. 陶磁器質焼結体であって、この焼結体に、線状、棒状または金網状の金属材料が所定の骨格配置で埋設一体化されてなることを特徴とする金属を骨格とした陶磁器質焼結体。
2. 焼成、加熱の過程において、昇温とともに $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上の線熱膨張率を保ちながらほぼ直線的に膨張を続け 1000°C 以上の温度において 0.5% 以上の焼結収縮を起こすことのない、収縮の少ない陶磁器質組成物に、所定の骨格位置で線状、棒状または金網状の金属材料が埋設一体化成形され、かつ、 1000°C 以上 1250°C 以下の温度で焼結されてなることを特徴とする請求項 1 の陶磁器質焼結体。
3. $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ の比が $0.6 \sim 1.5$ の範囲の化学組成を有し、かつ、高温で熔融されてガラス質として産出されたものが主原料として $20 \sim 95$ 重量% の範囲で含まれ、金属塩および水硬性セメント類からなる成形助剤の 1 種以上が原料の $3 \sim 20$ 重量% 配合され、さらに必要に応じて非収縮性原料が配合されてなる組成物からなる請求項 1 または 2 の陶磁器質焼結体。

4. 埋設一体化成形される金属材料の表面層として、金属材料の直径の1%以上の厚さの有機質糊の塗膜が形成されてなる請求項2または3の金属を骨格とした陶磁器質焼結体。

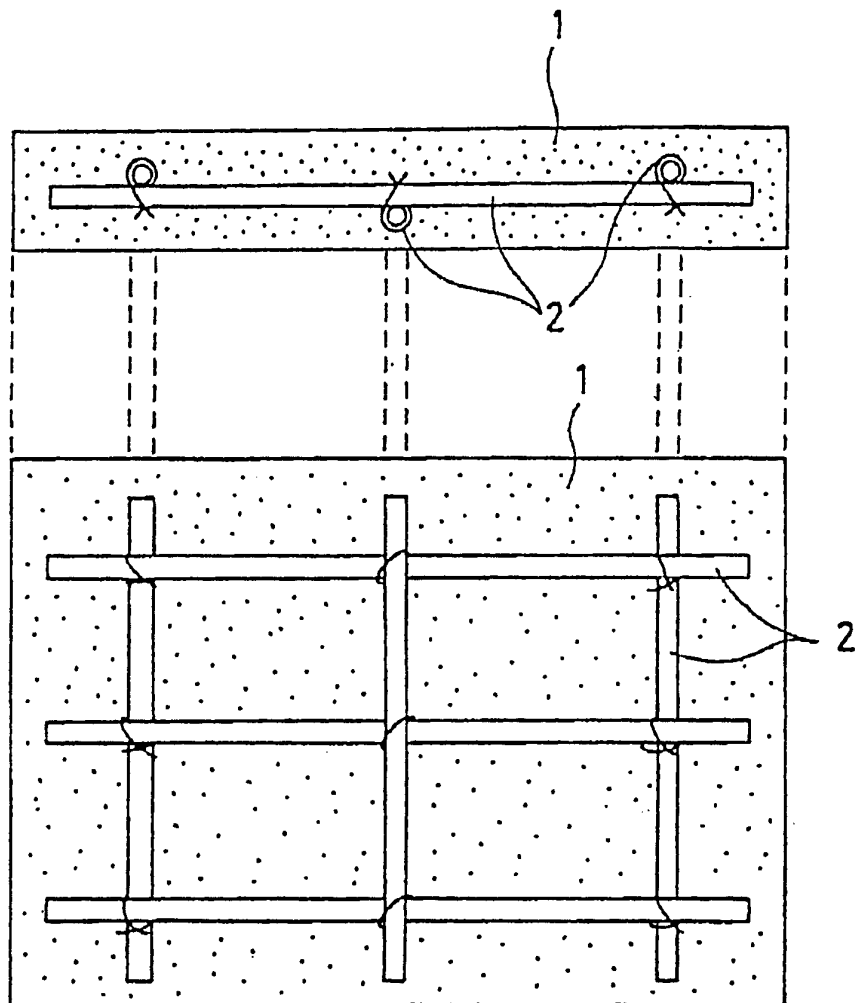
1/2

第 1 図



2/2

第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C04B35/74

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)

Int. Cl⁵ C04B35/74, 35/76

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 90/03339 (Vesuvius France S.A.), April 5, 1990 (05. 04. 90), & JP, A, 4-500949	1-3
Y	JP, A, 57-111284 (Onoda Cement Co., Ltd.), July 10, 1982 (10. 07. 82), (Family: none)	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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 document but 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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 10, 1993 (10. 05. 93)

Date of mailing of the international search report

June 1, 1993 (01. 06. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C 04 B 35 / 74		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C 04 B 35 / 74, 35 / 76		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1993年		
日本国公開実用新案公報 1971-1993年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 90 / 03339 (ヴェスーヴィアス・フランス・ソシエテ・アノニム), 5. 4月. 1990 (05. 04. 90) & JP, A, 4-500949	1-3
Y	JP, A, 57-111284 (小野田セメント株式会社), 10. 7月. 1982 (10. 07. 82) (ファミリーなし)	4
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10. 05. 93	01.06.93	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 石井良夫 印	4 G 7 3 0 5
	電話番号 03-3581-1101 内線	3416