

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506584

(P2004-506584A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 B 25/36

C 0 9 D 1/00

C 0 9 D 5/08

F I

C 0 1 B 25/36

C 0 9 D 1/00

C 0 9 D 5/08

テーマコード (参考)

4 J O 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 74 頁)

(21) 出願番号 特願2002-521142 (P2002-521142)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月20日 (2001.8.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年2月24日 (2003.2.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/041790
 (87) 国際公開番号 W02002/016263
 (87) 国際公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)
 (31) 優先権主張番号 09/644,495
 (32) 優先日 平成12年8月23日 (2000.8.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503072942
 アプライド シン フィルムズ, インコー
 ポレイティッド
 アメリカ合衆国, イリノイ州 60201
 , エバンストン, スイート 5316, 1
 801 メイプル アベニュー
 (74) 代理人 100094145
 弁理士 小野 由己男
 (74) 代理人 100106367
 弁理士 稲積 朋子
 (72) 発明者 サンバシヴァン, サンカー
 アメリカ合衆国, イリノイ州 60645
 , シカゴ, 2210 ダブリュー. アーサ
 ー アベニュー #3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸アルミニウム系高温用非晶質組成物

(57) 【要約】

高温における熱的保護および腐食・酸化防止性を付与する組成物は、アルミニウムのモル含有率がリンよりも大きな合成リン酸アルミニウムを主成分としている。前記組成物はアニールされ、1400 までの温度において準安定である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リンに対するアルミニウムの比率が 1 対 1 より大きい、リン酸アルミニウムを含む高温安定組成物であって、少なくとも 50 重量パーセントの非晶質含有率を有し、環境温度から 1400 までの温度において準安定であることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

基板をさらに含み、前記組成物が前記基板上の被膜である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記組成物が繊維状である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記被膜が高温における酸化から基板を保護する請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記被膜が高温における腐食から基板を保護する請求項 2 に記載の組成物

【請求項 6】

その他の金属を含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

リン酸アルミニウム組成物であって、前記組成物中におけるリンに対するアルミニウムの量が 5 % を超え、1400 までの温度において準安定であるリン酸アルミニウムを含む組成物。

【請求項 8】

高温における腐食および酸化から基板を保護するための方法であって、リンに対するアルミニウムの比率が 1 対 1 より大きい、五酸化リンとアルミニウム塩とを含む前駆体溶液を前記基板に塗布する工程と、その後前記基板上の前記溶液を乾燥およびアニールする工程と、を含む方法。

【請求項 9】

式 $Al_{1+x}PO_4 + 3x/2$ (式中、 x は約 0 ~ 約 1.5 である) で示されるリン酸アルミニウム組成物を含む準安定材料であって、前記組成物が約 795 cm^{-1} ~ 約 850 cm^{-1} における赤外線スペクトルの放射を吸収する構造成分を有し、少なくとも約 1000 の温度において存在する準安定材料。

【請求項 10】

x が約 0 である請求項 9 に記載の材料。

【請求項 11】

x が約 0.1 ~ 約 1.0 である請求項 10 に記載の材料。

【請求項 12】

前記材料が実質的に非晶質である請求項 11 に記載の材料。

【請求項 13】

前記材料が少なくとも約 1200 の温度において準安定である請求項 11 に記載の材料。

【請求項 14】

結晶粒子をさらに含む請求項 11 に記載の材料。

【請求項 15】

前記結晶粒子が $ErPO_4$ である請求項 14 に記載の材料。

【請求項 16】

基板の耐酸化性を高めるためのリン酸アルミニウム組成物の使用方法であって、式 $Al_{1+x}PO_4 + 3x/2$ (式中、 x は約 0 ~ 約 1.5 である) で示されるリン酸アルミニウム組成物を提供するステップと、前記組成物を基板に塗布するステップと、を含む使用方法。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

前記組成物が前記塗布の前にアニールされる請求項 16 に記載の使用方法。

【請求項 18】

前記組成物が前記塗布の後にアニールされる請求項 16 に記載の使用方法。

【請求項 19】

前記組成物が基板上に浸漬塗布される請求項 16 に記載の使用方法。

【請求項 20】

前記組成物が基板上にプラズマ溶射される請求項 16 に記載の使用方法。

【請求項 21】

前記組成物が基板上にエアゾール噴霧される請求項 16 に記載の使用方法。

【請求項 22】

前記組成物が合成前駆体溶液に含まれるスラリーである請求項 16 に記載の使用方法。

【請求項 23】

リン酸アルミニウム材料のアルミニウム含有率を用いて前記材料の準安定性に影響を与えるための方法であって、前記方法がアルミニウム塩前駆体化合物を用いてリン酸アルミニウム材料を提供し、前記材料が前記前駆体化合物のアルミニウム含有率に応じたアルミニウム含有率を有し、前記前駆体化合物および前記材料が準安定性をもたらすのに十分なアルミニウム含有率を有する方法。

【請求項 24】

前記材料のアルミニウム含有率が化学量論値である請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記材料のアルミニウム含有率が化学量論値より大きい請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

ケイ素、ランタンおよびジルコニウムからなる群より選択される第 2 の成分をさらに含む請求項 23 に記載の方法。

【請求項 27】

約 795 cm^{-1} ~ 約 850 cm^{-1} における赤外線スペクトルの放射を吸収する Al-O-Al 構造部分を有するリン酸アルミニウム生成物であって、五酸化リンのアルコール溶液をアルミニウム塩の溶液と混合し、その混合物を加熱することにより得られる生成物。

【請求項 28】

前記生成物が実質的に非晶質である請求項 27 に記載の生成物。

【請求項 29】

結晶粒子をさらに含む請求項 27 に記載の生成物。

【請求項 30】

前記粒子が、前記アンモニウム塩溶液にエルビウム塩を導入することにより調製された ErPO_4 結晶包接体である請求項 29 に記載の生成物。

【請求項 31】

金属酸化物粒子をさらに含み、前記粒子が IIIA 族および IIIB 族 ~ VIB 族の金属酸化物からなる群より選択され、前記粒子の量が前記生成物の熱膨張係数を変更するのに十分である請求項 27 に記載の生成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

本発明は、例えば 800 ~ 1400 以上の中高温において準安定性を保ちかつその他の所望の特性を有する合成無機組成物に関する。

基板またはその他の表面を高温から保護するために金属酸化物被膜を用いることは公知である。しかし、1400 以上に達する温度において非晶質性および準安定性を保ち得る合成酸化物は、これまで知られていない。例えば、シリカが 850 をわずかに超える温度で失透する / 結晶することは公知である。シリコンオキシカーバイドやシリコンオキシナイトライドなどのその他の非酸化物材料は、空気中では高温において急速に酸化し、結

10

20

30

40

50

晶相を形成する。

【0002】

リン酸アルミニウムは、触媒、耐火材、複合材およびリン酸塩が結合したセラミックスをはじめとする多くの用途において利用されている、よく知られた無機材料である。リン酸アルミニウムは、低密度である ($d = 2.56 \text{ g/cm}^3$)。高温において化学的に不活性かつ安定である上、多くの金属ならびに炭化ケイ素、アルミナおよびシリカ等の広範に用いられているほとんどのセラミック材料に対し、中程度の温度範囲にわたって化学的相溶性を有している。

しかし、リン酸アルミニウムは、大きなモル体積変化を伴う多形転移（石英系、トリジマイトおよびクリストパライト）を起こすため、高温用セラミック材料としての用途には適していない。したがって、上昇する温度または加熱・冷却サイクルにおいて、準安定でありかつ実質的に非晶質を保つ合成型リン酸アルミニウムを提供することが望ましい。金属やセラミックスなどの基板に酸化防止性および耐腐食性を付与するために、高温または過酷な環境において酸素拡散率が低いリン酸アルミニウム組成物を提供することもまた望ましい。

10

【0003】

【発明の要約】

本発明は、広くは、高温条件下で準安定性およびその他の関連する特性を示す実質的に非晶質のリン酸アルミニウム材料および/または組成物に関する。準安定性は、一つには、酸化条件下において非晶質性が維持されているかどうかにより証明される。このような形態およびその度合いは、上記の材料/組成物のアルミニウム含有率に少なくとも部分的に起因しており、全体として化学量論的に過剰なアルミニウムを有するものは、化学量論的なものと比べて高い非晶質性およびこれに付随する安定性を示す。このような性質および関連する高温特性は、上記の材料/組成物の調製において達成することができる。これは主に、アルミニウム前駆体に対応するリン酸塩前駆体に添加し、得られるリン酸アルミニウム材料/組成物の高温性能に現れる、各種の構造的および/または組成的改質を開始させることによりなされる。特に、また、以下の実施例においてより明らかに説明するように、アルミニウムは、リン酸塩前駆体の添加と同時に確認が可能であり、得られるリン酸アルミニウム材料/組成物の非晶質性および付随する準安定性に貢献していることが分かる。化学量論的に過剰なアルミニウム前駆体を添加することにより、得られる非晶質性および準安定性が向上する。

20

30

【0004】

本発明は、一つには、式 $\text{Al}_{1+x}\text{PO}_4 + 3x/2$ （式中、 x は約 0 ~ 約 1.5 である）で示される組成物などのリン酸アルミニウム組成物を含む準安定材料である。前記材料の組成は、約 795 cm^{-1} ~ 約 850 cm^{-1} における赤外線スペクトルの放射を吸収する構造/組成成分を特徴とし、これらが少なくとも約 1000 の温度において存在することをさらに特徴とする。特定の材料または組成相に限らず、本発明の様々な好適な実施形態においては、さらに詳しく後述するように、 x は 0 または約 0 である。その他の好適な実施形態においては、前記準安定材料の所望の性能特性および/または最終用途にもよるが、 x は約 0.1 ~ 約 1.0 である。通常、前記材料は実質的に非晶質であり、その程度は、部分的には x の値および組成物全体のアルミニウム含有率に左右される。前記含有率および形態にもよるが、前記材料は、少なくとも約 1200 の温度において準安定である。以下に説明するように、以下の実施例において、前記材料は、限定するものではないが、 CaWO_4 、 Al_2O_3 および ErPO_4 をはじめとする結晶粒子を含むことが可能であり、このような包接体は、温度処理および/または適切な前駆体成分の導入によって得ることができる。限定するものではないが、特定の最終用途または複合材の製造のために材料の熱膨張係数を変更する等、材料の各種物質の物理的特性および/または性能特性に影響を与えるために、このような包接体を所望に応じて提供することができる。

40

【0005】

上記に鑑み、また以下の実施例および詳細な説明に関連して、本発明は、リン酸アルミニ

50

ウム組成物のアルミニウム含有率を用いて、その準安定性に影響を与え、かつ／または制御する方法でもある。このような方法は、アルミニウム塩前駆体化合物から、またはこれを用いてリン酸アルミニウム組成物を提供することを含む。得られたリン酸アルミニウム組成物は、前記前駆体化合物のアルミニウム含有率に応じたアルミニウム含有率を有しており、このようなアルミニウム含有率は、組成物の所望のおよび／または所定の準安定性を提供するのに十分である。以下に説明する通り、また、当業者であれば理解するように、このような材料の準安定性は、材料の非晶質および／または非結晶の様子を分光分析によって示すことにより証明することができる。前記材料は、リン酸塩に対して化学量論的なアルミニウム含有率を有しており、ある一定の準安定性を有し得る。通常、このような材料の準安定性は、化学量論的に過剰なアルミニウムにより向上させることができる。本明細書の他の箇所で記載されているように、アルミニウム含有量および得られる安定性は、対応する前駆体を調製し、適切なリン酸塩前駆体と混合することにより達成することができる。適切な前駆体の選択および／または改質の際、ケイ素、ランタンおよびジルコニウム（これらに限定しない）をはじめとするその他の金属成分を含有させることは、準安定性およびその他の様々な光学的、化学的および／または物理的特性にとって利益となり得る。

10

【0006】

したがって、本発明は、一つには、金属リン酸塩組成物、好ましくはリン酸アルミニウム組成物を形成するための前駆体溶液の調製方法も含む。このような方法は、金属および／またはアルミニウム塩の第1の溶液の調製、リン成分の調製および前記溶液と成分を混合することを含む。典型的には、リン成分は、五酸化リンのアルコール溶液であるが、それ以外のリン成分／リン酸塩前駆体を用いることができ、本明細書の他の箇所で記載されているように同等の効果が得られる。同様に、限定するものではないが、前記金属／アルミニウム成分は、アルコール溶液中に含まれる形で提供することができ、溶剤の選択は、金属／アルミニウムの可溶性および対応するリン／リン酸塩成分との相溶性に依存する。先行技術との様々な差異の中でも、本発明のこの局面では、このような前駆体の調製において、対応する金属および／またはアルミニウム成分を化学量論的に過剰に用いること、およびこれを行われる所望の金属および／またはリン酸アルミニウム材料／組成物の形成に用いることを想定している。本明細書の他の箇所においてより詳細に記載されているように、本発明の好適な実施形態は、適切なアルミニウム塩成分、前駆体および得られる材料／組成物に関するが、その他の様々な金属成分を前記前駆体溶液に導入し、得られる材料／組成物にこれらに伴う熱的、光学的、化学的および／または物理的特性を付与することができる。

20

30

【0007】

本発明は、一つには、付随する基板の耐酸化性を高めるためにリン酸アルミニウム組成物を使用する方法も含む。前記方法は、(1)本発明のリン酸アルミニウム組成物、好ましくは、式 $Al_{1+x}PO_4$ (式中、 x は約0～約1.5である)で示される組成物を提供することと、(2)前記組成物を適切な基板に塗布することとを含む。様々な好適な実施形態において、最終用途および／または作製方法にもよるが、前記組成物は、基板の塗布前または塗布後にアニールすることができる。いずれにせよ、以下に説明するように、このような組成物を浸漬塗装して基板上に膜を形成することができる。または、限定するものではないが、前記組成物を粉末状に調製し、その後基板にプラズマ溶射またはエアゾール噴霧することができる。

40

【0008】

本発明は、一つには、約 795 cm^{-1} ～ 約 850 cm^{-1} における赤外線スペクトルの放射を吸収する、アルミニウム - 酸素 - アルミニウム構造部分を有するリン酸アルミニウム生成物も含む。前記生成物は、(1)五酸化リンのアルコール溶液をアルミニウム塩の溶液と混合し(前記塩は、前記リン前駆体に対して、化学量論であるかまたは化学量論的に過剰である)、(2)得られる混合物を加熱することにより得られるおよび／または製造することができる。前記生成物は、実質的に非晶質であるが、上述の通り、結晶粒子包

50

接体を含むこともできる。代表的な実施形態としては、このような粒子は、エルビウム塩を上記のアルミニウム塩溶液に導入することにより調製された結晶リン酸エルビウム包接体である。または、本発明の別の局面を説明すると、前記生成物は、得られる生成物の熱膨張係数を変更するのに十分な量のⅢⅢⅢⅢ族および／またはⅢⅢⅢⅢ族～ⅤⅢⅢⅢ族の金属酸化物粒子を含むことが可能である。

【0009】

1つまたはそれ以上の上述の局面に関し、本発明は、組成物中に過剰量の金属種を含むよう配合された新種のリン酸塩化合物を包含し得る。すなわち、好適な実施形態に関し、アルミニウム原子は、化学量論的リン酸アルミニウム中のリン原子の数を上回る。この過剰は、1%より大きく、好ましくは5%より大きい。

10

本発明の組成物が化学量論的である場合も、あるいは過剰な金属成分を反映している場合も、その調製方法は、米国特許第6,036,762号に開示されているものを含み、参照によりそれ全体を本明細書中に援用する。これによると、前駆体溶液は、2つの液体成分から形成される。第1の成分は、アルコールに溶解した金属塩である。第2の成分である五酸化リンは、アルコールに溶解している。これら2つの成分を所望のモル比率に混合することにより、安定した前駆体溶液が得られるが、リン酸塩分は少なくとも部分的にエステル化し、金属イオンを均一に捕捉するポリマー状の構造を形成する。

【0010】

したがって、前記溶液を直接加熱してアルコール分およびその他の種を除去し、純粋な金属リン酸塩を得てもよい。しかし、前記溶液を、任意の適切な方法を用いて非多孔質または多孔質基板上に被膜として塗布し、コーティングされた基板を典型的には600未満の温度に加熱し、基板上に均一かつ純粋な金属リン酸塩の被膜を得ることが好ましい。この方法の特別な利点の一つは、前駆体溶液により、基板用途向けの平坦で厚さが均一な基板被膜が得られることである。最初の加熱処理の後、続いてコーティングを行い被膜の厚みを大きくしてもよい。この方法は、2つ以上の金属イオンを含有する前駆体リン酸塩溶液の形成に適用できる。複合溶液の濃度を幅広い範囲で調整できることも顕著な利点であり、これにより、正確な、または制御された量の金属リン酸塩を形成することができる。

20

【0011】

さらに、また、本発明により詳細に関連して、前記混合物／前駆体溶液は、乾燥し、その後、例えば、空気中において、800またはそれ以上の温度でアニールすることができる。アニーリング工程は、分子構造の変換を起こすと考えられ、最終生成物は50%超の非晶質含有率を有し、非晶質性は、酸化が起こることなく、1400またはそれ以上の温度で長時間保たれる。合成手順およびその他の成分または添加剤が存在するかどうかにもよるが、前記組成物は、強靱性および光学活性などのその他の望ましい特性に影響を与えうる結晶性包接体を少量含んでもよい。前記組成物は、非常に低い酸素拡散率、低熱伝導性および高放射率などのその他の望ましい特性を示す。よって、特に適した用途は、前記組成物を基板上の塗膜として使用し、高温での基板の酸化を最小限にすることである。

30

【0012】

最初に形成される有機溶液は、所望の形態に転換することができる。例えば、この溶液を、金属、セラミックまたはセラミック複合材などのその他の基板上に塗布してアニールするか、繊維、フィラメントもしくは所望の成形品などの所望の形態に転換するか、または、粉末に転換し、適切な噴霧技術を用いて基板に塗布してもよい。その他の様々な最終用途は、本明細書の他の箇所に記載されている。本発明の各種材料／複合材は、Cerablakという商標名でアプライド・シン・フィルム社より入手可能である。

40

【0013】

【好適な実施形態の詳細な説明】

上述の通り、本発明は、新種の準安定高温用非晶質無機組成物に関する。特異な非晶質構造は、単純で低価格なゾル-ゲル前駆体を用いることにより得ることができる。非晶質材

50

料の熱安定性は、対応する前駆体の金属（好適な実施形態においてはアルミニウム）含有率により主に制御される。これまでにいくつかの組成物が非晶質の形態で合成されており、1200 を超える温度で数百時間安定性を示している。ゾル-ゲル方法を用いて合成された先行技術の結晶質材料のほとんどが、1000 未満で非晶質から結晶質に転移する。しかし、この場合、リン酸アルミニウムを一般的な例として考えると、1500 を超える温度でアニールが行われるまでは、安定したアルミナ結晶相および $AlPO_4$ 結晶相への熱力学的平衡は起こらない。熱量測定により、前記材料が熱力学的に不安定または準安定であることを示す、発熱性の高い溶解挙動が明らかになった。特殊な「Al-O-P」クラスターに起因すると思われる、非晶質材料中の極めて低い酸素拡散率が、停滞したキネティクスを主に左右していると考えられる。簡単な浸漬塗装法によって堆積された、緻密で空気を通さず、かつ付着性を有する薄膜（1000 Å 以下）は、1000 においてステンレス鋼の酸化を防止できるという前記材料の顕著な能力を示している（図1および下記の実施例2を参照）。 10

【0014】

膜または被膜として調製された場合、前記材料は完全に非晶質を保つ傾向がある一方、これから得られる粉末は化学量論的リン酸アルミニウム（図2および図3）の（5～60 nmの様々なサイズを有する）ナノ結晶包接体を含む非晶質材料を約20～30%までの若干量含んでいる。同様に、本明細書の他の箇所に記載されている通り、アルミニウム前駆体の化学量論によっても、前記の非晶質含有率およびナノ結晶包接体の存在に影響を及ぼすことが可能であり、この前駆体を化学量論的に余分に用いることにより前記包接体の発生を抑制し、非晶質含有率を増加させ、かつ材料/組成物全体の準安定性を向上させることができる。このような本発明の組成物を特徴づける特性のいくつかを下記に示す。 20

