

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5073658号  
(P5073658)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl.

B02C 17/20 (2006.01)

F 1

B02C 17/20

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-524175 (P2008-524175)  
 (86) (22) 出願日 平成18年7月28日 (2006.7.28)  
 (65) 公表番号 特表2009-502484 (P2009-502484A)  
 (43) 公表日 平成21年1月29日 (2009.1.29)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/029334  
 (87) 國際公開番号 WO2007/016308  
 (87) 國際公開日 平成19年2月8日 (2007.2.8)  
 審査請求日 平成21年7月17日 (2009.7.17)  
 (31) 優先権主張番号 11/193,688  
 (32) 優先日 平成17年7月29日 (2005.7.29)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 508027866  
 プリメット プレシジョン マテリアルズ  
 , インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク 1485  
 O, イサカ, ハドソン ストリート  
 エクステンション 1005  
 (74) 代理人 100078282  
 弁理士 山本 秀策  
 (74) 代理人 100062409  
 弁理士 安村 高明  
 (74) 代理人 100113413  
 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】粉碎媒体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

セラミック材から形成された粉碎媒体粒子を含み、該セラミック材が 1250 nm 未満の層間間隔を有する、粉碎媒体。

## 【請求項 2】

前記層間間隔は 100 nm 未満である、請求項 1 記載の粉碎媒体。

## 【請求項 3】

前記層間間隔は 10 nm 未満である、請求項 1 記載の粉碎媒体。

## 【請求項 4】

前記粉碎媒体粒子は、約 150 マイクロメートル未満の平均寸法の断面直径を有する、10  
請求項 1 記載の粉碎媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

(関連出願の参照)

本出願は、同時係属中の 2004 年 3 月 10 日出願の米国特許出願第 10 / 797,343 号 (名称「MULTI-CARBIDE MATERIAL MANUFACTURE AND USE」) の一部継続出願であり、2003 年 3 月 11 日出願の米国仮特許出願第 60 / 453,427 号 (名称「SPHERES IMPARTING HIGH WEAR RATES」) に対する優先権を主張する。上記の出願の両方は、本明細書20

において、参考によって援用される。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、概して、粒子の縮小、特に粉碎媒体および粉碎媒体に関連する方法、ならびに小さな粒子組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

(発明の背景)

粒子の縮小(粉碎としても公知)は、例えば臼でひくことによって穀粒から粉を生成するために昔の人が行っていた、非常に古い技術である。色々な工業用途に使用するために、より小さくより揃った粉末を生成するため、製粉など、より洗練された手法が開発された。微粉碎処理では、一般的に、粉碎媒体を使用して生成物をより小さな寸法に押し潰したりまたは打ち碎いたりする。例えば、生成物は、比較的大きな粒子を有する粉末の形で提供され、微粉碎処理は、粒子の寸法を縮小するために使用され得る。

【0004】

粉碎媒体は、直径が数インチの鉱石粉碎物から、より小さな粒子を粉碎するために使用される比較的小さな粒子まで色々な寸法を有することができる。粉碎媒体は、更に球状、半球状、扁平球状、円筒状、斜傾状および棒状など、形状が大きく異なり、とりわけ砂粒などの不規則な自然な形状を含む他の形状も取る。

【0005】

一般的な微粉碎処理では、ミル(例えばボールミル、ロッドミル、アトリターミル、攪拌式媒体ミル、ペブルミルなど)として公知の装置において粉碎媒体が使用される。ミルは、一般的には、粉碎媒体の周りに生成物材料を配分して、回転させることによって、生成物材料粒子をより小さな寸法へと壊すように、粉碎媒体の間で衝突を起こさせる。

【0006】

極めて小さな粒子寸法(例えば、ナノメートル以下の寸法)の粒子組成物は、多くの新しい用途に役立つことが分かってきている。しかし、現在の従来からの微粉碎方法には、そのような粒子組成物を所望の粒子寸法に、かつ所望の汚染レベルで生成するためには能力上制約がある場合がある。化学沈殿などの、小さな粒子を生成するための他の処理法も利用されて来た。しかし、沈殿処理は、処理および生成の変動が大きく、処理時間が長く、コストが高いという特徴がある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、粉碎媒体の組成物およびそれに関連した方法、ならびに小さな粒子組成物を提供する。

【0008】

本発明の一形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、8グラム/立方センチメートルよりも大きな密度と $900 \text{ kgf/mm}^2$ よりも大きい硬度と $6 \text{ MPa/m}^{1/2}$ よりも大きな破壊靭性を有する材料とから形成される粉碎媒体粒子を含む。

【0009】

本発明の別の形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、セラミック材から形成された粉碎媒体粒子を有している。セラミック材は、1250nm未満の層間間隔を含む。

【0010】

本発明の別の形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、約150マイクロメートル未満の平均粒子寸法を有する粉碎媒体粒子を有しており、それら粒子は、 $6 \text{ MPa/m}^{1/2}$ よりも大きな靭性を有する材料から形成されている。

【0011】

本発明の別の形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、心材と該心材上に

10

20

30

40

50

形成された被覆とを有する粉碎媒体粒子を含む。コーティングは、複数の層を含んでおり、それら層の内の少なくとも一つは、100ナノメートル未満の厚さを有する。

#### 【0012】

本発明の別の形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、複数のナノ粒子をマトリックス材に分散したナノ結晶性複合材から形成された粉碎媒体粒子を有している。

#### 【0013】

本発明の別の形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、複数の粒子をマトリックス材に分散した複合材から形成された粉碎媒体粒子を有しており、分散された粒子は、8グラム/立方センチメートルより大きい密度の材料から形成されている。

#### 【0014】

本発明の別の形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、二つ以上の金属元素を有するセラミック化合物から形成された粉碎媒体粒子を含んでおり、それら粒子は、約150マイクロメートル未満の平均寸法を有している。

#### 【0015】

本発明の別の形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、100nm未満の平均粒子寸法と500ppm未満の汚染レベルを有する無機の粉碎された粒子組成物を生成するために無機供給粒子を粉碎することができる粉碎媒体粒子を含む。供給粒子は、粉碎された粒子組成物の平均粒子寸法の10倍よりも大きい平均粒子寸法を有している。

#### 【0016】

本発明の別の形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、25,000kJ/kg未満の比エネルギー入力で粉碎されたチタニア粒子組成物を生成するためにチタニア供給粒子を粉碎できる粉碎媒体粒子を有している。粉碎されたチタニア粒子組成物は、100nm未満の平均粒子寸法と500ppm未満の汚染レベルを有している。それらチタニア供給粒子は、粉碎されたチタニア粒子組成物の平均粒子寸法の50倍よりも大きい平均粒子寸法を有している。

#### 【0017】

本発明の別の形態で、粉碎媒体が提供されている。その粉碎媒体は、粉碎媒体粒子の少なくとも70%が約150マイクロメートル未満の平均粒子寸法を有すると共に鋼板圧縮試験に合格できるような粉碎媒体粒子を有している。

#### 【0018】

本発明の別の形態で、粉碎された粒子組成物が提供されている。その組成物は、100nm未満の平均粒子寸法と500ppm未満の汚染レベルの粉碎された無機粒子を有している。

#### 【0019】

本発明の別の形態で、方法が提供されている。その方法は、100nm未満の平均粒子寸法と500ppm未満の汚染レベルの無機の粉碎された粒子組成物を生成するために粉碎媒体粒子を使用して無機供給粒子を粉碎する工程を有している。それら供給粒子は、粉碎された粒子組成物の平均粒子寸法の10倍よりも大きい平均粒子寸法を有している。

#### 【0020】

本発明の他の形態、実施形態および特徴は、添付図面と関連させて考慮することで本発明の次の詳細な説明から明らかになる。添付図面は、概略図であり、尺度に合わせて描かれているものではない。図において、色々な図に示されている各々の同じ、またはほぼ類似した構成要素は、ただ一つの数字または符号によって表示されている。明瞭にするために、あらゆる構成要素があらゆる図において付標されているとは限らない。当業者が本発明を理解できるようにするために図示が不要な場合には、本発明の各実施形態の構成要素がすべて示されているとは限らない。本明細書中に参照によって援用されている全ての特許出願と特許は、それらの全体が参照によって援用されている。抵触した場合には、定義を含んで、本明細書が支配する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0021】

