

(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2009-522119

(P2009-522119A)

(43) 公表日 平成21年6月11日(2009.6.11)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B 27/14	B 3 C 0 4 6
B 2 3 P 15/28 (2006.01)	B 2 3 P 15/28	Z

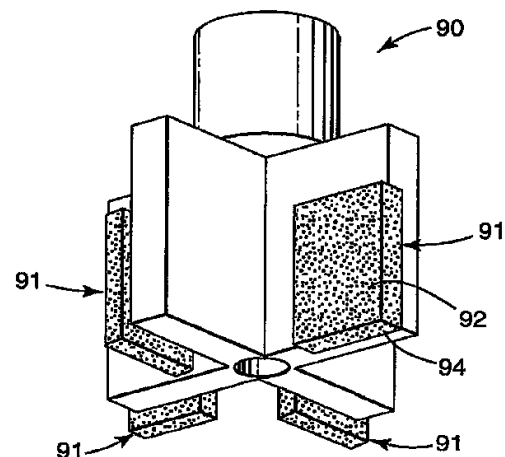
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2008-548619 (P2008-548619) (86) (22) 出願日 平成18年12月20日 (2006.12.20) (85) 翻訳文提出日 平成20年6月27日 (2008.6.27) (86) 国際出願番号 PCT/US2006/048702 (87) 国際公開番号 W02007/078973 (87) 国際公開日 平成19年7月12日 (2007.7.12) (31) 優先権主張番号 11/323, 452 (32) 優先日 平成17年12月30日 (2005.12.30) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国 55133-3427 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター ポスト オフィス ボックス 33427 (74) 代理人 100084146 弁理士 山崎 宏 (74) 代理人 100081422 弁理士 田中 光雄 (74) 代理人 100118625 弁理士 大島 康 (74) 代理人 100065259 弁理士 大森 忠孝 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 セラミック切削工具及び切削工具インサート、並びにそれらを作製する方法

(57) 【要約】

連続したガラス・セラミックのマトリクスと、炭化物、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及びそれらの組み合わせから成る群から選択される分散相とを含むセラミック切削工具と切削工具インサート。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス・セラミックのマトリクスの総重量に基づく少なくとも 35 重量パーセントの Al_2O_3 と、前記ガラス・セラミックのマトリクス内に、 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及び V_2O_5 、を合計して前記ガラス・セラミックのマトリクスの総重量に基づいた 10 重量%以下の量を含み、かつ前記ガラス・セラミックのマトリクスが 3 マイクロメートル未満の平均セルサイズを有する複数のセルを含む Al_2O_3 を除いた金属酸化物とを含む連続したガラス・セラミックのマトリクス、及び

炭化カルシウム、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及びそれらの組み合わせから成る群から選択された分散相と、を含む切削工具インサート。

10

【請求項 2】

前記分散相が少なくとも 5 : 1 のアスペクト比を有する複数の細長い粒子を含む、請求項 1 に記載の切削工具インサート。

【請求項 3】

前記分散相が炭化ケイ素を含む、請求項 1 に記載の切削工具インサート。

【請求項 4】

前記切削工具インサートにおいて、x、y と z の各寸法がお互いに垂直であり、前記 x と y 寸法が少なくとも 5 mm である、請求項 1 に記載のガラス・セラミック。