特性の選択された具体例

酸素拡散率： $\sim 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{秒}$ （化学的拡散@1400 °C）

熱膨張率： $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

熱伝導率： $1.0 - 1.5 \text{ W/mK}$ （RT - 1300 °C）

誘電率： $3.3 - 6.35$ （ $x = 0.5 - 0.75$ の場合）

非常に低い酸素拡散率により、熱応力によるクラッキングが生じる恐れが少ない、極めて薄い非晶質保護被膜（50～100 nm）を用いることが可能となる。このような特異な特性は、高温での用途に用いられる多くの金属およびセラミックスの保護に利用することができる。ナノ結晶ガラス-セラミック複合材を形成することにより、多くの用途に合わせて物理的特性、熱的特性、機械的特性および光学的特性を調整することも可能となり得る。本発明の材料/組成物は、連続膜、（プラズマ溶射可能な）粉末またはほぼネット状の固結体（near-net shaped consolidated form）として形成することができる。可能な用途としては、酸化・腐食防止（低酸素拡散率および化学的耐性）、気圏および宇宙空間用輸送手段の熱保護（高放射率、低熱伝導率および低酸素拡散率）、目立ちにくい熱安定被膜（低誘電率）、溶融金属からの保護（非濡れ性）、界面コーティング（非濡れ性）およびセラミックマトリクス複合材（CMC）用のマトリクス（高強度および製造の容易さ）が挙げられる。 30

【0015】

本発明の組成物の一つの好適な製造方法は、上記米国特許第6,036,762号に記載されている。水和水を含む硝酸アルミニウムなどのアルニウム塩を、有機溶剤、好ましくはエタノールなどのアルコールに溶解する。別の容器内で、任意の量の五酸化リン（ P_2O_5 ）を同様の溶剤に溶解する。このAl溶液中のPに対するAlのモル比は、リンに対して1対1より大きく、少なくとも1%であることが好ましく、少なくとも5%より大きいことが最も好ましい。過剰アルミニウムの実質的上限については特定されていないが、10倍の過剰アルミニウムを含む組成物が調製されており、高温において非晶質含有率を保持する観点からは、1.5～3.5の過剰モル比が最も有望であると思われる。 40

【0016】

より一般的に、本発明のより広い局面に適用可能なものとして、このような合成の手法に 50

より、1つの共通の有機溶剤を用いて、2つの別個の液体成分から1つの金属リン前駆体溶液が得られる。各種有機溶剤が潜在的に有用であるが、メタノールやエタノールなどの液体アルコールが好適であり、エタノールが最も好適である。したがって、前記前駆体溶液の第1の成分は、エタノールなどのアルコールに溶解した金属塩から調製される。異なる金属塩の混合物を用いることができる。硝酸塩、塩化物、酢酸塩またはアルコール媒体に可溶なあらゆる金属塩を用いることができる。金属塩および/またはアルコールの選択が限定されるのは、これらについての可溶性を考慮するという点においてだけである。

【0017】

前記第1の成分には、あらゆる金属塩を用いることができる。高温の反応性環境において使用される被膜を調製するため、米国特許第5,665,463号を引用するが、参照によりそれ全体を本明細書中に援用する。金属塩は、一般式 MPO_4 （式中、Mは、より大きな三価の希土類元素またはランタン系列（La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、GdおよびTh）から選択される）で示されるモナザイトから構成され得る。上記特許に記載されているゼノタイムもまた調製が可能である。アルミニウムなどのその他の二価・三価金属が特に好適である。

10

【0018】

上記前駆体溶液の第2の成分は、エタノールなどの同様の溶剤に溶解した五酸化リン（ P_2O_5 ）である。限定するものではないが、リン酸エステルを生成する、アルコールと五酸化リンとの間には制御された反応性が存在すると考えられる。エステル化が継続し、溶液が熟成する間にエステル鎖が形成され、溶液は十分にポリマー化し、良好な膜形成特性が達成される。前記金属塩溶液は、五酸化リン溶液を調製した直後、広範囲にわたるエステル化が起きる前に、五酸化リン溶液に添加することが好ましい。

20

【0019】

上記の前駆体溶液は、所望の膜の微構造に応じて、様々な濃度に調整することができる。例えば、硝酸ランタンを用いて、1リットル当たりのリン酸ランタン収量が最大160gの溶液を得ることができる。前記金属塩およびリン酸塩を化学量論的比率でまたは金属塩を過剰にして、これらの混合物として提供することにより、所望の金属リン酸塩が得られる。

本明細書の他の箇所により詳しく記載されている通り、前記2つの成分を含む溶液は貯蔵安定性を有しており、かつ加熱によって金属リン酸塩に転換が可能である。しかし、この溶液は良好な濡れ性および塗工性を有しているため、多孔質および非多孔質基板の被膜として利用するのがその好適な利用方法である。例えば、リン酸ランタンは、高温、すなわち1200を超える温度で使用されるセラミック繊維、セラミック布またはその他の構造の被膜として実質的な有用性を有する。リン酸塩被膜により、米国特許第5,665,463号に記載されているような複合材の靱性の向上が可能となる。前記溶液は、金属や金属合金などの非多孔質材料の被膜として用いることができる。

30

【0020】

上記前駆体で被覆された基板を熱分解すると、溶剤の多くは比較的低温で蒸発し、基板上には余剰の前駆体材料の連続膜が残る。さらに加熱すると、金属およびリン酸塩以外のすべての種が除去され、金属リン酸塩の被膜が残る。何度まで加熱が必要かは、示差熱分析によって求めることができる。 $LaPO_4$ 前駆体の場合、600の温度まで短時間加熱することにより、確実に全体の変換が行われる。得られた膜のX線回折を行ったところ、単相のリン酸ランタンの形成が確認された。走査型電子顕微鏡検査によると、この膜は平滑、均一かつ化学量論的であった。揮発性の溶剤系を用いることにより、比較的低温で金属リン酸塩膜を形成することが可能となる。

40

【0021】

前駆体液は、金属、合金もしくはセラミックなどの適切基板上にコーティングするか、または酸化および/または腐食防止を必要とするセラミック材粒子と混合することができる。また、この液は、延伸して繊維化する、金型に入れる、または単独で用いることが可能である。いずれにせよ、この液は、空気中でのアニールまたは熱分解により、固体の安定

50

した形態に転換される。典型的には、アルミニウム組成物の場合、ある一定の時間、例えば1時間、通常750 を超える温度に加熱するか、またはより高い温度で加熱する必要がある。組成物が黒色または濃灰色を示した時点で、アニールが完了したことが分かる。

【0022】

少なくとも本発明のリン酸アルミニウム組成物に関しては、有機系前駆体の分解挙動により、少なくとも部分的に分子現象が制御され、これによって特異な無機化合物が生じると考えられる。この材料は、非晶質化合物を50%過剰に含み、かつナノ結晶をさらに含み得る。同材料は、環境温度から1400 以上の温度に長時間加熱した際、非晶質性を保持し、準安定である。上記前駆体溶液の貯蔵時間を増加させることにより非晶質含有率が増加すると考えられる。

10

当初の考察から、本発明のアニールした組成物の非晶質含有率は少なくとも2つの要因、すなわち、上記前駆体溶液の塗布および熟成に影響される事が明らかになった。第1の影響の例としては、繊維質基板に塗布された溶液の被膜は、1200 で2時間のアニールを行った後でも、ほぼ完全に非晶質であるように見えることが挙げられる。これは、アルミナ保護膜を有するムライト-アルミナ繊維上にコーティングおよびアニールした溶液をTEM分析することにより、最初に確認された。一方、アルミナ坩堝内において1000 で30分間合成した粉末は、かなりの割合の $AlPO_4$ 微結晶を含んでいる。上記前駆体溶液を熟成させることは、熱分解された生成物中の非晶質含有率にだけでなく、前駆体中のリン環境にも大きな影響を与えらると思われる。前記溶液を冷蔵庫で2年以内の一定期間、または室温で1ヶ月以上貯蔵すると、より高純度の非晶質成分が得られる傾向がある。

20

【0023】

テストを行った $AlPO_4$ 試料のうち、前記組成物/材料は、 $1.99 \sim 2.25 \text{ g/cm}^3$ 程度の低密度であったが、これに対しアルミナは 3.96 g/cm^3 であった。前記組成物は、低酸素拡散率を示し、75%の過剰アルミニウムを含む被験試料の化学的拡散率は、1400 において $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{秒}$ 程度であった。前記材料は、高放射率も示しており、宇宙空間での応用などの熱的保護システムに潜在的に有用である。熱伝導率は $1 \sim 1.5 \text{ W/m} \cdot \text{k}$ と測定されている。この材料は、様々な過酷な環境において不活性であり、溶融アルミニウムおよび固体酸化物をはじめとするほとんどの材料に対して非濡れ性を有する。0.25ミクロンという薄い被膜で、金属およびその他の表面を保護することができる。

30

【0024】

可能な用途としては、金属および金属/セラミック系熱的保護システム用熱的保護、腐食防止および酸化防止、高放射率コーティング、炭化ケイ素系および酸化物系セラミックマトリクスシステム用界面コーティング、金属系およびセラミック系システムの環境保護被膜、複合材用および繊維レーザ用繊維、溶融金属加工における腐食防止、断熱用モノリシック材料、触媒担体およびその他多数が挙げられる。前記材料は、低誘電率も有し得るため、レードームへの応用においても有用である。

【0025】

【本発明の実施例】

40

(実施例1)

75.46 g/Lの前駆体溶液を850 mL調製し、 $Al:P$ 比が1.75:1(0.375モル過剰の Al_2O_3)である非晶質リン酸アルミニウム材料を合成するため、408.94 gの $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を382 mLのエタノールに溶解し、500 mLの溶液を調製した。不活性雰囲気下の別の容器内で、25.23 gの P_2O_5 を300 mLのエタノールに溶解した。 P_2O_5 が溶解した後、両溶液を混合し、数分間攪拌した。溶液が完全に混合された後、これを150 の炉中の大型容器に1時間以上投入した。得られた粉末が完全に乾燥した後、空气中1100 で1時間アニールを行い、リン酸アルミニウム1モル当たり0.75モルの過剰アルミニウムを含む、非晶質リン酸アルミニウム粉末を形成した。

50

【 0 0 2 6 】

(実施例 2)

3 0 4 ステンレス鋼の長方形試験片上に耐酸化性の非晶質リン酸アルミニウム被膜を形成するため、ある一定濃度に希釈した実施例 1 の前駆体溶液にこの試験片を浸漬した後、取り除いた。試料を流動空气中で乾燥し、溶剤を除去した。試料を 6 5 0 の炉中でさらに完全に乾燥した。同試験片を、同サイズ・同形状の未コーティングの 3 0 4 ステンレス鋼試験片と共に、空气中 1 0 0 0 (ランブ速度 1 0 C / 分) で 1 0 0 時間アニールし、1 0 C / 分で室温まで冷却した。各未コーティングの試験片の重量は、アニール前に測定した。重量はコーティングおよびアニール後に再度測定した。非晶質リン酸アルミニウムでコーティングした試験片の重量の増加は著しく少なかった。重量増加のデータを下記に示す。

【 0 0 2 7 】

【 表 1 】

空气中 1 0 0 0 °C でアニールした、未コーティングおよびコーティング済み (7 5 % の過剰 A l を含む A l P O₄) ステンレス鋼試験片の重量増加。重量増加は、アニールした未コーティング試験片に対するものである。

試料	当初 重量(g)	アニール後 重量(g)	増加した 重量(g)	増加した 重量%
非晶質リン酸アル ミニウム (コーティング含 む)	20.3727	20.4207	0.048	0.24%
未コーティング	20.6303	22.4123	1.782	8.64%

【 0 0 2 8 】

(実施例 3)

プラズマ溶射により固体基板に非晶質リン酸アルミニウム被膜を形成するために、実施例 1 で作製した非晶質リン酸アルミニウム粉末を、ボールミルで細かく均一な粒径 (約 2 0 ミクロン) に粉砕する。その後、微粒子プラズマ溶射法を用いてこの粉末を堆積させる (参照により本明細書中に援用されている米国特許第 5 , 7 4 4 , 7 7 7 号を参照)。

(実施例 4)

電氣的緻密化 (e l e c t r o c o n s o l i d a t i o n) により、非晶質リン酸アルミニウム塊を形成した (米国特許第 5 , 3 4 8 , 6 9 4 号参照)。微粉化した非晶質リン酸アルミニウム粉末を結着剤 (1 重量 % の P E G 8 0 0 0 および 2 重量 % の P E G 2 0 M) と混合した後、ペレットに圧縮した。このペレットを 1 2 0 0 °C で 5 時間予備焼結した。その後、ペレットを 1 3 0 0 °C で 3 0 分間電氣的に緻密化した。最終的に得られたペレットは、1 . 9 9 g / c m³ の密度を有していた。

【 0 0 2 9 】

(実施例 5)

実施例 1 の前駆体溶液から形成した粘着性ポリマーで、非晶質リン酸アルミニウム繊維を作製した。A l P O₄ 溶液を、その重量の 4 0 ~ 3 0 % が保持されるまで、5 0 ~ 6 5 °C で乾燥した。残留物は、概ね透明なガラス状の外観で、高い粘着性を有していた。未加工の繊維を針を用いて引き寄せ、粘着性の残留物に挿入し、すばやく抜いた。この繊維を、流動空气中 6 5 0 °F で直ちに乾燥させた。その後、この未加工の繊維を少なくとも 9 0 0 °C でアニールし、非晶質リン酸アルミニウム繊維を形成した。

【 0 0 3 0 】

(実施例 6)

希土類およびその他の金属イオンは、非晶質リン酸アルミニウム構造に導入が可能である。0.75モル過剰の金属（アルミニウムおよびエルビウム）を含み、その内5モル%がエルビウムである、エルビウムをドーブした前駆体溶液を、実施例1の非晶質リン酸アルミニウム溶液と同様の方法で合成した。31.2gの $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を75mlのエタノールに溶解した。別の容器中の不活性雰囲気グローブボックス内で、1.94gの $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ を20mlのエタノールに溶解した。前記硝酸エルビウム溶液を前記硝酸アルミニウム溶液に添加し、数分間攪拌した。別の容器中の不活性雰囲気下のグローブボックス内で、3.55gの P_2O_5 を40mlのエタノールに溶解した。10

P_2O_5 が溶解した後、前記硝酸アルミニウムとエルビウムの溶液を添加し、数分間攪拌した。その後、この溶液を150℃で約1時間乾燥し、1000℃で1時間アニールした。1000℃でアニールしたこの材料のX線回折により、リン酸エルビウム結晶を含まない非晶質構造が確認された。

【 0 0 3 1 】

(実施例 7)

図4は、公称等モル量の硝酸アルミニウム九水和物と五酸化リンとを含むエタノール前駆体溶液から合成された、化学量論的リン酸アルミニウムから得られる典型的なX線回折パターン(XRD)である。前記溶液を乾燥し、得られた粉末を空气中1100℃で1時間仮焼すると、「漆」黒色になる。上記パターンから、この材料は完全な結晶質ではなく、相当な量の結晶的無秩序または非晶質成分を含み得ることは直ちに明らかである。ブロードなピークをさらに詳しく検討すると、無秩序なトリジマイト型およびクリストバライト型の $AlPO_4$ が存在することが分かる。この材料を空气中でさらに長時間(1100℃、163時間)アニールすると、図4に示すような著しい結晶化を引き起こし、トリジマイトのピークはより明確に規定され、クリストバライトのピークは、主たるトリディマイトのピークから離れる。20

【 0 0 3 2 】

これに対し、図5は、上記前駆体溶液中の過剰アルミニウム($x = 0.75$ 、モル過剰75%)を有する合成されたリン酸アルミニウムのXRDパターンを示している。図4および図5に示されるパターンの著しい違いは直ちに明らかである。過剰アルミニウムを含む材料の回折パターンは、大規模な非結晶非晶質構造および向上した準安定性を示す、ブロードで低強度なピークを維持している。30

一つの理論や作業態様に限定するものではないが、過剰アルミニウムと共に、前駆体の設計は、本発明の組成物の調製の1つの要因であると考えられる。エタノールおよび加水分解による P_2O_5 のポリエステル化により、液体中のクラスターの化学的性質が制御されるが、その際、一連の分子現象が起こり、P、Al、Oおよび-OH間に特異な空間配位がなされ、これはゲル化および仮焼を通じて保持される。過剰アルミニウムを含む $AlPO_4$ を合成することにより、得られる材料/組成物の熱安定性が著しく向上する。

【 0 0 3 3 】

(実施例 8)

過剰アルミニウムを上記前駆体溶液に添加することにより、熱分解された生成物中には、規則的な四面体配位以外の相当な数の配位が存在することになり、限定するものではないが、これらには変形八面体配位のアルミニウムが含まれる。先行技術の結晶質リン酸アルミニウムは、四面体配位のアルミニウムおよびリンから構成されているが、本発明のリン酸アルミニウム材料/組成物の ^{27}Al MAS NMRは、配位数が4および6(4-and 6-fold)のアルミニウム(下記の実施例35a、実施例35b、図19および図20も参照)が共に存在することを明らかにしており、これは上記材料/組成物によって示される準安定性と合致している。

【 0 0 3 4 】

(実施例 9)

10

20

30

40

50

電氣的に緻密化したリン酸アルミニウムペレットの熱膨張率は、室温から 1100 までの膨張計測を行うことにより測定した(図6)。熱膨張係数は、熱膨張係数が約 $13 \times 10^{-6} / K$ である鋼よりもかなり低い。しかし、ステンレス鋼のコーティング試験から明らかのように、このような材料の非常に薄い被膜は、熱膨張の不一致に耐えることができ、かつ付着性を維持し、1000 まで加熱してから室温に戻してもクラックを生じない。

【0035】

(実施例10)

1200 で100時間アニールしたNextel720 アルミナ/ムライト繊維上の50nmの被膜のTEM分析によると、本発明のリン酸アルミニウム組成物が完全に非晶質を維持していることが分かる(図7)。ナノ結晶包接体は見られない。

(実施例11)

ニッケル系超合金は、タービン翼などの高温用途に頻繁に用いられている。しかし、高い使用温度での酸化は、依然として問題となっている。Ni系超合金片を本発明の $AlPO_4$ 材料でコーティングし、アルミナスケールの成長および破碎のキネティクスを実質上抑制し、本発明が高温での酸化を非常に効果的に抑制することを証明した。

【0036】

(実施例12)

本明細書に記載されている合成リン酸アルミニウム粉末は、薄膜として得られた完全な非晶質材料と異なり、非晶質マトリクスに埋め込まれたナノ結晶包接体を含み得る。アニールした粉末のTEM分析を行ったところ、2種類の異なる材料が見られた。1100 で1時間のアニールを行った後、20~30%の粉末試料が、分離したリン酸アルミニウム微結晶を含んでいた。しかし、試料のほとんどは、5~30nmの範囲のnmサイズの結晶包接体を含む非晶質/ガラス状マトリクスを含んでおり(図8)、十分に分散していた。1300 で100時間アニールした粉末のTEM分析によると、前記材料中のナノ結晶の全体的割合は実質的に同様であり、粒径は若干増加している(25~60nm)ことがわかる。

【0037】

(実施例13)

マトリクス中の $ErPO_4$ ナノ微結晶についても同様の結果が得られた。5モル%のErをドーブした粉末を、本明細書の他の箇所で記載したように調製した。1000 で1時間アニールしたErドーブ材料のTEM分析によると、未ドーブの材料(図9)と比較して、ナノ微結晶の割合に増加が見られる。EDSにより、これらのナノ結晶中にErが存在していることが確認される。1100 で1時間アニールしたErドーブ材料のXRD分析によると、はっきりとした $ErPO_4$ のピークが見られる。

【0038】

(実施例14)

本発明の組成物の熱伝導性は低く($1.0 \sim 1.5 W/mK$)、一般に用いられている熱保護コーティング材(図10)であるイットリア安定化ジルコニアよりも低い。したがって、このような材料は、環境保護と熱的保護の両方を同時に提供し、かつ1枚の被膜の塗布において得ることができるという可能性を秘めている。熱保護被膜はしばしばプラズマ溶射されるが、これには粉末を部分的に熔融させる必要がある。 $AlPO_4$ 粉末を鋼および鋳鉄にプラズマ溶射したが、XRDパターンには構造の変化は一切示されていない。