10

20

30

40

50

本明細書で、粉碎媒体について説明する。粉碎媒体は、粒子組成物を生成するための微粉碎処理で使用される。ある実施形態では、粉碎された粒子組成物は、非常に小さな粒子寸法（例えば、100 nm以下）および／または非常に低い汚染レベル（例えば500 ppm未満）を有することを特徴とする。更に、以下に説明するように、粉碎媒体粒子は、粉碎性能を改善するためにある一定の特性（例えば密度、硬度、耐久性）を有することが望ましくあり得る。粉碎媒体は、更に特定の材料組成物（例えばマルチ炭化物材（multi-carbide material））から形成され、および／または選定された寸法を有し、および／または特別の微細構造を有し、好ましい結果を提供することができる。多種多様な粒子組成物は、多くの用途に使用される粉碎媒体によって生成され得る。

## 【0022】

10

本発明の一形態は、ある特性を組み合わせた材料から形成された粉碎媒体を使用することで、異例な程の粉碎性能（例えば、非常に小さな粉碎された粒子寸法、非常に低い汚染レベル）を発揮することの発見である。例えば、極めて高密度で、大きい破壊靭性と非常に大きい硬度とを組み合わせた粉碎媒体は、そのような性能を高めることが分かった。

## 【0023】

粉碎媒体は、ある従来の粉碎媒体材料の密度よりも大幅に大きい超高密度材料から形成されることが好ましいであろう。超高密度の粉碎媒体は、微粉碎処理における粉碎媒体の効率を大幅に高めることが分かった。例えば、あるケースでは、粉碎媒体は8グラム／立方センチメートルより大きい密度を有する材料から形成され、あるケースでは、密度は12 g / cm<sup>3</sup>より大きく、またあるケースでは、密度は15グラム／立方センチメートルよりも大きく（例えば約17グラム／立方センチメートルに）できる。あるケースでは、密度を30グラム／立方センチメートル未満とすることが好ましい場合もある。粉碎媒体材料の密度は、従来の技術を使用して測定され得るものと理解されるべきである。

20

## 【0024】

ある実施形態では、粉碎媒体が大きい破壊靭性を有することも好ましい。大きい破壊靭性は、粉碎媒体の摩耗を大幅に低減することになり、それで、更に以下に説明するように、結果的に生成された粒子組成物が予期しない程低い汚染レベルとなることが分かった。例えば、あるケースでは、粉碎媒体は6 MPa / m<sup>1/2</sup>より大きな破壊靭性を有する材料から形成され、またあるケースでは、破壊靭性は9 MPa / m<sup>1/2</sup>より大きくなっている。破壊靭性は、ある実施形態では12 MPa / m<sup>1/2</sup>よりも大きくし得る。

30

## 【0025】

破壊靭性を測定するために従来の技術が使用されることがある。適切な技術は、試験される材料の種類に一部依存され得、該技術は当業者には公知である。例えば、押し込み破壊靭性試験はあるケースに適している。更に、例えば、硬い金属を試験する場合にはパルムクヴィスト（Palmquist）破壊靭性技術が適しているであろう。本明細書中に開示されている破壊靭性値は、材料の塊状試料で測定された破壊靭性値を示すことであると理解すべきである。あるケースでは、例えば、粉碎媒体が非常に小さな粒子（例えば、150マイクロメートル未満）の形を成している場合、破壊靭性を測定するのは難しく、実際の破壊靭性は、塊状試料で測定されたものとは異なり得る。

## 【0026】

40

ある実施形態では、粉碎媒体が非常に大きい硬度を有することが好ましい場合もある。非常に大きい硬度を有する媒体は、生成物との衝突当りのエネルギー移行が増大されることになり、それは次に粉碎効率を高めることになる。ある実施形態では、粉碎媒体は、900 kgf / mm<sup>2</sup>よりも大きい硬度を有する材料から形成されており、あるケースでは、硬度は1200 kgf / mm<sup>2</sup>よりも大きくなっている。硬度は、ある実施形態においては1700 kgf / mm<sup>2</sup>よりも大きくし得る。

## 【0027】

硬度を測定するために従来の技術が使用されることがある。適切な技術は、試験される材料の種類に一部依存するであろうが、当業者には公知である。例えば、一つの適切な技術には、ヴィックカース硬度試験がある（ASTM 1327に従う）。本明細書に開示され

50

ている硬度値は、材料の塊状試料で測定された硬度値が当てはまると理解すべきである。あるケースでは、例えば、粉碎媒体が非常に小さな粒子（例えば、150マイクロメートル未満）の形を成している場合、硬度を測定するのは難しく、実際の硬度は、塊状試料で測定されたものよりも大きくなり得る。

#### 【0028】

圧縮試験は、粒子の形状の場合に、粉碎媒体の特性（例えば、破壊靭性）を評価するために使用され得る。例えば、「鋼板圧縮試験」が使用され得よう。本明細書で使用されているように、「鋼板圧縮試験」は、硬化された4140合金鋼の二つの研磨された面の間にただ一つの粉碎媒体粒子を置き（ASTM A193）、粉碎媒体粒子が破壊したり、または鋼板の少なくとも一方に凹みができる点まで面間のその粉碎媒体粒子を圧縮したりする力を加える工程を含む。面は、ロッド（例えば、直径7/8インチ）から切断されて形成され得、0.5マイクロメートルのダイヤモンドの研磨円盤を使用して研磨される。粉碎媒体粒子は、それが試験中に破壊せず、鋼板の少なくとも一方を凹ませれば「鋼板圧縮試験」に合格する。あるケースでは、粉碎媒体粒子の少なくとも70%、または少なくとも90%が鋼板圧縮試験に合格できると共に約150マイクロメートル未満（例えば、直径70マイクロメートルと100マイクロメートルとの間）の平均粒子寸法を有するような粉碎媒体を使用する幾つかの方法がある。あるケースでは、粉碎媒体のほぼ全てが鋼板圧縮試験に合格でき、約150マイクロメートル未満（例えば、70マイクロメートルと100マイクロメートルとの間）の平均粒子寸法を有している。10

#### 【0029】

本発明の粉碎媒体は、上述の密度のいずれかの値と、破壊靭性のいずれかの値と、更に上述の硬度のいずれかの値とを組み合わせて有し得ると理解すべきである。特性を特別に組み合わせることは、とりわけ粉碎媒体の形成の容易さ、コスト、および所望の最終粒子組成特徴を含む幾つかの要因に左右されることがある。本発明のある実施形態では、粉碎媒体は、上述の範囲内に入る特性の組み合わせを取らないことも有り得ると更に理解すべきである。あるケースでは、例えば、ある特性のみが、上述の範囲内に入る場合もある。20

#### 【0030】

ある実施形態では、粉碎媒体は、低い摩耗率を有し得る。例えば、粉碎媒体の摩耗率は、0.01重量パーセント／時間（粉碎時間）未満とすることができます。あるケースでは、摩耗率は、0.005重量パーセント／時間（粉碎時間）未満、または0.001重量パーセント（例えば、約0.0005重量パーセント）／時間（粉碎時間）未満など、より低くさえできる。30

#### 【0031】

本発明の粉碎媒体は、広範囲の寸法を有することができる。粉碎媒体は、それらの寸法には無関係に粒子と称することもできる。一般的に、粉碎媒体の平均寸法は、約0.5マイクロメートルと10cmとの間になっている。ある実施形態では、非常に小さな粉碎媒体を使用することが有利な場合もある。例えば、約150マイクロメートル未満（例えば、約75マイクロメートルと約125マイクロメートルとの間）の平均寸法を有する粉碎媒体を使用することが好ましい場合もある。あるケースでは、粉碎媒体は、約100マイクロメートル未満の、または約10マイクロメートル未満もの平均寸法を有することができる。あるケースでは、粉碎媒体は、1マイクロメートルよりも大きな平均寸法を有することができる。粉碎媒体の具体的な寸法は、とりわけ開始生成物の寸法、所望の最終粉碎製品粒子の寸法、および粉碎媒体組成を含む色々な要因に依存している。特に、粉碎媒体の寸法が、粉碎に先だって生成物の平均粒子寸法よりも約10倍と約100倍の間大きくなることが好ましくあり得る。非常に小さな粉碎媒体（例えば、約150マイクロメートル未満の平均寸法）を使用することは、特に粉碎媒体が上述のような特性値および／または以下で更に説明する組成（および／または他の特徴）をも有する場合に驚く程効果的な粉碎性能（例えば、非常に小さい粒子寸法、非常に低い汚染レベル）を持つことになることも分かった。40