【請求項 5】

Al_2O_3 以外の前記金属酸化物が Y_2O_3 である、請求項 1 に記載の切削工具インサート。

20

【請求項 6】

Al_2O_3 以外の前記金属酸化物が ZrO_2 である、請求項 1 に記載の切削工具インサート。

【請求項 7】

Al_2O_3 以外の前記金属酸化物が REO である、請求項 1 に記載の切削工具インサート。

【請求項 8】

前記複数のセルが 2 マイクロメートル未満の平均セルサイズを有する、請求項 1 に記載の切削工具インサート。

30

【請求項 9】

前記複数のセルが 1 マイクロメートル未満の平均セルサイズを有する、請求項 1 に記載の切削工具インサート。

【請求項 10】

前記複数のセルが 0.5 マイクロメートル未満の平均セルサイズを有する、請求項 1 に記載の切削工具インサート。

【請求項 11】

前記切削工具インサートが少なくとも 300 メガパスカル (MPa) の曲げ強度を有する、請求項 1 に記載の切削工具インサート。

40

【請求項 12】

前記細長い粒子が実質的に少なくとも 1 つの面に配向している、請求項 2 に記載の切削工具インサート。

【請求項 13】

ガラス・セラミックのマトリクスの総重量に基づく少なくとも 35 重量パーセントの Al_2O_3 と、前記ガラス・セラミックのマトリクス内に As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及び V_2O_5 、を合計しても前記ガラス・セラミックのマトリクスの総重量に基づいた 10 重量%を超えない量を含み、かつ前記ガラス・セラミックのマトリクスが 3 マイクロメートル未満の平均セルサイズを有する複数のセルを含む Al_2O_3 を除いた金属酸化物とを含む連続したガラス・セラミックのマ

50

トリクス、及び

炭化カルシウム、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及びそれらの組み合わせから成る群から選択された分散相と、を含む切削工具。

【請求項 1 4】

前記分散相が少なくとも 5 : 1 のアスペクト比を有する細長い粒子である、請求項 1 3 に記載の切削工具。

【請求項 1 5】

前記分散相が炭化ケイ素を含む、請求項 1 3 に記載の切削工具。

【請求項 1 6】

前記切削工具インサートにおいて、x、y と z の各寸法がお互いに垂直であり、前記 x と y 寸法が少なくとも 5 ミリメートル (mm) である、請求項 1 3 に記載の切削工具。

【請求項 1 7】

前記複数のセルが 1 マイクロメートル未満の平均セルサイズを有する、請求項 1 3 に記載の切削工具。

【請求項 1 8】

前記切削工具が少なくとも 3 0 0 メガパスカル (MPa) の曲げ強度を有する、請求項 1 3 に記載の切削工具。

【請求項 1 9】

複数のガラス体が少なくとも 2 個の異なった金属酸化物を含み、前記複数のガラス体にはガラス T_g と T_x を有し、前記ガラス体の T_g と T_x の温度差が少なくとも 5 K であり、前記ガラス体に 2 0 重量%未満の SiO_2 、2 0 重量%未満の B_2O_3 と、4 0 重量%未満の P_2O_5 を含んでいる、3 マイクロメートル未満の平均粒径を有する前記複数のガラス体を供給する工程と、

前記複数のガラス体において炭化カルシウム、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及びそれらの組み合わせから成る群から選択された材料を分散する工程と、

前記 T_g 以上の温度で前記ガラス体を加熱し、少なくとも前記複数のガラス体の一部を融合して複合体を形成する工程と、及び

前記複合体を熱処理して切削工具インサートを提供する工程と、からなる物品を作製する方法。

【請求項 2 0】

前記ガラス体が 2 マイクロメートル未満の平均粒径を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記ガラス体が 1 マイクロメートル未満の平均粒径を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記ガラス体が 0. 5 マイクロメートル未満の平均粒径を有する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記複数のガラス体を形成するために複数の先駆ガラス体をミリングする工程をさらに含む、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 4】

ガラス・セラミックを提供するために前記物品を熱処理する工程をさらに含む、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記ガラス体が少なくとも Al_2O_3 、 REO 、又は ZrO_2 の 1 つを含む、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記温度 T_g 以上で加熱し、1 0 0 メガパスカル (MPa) を超えない圧力で少なくとも前記複数のガラス体の一部を融合する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 27】

切断面を形成するために、前記切削工具インサートの少なくとも 1 つの面を成形する工程をさらに含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 28】

前記分散材料が少なくとも 5 : 1 のアスペクト比を有する細長い粒子である、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 29】