【0039】

(実施例15)

本実施例の $AlPO_4$ 組成物は、平滑で高密度な非晶質セラミック繊維として調製され、強度および耐クリープ性が高く、かつキズが生じやすい粒界が存在しない。高強度で耐クリープ性が高く高温で安定な繊維は、大きな構造的可能性を有するであろう(図11および下記のいくつかの実施例を参照)。

(実施例16)

本発明のリン酸アルミニウム材料／組成物は、非濡れ性および非接着性を有している。1400 までの熱安定性を有しているので、調理器具からエンジン部品までの幅広く利用されている、Teflon（登録商標）のような非接着性被膜の、高温での代替品になり得る。

【0040】

（実施例17）

溶液に含まれる微粒子のスラリーは、エアゾール噴霧によって基板に塗布することができる。したがって、 $AlPO_4$ 粉末のスラリー（平均粒径 = 16 ミクロン）を、溶液 100 mL 当たり粉末 5 g の割合で $AlPO_4$ 溶液に混合する。このスラリーを、加熱したステンレス鋼試験片にエアゾール噴霧する。その結果、 $AlPO_4$ 被膜に埋め込まれた $AlPO_4$ 粒子の被膜が得られる。この被膜は、前記鋼の表面に良好に付着する。 10

【0041】

（実施例18）

本発明の組成物／材料の被膜は、化学蒸着法（CVD）により得られる。CVD被膜は低温で堆積させることができ、これにより非晶質被膜が形成される。CVDにより、良好な化学量論制御も可能となる。したがって、アルミニウムアセチルアセトナートおよびリン酸トリメチルをトルエンに溶解する。この溶液を、液体送出補助型（liquid-delivery assisted）CVD系に投入する。この液体前駆体により、入念な混合および化学量論制御が可能となる。この溶液をフラッシュ蒸発器に移し、蒸発させる。この蒸気は反応器に入って反応し、基板上に固体として堆積される。 20

【0042】

（実施例19）

本発明の組成物を調製する他の方法は、固体を液体リン源（リン酸溶液、五酸化リン溶液等）と反応させることである。前記固体は、非晶質リン酸アルミニウムの形成を促進するアルミニウムを含んでもよい。したがって、少量のアルミニウムを含む固体をリン酸に浸漬する。この固体が800 を超える温度に加熱されると、表面のリンが少量のアルミニウムと反応し、非晶質リン酸アルミニウムが形成される。

【0043】

（実施例20）

本発明の複合被膜は、基板に堆積させることができる。固体粒子を $AlPO_4$ 溶液に添加し、スラリーを形成する。この複合被膜は、浸漬塗装、ブラシを用いた塗布、エアゾール噴霧などによって基板に堆積させることができる。この被膜が加熱ランプ下または炉中で完全に形成されると、 $AlPO_4$ 被膜に埋め込まれた粒子を含む複合被膜が作製される。これらの粒子はいかなる組成であってもよい。 30

【0044】

（実施例21）

ガラスは、蒸留水から湿り空気までの様々な雰囲気において腐食しやすい。ケイ酸ナトリウムガラスは一般的なガラスであり、このガラスは液体に浸漬しても、雨水にあたっても、または単に湿気のある倉庫に貯蔵しただけでも非常に腐食しやすい。ガラス容器は、中に入れられる液体によって腐食しやすい。水、酸性媒体および塩基性媒体は、ガラスの腐食を促進する。ガラス窓は、雨が降ると腐食をおこす。貯蔵されているガラスは、大気湿度が水滴としてその表面に付くため、局部的な点食を生じる。 40

【0045】

水素イオンとのイオン交換反応により、ナトリウムイオンは周囲の水に溶解する。この水に含まれる水酸基分はシリカも溶解するが、このプロセスにはより時間がかかる。ガラスの腐食を抑制するいくつかの方法が用いられている。商用として製造されているガラスの耐久性を高めるための一般的な方法としては、溶融物に他の成分を添加して保護被膜を形成することが挙げられる。ナトリウムの溶出を防ぐために、一般的には CaO 、 Al_2O_3 および MgO がケイ酸ナトリウム溶融物に添加されている。表面コーティングは、 SO_2 ガスを用いた処理を行って硫酸ナトリウムを生成し、微量のフッ素を含む雰囲気 50

でガラスをアニールすることにより行われる。

【0046】

本発明の組成物／材料は、ガラス上に透明な被膜を提供する。この被膜は非常に平滑に下に広がり、この被膜が容易に視認できるのは、これが妨害されている部分（浸漬塗装の際にこれが保持されていた部分など）だけである。このような被膜は、透明性を低下させることなく化学的耐久性を向上させるために用いることができる。本発明は、水素または水酸基のガラス表面への移動および腐食生成物のガラス外部への移動を抑制する保護層を提供することができる。

（実施例22）

本発明の水溶液は、不燃性かつ無毒のアルコール代替物として望ましい。水溶液は、輸送の際に特別な危険表示の必要も、作業場での大量の換気の必要もなく、水生システムおよびプロセスを用いた作業に慣れている製造業者にとってはより魅力的である。溶液を100の対流オープンで加熱することにより、 $AlPO_4$ の乾燥ゲルを作製した。この乾燥ゲルは白色で柔らかい。このゲルを脱イオン水に溶解した。このゲルは溶液に容易に溶け込み、粘着性の黄色がかった溶液が形成された。1100で1時間アニールした場合、XRDパターンは、典型的なリン酸アルミニウムの回折パターンを示す。1000で1/2時間アニールした場合、XRDパターンは、非晶質の盛り上がりを示したが、これは熟成した組成物／材料に典型的なものである。この粉末は漆黒色であり、ガラス状の概観を有している。

【0047】

水溶液は、より濃縮すること、すなわち、 $AlPO_4$ を、エタノール中での10～15重量%に対し、25重量%にすることが可能である。この溶液は、通常の浸漬塗装によりスライドガラスにコーティングされる。水溶液に関する一つの懸念事項は、膜形成特性が異なり、アルコール溶液を用いた場合と比べて、平滑な連続膜の形成が困難であるということである。

（実施例23）

前駆体溶液に関する上記の説明と関連して、針の挿入および引き抜きにより繊維を引き寄せることが可能な、粘着性の透明な液体を調製することができる。繊維前駆体は、ロータリエバポレータ内で前駆体溶液を約30重量%の濃度に濃縮することにより得られる。濃度が高くなりすぎるというリスクがあるため、繊維前駆体を調製するのは困難であり得る。繊維前駆体はそれ自体不安定である。濃縮後、透明な液体が残る。この液体は、10分～数時間安定しているが、やがて強い発熱反応において自然に分解する。得られた繊維前駆体は使用可能であるが、通常、大量の泡が存在している。しかし、溶液を、ロータリエバポレータから取り除いた直後に水浴に投入すると、分解の激しすぎる進行が抑制され、透明で若干黄色がかった液体が得られる。したがって、100mLの9.1重量%溶液をロータリエバポレータで40mLに濃縮した。温度は60であり、圧力を変化させ、エタノールを蒸発させ続けた。溶液が濃縮された後、これを広口ビンに注入し水浴中に放置した。15分後、分解が開始し、透明で粘着性を有する黄色がかった液体が残った。

【0048】

（実施例24）

繊維の用途としては、a) セラミックマトリクス複合材、金属マトリクス複合材に用いられる構造セラミック繊維（現在、SiCおよび各種酸化物繊維が開発中である）、b) 光ファイバー増幅器およびc) ファイバーレーザが挙げられる。これまで、繊維は繊維前駆体から手で延伸されていた（量産化のためには、前駆体は紡糸口金に送給し、連続したシングルフィラメントまたはマルチフィラメント（典型的には、直径10ミクロン）を形成する）。前駆体に細い棒を挿入し、すばやく引き抜くことにより、繊維を延伸する。直径は均一ではないが、これは手で延伸する方法という理由のためだけに起因している。得られる繊維は、平滑で高密度である。前記繊維は、1200で10時間まで安定性を示すが、1200で100時間経過後、リンの著しい減少が見られる。このような繊維の魅力的な利点は、非晶質マトリクス中のナノ結晶包接体を用いることにより強度、靱性、耐

10

20

30

40

50

クリープ性および熱膨張特性を高めるということであろう。したがって、前記実施例の前駆体中に、小型の金属製のへらをわずかに浸漬する。このへらを一定速度で引き抜いて、ステンレス鋼網片上に繊維を捕獲する。前記網をC型に折り曲げ、繊維が鋼の2箇所のみと接触するようにする。繊維を炉に投入し、空气中900で30分間アニールする。

【0049】

(実施例25)

膜は、浸漬塗装により、様々な基板上に作成することができるが、基板としては鋼が最も一般的である。試料を空気乾燥した後、赤外線ランプで加熱し、被膜を硬化させる。被膜は、炉中においてよりもはるかに早く硬化し、基板にもよるが、30秒~3分少々で硬化する。これにより、試料を炉に投入する工程が省略され、基板温度および加熱時間が減少する。前駆体状態から除去された種は、揮発性の順に、エタノールおよびその他の炭化水素(100未満)、硝酸塩(典型的には500超)および水酸基(粉末の場合、少なくとも1000超)である。非常に薄い膜(500オングストローム未満)の場合、温度限界ははるかに低くなり得る。注目すべきは、DTAにおける225付近での発熱ピークが、非晶質リン酸塩相の形成を示していることである。したがって、ステンレス鋼片の半分を前駆体溶液中で浸漬塗装した。前記鋼片をIRランプで2分間加熱した。得られた鋼片は、下半分が十分にコーティングされ、上半分は以前のままの状態に見える。これに対し、ステンレス鋼の半分を浸漬し、炉中でアニールした場合は、下半分は良好な組成物の被膜を示すが、鋼片全体が酸化により若干変色している。

10

【0050】

20

(実施例26)

本発明の組成物を、シリコンおよび鋼上に標準的なスピンコータを用いてスピンコーティングした。鋼片を浸漬し取り出すことにより、本明細書に記載の通りに調製されたリン酸アルミニウムを三次元工程で鋼にコーティングした後、鋼片全体を(例えば、ドリルプレスを用いて)回転させた。被膜は、浸漬塗装された標準的な鋼片よりも均一でクラックが少なかった。したがって、ステンレス鋼片を6.6g/Lのリン酸アルミニウム溶液に完全に浸漬した。鋼片を取り出し、直ちに回転させた(rpmは未定であるが、540未満である)。鋼片をIRランプで硬化させる。IRランプを鋼片に少しずつ近づけていくことにより、鋼片を5分間かけてゆっくりと硬化させる。

【0051】

30

(実施例27)

P₂O₅は非常に吸湿性が高いので、乾燥したグローブボックス内で調製することが最も好ましい。開放雰囲気で作業が可能かどうかを調べるために、P₂O₅をグローブボックスの外で秤量し、一晚放置した。全体として、P₂O₅は、当初の19gのP₂O₅から、水分を吸収して3.8g増加した。このシロップ状のP₂O₅をエタノールに溶解し、硝酸アルミニウム溶液を添加した。XRDパターンは、1100での1時間のアニール後に所望のリン酸アルミニウム組成物を示し、制御環境を用いることなく、雰囲気中で合成が可能であり、費用のかかる雰囲気制御の必要性が低減されていることを証明している。したがって、19.57gのP₂O₅を秤量して、実験室で22時間放置し、水分を吸収させ、乾燥状態の粉末の代わりに、シロップ状のコンシステンシーを得た。これをエタ

40

【0052】

(実施例28)

本発明の組成物は、浸漬塗装法によりガラスに塗布することができる。得られる被膜は、非常に平滑で透明である。被膜が連続している場合、特徴は光学顕微鏡では見えず、光に近づけた時にのみ見ることができる。ガラス上の被膜は、(表面傷を回復する)ガラス補強材として腐食を防止し、また、光学特性を変更するために必要とされている。したがって、顕微鏡用スライドガラスを17.6g/L溶液に浸漬した。この試験片を、冷風で乾燥するまでブロー乾燥する。低電力IRランプを用いると、緩やかに加熱することができ

50

る。乾燥後、高電力 I R ランプをつけ、前記試験片を 4 分間加熱する。

【 0 0 5 3 】

(実施例 2 9)

浸漬塗装したシリコンは、1 2 0 0 で長時間アニールすることができる。シリコン上の被膜は、安定した低誘電率被膜 (2 . 9 未満の誘電率が望ましい) として、半導体産業において有用であり得る。誘電率が 3 . 3 と低い本発明の典型的なリン酸アルミニウム粉末を作製した。2 . 9 という規準を満たすべく、さらなる最適化によってこれをさらに低減して、このような皮膜を作製するための安価な方法を提供し、同様の結果を達成することが可能である。したがって、シリコン片を浸漬塗装し、1 2 0 0 で 1 8 0 時間アニールした。T E M 断面図においてリンが明示されていないため、若干のコーティング劣化の兆候が見られる。同様の技術は、モリブデン基板のコーティングに用いることができる。

10

【 0 0 5 4 】

(実施例 3 0)

本発明の溶液は、噴霧乾燥することができる。得られる粒子は、平均粒径が 1 1 . 5 ミクロンであり、概して 5 ~ 2 5 ミクロンであった。1 1 0 0 で 1 時間アニールした粉末は、特徴的なスペクトルパターンを維持した。

(実施例 3 1)

1 3 5 0 cm^{-1} および 1 6 0 0 cm^{-1} におけるラマンピークは炭素元素に関連していることが確認された。いくつかの F T I R スペクトルにおける 1 3 5 0 cm^{-1} 付近のピークは、P = O によるものではなく、大気汚染によるものであることも確認された。本発明の粉末が黒色である原因は、炭素のナノ包接体が存在していることにありと考えられる。(粒径が 1 5 と小さい) ナノ結晶炭素は、ラマンスペクトルの 1 3 5 0 cm^{-1} および 1 6 0 0 cm^{-1} においてピークを示す。炭素の I R スペクトルは弱く、F T I R に炭素ピークが存在しないのはこのためである。

20

【 0 0 5 5 】

アニールした粉末の X P S 分析が行われた。アニールしたばかりの試料および (新しい表面を露出させるために) 粉砕した粉末の分析は、何れも P h y s i c a l E l e c t r o n i c s C o r p o r a t i o n (米国、ミネソタ州) によって行われた。アニールしたばかりの試料が 0 . 1 % 未満の炭素含有率を示したのに対し、粉砕した粉末は 1 . 6 % 近い炭素の存在を示した。しかし、この報告における粉砕された粉末に関する 1 . 6 % という値が疑問視された。この懐疑的な議論は、チャンバ内における粉末の分散を根拠としており、粉砕した粉末の表面を 1 5 0 0 除去するために広範囲のスパッタリングを行った際に除去されなかった表面汚染が若干存在することから生じた可能性がある (空気に曝されたあらゆる材料によくあると報告されている表面汚染を除去するために、アニールしたばかりの粉末からは 5 0 0 が除去された)。エネルギー分散型スペクトル (E D S) での検知限界は、通常少なくとも 1 重量 % 以上であるものの、この評価は、低 Z 検出器 (l o w Z d e t e c t o r) を用いた T E M 分析および S E M 分析によっても裏づけがなされている。また、非晶質マトリクス中には黒鉛包接体は観察されなかった。実際、これらの包接体の大きさが 5 n m 未満でありランダムに分布しているか、または非晶質酸化物マトリクスに混合したガラス形態で存在している可能性がある。

30

40

【 0 0 5 6 】

ラマン分光法と C H N S (炭素 - 水素 - 窒素 - 硫黄) 分析の両方により、本発明のリン酸アルミニウム材料中に炭素が存在していることが確認された。存在する炭素量は、粉末の色により示される。黒色粉末は、より明るい色の粉末よりも多くの炭素を含んでいる。「灰色」または「明るい色」とされている粉末でさえも、完全な灰色ではなく、これらは、粉砕される際には灰色に見える、黒・白領域が混じったものである。

いわゆる「カイザー・リグ (K a i s e r r i g) 」での検査のため、黒色の組成物 / 粉末のペレットをオークリッジ国立研究所に送った。このペレットは、全圧力 1 0 気圧下、1 5 % の蒸気を用いて 1 2 0 0 で 5 0 0 時間アニールされた。実験の際、ペレットは約 5 重量 % を失ったが、それ以外は完全な状態のようであった。ペレットはほぼ完全な白

50

色であった。表面を除去して表面汚染の影響が取り除かれ、ペレットのX線検査が行われた。X線回折パターンは、当初の粉末に類似していた(図12)。X線回折パターンは、著しい結晶化を示さなかった。光学顕微鏡で観察された際、ペレットは若干の分離した黒色粒子を有していたが、98%以上は白色であった。

【0057】

粉碎したペレットのTEM分析は、非晶質マトリクスに埋め込まれたナノ結晶包接体が存在していることを示している(図13)。電子線回折パターンは、スポットパターンに重なった拡散非晶質の環(diffuse amorphous rings)を示しており、これは本発明の組成物に典型的なものである。

ラマンスペクトルを取得した。用いられたマイクロラマンは、約3~5ミクロンの空間分解能を有するため、同じ試料において黒・白領域のスペクトルを取得することができる。黒領域は、 1350 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} 付近で常にピークを示した。これらのピーク強度は、試料同士で比例していた(scaled with each other)。白領域は、結晶パーリナイトと並んだ低い強度ピークを示し、 1350 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} においてはピークを示さなかった(図14)。

【0058】

さらなる分析はまだ行われていないが、本実施例の結果は、高温蒸気に対する耐性と共に低酸素拡散率が不可欠な要件である、石炭燃焼に用いられるSiC系複合材の環境保護被膜としての用途をはじめとする蒸気環境における用途に本発明が有望であることを示している。また、このような被膜を、(石油化学製品加工などの)中高温用途での蒸気を含んだ雰囲気を用いることもまた適切である。

本実施例の結果および本発明の1つの用途の例示として、燃焼温度を上昇させることにより石炭火力発電のエネルギー効果をさらに高める必要性が挙げられる。発電効率がより高くなれば、増加する電力需要の軽減および固体・ガス相の有害廃棄物の削減が促進される。最近カリフォルニア州において実証されているように、電力需要は著しく増加している。カリフォルニア州は計画停電に直面しており、これによって、地元企業は何百万ドルもの損害を被っている。確かに、できる限り環境に影響を及ぼすことなく増加する需要を補うためには、より効率の高い発電所が必要である。

【0059】

現在、ボイラー内の温度は550~650 である。一般に用いられている合金は、700 以上での使用に必要な特性を備えていない。次世代の超臨界ボイラー(Ultra-Supercritical Boilers)に要求される規格は、750 での高クリープ破壊強度および、10000時間の運転後の損失が断面わずか1mmという高い腐食耐性である。オーステナイト系ステンレス鋼は、安価であり高温において必要な強度を維持できるため、代替材料として好ましい。しかし、これらの合金は、高温での酸化ならびに石炭灰によるスルフィド化および腐食に関連する問題を有している。また、鋼部品の石炭灰による腐食に関する問題もある。しかし、石炭灰は、前記部品をすばやく被覆し、実質的には基板に保護膜を形成する。

【0060】

過去数十年間にわたり、石炭燃焼環境における金属および合金の保護に関する広範な研究開発が行われてきた。多くの新しい合金が、腐食速度を減速するための被膜と共に開発された。市販のステンレス鋼、改質ステンレス鋼、ニッケル系合金およびその他の耐腐食性についての研究が研究者によりなされてきた。フェライトステンレス鋼は、 FeSO_4 の形成により腐食する。ニッケルおよびコバルトを含む合金は、 NiSO_4 および CoSO_4 を形成しやすいため、容易に腐食することが判明している。これらの硫酸塩は、何れも Na_2SO_4 を含む低融点共晶を形成し、合金の腐食を促進する。クロム含有率の高い合金(25%超)は、クロミアスケールが酸化により成長するため、高い耐腐食性を示す。しかし、これらの合金も腐食を起こし、これはクロミアが緩やかに成長する中間温度において最も深刻である。燃焼ガス中に存在する硫黄は、酸化物スケールの質を劣化させる CrS_2 を形成し、その保護被膜としての効果はさらに低減する。これらの問題に対応す