#### 【0032】

粉碎媒体の平均寸法は、代表的な数の粉碎媒体粒子の平均断面寸法（例えば、ほぼ球形の粉碎媒体に対する直径）を測定することによって決められると理解すべきである。

#### 【0033】

粉碎媒体は、色々な形状を有することもできる。一般的に、粉碎媒体は、当該分野で公知のあらゆる適当な形状を有することができる。ある実施形態では、粉碎媒体は、実質的に球形（「球形状」と相互交換可能に本明細書では使われている）となっていることが好ましい。それらの実質的に球形状の粉碎媒体は、所望の粉碎性能を得る上で特に効果的であることが分かっている。

#### 【0034】

ある実施形態では、粉碎媒体はセラミック材から形成されることがある。例えば、ある実施形態では、粉碎媒体がマルチ炭化物材から形成されることが好ましいであろう。マルチ炭化物材は、少なくとも二つの炭化物形成元素（例えば、金属元素）と炭素とを有している。

10

#### 【0035】

ある好ましいケースでは、粉碎媒体は、上述のような特性の組み合わせたマルチ炭化物材から形成されている。マルチ炭化物材の粉碎媒体は、上述のような非常に小さい寸法を有することも好ましいであろう。そのような小さい寸法は、ある処理において特に有効であることが分かった。

#### 【0036】

マルチ炭化物材は、マルチ炭化物の化合物（即ち、特定の化学量論比を有する炭化物の化合物、またはW CとT i Cのブレンドなどの単一炭化物の化合物ブレンド）、またはマルチ炭化物化合物と単一のマルチ炭化物化合物のブレンドとの両方を有することができる。マルチ炭化物材は、更に、とりわけ不純物として存在しているものを含む元素の形を成している窒素、炭化物形成元素（例えば、マルチ炭化物材の処理中に炭化物に変換されなかったもの）も含むことができるものと理解すべきである。一般的に、しかしそうとは限らないが、これら他の化合物は比較的わずかな量（例えば、10原子パーセント未満）で存在している。

20

#### 【0037】

本発明のマルチ炭化物の粉碎媒体における適切な炭化物形成元素は、他の元素も適してはいるが、鉄、クロム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、レニウム、タンタル、チタン、タングスタン、バナジウム、ジルコニアを含んでいる。あるケースでは、マルチ炭化物材は、これら元素の内少なくとも二つを有している。例えば、ある実施形態では、マルチ炭化物材は、タングステン、レニウムおよび炭素を有し、他のケースではタングステン、ハフニウムおよび炭素を有し、更に他のケースでは、モリブデン、チタンおよび炭素を有している。

30

#### 【0038】

ある実施形態では、マルチ炭化物材が少なくともタングステン、チタンおよび炭素を有することが好ましいことがある。これらのケースのあるものでは、マルチ炭化物材は、基本的にタングステン、チタンおよび炭素から構成され得、また具体的に特性に影響を与える量の追加の元素を含まない。それでも他のケースでは、マルチ炭化物材は、具体的に特性に影響を与える量の追加の金属炭化物の形成元素を含むことができる。

40

#### 【0039】

例えば、これらの実施形態では、タングステンは、10原子百分率と90原子百分率との間の量でマルチ炭化物材に存在でき、またある実施形態では30原子百分率と50原子百分率との間の量で存在できる。マルチ炭化物材におけるチタンの量は、1原子百分率と97原子百分率との間であり得、またある実施形態では2原子百分率と50原子百分率との間であり得る。タングステン-チタン炭化物のマルチ炭化物材を使用したこれらの実施形態では、残量を炭素とすることができる。例えば、炭素は、10原子百分率と40原子百分率との間の量で存在することができる。上述のように、タングステン、チタンおよび炭素に加えて、あらゆる他の適当な炭化物形成元素もこれら実施形態のマルチ炭化物材に

50

存在し得ると理解すべきである。あるケースでは、一つ以上の適当な炭化物形成元素が、マルチ炭化物の結晶構造におけるある個所のチタンの代わりに成り得る。ハフニウム、ニオブ、タンタルおよびジルコニウムは、チタンに代わる元素として特に好ましいことがある。チタンに代わる炭化物形成元素は、例えば、30原子百分率にも及ぶ量で（マルチ炭化物材に対して）存在し得る。あるケースでは、適当なマルチ炭化物元素は、マルチ炭化物結晶構造のある個所のタングステンの代わりに成り得る。クロム、モリブデン、バナジウム、タンタルおよびニオブは、タングステンに代わる元素として特に好ましいことがある。タングステンに代わる炭化物形成元素は、例えば、（マルチ炭化物材に対して）30原子百分率にも及ぶ量で存在し得る。

## 【0040】

10

上述の代替炭化物形成元素は、タングステンおよび／またはチタンを含まないマルチ炭化物材を形成するためにチタンおよび／またはタングステンに完全に代わり得ることも理解すべきである。

## 【0041】

他のマルチ炭化物でない粉碎媒体の組成物も本発明のある実施形態で使用され得るものと理解すべきである。特に、上述のような特性を組み合わせたマルチ炭化物でない粉碎媒体の組成物もある実施形態で使用されることがある。あるケースでは、これらのマルチ炭化物でない組成物は、二つ以上の金属元素（しかし、炭素ではない）を有するセラミックを含んだセラミック材とすることができます。追加する適当な粉碎媒体の組成物について更に以下に説明する。

20

## 【0042】

一般に、マルチ炭化物組成物を所望の特徴を有する粉碎媒体へと形成するためにあらゆる適当な処理が使用され得る。一般に、そのような処理は、マルチ炭化物材の組成物の成分をそれら成分の各々の溶融温度よりも高い温度に加熱し、その後粉碎媒体を形成する冷却工程を含む。とりわけ熱プラズマトーチ、溶融攪拌、およびアーク溶融を含む色々な異なった加熱技術が使用され得る。

## 【0043】

30

本発明の一実施形態に係る適切な処理は、次のようにになっている。その処理は、適当な割合でマルチ炭化物材を有するように元素の微細粒子を混合することを含む。混合物の安定性は、不活性結合剤（例えば、燃え尽きてマルチ炭化物材の構成要素を形成しない）を導入することで高められる。混合物は、複数の集合物（例えば、各々形成される所望の媒体粒子の集団にほぼ等しい集団を有している）に分割され得る。集合物は、融合（例えば、理論密度の90%まで）するように加熱され、最後には個々の集合物を溶融して小滴を形成し、小滴を冷やして粉碎媒体を形成することもできる。

## 【0044】

上述の処理は、比較的小さな寸法（例えば、500マイクロメートル未満）と球形状を有するマルチ炭化物の粉碎媒体を形成する場合に特に好ましいと言える。処理条件を変えることで他の寸法と形状も可能であることを理解すべきである。

## 【0045】

40

上述のように、本発明の粉碎媒体は、マルチ炭化物材に限定されるものではない。本発明のある実施形態では、粉碎媒体は、異なった組成を有する二つ以上の材料の成分を含むことができる。二つの材料の成分が異なった化学元素を有していれば、またはそれらが同じ化学元素有しているが異なった量（例えば、異なった化学量論比）を呈しているのであれば、それら二つの材料の成分は、異なった組成を有することができるものと理解すべきである。粉碎媒体が单一材料の組成から形成されることも可能である。

## 【0046】

粉碎媒体は、二つの異なった材料のブレンドから形成されることがある。例えば、粉碎媒体は、二つの異なったセラミック材のブレンド（例えば、セラミックマトリックスにおける高密度セラミック粒子のブレンド）、またはセラミック材と金属のブレンド（例えば、金属マトリックスにおける高密度セラミック粒子のブレンド）から形成されることがあ

50

る。

#### 【0047】

マルチ構成要素の粉碎媒体の幾つかの実施形態では、粉碎媒体はコーティングされた粒子を有している。それら粒子は、心材と該心材上に形成されたコーティングとを有することができる。コーティングは、あらゆる場合に当てはまるとは限らないが、一般には心材を完全に覆っている。心材の組成物とコーティング材は、所望の特性と、幾つかの好ましいケースでは上述の範囲内の特性とを粉碎媒体に与えるように選択される。コーティングされた構造を使用する一つの利点は、構造全体の特性がコーティング材と心材の両方の寄与によって決められるので、心材とコーティング材が各々ある選択された所望の特性を（所望の特性の全てを個々に与える必要は無い）与えることである。このことは、特性の所望のバランスを容易に達成できるようにするものであり、そうでない場合に単一材から形成された粉碎媒体で利用できるものよりも粉碎媒体の選択の柔軟性をより大きくできるようになる。