請求項 19 の方法によって作製される切削工具。

【請求項 30】

請求項 19 の方法によって作製される切削工具インサート。

10

【請求項 31】

連続したガラス・セラミックのマトリクスと、及び炭化カルシウム、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及びそれらの組み合わせから成る群から選択された分散相と、を含み、

少なくとも 15 ギガパスカル (GPa) の硬度と少なくとも 400 メガパスカル (MPa) の曲げ強度を有する、切削工具インサート。

【請求項 32】

前記ガラス・セラミックのマトリクスが 3 マイクロメートル未満の平均セルサイズを有する複数のセルを含む、請求項 31 に記載の切削工具インサート。

【請求項 33】

連続したガラス・セラミックのマトリクスと、及び炭化カルシウム、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及びそれらの組み合わせから成る群から選択された分散相と、を含み、

少なくとも 15 ギガパスカル (GPa) の硬度と少なくとも 400 メガパスカル (MPa) の曲げ強度を有する前記切削工具インサートを含む、切削工具。

20

【請求項 34】

前記ガラス・セラミックのマトリクスが 3 マイクロメートル未満の平均セルサイズを有する複数のセルを含む、請求項 33 に記載の切削工具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、切削工具と切削工具インサートに使用されるセラミックのセラミック複合材とそれを作製する方法に関する。セラミック複合材を、必要な原料と加工技術を選択することによって調製する。

【背景技術】

【0002】

他の金属酸化物と共にアルミナを含むセラミック材料が、当技術分野では知られている。一般に、これらの材料はそれらの破壊の靱性と強さの特性について認識されている。

【特許文献 1】米国公開番号第 2003-0110709 号

【特許文献 2】米国特許番号第 6, 254, 981 号

40

【特許文献 3】米国特許番号第 5, 605, 870 号

【特許文献 4】米国特許番号第 6, 482, 758 号

【特許文献 5】米国公開番号第 2005-0133974 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

切削工具と切削工具インサートの比較的高い破壊靱性と強度特性を有する新規のセラミック材料及びそれらの作製方法が継続して要求されている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

50

一実施態様において、本発明は下記の切削工具と切削インサートを提供する：

ガラス・セラミックのマトリクスの総重量に基づく少なくとも35重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、又は少なくとも90重量パーセント（％）である）の Al_2O_3 と、 Al_2O_3 （例えば、 Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 CuO 、及びそれらの複雑な金属酸化物）以外の金属酸化物と、及びそれらの複合金属酸化物を含み、そこでは、ガラス・セラミックが、ガラス・セラミックのマトリクスの総重量に基づく As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及び V_2O_5 （いくつかの実施形態におけるアルカリ性、及びアルカリ土類金属の酸化物）の金属の合計重量パーセント（％）が10重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、好ましくは5、4、3、2、1、又は0重量パーセント（％））を超えない量を含み、さらに、そこでは、ガラス・セラミックが、3マイクロメートル未満（いくつかの実施形態では、2、1、0.75、又は0.5マイクロメートル未満である）の平均セルサイズを有する複数のセルを含む、連続したガラス・セラミック材料と、及び

炭化カルシウム、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及びそれらの組み合わせから成る群から選択された分散相と、を含む切削工具と切削工具インサートである。

【0005】

いくつかの実施形態では、切削工具と切削工具インサートは、各寸法がお互いに垂直であるx、y、及びz寸法を有し、さらに、少なくとも5ミリメートル（mm）（いくつかの実施形態では、少なくとも6、7、8、9、又は少なくとも10mmである）のxとyの各寸法を有する。任意に、いくつかの実施形態におけるz寸法は少なくとも1ミリメートル（mm）（いくつかの実施例では、少なくとも2、3、4、又は少なくとも5ミリメートル（mm）である）である。

【0006】

材料のx、y、及びz寸法を、それらの寸法の大きさによって、視覚的にあるいは顕微鏡検査を行うことによって求める。求めたx寸法は、例えば球体の直径、コーティングの厚さ、あるいはプリズム形状の最大長である。