るために、高い耐腐食性を有するタンタルおよびニオブなどのその他の合金化元素が鋼に添加されている。優れた酸化・腐食防止性を示す酸化アルミニウムスケールの開発を期待して、アルミニウム含有合金および金属間化合物 (Fe_3Al) が適用されている。しかし、これらのハイク合金およびほとんどの被膜は、広範に使用するには高価すぎる。

【0061】

一般的な発電所向けの使用において、必要な規格を妥当な費用で達成する好適なシステムはまだ見出されていない。この問題に対する一つの理想的な解決策は、一般に用いられているオーステナイト系鋼用の酸化・腐食防止材とし機能する安価な被膜であろう。本発明は、非常に容易に塗布が可能であり、かつ上記の問題に対する低価格な解決策となるであろう、安価な材料を提供する。発電所の温度を上昇させることができれば、その効率もまた向上し、一定量の石炭に対する出力電力の増加につながり、より低価格なエネルギーおよび燃焼させる石炭量が減少するという環境面でのメリットが提供される。これにより、電力製造のコストが削減されるだけでなく、莫大なものになり得る浄化コストも削減される。上記組成物は安価であり、例えば、溶液を熱交換チューブの外部またはボイラー内部に噴霧するといったように、塗布が容易である。

10

【0062】

(実施例32a)

好適なアルミニウム組成物用の前駆体溶液の ^{31}P NMR スペクトルは、硝酸アルミニウムが五酸化リン溶液と相互に作用して1つまたはそれ以上の特異な錯体を形成していることを示している。比較のために、エタノール中の五酸化リンの ^{31}P NMR スペクトルを示す。図15aは、エタノールに溶解した P_2O_5 のスペクトルを示しており、溶解直後に取得されたものである。図15bは、24時間の還流後の同溶液を示す。

20

【0063】

(実施例32b)

実施例32aのリン前駆体溶液に硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot (9\text{H}_2\text{O})$ を添加すると、 ^{31}P スペクトルが著しく変化する。図16a~図16bは、3つの混合前駆体溶液の3つのスペクトルを示す。1番下の曲線はC-1(化学量論的Al)であり、その他の2つはアルミニウムの添加を増加させたもの(C-1.5、50%の過剰Al、およびC-2、100%の過剰Al)である。これらのスペクトルと図1に示したスペクトルとの差異は容易に明らかである。

30

【0064】

[-15および -24 ppm] の間に新たなピーク群が現れている。これらのピークは、何れも P_2O_5 + エタノール前駆体のスペクトルには観察されていない。これらのピークは、アルミニウムとリン種との錯化に起因するものであると考えられる。Al含有量が、化学量論から2倍の過剰に増加する際、1つのパターンが観察される。

(実施例33)

実施例32bの溶液を、高温(1100)で長時間(160時間)アニールした。化学量論的組成物は、時間が経つにつれて若干結晶化するのに対し、過剰アルミニウムを含む本発明の材料からは、実質的に非晶質性を示すXRDパターンが得られ、準安定性の向上を示している(図17a~図17bを参照)。

40

【0065】

(実施例34)

本発明のアニールした材料/組成物のFTIRスペクトルは、いくつかの特異な特徴を示している。短時間のアニール(1時間)では、化学量論的組成物($x=0$)および非化学量論的組成物($x=0.25$ 、 0.5 および 0.75)は、何れも類似した特徴を示している。図18にそのスペクトルを示す。スペクトルは、主にAl-O-P結合を示しているが、Al-O-AlおよびP-O-Pに起因するいくつかの特徴も示している。Al-O-Al量は、アルミニウム含有率の増加に伴って増加していると思われる。化学量論的組成物は、ごく少量のAl-O-Alを含む。化学量論的組成物は、かなりはっきりとしたP-O-Pの特徴を示しており、これはAl:P=1.25の場合により小さく、Al

50

: P = 1 . 5 の場合は非常に小さく (または存在しない、確実なところは不明である) 、
A 1 : P = 1 . 7 5 の場合は現れない。

【 0 0 6 6 】

(実施例 3 5 a)

化学量論的組成物は、1 1 0 0 での1時間のアニール後にアルミニウム配位の変形を示している。このスペクトルのデコンヴォリューションを図 1 9 に示す。デコンヴォリューションスペクトルには、完全なスペクトルに加えて4つの曲線が存在している。3 9 p p m 付近の鋭いピークは、A 1 が規則正しい四面体配位にあることを示している。その他のピークは、アルミニウムが変形した配位にあることを示しており、これらを表 2 に示す。

【 0 0 6 7 】

【 表 2 】

10

化学量論的 AlPO_4 の ^{27}Al NMR スペクトルのデコンヴォリューション

四面体ピークの位置	八面体ピークの位置	相対面積
38.163		100
33.222		45.52
	10.749	11.11
	-16.356	14.84

20

【 0 0 6 8 】

(実施例 3 5 b)

非化学量論的組成物 ($x = 1 . 0$) の ^{27}Al MAS NMR スペクトルのデコンヴォリューションは、配位数が4のより規則正しいアルミニウムと共に、配位数が4の変形したアルミニウム種が存在することを示している (図 2 0) 。4 0 p p m 付近のピークは、四面体アルミニウムであり、緑色で強調されたピークフィットが規則正しい配位を示しているのに対し、赤で強調されたピークは、アルミニウムが変形八面体配位にあることを示している。配位数が4の規則正しいアルミニウムは、ナノ結晶中に存在しており、配位数が4および6の変形したアルミニウムは非晶質マトリクス中存在していると考えられる。表 3 に、相対的ピーク位置ならびに四面体アルミニウムおよび八面体アルミニウムの面積を示す。

30

【 0 0 6 9 】

【 表 3 】

八面体ピークの位置	四面体ピークの位置	相対面積
-9.37		15.667
7.027		26.06
	38.847	100
	40.206	43.13
	62.638	11.9

40

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】

1 0 0 0 での1 0 0時間のアニール後の未コーティングおよび AlPO_4 コーティングを施した3 0 4 型ステンレス鋼。コーティングを施した鋼片は、未コーティング鋼片 (4 . 5 ~ 8 . 6 %) と比較して、酸化による重量増加が著しく少なかった (0 . 0 8 ~ 0 . 2 4 %) 。

50

- 【図 2 a】
1 2 0 0 で 4 2 0 時間アニールした粉末の T E M 写真。
- 【図 2 b】
1 3 0 0 で 1 0 0 時間アニールした粉末の T E M 写真。
- 【図 2 c】
1 4 0 0 で 1 0 時間アニールした粉末の T E M 写真。
- 【図 2 d】
1 2 0 0 で 1 0 0 時間アニールした粉末の電子回折写真。
- 【図 3】
1 2 0 0 で 2 時間アニールしたアルミナ保護層を有する N e x t e l 7 2 0 繊維上の被 10
膜の T E M 写真。
- 【図 4 a】
1 1 0 0 で 1 時間アニールした化学量論的材料の X R D パターン。
- 【図 4 b】
1 1 0 0 で 1 6 3 時間アニールした化学量論的材料の X R D パターン。トリジマイトお
よびクリストパライトの結晶相の存在を示す、2 1 . 5 におけるピークの分裂に注目され
たい。
- 【図 5 a】
1 1 0 0 で 1 時間アニールしたリン酸アルミニウム材料 ($x = 0 . 7 5$) の X R D パタ
ーン。 20
- 【図 5 b】
1 1 0 0 で 1 6 3 時間アニールした同組成物の X R D パターン。トリジマイトピークの
差異が存在しないことに注目されたい。
- 【図 6】
本発明に係るリン酸アルミニウム組成物の熱膨張測定。
- 【図 7 a】
1 2 0 0 で 1 0 0 時間アニールした $A l P O _ 4$ コーティングを施した N e x t e l 7 2
0 繊維の T E M 写真。
- 【図 7 b】
1 2 0 0 で 1 0 0 時間アニールした $A l P O _ 4$ コーティングを施した N e x t e l 7 2 30
0 繊維の電子回折パターン。
- 【図 8】
非晶質マトリクスに埋め込まれた $A l P O _ 4$ ナノ結晶の T E M 明視野像。
- 【図 9】
1 0 0 0 で 1 時間アニールした E r ドープリン酸アルミニウムの T E M 写真。
- 【図 1 0 a】
 $A l P O _ 4$ (下方線)、Y S Z、熔融シリカ、ムライト・アルミナおよびスピネルの熱伝
導率。
- 【図 1 0 b】
 $A l P O _ 4$ (下方線) および一般的な熱保護材料である Y S Z の熱伝導率。 40
- 【図 1 1】
 $A l P O _ 4$ 繊維の断面 S E M 写真。
- 【図 1 2】
a で示される折れ線は、1 1 0 0 で 1 時間アニールした粉末の X 線回折パターンであり
、b で示される折れ線は 1 0 気圧、1 5 % の蒸気、1 2 0 0 で 5 0 0 時間アニールした
粉末 (白色) の X 線回折パターン。
- 【図 1 3 a】
非晶質マトリクス中のナノ結晶包接体を示す、実施例 3 1 の粉碎した白色ペレットの T E
M 写真。
- 【図 1 3 b】 50

非晶質マトリクス中のナノ結晶包接体を示す、実施例 3 1 の粉碎した白色ペレットの同試料の異なる領域の電子回折パターン。

【図 1 4】

1 4 0 0 で 1 時間アニールした AlPO_4 のラマンスペクトルであり、a で示される折れ線は同材料 / 組成物試料の黒領域、および b で示される折れ線は白領域である。

【図 1 5 a】

エタノールに溶解した五酸化リンの ^{31}P NMR で、溶解直後である。

【図 1 5 b】

エタノールに溶解した五酸化リンの ^{31}P NMR で、2 4 時間の還流後である。

【図 1 6 a】

アルミニウムの添加による効果を示す、混合前駆体溶液の液 ^{31}P NMR スペクトルで、全スペクトルを示す図。

【図 1 6 b】

b) アルミニウムの添加による効果を示す、混合前駆体溶液の液 ^{31}P NMR スペクトルで、アルミニウムの存在を反映したピークを示す図。

【図 1 7 a】

図 1 6 に示す溶液の、1 1 0 0 で 1 6 0 時間アニールした後の X 線回折パターンで、原寸大を示す図。

【図 1 7 b】

図 1 6 に示す溶液の、1 1 0 0 で 1 6 0 時間アニールした後の X 線回折パターンで、2 1 ° 付近のピークにおける差異を示すために拡大したものである。

【図 1 8】

1 1 0 0 で 1 時間アニールした化学量論的組成物および非化学量論的組成物の FTIR 。

【図 1 9】

1 1 0 0 で 1 時間アニールした化学量論的 AlPO_4 の ^{27}Al NMR スペクトルのデコンヴォリューション。

【図 2 0】

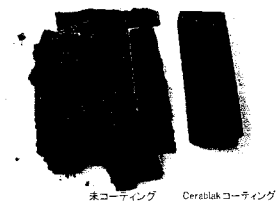
過剰アルミニウム組成物 $\text{Al} / \text{P} = 2$ (1 倍の過剰、 $x = 1.0$) の、1 1 0 0 で 1 6 0 時間アニールした後の ^{27}Al MAS NMR のデコンヴォリューション。

10

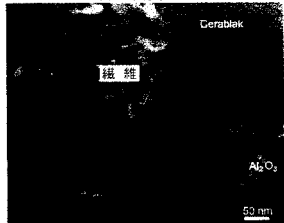
20

30

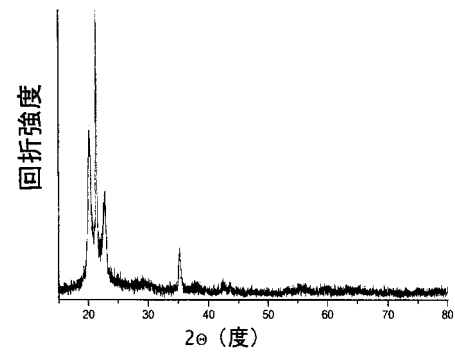
【図 1】



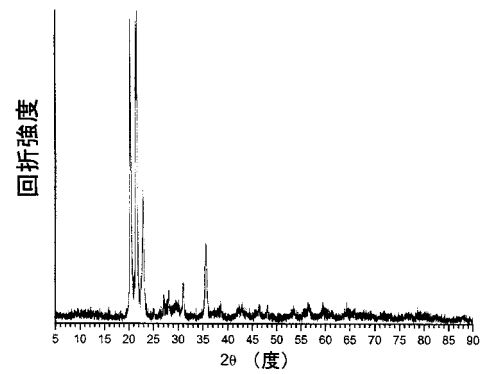
【図 3】



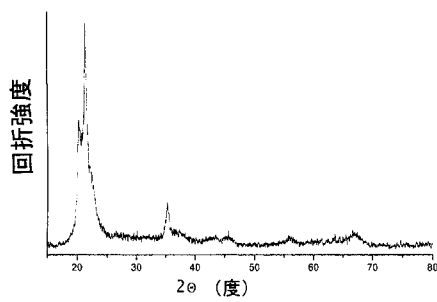
【図 4 a】



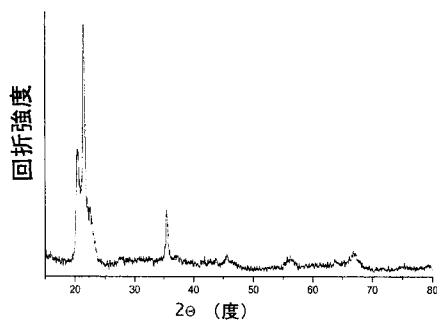
【図 4 b】



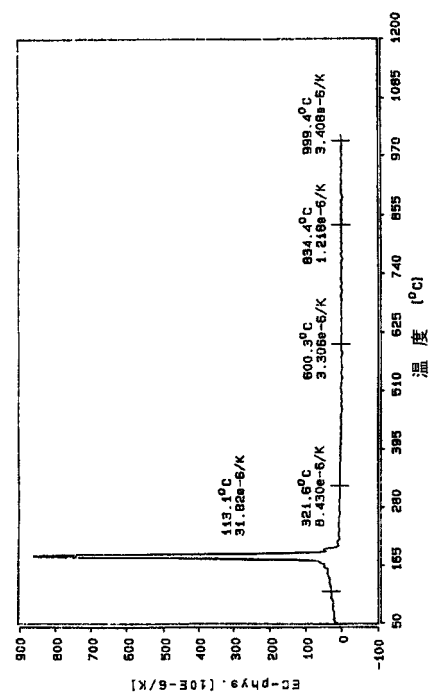
【図 5 a】



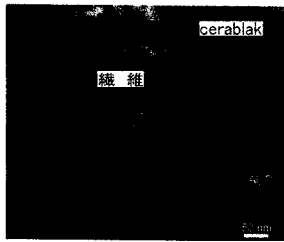
【図 5 b】



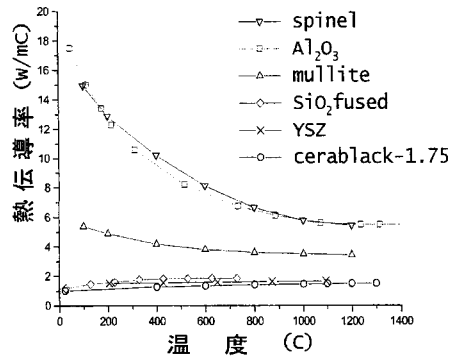
【図 6】



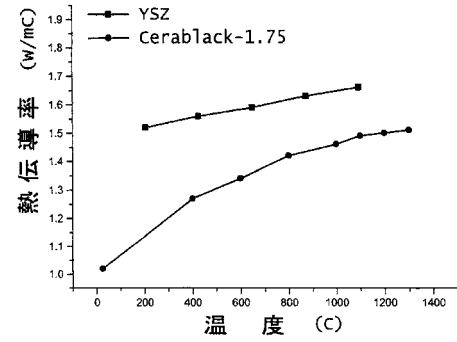
【図 7 a】



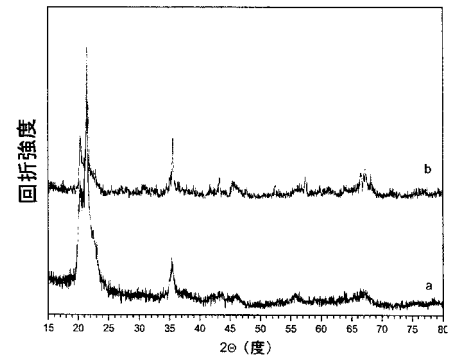
【図 10 a】



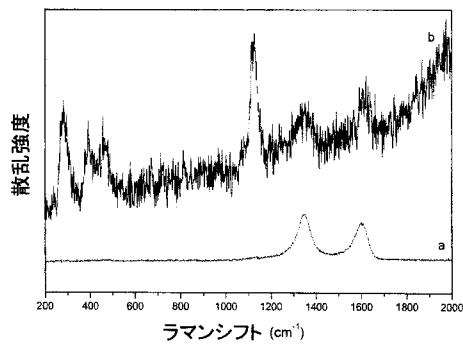
【図 10 b】



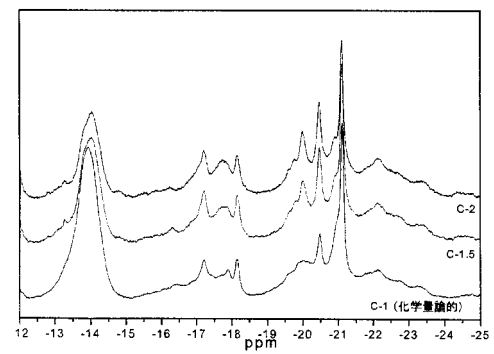
【図 12】



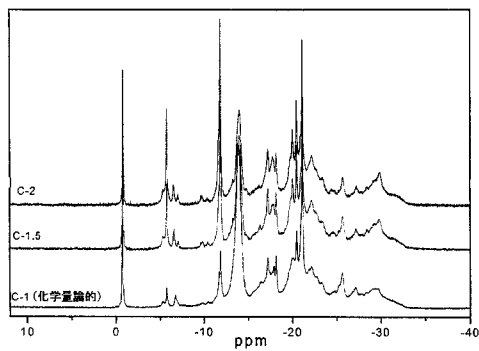
【図 14】



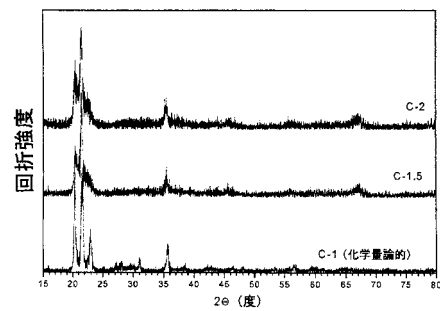
【図 16 b】



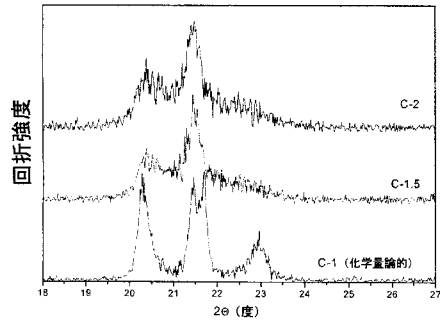
【図 16 a】



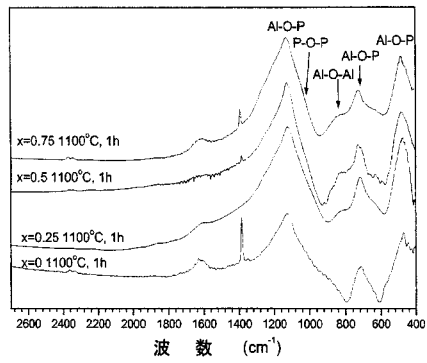
【図 17 a】



【図 17 b】



【図 18】



【国際公開パンフレット】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
28 February 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/16263 A1(51) International Patent Classification: **C01B 25/36**,
C01F 7/00

(21) International Application Number: PCT/US01/41790

(22) International Filing Date: 20 August 2001 (20.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/644,495 23 August 2000 (23.08.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **AP-
PLIED THIN FILMS, INC.** [US/US]; 1801 Maple
Avenue, Suite 5316, Evanston, IL 60201 (US).(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **SAMBASIVAN,
Sankar** [US/US]; 2210 W. Arthur Avenue #3, Chicago, IL
60645 (US). **STEINER, Kimberly, A.** [US/US]; 534 W.
Brompton #3N, Chicago, IL 60657 (US).(74) Agents: **DEKRUIF, Rodney, D.** et al.; Reinhart, Boerner,
Van Deuren, Norris & Reiselbach, S.C., Attn. Linda
Gabriel, 1000 North Water Street, Suite 2100, Milwaukee,
WI 53202-3186 (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, NI, TD,
TG).**Published:**

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

**WO 02/16263 A1**

(54) Title: HIGH TEMPERATURE AMORPHOUS COMPOSITION BASED ON ALUMINUM PHOSPHATE

(57) Abstract: A composition providing thermal, corrosion, and oxidation protection at high temperatures is based on a synthetic aluminum phosphate, in which the molar content of aluminum is greater than phosphorus. The composition is annealed and is metastable at temperatures up to 1400 °C.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

HIGH TEMPERATURE AMORPHOUS
COMPOSITION BASED ON ALUMINUM PHOSPHATEBackground of the Invention

This invention relates to synthetic inorganic compositions which remain metastable and possess other desired properties at mid and high temperature, for example, from 800°C to 1400°C and greater.