#### 【0048】

コーティングされた粉碎媒体に関する幾つかの実施形態では、心材が高密度材（例えば、上述のように5グラム／立方センチメートルより大きいか、または他の密度範囲）から形成されることが好ましい場合がある。心材は、例えば、鋼または劣化ウランなどの金属、またはタンゲステンまたは固められた炭化物材などのセラミックから作られよう。これらのケースの一部は、心材が大きい破壊靭性および／または硬度を持たない場合もある。

#### 【0049】

特に、心材がそのような特性を示現しないが、高密度を有している場合、コーティング材が大きい破壊靭性および／または大きい硬度を有することが好ましいであろう。コーティングは、例えば、上述の破壊靭性値と硬度値とを有する材料から形成される。ダイモンドなどの極めて硬い材料がコーティングとして使用され得る。更に、コーティングは、セラミック材からも形成され得る。適当なセラミック材として、金属炭化物（例えば、炭化タンゲステン）、マルチ炭化物、アルミナ、酸化ジルコニア、ジルコニア珪酸塩、Mg-P-S-Zr、Ce-T-Zr-P、およびY-T-Zr-Pが挙げられる。あるケースでは、所望の特性を達成するために、コーティングは添加剤の含浸によって更に靭性が与えられる。例えば、コーティングは、Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>でドーピングすることで更に靭性が与えられたY-T-Zr-Pから形成されることがある。

#### 【0050】

あるケースでは、コーティング自体が多くの材料の成分を有することができる。例えば、コーティングは、異なった材料の組成物を有する二つ以上の層から形成される。ある実施形態では、それら層は、「超硬」積層構造をなすために重ねられる。コーティングにおける少なくとも一つの層を比較的薄く（例えば、100nm未満）することが（例えば、硬度を高めるために）好ましいであろう。あるケースでは、10nm未満の厚さの少なくとも一つの極めて薄い層（または、あるケースでは、多くの極めて薄い層）を有することで硬度は高められる。特に、層が極めて薄い場合、積層構造は、比較的多数の（例えば、10よりも多くの）層を有することができよう。

#### 【0051】

一般的に、本発明のコーティングされた粉碎媒体を生成するために、あらゆる適当なコーティング処理が使用され得る。そのような処理には、スパッタリング処理および蒸着処理が含まれる。

#### 【0052】

あるマルチ成分の粉碎媒体の実施形態では、粉碎媒体は、マトリックス材に粒子を分散させた複合構造を含む。その複合構造は、例えば、高密度の（例えば、8グラム／立方センチメートルなどの上述のあらゆる超高密度を有している）セラミック粒子を含むことができる。それらセラミック粒子は、セラミック材（例えば、窒化物、または炭化物）、金属材、またはセラミック材と金属材とのブレンド中に分散され得る。ある実施形態では、セラミック粒子は、マルチ炭化物材とすることができます。

10

20

30

40

50

## 【0053】

あるケースでは、粉碎媒体は、マトリックス材に分散された複数のナノ粒子（例えば、50 nm未満、または10 nm未満にも及ぶ粒子寸法）を含むナノ結晶性複合物から形成され得る。マトリックスは、窒化物、または炭化物などのセラミック材とすることができる。あるケースでは、マトリックス材がアモルファス構造（例えば、アモルファス窒化ケイ素、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）を有することが好ましいことがある。ナノ粒子は、更に遷移金属窒化物などの（例えば、 $\text{Me}_n\text{N}$ （ $\text{Me} = \text{Ti}, \text{W}, \text{V}$ など））セラミック材であり得る。ナノ粒子は、結晶性構造を有し得る。そのようなナノ結晶性複合物は、上述のような硬度範囲の極めて大きい硬度を示すと共に、しばしばより大きい硬度を示し得る。一般的に、あらゆる適当な処理が、本発明のナノ結晶性複合物の粉碎媒体を生成するために使用され得る。

10

## 【0054】

本明細書で説明されているもの以外の別の粉碎媒体組成物も、本発明の特定の実施形態で使用され得ることが理解されるべきである。特に、上述のような所望の特性範囲を満足させる粉碎媒体組成物が適当であり得る。

## 【0055】

本発明の粉碎媒体の微細構造も、特定のケースにおいて、微粉碎性能に寄与できることがある。粉碎媒体は、特定の層間間隔を有する材料から形成されるのが好ましくあり得る。層は、互いの上に形成され得る、材料内で個別の相である。図1に示されているように、粉碎媒体の微細構造は、層と層を含み、層間間隔（）は一つの層の中心から次の層の中心までの距離である。

20

## 【0056】

小さな層間間隔（例えば、1250 nm未満）を有する材料から形成された粉碎媒体を使用することで微粉碎性能を改善できることが知見されている。あるケースでは、100 nm未満の、または10 nm未満でさえある、極めて小さな層間間隔を有する材料から形成された粉碎媒体が、性能を高めるために使用され得る。これらの層間間隔は、あるケースでは、各膜が異なった相を成している一連の非常に薄い膜コーティング（例えば、100 nm未満の、または10 nm未満にも及ぶ）を形成することで達成され得る。あるケースでは、膜は相対的に柔軟な材料（例えば、銅、アルミニウム）を含み得るが、全体の構造は大きい硬度を示すであろう。

30

## 【0057】

しかし、本発明の粉碎媒体材料が、上述の範囲内に入る層間間隔を有することができないことがあること、またはまだ個々の粉碎媒体の材料の一部分だけがそのような距離を有することができ得ることも理解すべきである。

## 【0058】

上述の層間間隔の肯定的な効果は、上述のような組成物を含んだ広範囲な材料との関連で気付き得る。特に、炭化物（金属炭化物（例えば、タンクステン、タリウム、ニオブおよびバナジウムの炭化物）またはマルチ炭化物を含む）などのセラミック材から形成された粉碎媒体の粉碎性能にとって、本明細書で説明した所望の層間間隔は大いに役立つであろう。

40

## 【0059】

ある実施形態では、微粉碎処理に使用される粉碎媒体の大部分が実質的に同じ組成および／または特性を有することが好ましいであろう。即ち、その処理に使用される粉碎媒体の少なくとも50%以上は、実質的に同じ組成および／または特性を有している。ある実施形態では、粉碎媒体の75%より多くが、90%よりも多くが、または実質的に全部が、ほぼ同じ組成および／または特性を有することができる。

## 【0060】

上述のように、本発明の粉碎媒体は、微粉碎処理に使用され得る。粉碎媒体は、色々と異なる設計および容量を有する多種多様な従来のミルに使用するために適している。適当なタイプのミルには、とりわけボールミル、ロッドミル、アトリターミル、攪拌式媒体

50

ミル、およびペブルミルが含まれるがこれらに限定はされない。

#### 【0061】

あるケースでは、従来の微粉碎条件（例えば、エネルギー、時間）が、本発明の粉碎媒体で処理する場合に利用され得る。他のケースでは、本発明の粉碎媒体は、一般的な従来の微粉碎処理の粉碎媒体よりも大幅に負担軽減（例えば、より少ないエネルギー、より短い時間）となる粉碎条件を利用でき得るようにするが、他方で更に以下に説明するよう同等な粉碎性能または優れた粉碎性能を達成し得る。あるケースでは、硬度、破壊靭性および密度の特性の上述のような組み合わせを有する粉碎媒体は、従来の碎きと粉碎の媒体に対して有害になるかもしれない条件下での処理をできるようにする。

#### 【0062】

一般的な微粉碎処理は、生成物（即ち、供給材料）と微粉碎流体（即ち、水またはメタノール）とのスラリーの粉碎媒体が封入されているミルの処理空間内への導入を含む。スラリーの粘度は、例えば、分散剤などの添加物をスラリーに加えることによって制御され得る。ミルは所望の速度で回転され、生成物の粒子は粉碎媒体と混合される。生成物粒子と粉碎媒体との間の衝突は、結果的に生成物の粒子寸法を縮小する。ある処理では、粒子寸法を縮小するメカニズムは、生成物粒子の表面の摩耗によって支配されているものと考えられており、また他方で、他の処理では、粒子寸法を縮小するメカニズムは、粒子破壊によって左右されているものと考えられている。そのような特定のメカニズムが、粉碎された粒子組成物の最終的特徴（例えば、構造）に影響し得る。生成物は、一般にある粉碎時間にわたって粉碎媒体に曝され、その後に粉碎された生成物は、洗浄と瀘過、または重力分離などの従来の技術を使用して粉碎媒体から分離される。ある処理では、生成物のスラリーは、ミル入口を通じて導入され、粉碎後にミル出口から回収される。処理は反復され得、特定の処理では、一つのミルの出口が後続のミルの入口に流体で接続されるように、多くのミルが逐次的に使用され得る。