【0007】

いくつかの実施形態では、連続したガラス・セラミックのマトリクスは、ガラス・セラミックの総重量に基づいた、少なくとも10重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも15、20、25、30、又は35重量パーセント（％）である）の Al_2O_3 （例えば、 Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 NiO 、 CuO 、及びそれらの複合金属酸化物）以外の金属酸化物を含む。

【0008】

別の実施態様では、本発明は、連続したガラス・セラミックのマトリクスと、カーバイド、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及びそれの組み合わせから成る群から選択された分散相とを含む切削工具インサートと切削工具を提供し、そこでは切削工具インサートが少なくとも15ギガパスカル（GPa）（いくつかの実施形態では、16、17、18、又は19ギガパスカル（GPa）である）の硬度と、少なくとも400メガパスカル（いくつかの実施形態では、500あるいは600メガパスカル（MPa）である）の曲げ強度を有する。

【0009】

別の実施態様では、本発明は切削工具又は切削工具インサートを作製する方法を提供し、その方法は、

複数のガラス体がガラス・セラミックの総重量に基づいた少なくとも35重量パーセント（％）の Al_2O_3 と、 Al_2O_3 以外の金属酸化物を含み、複数のガラス体が、 As_2O_3 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及び V_2O_5 をまとめても前記ガラス・セラミックのマトリクスの総重量に基づいた10重量％を超えない量を含み、さらに複数のガラス体は T_g と T_x を有し、ガラス体のガラス転移温度

T_g と T_x の温度差が少なくとも 5 K である、3 マイクロメートル未満（いくつかの実施形態では、2、1、0.75、あるいは 0.5 マイクロメートルである）の平均粒径を有する前記複数のガラス体を供給する工程と、

炭化カルシウム、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及びそれらの組み合わせから成る群から選択された材料を複数のガラス体の中に分散する工程と、

T_g 以上の温度でガラス体を加熱し、少なくとも複数のガラス体の一部を融合して複合体を形成する工程と、及び

複合体を熱処理して切削工具又は切削工具インサートを提供する工程と、を含む。

【0010】

いくつかの実施形態では、ガラス体は、ガラス体を形成するために複数の先駆ガラス体をミリングすることによって、3 マイクロメートルのサイズまで減少する。

10

【0011】

いくつかの実施形態では、 T_g の上のガラス本体の加熱と複合体の熱処理は 1 つの工程で実行される。

【0012】

本発明の切削工具と切削工具インサートを、例えば穿孔、中ぐり、面削り、旋盤加工、寸法調整、及び当業者に公知の他の機械加工と切削作業などの種々の用途で、使用することができる。本発明の切削工具と切削工具インサートを、例えば金属、プラスチック、木材、及びセラミックなどの種々の材料を機械加工あるいは切削するために使用することができる。

20

【0013】

この出願では：

「非晶質材料」は、X 線回折による長い結晶構造のいずれも含有せず、及び／又は「示差熱分析」という名称で本明細書に記述されているテストによる DTA（示差熱分析）によって求められる、非晶質材料の結晶化に対応する発熱ピークを有する溶融相及び／又は気相から得られた材料を指す。

【0014】

「セル」は、セラミック材料が結晶化される場合、少なくとも 2 つの異なった結晶相を形成するセラミック材料の最小構造ユニットを指す。非晶質材料において、セルは、本質的には構成が均一であり、かつ、本質的には、微細構造の特徴（例えば、結晶粒界）を有しない。本発明において、一般に、個々のセルは、複数の他の体と融合して、より大きい統合セラミック材料を形成する個々の体（例えば、粒子、ガラス体など）に対応する。セルのサイズを、当技術分野で知られている金属組織学と顕微鏡による方法（例えば、走査形電子顕微鏡すなわち、SEM（Scanning Electron Microscope）、透過型電子顕微鏡すなわち、TEM（Transmission Electron Microscope））を使用して求める。