It is known to use metal oxide coatings for high temperature protection of substrates or other surfaces. Up to the present time, however, there are no known synthetic oxides which can remain amorphous and metastable at temperatures up to 1400°C or greater. Silica, for example, is known to devitrify/crystallize at temperatures slightly greater than 850°C. Other non-oxide materials, such as silicon oxy-carbide and silicon oxy-nitride rapidly oxidize and form crystalline phases at high temperatures in air.

Aluminum phosphate is a well known inorganic material that has found many uses in applications including catalysts, refractories, composites, phosphate bonded ceramics, and many others. Aluminum phosphate has a low density ($d = 2.56 \text{ g/cm}^3$). It is chemically inert and stable at high temperatures, as well as being chemically compatible with many metals and with most widely used ceramic materials including silicon carbide, alumina, and silica over a moderate range of temperatures.

Aluminum phosphate, however, is unsuitable for use as a high temperature ceramic material because it undergoes polymorphic transformations (quartz-type, tridymite and cristobalite) with corresponding large molar volume changes. Thus, it would be desirable to provide a synthetic form of aluminum phosphate which is metastable and remains substantially amorphous at increasing temperatures, or during heating and cooling cycles. Another desirable property would be to provide an aluminum phosphate composition having a low oxygen diffusivity at high temperatures or in harsh environments, in order to provide oxidation protection and corrosion resistance to substrates such as metals and ceramics.

Summary of the Invention

The present invention relates generally to substantially amorphous aluminum phosphate materials and/or compositions exhibiting metastability and various other

WO 02/16263

PCT/US01/41790

related properties under high temperature conditions. In part, metastability can be evidenced by retention of amorphous characteristics under oxidizing conditions, such morphology and the extent thereof due at least in part to the aluminum content of such materials/compositions, with those having an overall stoichiometric excess of aluminum exhibiting enhanced amorphous character and associated stability as compared to their stoichiometric counterparts. Such properties and related high-temperature attributes can be effected in the preparation of such materials/compositions, primarily by admixture of the aluminum precursor to the corresponding phosphate precursor to initiate various structural and/or compositional modifications which manifest themselves in the high temperature performance of the resulting aluminum phosphate material/composition. In particular, and as illustrated more clearly in the following examples, aluminum can be identified upon addition to a phosphate precursor and shown as contributing to the amorphous character and associated metastability of the resulting aluminum phosphate material/composition. Addition of a stoichiometric excess of aluminum precursor enhances the resulting amorphous character and metastability.

In part, the present invention is a metastable material including an aluminum phosphate composition, such a composition as can be represented having the formula $Al_{1+x}PO_4 + 3x/2$ wherein x is about 0 to about 1.5. The composition of such materials can be characterized by structural/compositional components absorbing radiation in the infra red spectrum at about 795 cm^{-1} to about 850 cm^{-1} , and can be further characterized by their presence at temperatures of at least about 1000°C . Without regard to any particular material or compositional phase, in various preferred embodiments of this invention, as discussed more fully below, x is 0 or about 0. In various other preferred embodiments, depending upon desired performance properties of the metastable material and/or end use application, x is about 0.1 to about 1.0. Generally, such materials are substantially amorphous, the degree to which in part dependent upon the value of x and the aluminum content of the entire composition. Depending upon such content and morphology, such materials are metastable at temperatures at least about 1200°C . As illustrated below, in the following examples, such materials can also include crystalline particles including but not limited to CaWO_4 , Al_2O_3 and ErPO_4 , such inclusions as can result from temperature treatment and/or incorporation of suitable precursor components. Such inclusions can be provided, as desired, to affect various material physical characteristics and/or

WO 02/16263

PCT/US01/41790

performance properties, including, but not limited to, modification of the material thermal expansion coefficient for a particular end use or composite fabrication.

In light of the above and in conjunction with the following examples and detailed descriptions, the present invention can also be a method of using the aluminum content of an aluminum phosphate composition to affect and/or control the metastability thereof. Such a method includes providing an aluminum phosphate composition from or using an aluminum salt precursor compound. The resulting aluminum phosphate composition has an aluminum content corresponding to that of the precursor compound, such aluminum content sufficient to provide a desired and/or predetermined compositional metastability. As illustrated below, and as would be understood to those skilled in the art, metastability of such a material can be evidenced spectroscopically showing an amorphous and/or non-crystalline aspect of the material. The material can have a certain metastability with an aluminum content stoichiometric with respect to phosphate. Generally, the metastability of such a material can be enhanced with a stoichiometric excess of aluminum. Aluminum content and resulting stability can be effected upon preparation of the corresponding precursor and admixture with a suitable phosphate precursor, as illustrated elsewhere herein. Metastability and various other optical, chemical and/or physical properties can benefit by inclusion of other metal components including but not limited to silicon, lanthanum and zirconium upon choice of and/or modification of a suitable precursor.

Accordingly, the present invention also includes, in part, a method for preparing a precursor solution for the formation of a metal phosphate composition, preferably an aluminum phosphate composition. Such a method includes preparation of a first solution of a metal and/or aluminum salt; preparing a phosphorus component; and admixing the solution and component. Typically, the phosphorus component is an alcoholic solution of phosphorus pentoxide, but other phosphorus components/phosphate precursors can be used with comparable effect as described elsewhere herein. Likewise and without limitation, the metal/aluminum component is provided in alcoholic solution, with choice of solvent dependent upon metal/aluminum solubility and compatibility with the corresponding phosphorus/phosphate component. Among the various departures from the prior art, this aspect of the present invention contemplates use of a stoichiometric excess of the corresponding metal and/or aluminum component in the preparation of such

WO 02/16263

PCT/US01/41790

a precursor and use thereof in the subsequent formation of the desired metal and/or aluminum phosphate material/composition. As described more fully elsewhere herein, preferred embodiments of this invention are directed toward suitable aluminum salt components, precursors and resulting materials/compositions, but various other metal components can be incorporated into the precursor solution to provide the resulting material/composition associated thermal, optical, chemical and/or physical properties.

In part, the present invention also includes a method of using an aluminum phosphate composition to enhance the oxidation resistance of an associated substrate. The method includes (1) providing an aluminum phosphate composition of this invention, preferably one having the formula $Al_1 + xPO_4 + 3x/2$, wherein x is about 0 to about 1.5; and (2) applying the composition to a suitable substrate. In various preferred embodiments, depending upon end use application and/or fabrication technique, the composition can be annealed either prior or subsequent to substrate application. Regardless, as illustrated below, such a composition can be dip-coated to provide a film on the substrate. Alternatively, without limitation, the composition can be prepared as a powder then either plasma—or aerosol—sprayed onto a substrate.

In part, the present invention can also include an aluminum phosphate product with aluminum-oxygen-aluminum structural moieties, absorbing radiation in the infra red spectrum at about 795 cm^{-1} to about 850 cm^{-1} . Such a product is obtainable and/or can be produced by (1) mixing an alcoholic solution of phosphorus pentoxide with a solution of an aluminum salt, the salt either stoichiometric or in stoichiometric excess with respect to the phosphorus precursor; and (2) heating the resulting admixture. Such a product is substantially amorphous, but can also provide for-crystalline particulate inclusions, as discussed above. As a representative embodiment, such particles are crystalline erbium phosphate inclusions prepared by incorporating an erbium salt with the aforementioned aluminum salt solution. Alternatively, illustrating another aspect of this invention, the product can include Group III A and/or Group III B-VI B metal oxide particles in amounts sufficient to modify the thermal expansion coefficient of the resulting product.

With regard to one or more aspects of the preceding discussion, the present invention can include a new class of phosphate compounds formulated to contain an excess amount of metal species in the composition; that is, with reference to a preferred embodiment, the aluminum atoms exceed the number of phosphorus atoms found in

WO 02/16263

PCT/US01/41790

stoichiometric aluminum phosphate. The excess can be more than one percent and preferably greater than five percent.

Whether compositions of this invention are stoichiometric or reflect an excess metal component methods for their preparation include those disclosed in U.S. Patent No. 6,036,762, the entirety of which is incorporated herein by reference. In accordance therewith, a precursor solution is formed from two liquid components. The first component is a metal salt dissolved in alcohol. The second component of phosphorus pentoxide is dissolved in alcohol. The two components are then mixed together in the desired molar proportions to provide a stable precursor solution, with the phosphate portion at least partially esterfying to form a polymer-like structure which uniformly entraps the metal ion.

The solution, as such, may be heated directly to remove the alcohol portion and other species and provide a pure metal phosphate. Preferably, however, the solution is applied as a coating to a non-porous or porous substrate using any suitable method, and the coated substrate is heated, typically to a temperature of less than 600°C, to obtain a uniform and pure coating of the metal phosphate on the substrate.

A particular advantage of this approach is that the precursor solution provides a substrate coating of even and uniform thickness for substrate application. After initial heat treatment, subsequent coatings may be applied to increase coating thickness. This methodology is applicable to the formation of precursor phosphate solutions containing more than one metal ion. The ability to adjust the concentration of the composite solution over a wide range is another distinct advantage, allowing for precise or controlled amounts of metal phosphates to be formed.

Further and as directed more particularly to the present invention, the aforementioned admixture/precursor solution can be dried and then annealed, for example, at temperatures of up to 800°C or greater, in air. The annealing step is believed to cause a transformation of the molecular structure, with the final product being more than 50% amorphous in content, and with the amorphous nature being sustained for long periods at temperatures up to 1400°C or greater without oxidation. Depending on the synthetic procedure and presence of other components or additives, the composition may also contain small crystalline inclusions which can impact other desirable properties, such as toughness and optical activity. The composition exhibits other desirable properties,

WO 02/16263

PCT/US01/41790

such as very low oxygen diffusivity, low thermal conductivity and high emissivity. Thus, a particularly suitable application is to use the composition as a coating on a substrate to minimize oxidation of the substrate at high temperatures.

The initially formed organic solution can be converted into any desired form. For example, the solution may be applied to a metal, ceramic or other substrate, such as ceramic composites and then annealed, or it may be converted into any desired shape, such as fibers or filaments or in any other desired molded form, or may be converted into a powder for application to substrates using a suitable spray technique. Various other end use applications are provided elsewhere, herein. Various materials/composites of this invention are available under the Cerablak trademark from Applied Thin Films, Inc.

Brief Description of the Drawings

Fig. 1. Uncoated and AlPO_4 coated type 304 stainless steel after 1000°C 100 h. The coated piece showed remarkably little weight gain from oxidation (0.08-0.24%) compared to the uncoated piece (4.5-8.6%).

Fig. 2. TEM micrographs of powders annealed to a) 1200°C 420h b) 1300°C 100h c) 1400°C 10h d) electron diffraction 1200°C 100h.

Fig. 3. TEM micrograph of a coating on a Nextel 720 fiber, with an alumina overcoat, annealed 1200°C 2h.

Fig. 4. XRD pattern of a stoichiometric material annealed to a) 1100°C for 1 hour, b) 1100°C for 163 hours. Note the splitting of the peak at 21.5, indicating the presence of crystalline tridymite and cristobalite phases.

Fig. 5. a) XRD pattern of an aluminum phosphate material ($x=0.75$) annealed at 1100°C for 1 hour, b) XRD pattern of the same composition annealed to 1100°C for 163 hours. Note the lack of differentiation of the tridymite peaks.

Fig. 6. Thermal expansion measurements for an aluminum phosphate composition, in accordance with this invention.

Fig. 7. TEM micrograph and electron diffraction pattern of AlPO_4 coated Nextel 720 fiber annealed to 1200°C for 100 hours.

Fig. 8. TEM bright field image of AlPO_4 nanocrystal embedded in the amorphous matrix.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

Fig. 9. TEM micrograph of Er-doped aluminum phosphate annealed to 1000°C for 1 hour.

Fig. 10. a) Thermal conductivity of AlPO_4 (lower line) with YSZ, fused silica, mullite alumina and spinel. b) Thermal conductivity of AlPO_4 (lower line) and YSZ, a common thermal barrier material.

Fig. 11. SEM micrograph of a cross-section of an AlPO_4 fiber.

Fig. 12. X-ray diffraction patterns of a) powder annealed at 1100°C, 1 hr and b) powder annealed at 1200°C, 500hr, 10 atm, 15% steam (white).

Fig. 13. TEM micrograph of crushed white pellet of Example 31, showing nanocrystalline inclusions in an amorphous matrix and electron diffraction pattern from different area of the same sample.

Fig. 14. Raman spectra from AlPO_4 annealed 1400°C, 1hr; a) black area, and b) white area from the same material/composition sample.

Fig. 15. ^{31}P NMR of phosphorus pentoxide dissolved in ethanol. a) soon after dissolution b) after 24 hours reflux.

Fig. 16. Liquid ^{31}P NMR spectra of admixed precursor solutions, showing the effect of aluminum addition. a) full spectrum b) plot showing peaks reflecting the presence of aluminum.

Fig. 17. X-ray diffraction patterns of the solutions shown in Fig. 16 after anneal to 1100°C, 160 hrs. a) full scale b) zoom to show the differences in the peaks near 21° .

Fig. 18. FTIR of stoichiometric and non-stoichiometric compositions annealed to 1100°C for 1 hr.

Fig. 19. Deconvolution of ^{27}Al NMR spectrum of stoichiometric AlPO_4 annealed to 1100°C, 1hr.

Fig. 20. Deconvolution of ^{27}Al MAS NMR of an excess aluminum composition $\text{Al/P}=2$ (1-fold excess, $x = 1.0$) after anneal at 1100°C, 160h.

Detailed Description of Several Preferred Embodiments

As discussed above, the present invention relates to a new class of metastable high-temperature amorphous inorganic compositions. A unique amorphous structure can be derived using a simple, low-cost sol-gel precursor. The thermal stability of the amorphous material is primarily controlled by metal content of the corresponding precursor, aluminum in preferred embodiments. Several compositions have been

WO 02/16263

PCT/US01/41790

synthesized in amorphous form and shown to be stable for hundreds of hours above 1200°C. Most crystalline materials of the prior art synthesized using sol-gel routes undergo amorphous to crystalline transition below 1000°C. In this case, however, and with aluminum phosphate as a generic example, thermodynamic equilibration to stable crystalline alumina and AlPO_4 phases does not occur until annealing above 1500°C. Calorimetric measurements revealed highly exothermic dissolution behavior suggesting the material to be thermodynamically unstable or metastable. Extremely low oxygen diffusivity in the amorphous material, which may be attributed to a special "Al-O-P" cluster, appears to be dominating the sluggish kinetics. Hermetically dense and adherent thin films (1000 Å or less) deposited by a simple dip coating process demonstrate remarkable ability of the material to protect stainless steel from oxidation at 1000°C (see, Fig.1 and Example 2, below).

When prepared as a film or coating, the material tends to remain completely amorphous whereas powders derived therefrom contain amorphous material with minor amounts, up to about 20-30%, of nanocrystalline inclusions (varying in size from 5-60 nm) of stoichiometric aluminum phosphate (Figs. 2 and 3). Likewise, as described elsewhere herein, the amorphous content and presence of nanocrystalline inclusions can also be affected by the stoichiometry of an aluminum precursor, with the use of a stoichiometric excess thereof reducing the incidence of such inclusions, increasing amorphous content and enhancing the metastability of the entire material/composition. Several properties characterizing such compositions of this invention are provided in Table 1, below.

Table I. Selected Illustrative Properties

Oxygen Diffusivity	$\sim 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (chemical diffusivity @ 1400°C)
Thermal expansion	$5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Thermal conductivity	1.0-1.5 W/mK (RT-1300°C)
Dielectric constant	3.3-6.35 (for x=0.5-0.75)

The very low oxygen diffusivity allows for the use of extremely thin amorphous protective coatings (50-100 nm) where cracking due to thermal stresses is less of a concern. This unique property can be exploited to provide protection for many metals and ceramics used in high temperature applications. Formation of nanocrystalline glass-ceramic composites may also provide the opportunity to tailor physical, thermal, mechanical, and optical properties for a number of applications. The

WO 02/16263

PCT/US01/41790

materials/compositions of this invention can be formed as a continuous film or as a powder (that can be plasma sprayed) or in a near-net shaped consolidated form. Some of the potential applications include oxidation and corrosion protection (low oxygen diffusivity and chemical durability), thermal protection for aerospace and space vehicles (high emissivity, low thermal conductivity, and low oxygen diffusivity), low observable thermally stable coatings (low dielectric constant), protection against molten metal (non-wetting character), interface coatings (non-wetting) and matrices (high strength and ease of fabrication) for ceramic matrix composites (CMCs).

A preferred method for making the composition of the present invention is described in the aforementioned U.S. Patent No. 6,036,762. An aluminum salt, such as aluminum nitrate having water of hydration is dissolved in an organic solvent, preferably an alcohol such as ethanol. A quantity of phosphorus pentoxide (P_2O_5) is dissolved in a separate container in the same solvent. The molar ratio of Al to P in the Al solution is greater than a one-to-one ratio with phosphorus and is preferably at least 1% and most preferably at least 5% greater. The upper practical limit of excess aluminum has not been determined, but compositions containing ten times excess aluminum have been prepared, and a 1.5 to 3.5 excess molar ratio appears to be most promising in terms of retaining the amorphous content at high temperatures.

More generally, as applicable to broader aspects of this invention, this synthetic approach provides a metal phosphate precursor solution from two separate liquid components using a common organic solvent. While a variety of organic solvents may be potentially useful, liquid alcohols are preferred, such as methanol or ethanol, with ethanol being most preferred. Accordingly, a first component of the precursor solution is prepared from a metal salt dissolved in alcohol such as ethanol. A mixture of salts of different metals may be employed. Nitrates, chlorides, acetates or any salt of metal soluble in alcoholic media may be used. The choice of metal salt and/or alcohol is limited only by associated solubility considerations.

The salt of any metal may be employed in the first component. For the preparation of coatings for use in high temperature reactive environments, reference is made to U.S. Pat. No. 5,665,463, incorporated herein by reference. The metal salt may comprise a monazite having the general formula MPO_4 , where M is selected from the larger trivalent rare earth elements or the lanthanide series (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu,

WO 02/16263

PCT/US01/41790

Gd and Th). Xenotimes as described in the above patent can also be prepared. Other di- and tri-valent metals such as aluminum are especially suitable.

The second component of the precursor solution is phosphorus pentoxide (P_2O_5) dissolved in the same solvent such as ethanol. Without limitation, there is believed a controlled reactivity between the alcohol and phosphorus pentoxide in which phosphate esters are produced. The esterification process continues, forming ester chains while the solution ages, and the solution becomes sufficiently polymeric such that good film forming properties are attained. The metal salt solution is preferably added to the phosphorus pentoxide solution shortly after preparation of the latter and before extensive esterification occurs.

The precursor solution can be prepared at a variety of concentrations, depending on the desired film microstructure. For example, using lanthanum nitrate, a solution providing up to 160 grams per liter yield of lanthanum phosphate can be obtained. The metal salt and the phosphate are provided in the mixture in either stoichiometric proportions or with an excess of metal salt to yield the desired metal phosphate.