#### 【0063】

本発明の粉碎媒体、特に上述のような特性、および／または組成を有する粉碎媒体は、異例な粉碎性能（例えば、非常に小さな粉碎粒子寸法、非常に低い汚染レベル）を提供することが分かった。本発明の特定の微粉碎処理では、500 nm未満の平均粒子寸法を有する粉碎された粒子組成物が生成され得る。本発明の粉碎媒体を使用して、かなりのより小さな粒子を生成することが可能である。例えば、粉碎媒体は、100 nm未満、50 nm未満、または10 nm未満にも及ぶ平均粒子寸法を有する粉碎された粒子組成物を生成できる。ある処理では、これら粒子寸法は、供給材料が（粉碎に先だって）1マイクロメートルよりも大きな、10マイクロメートルよりも大きな、または50マイクロメートルにも及ぶ平均粒子寸法を有している場合に達成される。ある処理では、供給材料の平均粒子寸法は、粉碎される材料の平均粒子寸法の10倍、50倍、100倍よりも大きく、または更には500倍よりも大きくなっていることがある。粉碎される材料の具体的な粒子寸法は、粉碎された材料が使用されることになる用途によって部分的に要求されることもあるが、粉碎条件（例えば、エネルギー、時間）を含む幾つかの要因に依存している。一般的に、粉碎条件は、所望の粒子寸法を提供するために制御され得る。全てではないが、あるケースでは、処理を促進するために粒子寸法を1 nmより大きくすることが好ましいであろう。供給材料の粒子寸法は、とりわけ要因として市場で入手可能かどうかに左右され得る。

#### 【0064】

本発明のある碎く方法の重要な（および驚くような）利点は、上述のような粒子寸法が非常に低い汚染レベルで達成されるということである。上述の粉碎媒体の特性および／または組成は、そのような特徴が非常に低い摩耗率をもたらすことで、低い汚染レベルを可能にする。例えば、汚染レベルは、900 ppm未満、500 ppm未満、200 ppm未満、または更には100 ppmまでも可能であり得る。ある処理では、実質的な汚染が検出され得ず、これは概して10 ppm未満の汚染レベルを表す。本明細書で使用されている場合「汚染材料」は、粉碎中に生成物の組成物中に入つて来る粉碎媒体材料である。一般

10

20

30

40

50

的に商取引で入手可能な生成物は、（粉碎前には）ある不純物濃度を有しており、そのような不純物は本明細書で使用されている汚染物の定義には含まれないと理解すべきである。更に粉碎設備からの材料など、生成物内に入って来る他の不純物源は、本明細書で使用されているような汚染物の定義には含まれていない。「汚染レベル」は、粉碎された材料の重量濃度に対する汚染材料の重量濃度をいう。汚染レベルに対する一般的な単位は、 $\mu\text{pm}$ である。汚染レベルを測定する標準的な技術は、化学的組成分析技術を含め、当業者には公知である。

#### 【0065】

本発明の方法は、あらゆる上述のような汚染レベルと組み合わさったあらゆる上述の粒子寸法値（粉碎前後の粒子間の相対寸法値を含む）を有する組成物を生成し得ることが理解されるべきである。例えば、本発明の一つの方法は、平均の初期の粒子寸法を有する供給粒子を粉碎し、 $100\text{nm}$ 未満の平均最終粒子寸法を有する粉碎された粒子組成物を形成するが、その場合、初期の粒子寸法は、最終の粒子寸法の100倍よりも大きく、粉碎された粒子組成物は、 $500\mu\text{m}$ 未満の汚染レベルとなっている。10

#### 【0066】

本発明のある実施形態では、粉碎媒体は、上述のような粒子寸法および／または汚染レベルを有する粉碎された粒子組成物を生成できないこともあり得ることも理解すべきである。あるケースでは、例えば、これら特徴の内のほんの幾つかが上述の範囲に入るに過ぎない場合がある。更に、特に粉碎前の生成物の粒子寸法が非常に大きい（例えば、センチメートルまたはそれより大きなオーダの）場合、本発明の粉碎媒体は、上述の寸法よりも遙かに大きな粒子寸法を有する粉碎粒子組成物を生成するためにも使用できる。20

#### 【0067】

粉碎された粒子は、特徴的な「ミルで粉碎された」形態を有していることを理解すべきである。当業者は、次のような顕微鏡的な特徴を、即ち多くの鋭いエッジ、小面を刻んだ表面、および化学沈殿された粒子に観察されるような滑らかに丸められた「角」が無いなどの一つ以上の特徴を有する粒子として「粉碎された粒子」を認識する。

#### 【0068】

本明細書で説明されているように「ほぼ球形状の」粉碎された粒子は、一つ以上の上述の顕微鏡的な特徴を依然有することができ、他方で拡大率を下げるほど球形状に見えるものと理解すべきである。ある実施形態では、本発明の粉碎された粒子は、ほぼ球形状であることが好ましいことがある。他のケースでは、粉碎された粒子は、血小板、扁円球体、および／またはレンズ形状を有することができる。他の粒子形状も可能である。粉碎された粒子組成物内では、個々の粒子が上述の形状の内の一つ以上の形状と成り得るものと理解すべきである。30

#### 【0069】

粉碎媒体は、有利な粉碎条件を可能にすることが有利である。例えば、本発明の粉碎媒体は高い粉碎効率を有しているので、粉碎時間が短く、比エネルギー入力が少ないと有利点が利用され得る。本明細書で使用されている場合「比エネルギー入力」は、生成物の重量当たりの消費される粉碎エネルギーである。上述のような粒子寸法と汚染レベルとを有する粉碎粒子組成物でさえ低い粉碎入力エネルギーで、および／または短い粉碎時間で生成され得る。例えば、比エネルギー入力量は、 $125,000\text{kJ/kg}$ 未満、または $90,000\text{kJ/kg}$ 未満となる。あるケースでは、比エネルギー入力量は、 $50,000\text{kJ/kg}$ 未満、または $25,000\text{kJ/kg}$ 未満など、更により低くなり得る。実際の比エネルギー入力量と粉碎時間は、とりわけ要因として生成物の組成と、粒子寸法の所望の縮小とに大きく左右される。例えば、本発明の粉碎媒体は、約 $25,000\text{kJ/kg}$ 未満（例えば、約 $20,000\text{kJ/kg}$ ）の比エネルギー入力量と、約 $100\text{nm}$ 未満（例えば、約 $80\text{nm}$ ）の平均粒子寸法と、 $500\mu\text{m}$ 未満の汚染レベルでチタンの粉碎粒子組成物を生成するのに使用され得るものであり、その場合チタニアの供給粒子は、粉碎されたチタニア粒子組成物の平均粒子寸法の50倍よりも大きい平均粒子寸法（例えば、約 $600\text{nm}$ ）を有することになる。4050

## 【0070】

粉碎媒体は、有機物と無機物の材料を含む広範囲な生成物を処理するために使用され得ることを理解すべきである。一般的に、本発明の碎く処理は、いずれかの特定の種類の材料に限定されるものではない。だが、セラミックなどの無機の生成物を使用する場合にも、上述のような非常に小さな粉碎粒子寸法と非常に低い汚染レベルを達成するために粉碎媒体が使用されることに注目される。適当な生成物として、とりわけ金属（コバルト、モリブデン、チタン、タンクスチルなど）、金属化合物（金属間化合物、金属水素化物、または金属窒化物など）、金属合金、セラミック（酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）などの酸化物および炭化ケイ素などの炭化物を含む）およびダイヤモンドが含まれる。本発明の特定の方法に関連してある材料について以下に説明する。

10

## 【0071】

粉碎される粒子組成物の量は、具体的な微粉碎処理法と設備に依存しており、一般には制限されていない。ある方法では、粉碎される粒子組成物（上述の任意の特徴を有し得る）は、10gよりも重かったり、500gよりも重かったり、1kgよりも重かったり、または更に100kgよりも重かったりする。