30

【0015】

「セラミック」には、ガラス、結晶性セラミック、ガラス・セラミック、及びそれらの組み合わせを含む。

【0016】

「複合金属酸化物」は、2 つ以上の異なる金属元素と酸素（例えば、 $CeAl_{11}O_{18}$ 、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 、 $MgAl_2O_4$ 、及び $Y_3Al_5O_{12}$ ）を含む金属酸化物を指す。

40

【0017】

「複合 Al_2O_3 金属酸化物」は、理論上の酸化物のベースで、 Al_2O_3 及び Al （例えば、 $CeAl_{11}O_{18}$ 、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 、 $MgAl_2O_4$ 、及び $Y_3Al_5O_{12}$ ）酸化物以外の 1 つ以上の金属元素を含む複合金属酸化物を指す。

【0018】

「複合 $Al_2O_3Y_2O_3$ 」は、理論上の酸化物ベースで、 Al_2O_3 と Y_2O_3 （例えば、 $Y_3Al_5O_{12}$ ）を含む複合金属酸化物を指す。

【0019】

50

「複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ 」は、理論上の酸化物ベースで、 Al_2O_3 と希土類の酸化物（例えば、 $CeAl_{11}O_{18}$ と $Dy_3Al_5O_{12}$ ）を含む複合金属酸化物を指す。

【0020】

「ガラス」は、ガラス転移温度を示す非晶質材料を指す。

【0021】

「ガラス・セラミック」は、ガラスを熱処理することによって形成された結晶を含むセラミックを指す。

【0022】

「 T_g 」は、「示差熱分析」という名称で本明細書に記載のテストにより求められるガラス転移温度を指す。

【0023】

「 T_x 」は、「示差熱分析」という名称で本明細書に記載のテストにより求められる結晶化温度を指す。

【0024】

「希土類の酸化物」は、酸化セリウム（例えば、 CeO_2 ）、酸化ジスプロシウム（例えば、 Dy_2O_3 ）、酸化エルビウム（例えば、 Er_2O_3 ）、酸化ユウロピウム（例えば、 Eu_2O_3 ）、酸化ガドリニウム（例えば、 Gd_2O_3 ）、酸化ホルミウム（例えば、 Ho_2O_3 ）、酸化ランタン（例えば、 La_2O_3 ）、酸化ルテチウム（例えば、 Lu_2O_3 ）、酸化ネオジム（例えば、 Nd_2O_3 ）、酸化プラセオジム（例えば、 Pr_6O_{11} ）、酸化サマリウム（例えば、 Sm_2O_3 ）、酸化テルビウム（例えば、 Tb_2O_3 ）、酸化トリウム（例えば、 Th_4O_7 ）、酸化ツリウム（例えば、 Tm_2O_3 ）、と酸化イッテルビウム（例えば、 Yb_2O_3 ）、及びそれらの組み合わせを指す。

【0025】

「 REO 」は、希土類の酸化物を指す。

【0026】

さらに、本明細書では、例えば、ガラス・セラミック内で金属酸化物（例えば、 Al_2O_3 、複合 Al_2O_3 金属酸化物など）が結晶であるという記載がない場合は、ガラス、結晶、又は部分的なガラスと部分的な結晶の共存状態であってもよいと理解される。例えば、ガラス・セラミックが Al_2O_3 と ZrO_2 を含む場合、 Al_2O_3 と ZrO_2 がそれぞれガラス状態、結晶状態、ガラス状態の部分と結晶状態の部分の共存状態、又は別の金属酸化物（単数又は複数）との反応生成物であってもよい（例えば、 Al_2O_3 が、結晶質の Al_2O_3 又は特定の Al_2O_3 の結晶（例えば、アルファ Al_2O_3 ）が存在しているという記載がない場合、それは結晶の Al_2O_3 及び／又は1つ以上の結晶の複合 Al_2O_3 金属酸化物の一部として存在してもよい）。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

市販の供給源を含む金属酸化物の供給源には、酸化物自身、金属粉体、複合酸化物、原鉱、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、水酸化物などが含まれる。