As described more fully elsewhere, herein, the solution comprising the two components is shelf stable and can be converted to metal phosphate by heating. Since the solution has good wetting and coating properties, however, the preferred method of employment is as a coating on porous and non-porous substrates. For example, lanthanum phosphate has substantial utility as a coating on ceramic fibers, fabrics or in other structures used at high temperatures, *i.e.*, in excess of 1200°C. The phosphate coating allows for increased toughness for the composite as referred in U.S. Pat. No. 5,665,463. The solution may be applied as a coating on non-porous materials such as metals and metal alloys.

Upon pyrolysis of the precursor coated substrate, much of the solvent evaporates at a relatively low temperature, leaving a continuous film of residual precursor material on the substrate. Upon additional heating, all species except for metal and phosphate are removed, leaving a coating of the metal phosphate. The temperature to which heating is required may be evaluated by differential thermal analysis. For the $LaPO_4$ precursor, heating to a temperature of 600°C for a brief period assures total conversion. X-ray diffraction of the film obtained confirmed the formation of a single phase lanthanum phosphate. Scanning electron microscopy analysis of the film showed it to be smooth,

WO 02/16263

PCT/US01/41790

uniform, continuous and stoichiometric. The use of a volatile solvent system allows the metal phosphate to form at relatively low temperatures.

The precursor liquid can be coated onto a suitable substrate, such as a metal or alloy or ceramic or mixed with particles of ceramic material requiring oxidation and/or corrosion protection. In addition, the liquid can be drawn into fibers, placed in a mold, or used alone. Regardless, the liquid is converted into solid, stable form by annealing or pyrolysis in air. Typically, for aluminum compositions, this requires heating to temperatures normally above 750°C for a period of time, for example, for one hour, or at higher temperatures. Complete annealing becomes evident when the composition assumes a black or dark grey color.

With regard to at least the aluminum phosphate compositions of this invention, it is believed that the decomposition behavior of organic based precursor at least partially controls the molecular events leading to a unique inorganic compound. The material contains in excess of 50% of an amorphous compound and may also contain nanocrystals. The material remains amorphous and metastable when heated to temperatures from ambient and up to 1400°C or greater for extended period of time. It is believed that increased storage time of the precursor solution increases amorphous content.

Based on initial observations, it has been found that the amorphous content of the annealed composition of the present invention may be influenced by at least two factors, namely, application and age of the precursor solution. As an example of the first effect, coatings of solution applied on fibrous substrates appear to be substantially completely amorphous even after annealing at 1200°C for two hours. This has been initially confirmed by TEM analysis of solution coated and annealed on mullite-alumina fibers with an overcoat of alumina. On the other hand, powders synthesized in alumina crucibles at 1000°C for 30 minutes contain a significant fraction of AlPO_4 crystallites. Aging of the precursor solution appears to have a significant effect on the phosphorus environment in the precursor as well as the amorphous content in the pyrolyzed product. Storage of the solution in a refrigerator for a period of up to two years or at room temperature for over one month tends to yield more pure amorphous content.

Of the AlPO_4 samples tested, the composition/material had a low density in the order of 1.99 to 2.25 g/cm³, in comparison with 3.96 g/cm³ for alumina. The composition

WO 02/16263

PCT/US01/41790

the chemical diffusivity was in the order of $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ at 1400°C . The material also exhibits a high emissivity, potentially useful in thermal protection systems, such as space applications. Thermal conductivity has been measured at 1 to 1.5 W/m.k . The material is inert in various harsh environments, and has a non-wetting character to most materials, including molten aluminum and solid oxides. Coatings as thin as 0.25 microns are capable of protecting metallic and other surfaces.

Potential applications include thermal, corrosion and oxidation protection for metals and metal/ceramic-based thermal protection systems, high emissivity coatings, interface coatings for silicon carbide and oxide based ceramic matrix systems, environmental barrier coatings for metal and ceramic based systems, fibers for composites and fiber lasers, corrosion protection in molten metal processing, monolithic materials for thermal insulation, catalyst supports, as well as many others. The material may also possess a low dielectric constant, making it useful in Radome applications.

Examples of the Invention.

Example 1

To make 850mL of 75.46 g/L a precursor solution to synthesize the amorphous aluminum phosphate material with a 1.75:1 Al:P ratio (.375 molar excess Al_2O_3), 408.94 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 382 ml ethanol to make 500 ml of solution. In a separate container in an inert atmosphere, 25.23 g P_2O_5 was dissolved in 300 ml ethanol. After the P_2O_5 is dissolved, the two solutions were mixed together and allowed to stir for several minutes. After the solution was thoroughly mixed, it was placed in a large container in an oven at 150°C for one or more hours. After the resulting powder is completely dried, it was annealed in air to 1100°C for one hour to form amorphous aluminum phosphate powder with .75 moles excess aluminum per mole aluminum phosphate.

Example 2

To form an oxidation resistant amorphous aluminum phosphate coating on a rectangular coupon of 304 stainless steel, the piece was dipped in the precursor solution of Example 1, diluted to a certain concentration and removed. The sample was dried in flowing air to remove the solvent. The sample was dried more thoroughly in an oven at 65°C . The piece was annealed in air to 1000°C (at a ramp rate of $10^\circ\text{C}/\text{minute}$) for 100

WO 02/16263

PCT/US01/41790

hours and cooled to room temperature at 10C/minute, along with an uncoated piece of 304 stainless steel of the same size and shape. The weight of each uncoated piece was measured prior to anneal. The weight was measured again after coating and anneal. The amorphous aluminum phosphate coated piece showed remarkably less weight gain. The weight gain data is given in the table below.

Table I. Weight gain of uncoated, and coated (AlPO_4 , with 75% excess Al) stainless steel coupons annealed to 1000°C in air. The weight gain is related to the weight of the annealed, uncoated coupon.

<u>Sample</u>	<u>Original weight (g)</u>	<u>Weight after anneal (g)</u>	<u>Weight gained (g)</u>	<u>% Weight gained</u>
Amorphous aluminum phosphate (incl. coating)	20.3727	20.4207	0.048	0.24%
Uncoated	20.6303	22.4123	1.782	8.64%

Example 3

To form an amorphous aluminum phosphate coating on a solid substrate by plasma spray, amorphous aluminum phosphate powder made in Example 1 is milled to a small and uniform size (around 20 microns) in a ball mill. The powder is then deposited using the small particle plasma spray process (see, U.S. Patent No. 5,744,777 incorporated herein by reference in its entirety).

Example 4

Bulk amorphous aluminum phosphate is formed by electroconsolidation (U.S. Patent No. 5,348,694). Finely ground amorphous aluminum phosphate powder was mixed with a binder (1 wt% PEG 8000 and 2 wt% PEG 20M) and then pressed into a pellet. This pellet was pre-sintered at 1200°C for five hours. The pellet was then electroconsolidated at 1300°C for 30 minutes. The final pellet had a density of 1.99 g/cm³.

Example 5

Amorphous aluminum phosphate fibers were made from viscous polymer formed from the precursor solution of Example 1. The AlPO_4 solution was dried at 50-65°C until 40-30% of the weight is retained. The residue had a mainly clear, glassy appearance with a high viscosity. Green fibers were pulled with a needle, inserted into the viscous residue

WO 02/16263

PCT/US01/41790

and quickly removed. The fibers were dried immediately in flowing air at 650°F. The green fibers were then annealed to at least 900°C to form amorphous aluminum phosphate fibers.

Example 6

Rare earth and other metal ions can be incorporated into the amorphous aluminum phosphate structure. An erbium doped precursor solution with 0.75 moles excess metal (aluminum and erbium) of which 5mol% is erbium was synthesized in a manner similar to the amorphous aluminum phosphate solution of Example 1. 31.2 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 75 ml ethanol. In an inert atmosphere glove box in a separate container, 1.94 g $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 20 ml ethanol. The erbium nitrate solution was added to the aluminum nitrate solution and left to stir for several minutes. In a separate container in an inert atmosphere glove box, 3.55 g P_2O_5 was dissolved in 40 mL ethanol. After the P_2O_5 was dissolved, the aluminum nitrate and erbium solution was added and left to stir for several minutes. The solution was then dried at 150°C for about an hour and annealed to 1000°C for one hour. X-ray diffraction of this material annealed to 1000°C for one hour confirms the amorphous structure, with no erbium phosphate crystalline.

Example 7

Fig. 4 is a typical x-ray diffraction pattern (XRD) pattern obtained from stoichiometric aluminum phosphate synthesized from an ethanolic precursor solution containing nominal equimolar amounts of aluminum nitrate nonahydrate and phosphorus pentoxide. The solution was dried and the powder obtained was calcined to 1100°C in air for one hour and is "jet" black in color. It is immediately evident from the pattern that the material is not fully crystalline and may contain a significant amount of crystalline disorder or amorphous content. Closer examination of the broad peaks reveals the presence of disordered tridymite and cristobalite forms of AlPO_4 . Further annealing of this material for longer times in air (1100°C, 163 hours) does induce significant crystallization as seen in Fig. 4 where the tridymite peaks are much better defined, and the cristobalite peak is separate from the main tridymite peak.

In contrast, Fig. 5 shows the XRD pattern of aluminum phosphate synthesized with excess aluminum ($x=.75$, 75% molar excess) in the precursor solution. The striking difference between the patterns in Figs. 4 and 5 is immediately apparent: the diffraction

WO 02/16263

PCT/US01/41790

pattern for the material with excess aluminum retains broad, low-intensity peaks indicative of a large degree of non-crystalline amorphous structure and enhanced metastability.

Without restriction to any one theory or mode of operation, the precursor design, along with excess aluminum, is believed a factor in the preparation of the present compositions. The poly-esterification of P_2O_5 by ethanol and hydrolysis controls the chemistry of clusters in liquid during which time a sequence of molecular events occur yielding unique spatial coordinations between P, Al, O, and -OH which is preserved through gelation and calcination. Synthesis of $AlPO_4$ with excess aluminum significantly enhances the thermal stability of the resulting material/composition.

Example 8

The addition of excess aluminum to the precursor solution results in the presence of a substantial number of coordinations other than regular tetrahedral coordinations, including but not limited to distorted octahedrally coordinated aluminum, in the pyrolyzed product. Crystalline aluminum phosphate of the prior art consists of tetrahedrally coordinated aluminum and phosphorus, but ^{27}Al MAS NMR of the aluminum phosphate materials/compositions of this invention shows the presence of both 4- and 6-fold aluminum (see, also Examples 35a and 35b, and Figs. 19 and 20, below) consistent with the metastability exhibited therewith.

Example 9

Thermal expansion of an electroconsolidated aluminum phosphate pellet was measured by dilatometry from room temperature to 1100°C (Fig. 6). The thermal expansion coefficient is considerably lower than steel which has a thermal expansion coefficient around 13×10^{-6} /K. But, as evident from stainless steel coating experiments, very thin coatings of such materials are able to withstand the thermal expansion mismatch and remain adherent and crack free even after heating to 1000°C and returning to room temperature.

Example 10

TEM analysis of a 50nm coating on Nextel 720 alumina/mullite fiber annealed to 1200°C for 100 hours shows that the aluminum phosphate composition of this invention has remained completely amorphous (Fig. 7). No nanocrystalline inclusions are evident.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

Example 11

Nickel-based superalloys are frequently used in high temperature applications such as turbine blades. However, oxidation at high use temperatures is still a problem. Ni-based superalloy pieces were coated with an AlPO_4 material of this invention to substantially reduce the kinetics of alumina scale growth and spallation, demonstrating this invention dramatically reduces high-temperature oxidation.

Example 12

Aluminum phosphate powders synthesized as described herein can contain nanocrystalline inclusions embedded in the amorphous matrix, in contrast to completely amorphous material obtained as a thin film. TEM examination of annealed powders showed two distinct types of material. After 1 hour anneal at 1100°C , about 20-30% of the powder sample contained isolated aluminum phosphate crystallites. Most of the sample, however, contained an amorphous/glassy matrix with nm-sized crystalline inclusions that ranged from 5-30 nm (Fig. 8) and well dispersed. TEM studies of powder annealed to 1300°C for 100 hours shows that the overall fraction of nanocrystals in the material is essentially the same, with grain size increasing slightly (25-60nm).

Example 13

Similar results were obtained with ErPO_4 nanocrystallites in a matrix. 5mol% Er-doped powders were prepared as described elsewhere, herein. TEM analysis of Er-doped material annealed to 1000°C for 1 hour shows an increase in nanocrystalline fraction over the undoped material (Fig. 9). EDS confirms that Er is present in these nanocrystals. XRD analysis of Er-doped material annealed to 1100°C for 1 hour shows definite ErPO_4 peaks.

Example 14

The compositions of this invention have a low thermal conductivity (1.0-1.5 W/mK)—lower than yttria-stabilized zirconia, a commonly used thermal barrier coating material (Fig. 10). Such materials therefore show potential as providing both an environmental and thermal barrier simultaneously, and as can be achieved in application of in one coating. Thermal barrier coatings are frequently plasma sprayed, which involved partial melting of the powder. An AlPO_4 powder has been plasma sprayed onto steel and cast iron, and the XRD pattern does not indicate any changes in the structure.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

Example 15

An AlPO_4 composition of this example is prepared as smooth, dense amorphous ceramic fibers, having high strength and high creep resistance in the absence of grain boundaries where flaws form easily. A high strength, creep resistant fiber stable to high temperatures would have great structural potential. (See, Fig. 11 and several other examples, below.)

Example 16

The aluminum phosphate materials/compositions of this invention are non-wetting and non-bonding. With thermal stabilities up to 1400°C, they may provide a high-temperature substitute for Teflon®-like non-stick coatings in applications ranging from cookware to engine components.

Example 17

A slurry of fine particles in solution can be applied by aerosol spraying onto a substrate. Accordingly, a slurry of AlPO_4 powder (average particle size = 16 microns) is mixed into an AlPO_4 solution in a ratio of 5g powder/100mL solution. This slurry is aerosol sprayed onto a heated stainless steel coupon. The result is a coating of AlPO_4 particles embedded in an AlPO_4 coating. The coating adheres well to the surface of the steel.

Example 18

A coating of a composition/material of this invention is obtained by chemical vapor deposition (CVD). CVD coatings can be deposited at low temperature, thereby creating an amorphous coating. CVD also allows for good stoichiometry control. Accordingly, aluminum acetylacetonate and trimethyl phosphate are dissolved in toluene. This solution is placed in a liquid-delivery assisted CVD system. This liquid precursor will allow for careful mixing and stoichiometric control. The solution is transferred into a flash evaporator, where it is vaporized. This vapor enters into the reactor, and reacts and deposits as a solid on the substrate.

Example 19

Another route for the preparation of compositions of this invention can be through a reaction of a solid with a liquid phosphorus source (phosphoric acid, phosphorus pentoxide solutions, etc.). The solid may contain aluminum, which will promote the formation of amorphous aluminum phosphate. Accordingly, a solid containing a small

WO 02/16263

PCT/US01/41790

amount of aluminum is dipped in phosphoric acid. When this solid is heated above 800°C, the phosphorus on the surface reacts with the small amount of aluminum to form amorphous aluminum phosphate.

Example 20

Composite coatings of this invention can be deposited on a substrate. Solid particles are added to an AlPO_4 solution to form a slurry. This composite coating can be deposited on a substrate by dip coating, applying with a brush, aerosol spraying, etc. When this coating is fully formed under a heat lamp or in a furnace, a composite coating, containing particles embedded in an AlPO_4 coating is produced. The particles can be of any composition.

Example 21

Glasses are susceptible to corrosion in a variety of atmospheres, from distilled water to humid air. Sodium silicate glass is a common glass and is very susceptible to corrosion whether the glass is immersed in liquid, being rained on, or simply being stored in a humid warehouse. Glass containers are susceptible to corrosion from the liquid they are containing. Water and acidic and basic media promote corrosion of glass. Glass windows are subject to corrosion when it rains. Glass that is being stored is subject to localized pitting as atmospheric humidity deposits as drops on the surface.

Through an ion exchange reaction with hydrogen ions, the sodium ions dissolve into the surrounding water. The hydroxyl content in the water dissolves the silica as well, but this process is much slower.

Several methods of combating glass corrosion are used. Some common methods of increasing durability of commercially produced glasses include: the addition of other components to the melt and forming a protective coating. CaO , Al_2O_3 and MgO are commonly added to the sodium silicate melt to retard leaching of the sodium. Surface coatings are provided by treatment with SO_2 gas to form sodium sulfate and annealing the glass in a trace fluorine atmosphere.

The compositions/materials of this invention provide a transparent coating on glass. The coating goes down very smoothly, and the coating is only readily visible in areas where it has been disturbed (such as where it was held during dip-coating). Such coatings could be used to increase chemical durability without decreasing transparency.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

This invention could provide a protective layer, which limits the transport of hydrogen or hydroxyls to the glass surface, and the transport of the corrosion products out of the glass.

Example 22

Aqueous solutions of this invention are desired as a non-flammable, non-toxic alternative to their alcoholic counterparts. Aqueous solution does not require special hazardous labeling during shipping, does not require the large amount of ventilation in the workplace, and is more attractive to manufacturers accustomed to working with aqueous systems and processes. Dried AlPO_4 gel was produced by heating solution at 100°C in a convection oven. This dried gel is white and fluffy. This gel was dissolved into deionized water. The gel goes into solution easily, forming a viscous, yellowish solution. When annealed to 1100°C for 1 hr, the XRD pattern shows the typical aluminum phosphate diffraction pattern. When annealed to 1000°C for ½ hr, the XRD pattern showed an amorphous hump, that is typical of an aged composition/material. The powder is jet black and glassy in appearance.

An aqueous solution can be made much more concentrated: up to 25% by weight AlPO_4 versus 10-15 wt% in ethanol. This solution was coated onto a glass slide by standard dip coating. A concern with aqueous solutions is that the film formation characteristics are different and preparation of a continuous, smooth film may be more difficult than through use of an alcoholic solution.

Example 23

With reference to the preceding discussion regarding precursor solutions, a viscous, clear liquid can be prepared from which fibers can be pulled by inserting and retracting a needle. The fiber precursor is made by concentrating precursor solutions in a rotary evaporator to approximately 30wt% concentration. The fiber precursor can be difficult to prepare at the risk of becoming too concentrated. The fiber precursor is unstable on its own. After concentration, a clear liquid is left. This liquid is stable for 10 minutes – hours, but will eventually spontaneously decompose in a strong exothermic reaction. The resulting fiber precursor can be used, but there is generally a lot of foam. However, if the solution is put in a water bath immediately after removing it from the rotary evaporator, it keeps the decomposition from proceeding so violently, and a clear, slightly yellow liquid results. Accordingly, 100mL of 9.1 wt% solution is condensed to 40mL in a rotary evaporator. The temperature was 60°C, and the pressure was varied to

WO 02/16263

PCT/US01/41790

keep the ethanol evaporating. After the solution was concentrated, it was poured into a jar and kept in a water bath to sit. After 15 minutes, the decomposition started, and clear, viscous, yellow liquid remained.

Example 24

Intended fiber applications include a) structural ceramic fibers used in ceramic matrix composites, metal matrix composites—currently, SiC and a variety of oxide fibers are being developed, b) fiber-optic amplifiers, and c) fiber lasers. Fibers have been hand-drawn from fiber precursor (for scale-up, the precursor will be fed into a spinnerette to produce continuous single or multi-filaments (typically 10 microns in diameter. The fibers are drawn by putting a thin rod into the precursor, then quickly withdrawing it. The resulting fibers are smooth and dense. The diameter is not uniform, but due only to the hand drawing process. The fibers show stability up to 10 hours at 1200°C, but after 100 hours at 1200°C, dramatic phosphorus loss is seen. An attractive advantage of such fibers will be the use of nanocrystalline inclusions within the amorphous matrix to improve its strength, toughness, creep resistance, and thermal expansion properties. Accordingly, a small metal spatula is immersed slightly in the precursor from the preceding example. The spatula is withdrawn at a steady rate, and the fiber is caught on a piece of stainless steel mesh. The mesh is bent into a C shape, so the fiber was touching the steel at only 2 points. The fibers were put in a furnace and annealed in air at 900°C for 30 minutes.