## 【0072】

粉碎された粒子組成物は、広範囲の用途に使用され得る。一般には、粉碎された組成物は小さな粒子組成物を使用するあらゆる適当な用途に使用され得る。具体的な用途には、研磨コンパウンド、充填材（例えば、ポリマー材料）、触媒、センサー、およびセラミックの製造、または他の構成要素（例えば、MEMSデバイス、半導体デバイスなど）が含まれる。多くの他の用途も可能であることを理解すべきである。

20

## 【0073】

あるケースでは、粉碎された粒子組成物は、最終使用の要望に沿うように更に処理されることがある。例えば、粒子は、成形、静電気析出、および他の公知の方法によって微小電気機械製品と他のマイクロメートルスケールのデバイスへと更に処理されることがある。あるケースでは、粉碎された粒子（特に非常に小さな粒子寸法を有している場合）は、ある液体に導入されて、熱伝導、溶解性および他の特質などの特別の特性を示す流体を形成できる。他の種類の異なる別の処理も、当業者に公知の適当な処理がある。

## 【0074】

ある実施形態では、本発明に従って生成された粉碎された粒子は、30nm未満の平均粒子寸法を有しており、また各寸法において30nm未満の寸法を有している。ある実施形態では、粉碎された粒子は複数の劈開小面および/または劈開ステップを有していることを特徴としている。あるケースでは、粉碎された粒子はエッジのアーク長さがエッジの半径よりも小さくなっている複数の交差面を有している。粉碎された粒子は、粒子寸法（例えば、粒子の直径）の5%よりも大きな表面凹みを有し得る。あるケースでは、粉碎された粒子は、エッジ半径の開先角度が交差面の開先角度にほぼ等しいか、またはそれ未満となっている交差面の重要な尖鋭度を特徴としている。このような特徴を有する粉碎粒子は、触媒として使用される場合に特に好適である。あるケースでは、そのような粉碎粒子は金属間化合物から形成されることがある。

30

## 【0075】

本発明の一つの方法は、粉碎された微細金属酸化物（特に、酸化チタン）の粒子の生成を含む。例えば、粉碎された粒子は、約1nmと3マイクロメートルとの間の平均粒子寸法を有することができる。該方法は、

(a) 金属酸化物（特にチタン酸化物）の大きな粒子（そのような粒子は、以後供給酸化物という）を得る工程であって、そのような酸化物粒子は、チタンの酸化物の微細粒子よりも調達することが一般的に非常に安価であることに起因している、工程と、

(b) 粒子寸法を好適な寸法（例えば、上述のようなもの）に縮小するために粉碎媒体を使用して供給酸化物を粉碎し、あるケースでは、200ppm未満を含む上述の低い汚染レベルを維持する工程と

を有している。

40

50

## 【0076】

そのような酸化物は、顔料、充填物、ガスセンサー、光電子デバイス、触媒、およびセラミックスの製造、構成要素の製造などの用途に有用であり、他方で一部の従来の方法によって得られるものよりも製造が経済的である。

## 【0077】

本発明の別 の方法は、極めて透明なチタン酸化物の生成を含む。該方法は、

(a) 不適当な透明度のチタニアのスラリーを得る工程と、

(b) 粒子寸法を好適な寸法(例えば、上述の寸法)に縮小するために粉碎媒体を使用してチタニアのスラリーを粉碎し、あるケースでは、上述のような低い汚染レベルを維持する工程と

10  
を有している。あるケースでは、粒子寸法の分布D100は90nm以下となっている。  
。

## 【0078】

本発明の別 の方法は、チタン金属の生成を含む。該方法は、

(a) チタニア供給材料を得る工程であって、供給材料が、容易に入手可能な塩化物処理されたチタニアなどの高純度源に由来する、工程と、

(b) 粒子寸法を所望の値(例えば、上述の値、または約200nm未満)に縮小するために粉碎媒体を使用してチタニアを粉碎し、あるケースでは、上述の低い汚染レベルを維持する工程と、

(c) 必要に応じて、炭化チタンを形成せずに酸化物の還元に適した条件下でCOまたは炭素などのカーボサーミック還元剤などの別の還元剤と組み合わせて水素などの還元剤を使用してチタニアをチタン金属に化学的に還元する工程と、

(d) 超微細チタン金属の酸化または窒化を起こす条件下で酸素または窒素に曝さずに還元設備からチタン金属を取り除くか、または還元設備から取り除く前に粒子の溶着を起こすために超微細チタン金属の温度を上げるかのいずれかの工程

を有している。他の還元剤も当該分野では公知である。

## 【0079】

本発明の別 の方法は、例えば、約100nm未満(さらにあるケースでは、全ての寸法で100nm未満)の平均粒子寸法を有するダイヤモンド粒子の生成を含む。あるケースでは、粒子は狭い粒子寸法の分布を有することがある。ダイヤモンド粒子はCMP(化学機械式研磨)や他の研磨の用途での使用に適している。該方法は、

(a) 適当な供給材料寸法の工業ダイヤモンドを得る工程と、

(b) 粒子寸法を所望の寸法に(例えば、上述の平均粒子寸法に、あるケースでは、約2nmと100nmとの間に)縮小するために粉碎媒体を使用してダイヤモンドを粉碎し、あるケースでは、上述の低い汚染レベルを維持する工程と、

(c) 汚染物を除去するために、必要に応じて、汚染物を化学溶解するか、または当該分野で公知の他の方法によって処理ダイヤモンドを浄化する工程と  
を有している。

## 【0080】

本発明の別 の方法は、エッティングまたは他の方法で固体半導体材料からデバイスを実質的に形成するのではなく、超微細粒子でデバイスを構築することによって、一般にMEMSと呼ばれているマイクロメートルスケールまたはナノスケールの寸法のシリコンまたは他の半導体、あるいは他の材料のデバイスを製造することを含む。該方法は、

(a) 所望の組成の、または目標組成に組成されるように粒子材料を組み合わせた微粒子供給材料を得る工程と、

(b) 粒子寸法を所望の寸法に(例えば、上述のような平均粒子寸法に、あるケースでは、約50nmと200nmとの間に)縮小するために粉碎媒体を使用して供給材料を粉碎し、あるケースでは、上述の低い汚染レベルを維持する工程と、

(c) 加圧成形、射出成形、凍結成形、電気泳動成形、静電析出および他の公知の方法などの当該分野で公知の方法によって処理粒子を成形物品へと形成する工程であって、本

10

20

30

40

50

形成方法が独特なMEMSデバイスを創作できるようにするものであり、そのような構造の個別の部分が異なった構成材料を有するようにする、工程と、

(d) そのデバイスの意図した性能に適した特性を有するために十分な密度に成形物品を溶融する工程と

を有している。

#### 【0081】

本発明の別 の方法は、例えば、0.001マイクロメートルと1マイクロメートルとの間の微細セラミック（例えば、SiCまたはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の生成を含む。該方法は、

(a) 大きなセラミック粒子（これら粒子を供給粒子と称している）を得る工程であって、大きな粒子は一般に生成するのに微細セラミック粒子よりも遙かに安価なのである、  
工程と、  
10

(b) 粒子寸法を所望の寸法に（例えば、上述の寸法に）縮小するために粉碎媒体を使用して供給粒子を粉碎し、あるケースでは、上述のような（600 ppm未満を含む）低い汚染レベルを維持する工程と

を有している。

#### 【0082】

セラミック粒子は、セラミックボディの製造と、顔料、研磨コンパウンド、重合充填剤、センサー、および触媒などの用途、ならびにセラミックスと構成要素の製造に使用される。

#### 【0083】

本発明の別 の方法は、例えば、D<sub>50</sub> = 30 × 10<sup>-9</sup> メートル以下の寸法分布で懸下粒子を有するナノ流体を生成することを含む。該方法は、  
20

(a) 所望の組成の粒子状供給材料を得る工程と、

(b) 粒子寸法を所望の値に（例えば、200 nm未満、50 nm未満、または更に10 nm未満にも及ぶ上述の値に）縮小するために粉碎媒体を使用して供給材料を粉碎し、あるケースでは、上述のような低い汚染レベルを維持する工程と、

(c) 適切なキャリア流体において、粉碎された生成物を集中させる工程であって、このようなキャリア流体は、用途によって特定され、水、油および有機物を含み、該流体における粒子状材料の集中度は、用途によって特定される、工程と  
30

を有している。

#### 【0084】

本発明の別 の方法は、例えば、1 nmと400 nmとの間の平均粒子寸法を有する微細タンゲステン粒子または微細モリブデン粒子を生成することを含む。該方法は、

(a) 大きな粒子は一般には調達が微細粒子よりも遙かに安価なので、大きな（例えば、タンゲステンまたはモリブデンの）供給粒子を得る工程と、

(b) 供給材料の寸法に比例するが窒化を起こすために十分な時間にわたって500で解離アンモニア中において加熱するなどの公知の窒化方法によって、供給材料を脆いことが公知の窒化物へと窒化する工程と、  
40

(c) 供給粒子の所望粒子寸法への（例えば、上述の平均粒子寸法への）寸法縮小を起こすために、粉碎媒体を使用して窒化された供給粒子を粉碎し、あるケースでは、上述の低い汚染レベルを維持する工程と、

(d) 必要に応じて、現在当該分野で公知の方法によってタンゲステンまたはモリブデンの窒化物粒子を約600以上に加熱することで脱窒化を行う工程と  
40

を有している。そのような粒子は、顔料、研磨コンパウンド、電子インキ、金属・有機化合物、重合充填材、センサー、触媒などの用途と、金属・セラミックの製造と構成要素の製造に有用であり、更に他の方法によって入手されるものよりも経済的である。

#### 【0085】

本発明の別 の方法は、上述の段落で詳述した方法によって生成された微細なタンゲステンまたはモリブデンの粒子からタンゲステンまたはモリブデンの成分、およびタンゲステン合金またはモリブデン合金の成分を生成することを含む。該方法は、  
50

(a) 例えば、400 nm未満、100 nm未満、または50 nm未満の寸法の窒化されたタングステンまたはモリブデンの粉碎された生成物を得る工程と、

(b) タングステンまたはモリブデンの金属成分を圧密化による粉末冶金処理によって生成し、脱窒化に先だって窒化タングステンまたは窒化モリブデンを形成する工程と、

(c) 粒子間からの残留ガスの洗浄に寄与する窒素を放出して焼結温度に加熱中に窒化タングステンまたは窒化モリブデンの成分を脱窒化する工程と、

(d) 形成された成分を粒子寸法に比例した温度で焼結する工程であって、該温度は、従来の市販されているタングステンとモリブデンの粉末において一般的に使用されている温度よりも実質的に低い工程と

を有している。

10

#### 【0086】

本発明の別の方法は、例えば、約1 nmと5マイクロメートルとの間の寸法を有する微細コバルト粒子またはコバルト窒化物粒子を生成するものである。該方法は、

(a) 大きなコバルト粒子または窒化コバルト粒子（そのような粒子を供給粒子と称している）入手する工程であって、そのような大きな粒子が一般には気体噴霧され、従って微細なコバルト粒子または窒化コバルト粒子よりも調達が遙かに安価である、工程と、

(b) 既に窒化されていなければ、供給材料の寸法に比例しているが、窒化を起こすために十分な時間にわたって600で解離アンモニア中においてコバルトを加熱するなどの公知の窒化方法によって、脆いと知られている窒化物に供給材料を窒化する工程と、

(c) 供給粒子寸法を所望粒子寸法に（例えば、上述のような平均粒子寸法に）縮小するために、粉碎媒体を使用して窒化された供給粒子を粉碎すると共に、あるケースでは上述の低い汚染レベルを維持する工程と、

(e) 必要に応じて、現在当該分野で公知の方法によって約600以上に加熱することで窒化コバルトの粒子の脱窒化を行う工程と

を有している。そのような粒子は、触媒、コバルト含有合金体ボディ、組成にコバルトを含有するセラミックボディ、電子インキ、および金属・有機化合物の製造と、顔料、研磨コンパウンド、重合充填材、センサー、触媒、および促進剤の用途と、コバルトを含有する超合金成分の製造と、コバルトがバインダー金属と成っている硬質金属工業に使用するのに役立つと共に、更に他の方法によって入手されるものよりも生成がより経済的である。

30

#### 【0087】

本発明の別の方法は、金属窒化物から（例えば、約1 nmと20マイクロメートルとの間の平均粒子寸法の）微細金属粒子を生成することを含む。該方法は、

(a) 300から約900に加熱されると解離する窒化物を有する金属グループから金属または金属窒化物の大きな粒子（そのような粒子を供給粒子と称している）を得る工程であって、あるケースでは、そのような大きな粒子が気体噴霧を使用して生成され、従って微細な金属粒子または金属窒化物粒子よりも生成が遙かに安価である、工程と、

(b) 既に窒化されていなければ、供給材料の寸法に比例しているが、窒化を起こすために十分な時間にわたって窒化を起こすために十分な温度で、解離アンモニア内で金属粒子を加熱するなどの公知の窒化方法によって、延性の金属よりも脆いことが公知の窒化物に供給材料を窒化する工程と、

(c) 粒子寸法を好適な寸法に（例えば、上述のような平均粒子寸法に）縮小するために、粉碎媒体を使用して窒化供給粒子を粉碎し、あるケースでは上述の低い汚染レベルを維持する工程と、

(d) 必要に応じて、現在当該分野で公知の方法によって約600以上に加熱することで金属の窒化物微粒子を脱窒化する工程と

を有している。そのような粒子は、触媒、金属含有の合金体ボディ、組成に金属を含有するセラミックボディ、電子インキ、および金属・有機化合物の製造と、顔料、研磨コンパウンド、重合充填材、センサー、触媒、および促進剤の用途と、超合金成分の製造と、この請求によって処理された色々な金属を結合する金属成分の製造と、金属がバインダー

40

50

金属と成っている硬質金属工業での使用とに役立ち、更に他の方法によって入手されるものよりも生成がより経済的である。

#### 【0088】

本発明の別 の方法は、チタンおよびタンタルなどの金属水素化物から微細な金属粒子または金属水素化物粒子を生成することを含む。例えば、該粒子は、1 nmと300 nmとの間の平均粒子寸法を有する非常に小さいものであり得る。該方法は、

(a) 加熱されると解離する水素化物を形成する金属グループから金属水素化物の大きな粒子(そのような粒子を供給粒子と称している)を入手する工程であって、そのような大きな粒子は一般には加圧水素化されて、従って微細な金属粒子または金属水素化物よりも調達が遙かに安価である、工程と、  
10

(b) 粒子寸法を好適な寸法に(例えば、上述のような平均粒子寸法に)縮小するために、粉碎媒体を使用して水素化された供給粒子を粉碎し、あるケースでは上述の低い汚染レベルを維持する工程と、

(c) 必要に応じて、現在当該分野で公知の方法によって脱水素化温度に加熱することで超微細な金属水素化物微粒子を脱水素化する工程と

を有している。そのような粒子は、触媒、金属を含有する合金体ボディ、組成に金属を含有するセラミックボディ、電子インキ、および金属-有機化合物の製造と、顔料、研磨コンパウンド、重合充填材、センサー、触媒、および促進剤の用途と、超合金成分の製造と、このクレームによって処理された色々な金属を結合する金属成分の製造と、金属がバインダー金属となっている硬質金属工業での使用とに有用であり、更に他の方法によって入手されるものよりもより経済的である。  
20

#### 【0089】

本発明の粉碎媒体は、粉碎用途との関連で上述されているが、粉碎媒体は非粉碎用途においても使用され得ることが理解されるべきである。例として、ドリリングまたはグラインディング加工、レーザによるクラッディング(laser cladding)または他のクラッディング処理、表面材としての利用、および他の用途が含まれる。例えば、粉碎媒体は、摩耗抵抗を改善するために表面に使用される合金の成分として媒体ミル無しで使用される。そのような保護コーティングを適用する二つの共通した方法は、クラッディング(cladding)と表面仕上げとして公知である。これらは各々、多くの方法を使用し、該方法の選択は処理される対象物と合金とに依存している。一般的に、ポリマーまたは金属などのバインダー材は、クラッディングまたは表面仕上げで処理される対象物の表面上において粉碎媒体を保持するのに使用される。バインダー材は、溶融されるか、または金属被覆または表面仕上げの作業中にそれ自体は溶融されない粉碎媒体材料と一緒に所定場所に鋳造される。一般的な溶融方法には、レーザ、炉溶融、溶接チューブおよびプラズマ加熱源が含まれる。使用されると、バインダー材は、オイルウェルドリリングなどの作業環境によって表面に加えられる摩耗にそれ自身が対抗できないことがしばしばある。このバインダーの摩耗によって、粉碎媒体を表面に露出させることになり、それによつて耐摩耗の表面保護を行う。このような同一の表面は、粉碎媒体が耐えることができる非常に大きい衝撃作用に曝らされることが多い。  
30