Example 25

Films can be produced by dip coating onto a variety of substrates, steel being the most common. The sample is air dried, and then heated with an infrared lamp to cure the coating. The coating cures much more quickly than in the furnace, 30 sec to 3+ minutes depending on the substrate. This eliminates the step of putting the sample in the furnace and reduces substrate temperature and heating times. Species removed from the precursor state in order of their volatility are ethanol and other hydrocarbons (below 100°C), nitrates (typically above 500°C), and hydroxyls (at least above 1000°C in case of powders). For very thin films (below 500 angstroms), the temperature limits may be much lower. It is worth noting that the exothermic peak in the DTA around 225°C suggests formation of the amorphous phosphate phase. Accordingly, a piece of stainless steel is half-dip coated in precursor solution. The piece is heated with the IR lamp for

WO 02/16263

PCT/US01/41790

2 minutes. The resulting piece shows the bottom half well-coated and the top half still appears as it did previously. In contrast, when stainless steel is half-dipped and annealed in the furnace, the bottom half shows a good compositional coating, but the whole piece is slightly discolored from oxidation.

Example 26

The compositions of this invention have been spin coated onto silicon and steel in a standard spin coater. Aluminum phosphate prepared as described herein has also been coated in a 3-dimensional process onto steel by immersing the piece and removing it, then spinning the whole piece (e.g., use of a drill press). The coatings seem to be more uniform and have fewer cracks than standard dip coated pieces. Accordingly, a piece of stainless steel is immersed completely in a 6.6 g/L aluminum phosphate solution. The piece is withdrawn, and immediately spun (rpm to be determined, but less than 540). The piece is cured with the IR lamp. The piece is cured slowly by slowly bringing the IR lamp closer to the piece, over a period of 5 minutes.

Example 27

Because P_2O_5 is very hygroscopic, preparation is best carried out inside an dry glove box. To test the possibility of working in the open atmosphere, the P_2O_5 was weighed outside the glove box and left to sit overnight. Overall, the P_2O_5 picked up 3.8 g of water from an original 19g P_2O_5 . This syrupy P_2O_5 was dissolved in ethanol, and an aluminum nitrate solution was added. The XRD pattern shows the desired aluminum phosphate composition after 1100°C 1h anneal, proving it can be synthesized in ambient atmospheres without using controlled environment, thus reducing the need for expensive atm control. Accordingly, 19.57g P_2O_5 is weighed out and left to sit in the laboratory and was left for 22 hours, taking up water to provide a syrupy consistency, instead of powder as it is when it is dry. This was dissolved in ethanol and added to aluminum nitrate solution. The XRD shows the resulting aluminum phosphate after 1100°C, 1 hr anneal.

Example 28

Composition of this invention can be applied to glass by a dip coating process. The resulting coating is very smooth and transparent. Where the coating is continuous, it is featureless under the optical microscope, and is only noticeable when held up to the light. Coatings on glass are needed for corrosion protection, as a glass-strengthening aid (heal surface flaws), and for altering optical properties. Accordingly, a glass microscope

WO 02/16263

PCT/US01/41790

slide is dipped in a 17.6 g/L solution. The piece is blow dried with cold air until dry. A low power IR lamp provides gentle heat. After it is dry, the high power IR lamp is turned on and the piece is heated for 4 minutes.

Example 29

Dip coated silicon can be annealed 1200°C, for extended periods of time. Coatings on silicon may be useful in the semiconductor industry as a low dielectric stable coating (dielectric constants lower than 2.9 is desired); a typical aluminum phosphate powder of this invention with dielectric constant as low as 3.3 has been made; further optimization may even lower it further to meet the 2.9 criteria, providing an inexpensive way to make these coatings and achieved such results. Accordingly, a piece of silicon was dip coated and annealed at 1200°C for 180 hours. There is evidence of some coating degradation, as there is no phosphorus evident in the TEM cross-section. Similar techniques can be used to coat molybdenum substrates.

Example 30

Solution of the present invention can be spray dried. The resultant particles had a mean diameter of 11.5 microns and were generally between 5-25 microns. Powders annealed at 1100°C, 1 hr retained the characteristic spectral patterns.

Example 31

It has been determined that the Raman peaks at 1350 and 1600 cm^{-1} are related to elemental carbon. It was also determined that the peak near 1350 cm^{-1} in some FTIR spectra showed was the result of atmospheric contamination, not P=O. The presence of nanoinclusions of carbon is believed responsible for the black color of the powders of this invention. Nanocrystalline carbon (with a grain size as small as 15Å) shows peaks at 1350 and 1600 cm^{-1} in the Raman spectrum. Carbon has a weak IR spectrum, which explains why there are no carbon peaks in the FTIR.

XPS analysis was performed on annealed powders. Both as-annealed specimens and crushed powders (to expose fresh surfaces) were analyzed by Physical Electronics Corporation (MN, USA). The as-annealed specimens showed carbon content of less than 0.1 % whereas the crushed powders did show carbon presence near 1.6%. However, the report cast doubt on the 1.6% for the crushed powder. The skepticism was based on powder dispersion in the chamber, and may be the result of some surface contamination not removed during extensive sputtering to remove 1500Å of the surface from the

WO 02/16263

PCT/US01/41790

crushed powder (500Å was removed from the as-annealed powder to remove surface contamination that was reported to be typical for any material exposed to air). This assessment was also supported by TEM and SEM analysis with low Z detectors, although the detection limits with energy dispersive spectra (EDS) are generally above at least 1 wt %. In addition, no graphite inclusions have been observed within the amorphous matrix. It is indeed possible that the size of these inclusions are below 5 nm and are randomly distributed or that it is present in a glassy form mixed in with the amorphous oxide matrix.

Both Raman spectroscopy and CHNS (Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Sulfur) analysis have confirmed the presence of carbon in the aluminum phosphate materials of this invention. The amount of carbon present is indicated by the color of the powder. Black powder contains more carbon than lighter powder. Even powders described as "gray" or "light" are not truly gray, they are a mixture of black and white domains that appear gray when crushed.

A pellet of the black composition/powder was sent to Oak Ridge National Lab for testing in the "Kaiser rig." The pellet was annealed at 1200°C for 500 hours in a total pressure of 10 atmospheres, with 15% steam. The pellet lost approximately 5wt% during the experiment, but otherwise appeared intact. The pellet was almost completely white. The surface was removed to eliminate effects of any surface contaminants and the pellet was x-rayed. The X-ray diffraction pattern was similar to the original powder (Fig. 12). The XRD pattern did not indicate significant crystallization. When observed under the optical microscope, the pellet had a few isolated black grains, but was over 98% white.

TEM analysis of the crushed pellet indicates that there are nanocrystalline inclusions embedded in an amorphous matrix (Fig. 13). Electron diffraction patterns show diffuse amorphous rings superimposed on spot patterns, which is typical for the compositions of this invention.

Raman spectra were taken. The microRaman used has a spatial resolution of approximately 3-5 microns, so spectra could be taken of black and white domains in the same sample. Black areas consistently showed peaks near 1350 and 1600 cm^{-1} . The intensity of these peaks scaled with each other from sample to sample. White areas showed low intensity peaks which lined up with crystalline berlinite, and did not show the peaks at 1350 and 1600 cm^{-1} (Fig. 14).

WO 02/16263

PCT/US01/41790

Further analysis is pending, but the results of this example are encouraging for use of this invention in steam environments including its use as an environmental barrier coating in SiC-based composites used in coal combustion applications where low oxygen diffusivity combined with resistance to high temperature steam are critical needs. In addition, use of such coatings for steam-laden atmospheres for mid-high T applications (such as petrochemical processing) are also relevant.

To illustrate the results of this example and just one application of the present invention, there is a need make coal-fired power generation more energy efficient by increasing the combustion temperature. Greater efficiency of power generation will help alleviate increasing demand for power and reduce both solid and gas phase hazardous waste products. As is demonstrated in the state of California recently, power demand is increasing dramatically. California has been faced with rolling blackouts which have cost millions of dollars for businesses located there. Certainly, more efficient power generation plants are necessary to offset the increasing demand with limited environmental impact.

Currently, the temperatures in the boiler are 550-650°C. Commonly used alloys do not have the required properties for use at 700°C and above. The specifications required for next-generation Ultra-Supercritical Boilers are high creep rupture strength at 750°C, and high corrosion resistance, with the loss of no more than 1mm in cross-section after 100,000 hours of service. Austenitic stainless steels are desirable as a replacement material because they are inexpensive and can maintain necessary strength at high temperatures. However, these alloys encounter problems both with high temperature oxidation and sulfidation and corrosion by coal ash. There is also a problem with coal ash erosion of steel parts. However, the coal ash quickly coats the parts and, in effect, forms a protective layer on the substrate.

Over the past decades, extensive R&D has been conducted on protection of metals and alloys in coal combustion environments. Many new alloys have been developed, along with coatings to slow the rate of degradation. Researchers have explored the corrosion resistance of commercial stainless steels, modified stainless steels, nickel-base alloys and others. Ferritic stainless steels corrode by the formation of FeSO_4 . They have found that nickel and cobalt containing alloys corrode easily because of the ease of formation of NiSO_4 and CoSO_4 . Both of these sulfates form a low-melting eutectic with

WO 02/16263

PCT/US01/41790

Na_2SO_4 , increasing the corrosion of the alloy. High chromium content alloys (greater than 25%) show improved corrosion resistance, because a chromia scale grows from oxidation. However, these alloys are subject to corrosion as well, which is most severe at intermediate temperatures where the chromia grows slowly. The sulfur present in the combustion gas forms CrS_2 which degrades the quality of the oxide scale, further reducing its effectiveness as a protective coating. In response to these problems groups have added other alloying elements to the steels, such as tantalum and niobium which have increased corrosion resistance. Aluminum containing alloys and intermetallics (Fe_3Al) have been applied in hope of developing an aluminum oxide scale which shows superior oxidation and corrosion protection. However, these high-tech alloys and most coatings are prohibitively expensive for widespread use.

A suitable system which attains the necessary specifications at a reasonable cost for use for general power plant use has heretofore not been found. An ideal solution to this problem would be an inexpensive coating that would serve as an oxidation and corrosion barrier for a common austenitic steel. The present invention provides an inexpensive material that can be applied very easily, and would be a low-cost solution to the problem. If the temperature of the plant can be increased, the efficiency will also increase, leading to benefits of increased output power for a given amount of coal, which will give lower-cost energy, and environmental benefits of having to burn less coal. This not only saves money in processing power, but also reduces clean-up costs, which can be substantial. The compositions are inexpensive and easy to apply: spraying a solution onto the exterior of a heat exchanger tube or inside a boiler, for example.

Example 32a

^{31}P NMR spectra of a precursor solution for a preferred aluminum composition shows that the aluminum nitrate is interacting with the phosphorus pentoxide solution to form one or more unique complexes. For basis of comparison, the ^{31}P NMR spectrum of phosphorus pentoxide in ethanol is presented. Fig. 15a shows the spectrum of P_2O_5 dissolved in ethanol, and was taken shortly after dissolution. Fig. 15b shows the same solution after 24 hours of reflux.

Example 32b

The addition of aluminum nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ to the phosphorus precursor solution of Example 32a changes the ^{31}P spectrum significantly. Figs. 16a-b show three

WO 02/16263

PCT/US01/41790

spectra from three admixed precursor solutions: the bottom curve is from C-1 (stoichiometric Al), and the other two are for increasing aluminum addition (C-1.5, 50% excess Al; and C-2, 100% excess Al). The differences between these spectra and the spectra shown in Fig. 1 are readily apparent.

A set of new peaks appears between [-15 and -24ppm]. None of these peaks are observed in the P_2O_5 + ethanol precursor spectra. These peaks are believed due a complexation of the aluminum with the phosphorus species. A pattern is observed upon increase of Al content from stoichiometric to a 2-fold excess.

Example 33

The solutions of Example 32b were annealed to high temperature (1100°C) for long times (160 hrs.). The stoichiometric composition becomes somewhat crystalline over time, while those materials of this invention with excess aluminum provide XRD patterns showing substantial amorphous character—denoting enhanced metastability. (See, Figs. 17a-b.)

Example 34

FTIR spectra of annealed materials/compositions of this invention show several unique features. For short anneal times (1hr) both stoichiometric ($x = 0$) and non-stoichiometric ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) compositions show similar features. The spectra are shown in Fig. 18. The spectra show predominately Al-O-P bonds, but show some features attributed to Al-O-Al and P-O-P. The Al-O-Al seems to be present in increasing amounts with increasing aluminum content. Stoichiometric compositions contain a very small amount of Al-O-Al. Stoichiometric compositions show a fairly strong P-O-P feature, which is smaller in Al:P = 1.25, and is very small (or nonexistent, it is hard to be certain) in Al:P = 1.5 and does not show up in Al:P = 1.75.

Example 35a

Stoichiometric compositions show distortion in the aluminum coordination after 1100°C, 1 hr anneal. Fig. 19 shows a deconvolution of this spectrum. There are four curves in the deconvolution spectrum which add to the complete spectrum. The sharp peak near 39 ppm indicates Al in regular tetrahedral coordination. The other peaks indicate aluminum in distorted coordination and are listed in Table II.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

Table II. Deconvolution of ^{27}Al MAS NMR spectrum of stoichiometric AlPO_4 .

tetrahedral peak position	octahedral peak position	relative area
38.163		100
33.222		45.52
	10.749	11.11
	-16.356	14.84

Example 35b

Deconvolution of the ^{27}Al MAS NMR spectrum for a non-stoichiometric composition ($x = 1.0$) shows there are distorted 4-fold aluminum species, along with more regular 4-fold aluminum (Fig. 20.) The peak near 40 ppm is tetrahedral aluminum, and the peak fit highlighted in green shows regular coordination, while the peak highlighted in red shows aluminum in distorted octahedral coordination. The regular 4-fold aluminum is believed present in the nanocrystals while the distorted 4-fold and 6-fold aluminum is present in the amorphous matrix. Table III shows the relative peak positions and areas attributed to tetrahedral and octahedral aluminum.

Table III.

octahedral peak position	tetrahedral peak position	relative area
-9.37		15.667
7.027		26.06
	38.847	100
	40.206	43.13
	62.638	11.9

WO 02/16263

PCT/US01/41790

CLAIMS

1. A high temperature stable composition comprising aluminum phosphate wherein the ratio of aluminum to phosphorus is greater than one-to-one, said composition characterized by containing at least 50 percent by weight of an amorphous content, said composition being metastable of temperatures from ambient up to 1400°C.
2. The composition of Claim 1 additionally comprising a substrate, said composition being a coating on said substrate.
3. The composition of Claim 1 wherein said composition is in the form of a fiber.
4. The composition of Claim 2 wherein said coating protects said substrate from oxidation at elevated temperatures.
5. The composition of Claim 2 wherein said coating protects said substrate from corrosion at elevated temperatures.
6. The composition of Claim 1 comprising an additional metal.
7. An aluminum phosphate composition, said composition comprising aluminum phosphate wherein the amount of aluminum relative to phosphorus in said composition exceeds five percent, said composition being metastable at temperatures up to 1400°C.
8. A method for protecting a substrate from corrosion and oxidation at elevated temperatures, said method comprising the steps of applying a precursor solution to said substrate, said precursor solution comprising phosphorus pentoxide and an aluminum salt, wherein the ratio of aluminum to phosphorus is greater than one to one, and thereafter drying annealing said solution on said substrate.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

9. A metastable material comprising an aluminum phosphate composition having the formula $Al_{1+x}PO_{4+3x/2}$, wherein x is about 0 to about 1.5, said composition having structural components absorbing radiation in the infra red spectrum at about 795 cm^{-1} to about 850 cm^{-1} , said components present at temperatures of at least about 1000°C .
10. The material of claim 9 wherein x is about 0.
11. The material of claim 10 wherein x is about 0.1 to about 1.0.
12. The material of claim 11 wherein said material is substantially amorphous.
13. The material of claim 11 wherein said material is metastable at temperatures at least about 1200°C .
14. The material of claim 11 further including crystalline particles.
15. The material of claim 14 wherein said crystalline particles are ErPO_4 .
16. A method of using an aluminum phosphate composition to enhance substrate oxidation resistance, said method comprising:
providing an aluminum phosphate composition, said composition having the formula $Al_{1+x}PO_{4+3x/2}$, wherein x is about 0 to about 1.5; and
applying said composition to a substrate.
17. The method of claim 16 wherein said composition is annealed prior to said application.
18. The method of claim 16 wherein said composition is annealed after said application.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

19. The method of claim 16 wherein said composition is dip-coated onto a substrate.
20. The method of claim 16 wherein said composition is plasma-sprayed on a substrate.
21. The method of claim 16 wherein said composition is aerosol-sprayed onto a substrate.
22. The method of claim 16 wherein said composition is a slurry in a solution of a compositional precursor.
23. A method of using the aluminum content of an aluminum phosphate material to affect the metastability of said material, said method providing an aluminum phosphate material using an aluminum salt precursor compound, said material having an aluminum content corresponding to the aluminum content of said precursor compound, said precursor compound and said material aluminum content sufficient to provide a material metastability.
24. The method of claim 23 wherein said material aluminum content is stoichiometric.
25. The method of claim 23 wherein said material aluminum content is greater than stoichiometric.
26. The method of claim 23 further including a second component selected from the group consisting of silicon, lanthanum and zirconium.
27. An aluminum phosphate product having Al-O-Al structural moieties absorbing radiation in the infra red spectrum at about 795 cm^{-1} to about 850 cm^{-1} , said product obtainable by mixing an alcoholic solution of phosphorus pentoxide with a solution of an aluminum salt, and heating the admixture.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

28. The product of claim 27 wherein said product is substantially amorphous.
29. The product of claim 27 further including crystalline particles.
30. The product of claim 29 wherein said particles are crystalline ErPO_4 inclusions prepared by incorporating an erbium salt with said aluminum salt solution.
31. The product of claim 27 further including metal oxide particles, said particles selected from the group consisting of Group IIIA and IIIB-VIB metal oxides, said particles in an amount sufficient to modify the thermal expansion coefficient of said product.