#### 【0090】

粉碎媒体は、更に、本明細書で説明したもの以外の他の利用法も有しているものと理解すべきである。

#### 【0091】

次の実施例は、本発明のある実施形態を図解しようとするものであり、限定を意図するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0092】

##### (実施例1)

本実施例は、本発明の一実施形態に係るマルチ炭化物の粉碎媒体の製造と特性決定について説明する。  
50

## 【0093】

粉碎媒体は、Ti、WおよびCから組成された材料を採用して、約150マイクロメートルの直径を有する球形状粒子に調整することによって形成された。この例における試験組成物は、86.7wt%のタンゲステンと、4.5wt%の炭素と、残りのチタンであった。この試験組成物の微粒子の塊は、RFプラズマスプレイ装置で球形化された。材料の密度は、造ろうと努めたマルチ炭化物材と同一であると確認された。密度は、約15.3グラム/立方センチメートルであった。

## 【0094】

マルチ炭化物の粉碎媒体は、次に一連の硬度試験を受けた。第一の試験は、2枚の基礎タンゲステン板の間に一個の粉碎媒体粒子を隔離し、それら板の一方に力を加えるものであった。その意図するところは、板と粉碎媒体との間の点接触における極度の負荷によって粉碎媒体が碎けるまで適用圧力を高めるようにすることであった。意外にも、粉碎媒体は壊れなかつたし、それで試験に合格した。それどころか、粉碎媒体は、タンゲステン板に埋まり、純粋なタンゲステンよりも優れた試験材硬度が明らかになった。

10

## 【0095】

第二試験では、幾つかの粉碎媒体が2枚の基礎タンゲステン板の間に配置され、大きい一時的な重力が粉碎媒体上に誘発されるように頂板が重りで打ち付けられた。どの媒体も壊れず、媒体の多くがタンゲステン板に埋まった。二つの実験例では、タンゲステン板が壊れ、割れたが、媒体にははっきりした損傷が無かった。

## 【0096】

20

別の実験では、2枚の基礎ガラス板の間に粉碎媒体が置かれた。圧力が加えられると、ガラスは粉碎媒体とのその接触点周りで細かく砕けたが、しかし、粉碎媒体への損傷は何も観察されなかった。

## 【0097】

マルチ炭化物の粉碎媒体は、炭化カルシウムと共に振動ミルに入れて機械式韌性試験に掛けられ、従来の粉碎媒体を使用した場合著しい粉碎媒体の劣化を一般に起こすような十分な時間にわたって攪拌された。粉碎媒体の劣化による汚染の形跡が何らそのような結果で生じた媒体の使用から観察されなかつた上に、非常に微細な規則正しい純粋な炭化カルシウムが得られた。

## 【0098】

30

マルチ炭化物の粉碎媒体は、更に標準的な工業処理による試験も受けた。それらの媒体は、高容量媒体ミル内で使用され、チタニアを粉碎するために使用される最低限の工業生産条件の下で動作された。チタニアは、特に汚染からの変色に感度が良く、それら媒体自体が大幅に磨耗せずに、磨耗を与えることができたかどうかを調べる感度の良いインディケータと成るので選択された。数10億のチタニア粒子が、粉碎媒体の劣化が感知されるような形跡を残さずに約 $7 \times 10^{-8}$ メートルの最終粒子寸法へと処理された。

## 【0099】

## (実施例2)

本実施例は、本発明の粉碎媒体組成物を使用した小さな粒子のチタニア組成物の生産について説明する。

40

## 【0100】

1275mlのイオンを除去した水におけるチタニア(ルチル)(RL11APとしてMillennium Chemicals([www.millenniumchem.com](http://www.millenniumchem.com)によって)製造された)の675gのスラリー(35重量パーセントの固体物)が、600ml水平式ボールミル((Netzsch Zeta)破碎システムとしてNetzsch(<http://www.netzschusa.com>)によって製造された)の処理空間内に導入された。チタニアは、600nmの平均粒子寸法を有していた。

## 【0101】

Wを95重量パーセントとした(W:Ti)Cを含む本発明の粉碎媒体は、更に処理空間の容積の84%が粉碎媒体によって占められるように処理空間内に閉じ込められた。水

50

酸化カリウム（KOH）が約10のpHを維持するようにスラリーに加えられた。

【0102】

粉碎条件には、1.8 - 2.8 kWの電力が含まれていた（攪拌機速度：1650 - 1850、ポンプRPM：220）。ミルは、全部で182,238kJ/kgの比粉碎エネルギーで運転された。粉碎中、粒子寸法は、Dispersion Technology inc.（ニューヨーク、Bedford Hills; www.dispersion.com）によって製造されたDT-1200モデルの音響式粒子寸法分析器を使用して決められた。材料が約82nmの平均粒子寸法に縮小される際に、界面活性剤がスラリーに添加された。

【0103】

上記粒子は、等軸構造を有していた。DT-1200装置によると、粉碎された粒子の平均粒子寸法（D50）は15nmであり、D10では3nmであり、D90では72nmであった。粉碎されたチタニア粒子は、ジータミル（Zeta Mill）に設けられたダイナミッククリーニングを利用して粉碎媒体から自動的に分離された。その結果得られた粉碎された粒子は、走査電子顕微鏡を使用して検査された。図2は、粉碎された粒子組成物の代表的な部分のSEM顕微鏡写真のコピーである。その顕微鏡写真は、DT-1200装置によって測定されたものと一致したチタニア粒子寸法を示している。その写真において、黒い点はチタニア粒子であり、より明るい点は顕微鏡観察中にサンプルを保持するために使われたグラファイト基質からのものである。

【0104】

この実施例によって、本発明の粉碎媒体組成物は、非常に小さな粒子組成物を生成するのに使用され得るものであることが確認された。

【0105】

かくして、本発明の幾つかの形態と実施形態を説明してきたが、色々な代替例、修正および改良が当業者によって容易に行われることを考慮すべきである。そのような代替例、修正および改良は、この開示の一部分を成すものであり、本発明の精神と技術範囲内に入るものである。従って、上述の説明と図面は単なる例示的なものにすぎない。

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図1】図1は、と の層と、層間の距離（）とを有する本発明の一実施形態に従った粉碎媒体粒子の極小構造を概略示している。

【図2】図2は、実施例2に記載されているようなチタニア粒子を示す走査電子顕微鏡写真のコピーである。

10

20

30

【図1】

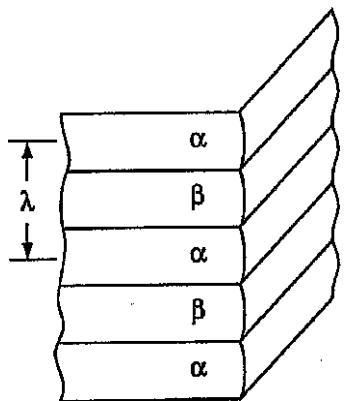


Fig. 1

【図2】

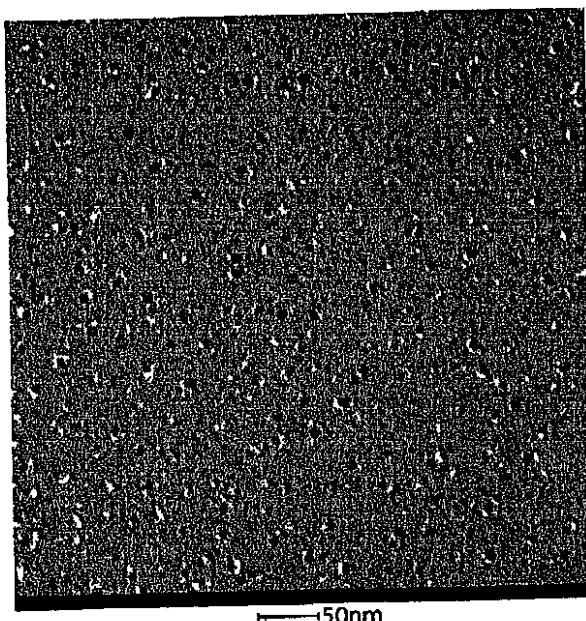


Fig. 2

---

フロントページの続き

(72)発明者 ドブス , ロバート ジェイ .

アメリカ合衆国 ニューヨーク 14867 , ニューフィールド , バンク ストリート 14  
8

審査官 土井 伸次

(56)参考文献 特開2002-001144 (JP,A)

特開2001-010867 (JP,A)

実開昭63-086846 (JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B02C 17/20

B01F 7/00