WO 02/16263

PCT/US01/41790

Fig. 1 1/14

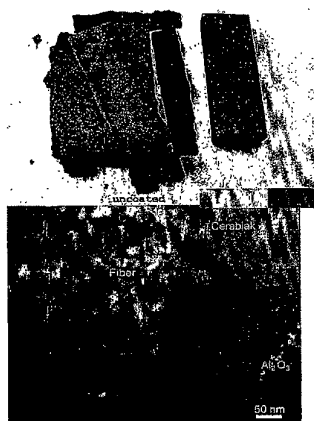


Fig. 3

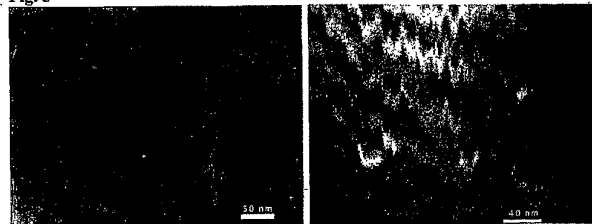


Fig. 2a

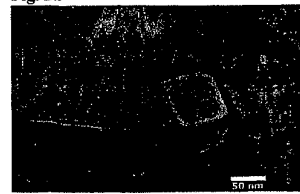


Fig. 2b

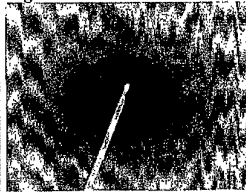


Fig. 2c

Fig. 2d

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

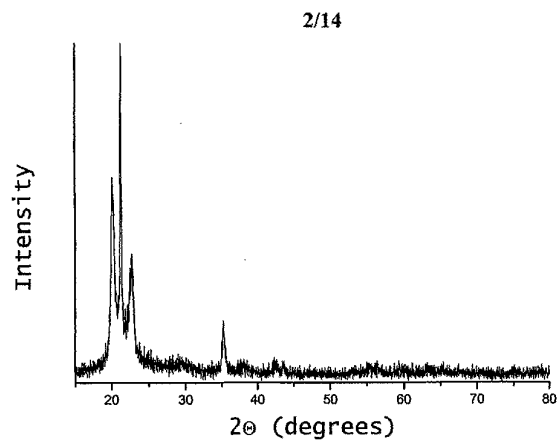


Fig. 4a

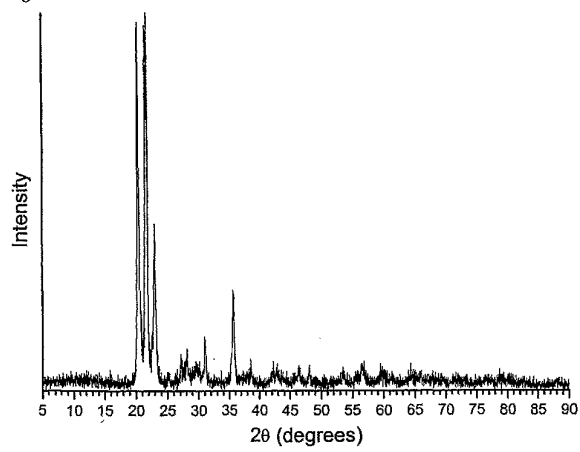


Fig. 4b

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

3/14

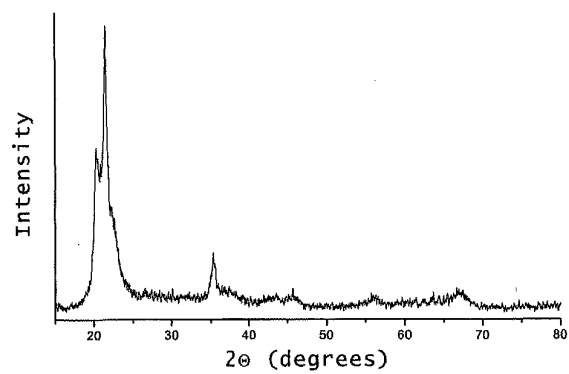


Fig. 5a

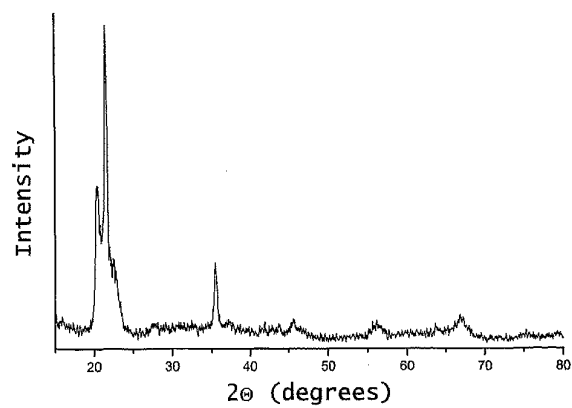


Fig. 5b

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

4/14

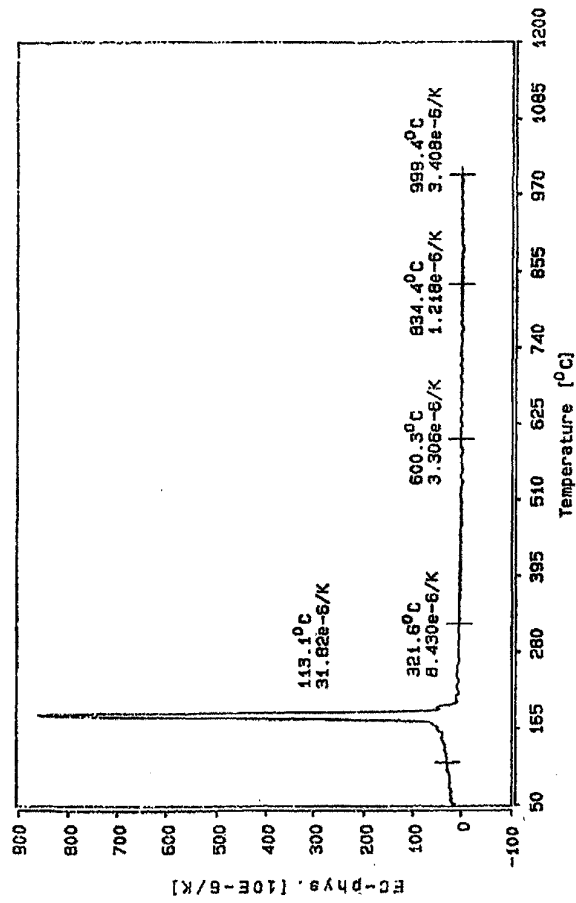


Fig. 6

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

5/14

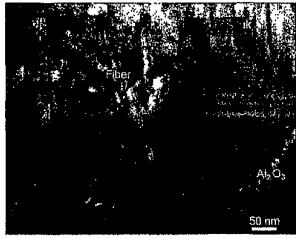


Fig. 7a



Fig. 7b

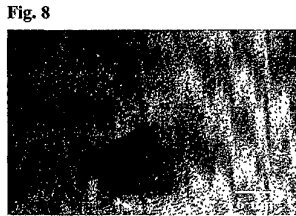


Fig. 8

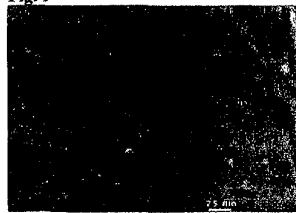


Fig. 9

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

6/14

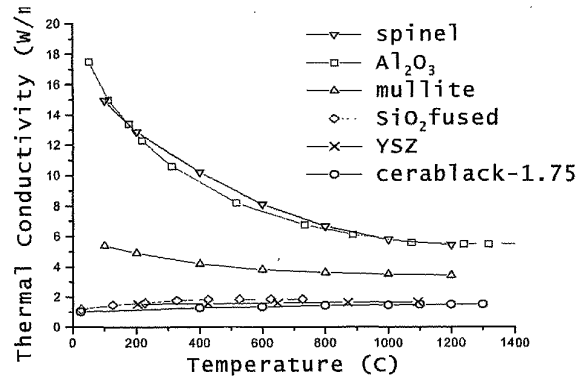


Fig. 10a

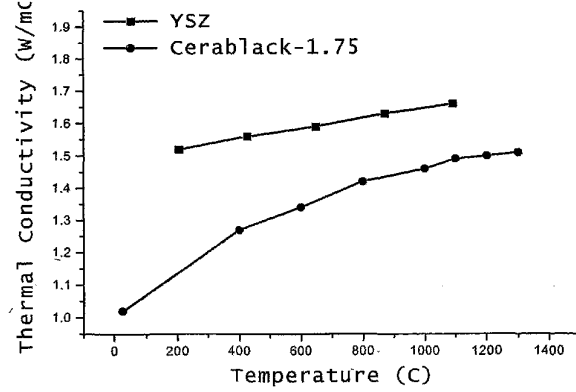


Fig. 10b

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

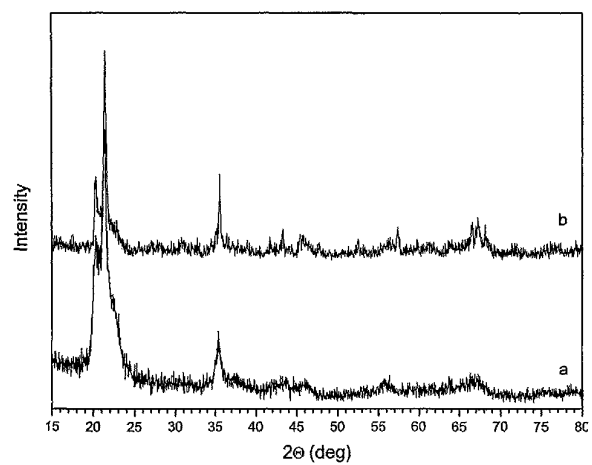
PCT/US01/41790

7/14

Fig. 11



Fig. 12



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

8/14

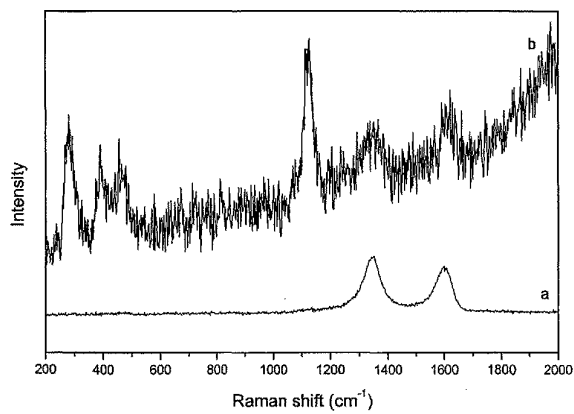


Fig. 13a



Fig. 13b

Fig. 14

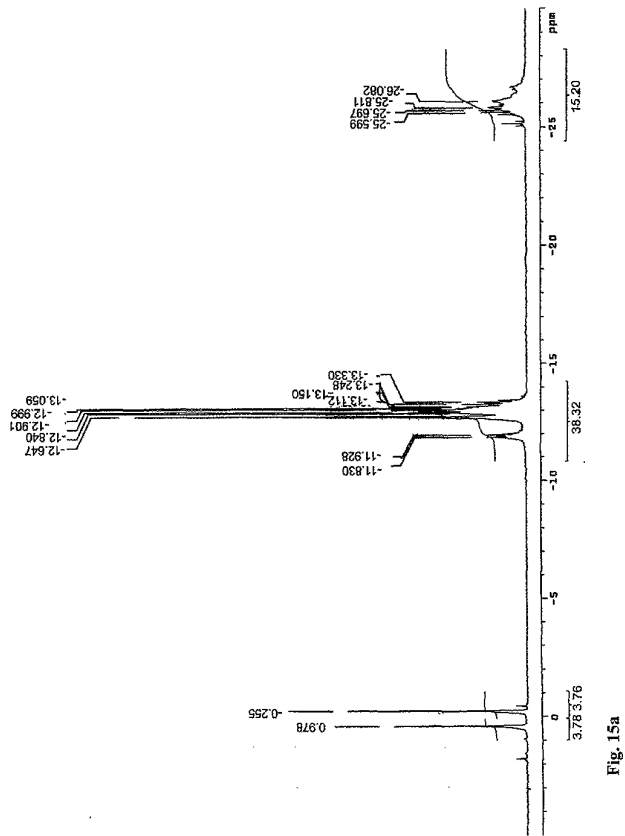


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

9/14

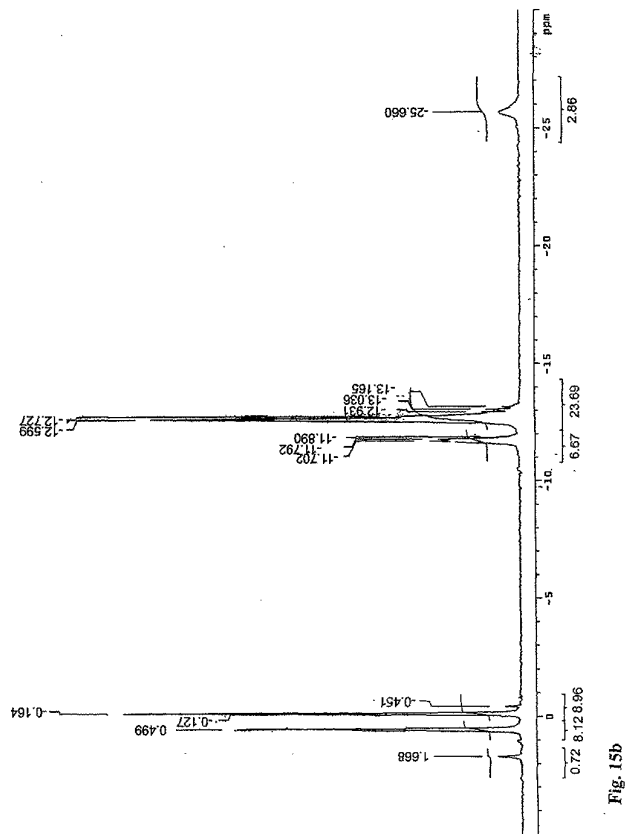


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

10/14



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

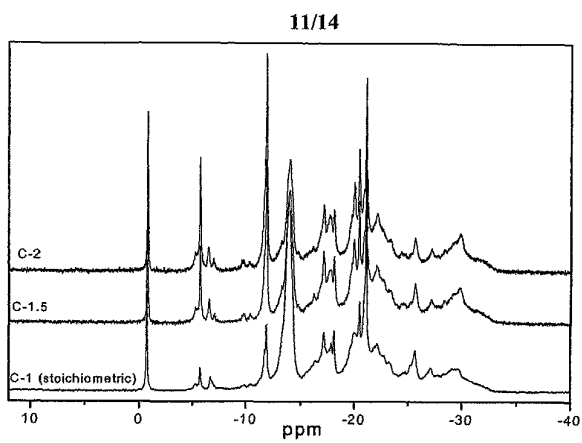


Fig. 16a

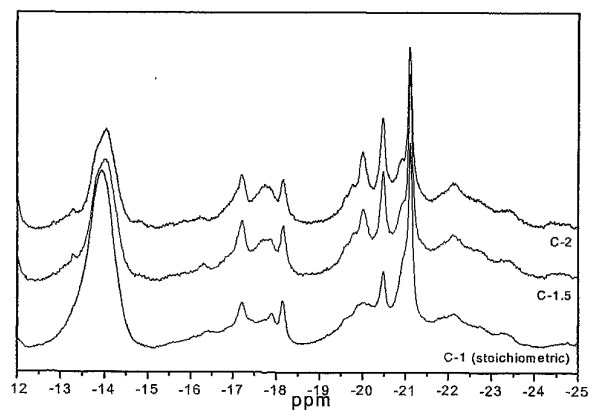


Fig. 16b

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

12/14

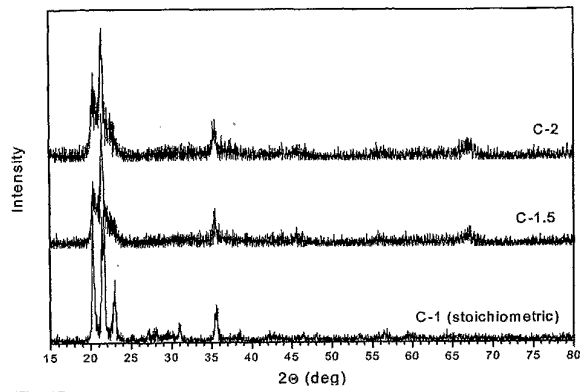


Fig. 17a

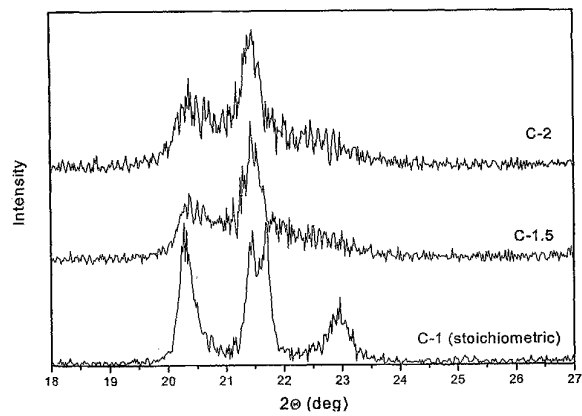


Fig. 17b

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

13/14

Fig. 18

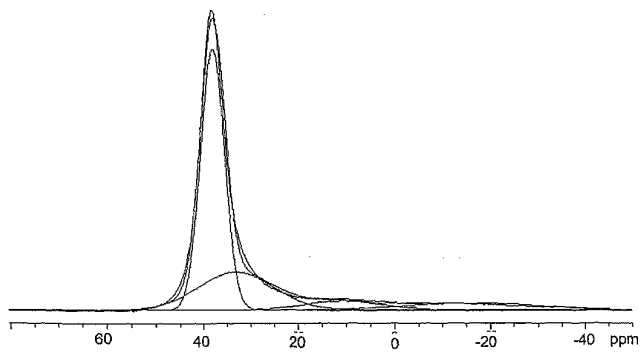
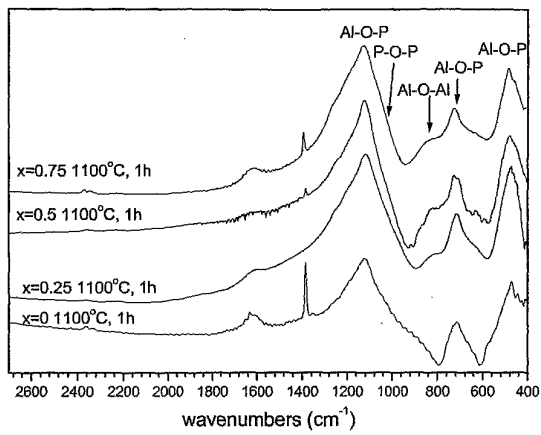


Fig. 19

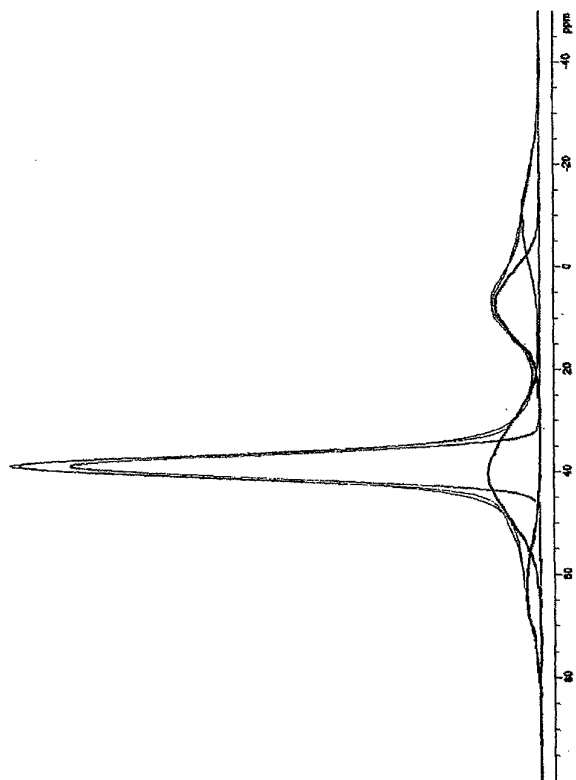
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/16263

PCT/US01/41790

Fig. 20

14/14



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/41790
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C01B 25/56; C01F 7/00 US CL : 106/14.05, 14.21; 252/287, 297; 423/305 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. : 106/14.05, 14.21; 252/287, 297; 423/305 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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	US 4,289,863 A (HILL et al) 15 September 1981, abstract and claims.	1,6,7
X	US 5,698,758 A (RIESER et al) 16 December 1997, abstract and claims.	1,6,7
X	US 6,022,513 A (PECORARO et al.) 08 February 2000, abstract, col. 4, lines 23+ and claims.	1,7
Y	US 4,551,652 A (COMPEN et al.) 05 November 1985, abstract, examples and claims.	16-22
Y	GB 1396795 A (FERRIE et al.) 04 June 1975, entire document.	16-22
Y	GB 1451145 A (MATSUSHIMA et al.) 29 September 1976, examples and claims.	16-22
<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	"T" Inter 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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"B" earlier document published on or after the international filing date	"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	
"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)	"A" document member of the same patent family	
"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 11 DECEMBER 2001	Date of mailing of the international search report 11 JAN 2002	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 505-3250	Authorized officer ANTHONY J. GREEN Telephone No. (703) 505-0661	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/41790
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)		
This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:	
3.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:		
Please See Extra Sheet.		
1.	<input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.	
2.	<input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3.	<input checked="" type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 1-7 and 9-22	
4.	<input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
Remark on Protest		
<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.		
<input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/41790

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING

This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I, claims 1-7, drawn to an aluminum phosphate composition possessing a ratio of aluminum to phosphorus of greater than one-to-one.

Group II, claim 8, drawn to a method of protecting a substrate from corrosion using a precursor solution.

Group III, claims 9-22, drawn to a metastable material comprising an aluminum phosphate composition having the formula $Al_xPO_{4-x/2}$, wherein x is about 0 to about 1.5.

Group IV, claims 23-26, drawn to a method of using aluminum content of an aluminum phosphate compound to affect the metastability of said material.

Group V, claims 27-31, drawn to an aluminum phosphate product having Al-O-Al structural moieties.

The inventions listed as Groups I-V do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Groups II-V do not require the particulars of Group I, namely an aluminum phosphate composition having a ratio of aluminum to phosphorus of greater than one-to-one. Note that Groups II and IV use materials other than those of Group I and that Groups III and V are products possessing limitations other than those recited in Group I.

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,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,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,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 スтейナー, キンバリー, エー.

アメリカ合衆国, イリノイ州 60657, シカゴ, 534 ダブリュー・ブロンプトン #3エヌ

Fターム(参考) 4J038 AA011 HA416 NA03 PA19