【0028】

例えば、市販の供給源を含む（理論上の酸化物ベースの） Al_2O_3 の供給源には、ボーキサイト（天然に存在するボーキサイトと合成的に生成されたボーキサイトの両方を含む）、焼成ボーキサイト、水和アルミニウム（例えば、ペーマイトとギブサイト）、アルミニウム、バイエル法アルミナ、アルミニウム鉱、ガンマアルミナ、アルファアルミナ、アルミニウム塩、硝酸アルミニウム、及びそれらの組み合わせが含まれる。 Al_2O_3 供給源は、 Al_2O_3 を含有、又は提供のみをしてもよい。 Al_2O_3 の供給源は、 Al_2O_3 を含有、又は提供してもよく、さらに、（複合 Al_2O_3 金属酸化物（例えば、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $CeAl_{11}O_{18}$ など）の材料を含むか、又はその金属酸化物を含有する） Al_2O_3 以外の1つ以上の金属酸化物を含むか、又は提供してもよい。

【0029】

10

20

30

40

50

市販の供給源を含む希土類酸化物の供給源には、希土類酸化物の粉体、希土類金属、希土類含有原鉱（例えば、バストネサイトとモナザイト）、希土類塩、希土類硝酸塩、及び希土類炭酸塩が含まれる。希土類酸化物（単数又は複数）の供給源は、希土類酸化物（単数又は複数）を含有、又は提供のみをしてもよい。希土類酸化物の供給源は、希土類酸化物（単数又は複数）を含有、又は提供してもよく、さらに、（希土類酸化物（例えば、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ など）の材料を含むか、又はこれらの希土類酸化物そのものを含む）希土類酸化物（単数又は複数）以外の1つ以上の希土類酸化物を含むか、又は提供してもよい。

【0030】

市販の供給源を含む（理論上の酸化物ベースの） Y_2O_3 の供給源には、酸化イットリウムの粉体、イットリウム、イットリウム含有原鉱、及びイットリウム塩（例えば、イットリウム炭酸塩、イットリウム硝酸塩、イットリウム塩化物、イットリウム水酸化物、及びその組み合わせ）が含まれる。 Y_2O_3 供給源は、 Y_2O_3 を含有、又は提供のみをしてもよい。 Y_2O_3 の供給源は、 Y_2O_3 を含有、又は提供してもよく、さらに、（複合 Y_2O_3 金属酸化物（例えば、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）の材料を含むか、又はその複合金属酸化物を含有する） Y_2O_3 以外の1つ以上の金属酸化物を含むか、又は提供してもよい。

【0031】

ZrO_2 と HfO_2 を含む実施形態に関して、 ZrO_2 ： HfO_2 の重量比が1：ゼロ（0）（すなわち、すべての部分が ZrO_2 であり、 HfO_2 の部分がゼロ（0）である）から、ゼロ（0）：1の範囲であってもよい、同様に、例えば、少なくとも約99、98、97、96、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、と5部分（重量を基準にして）の ZrO_2 と、対応する HfO_2 の量（例えば、少なくとも99部分（重量を基準にして）の ZrO_2 及び約1部分以下の HfO_2 ）の重量比と、及び少なくとも約99、98、97、96、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、5部分の HfO_2 と、対応する量の ZrO_2 の重量比であってもよい。

【0032】

市販の供給源を含む（理論上の酸化物ベースの） ZrO_2 の供給源には、酸化ジルコニウムの粉体、ジルコンサンド、ジルコニウム、ジルコニウム含有原鉱、及びジルコニウム塩（例えば、ジルコニウム炭酸塩、ジルコニウム酢酸塩、ジルコニウム硝酸塩、ジルコニウム塩化物、ジルコニウム水酸化物、及びそれらの組み合わせ）が含まれる。加えて、あるいは代わりに、 ZrO_2 供給源は ZrO_2 を含有、又は提供してもよく、同様にハフニウム酸化物などの他の金属酸化物も含有、又は提供してもよい。市販の供給源を含む（理論上の酸化物ベースの） HfO_2 の供給源には、ハフニウム酸化物の粉体、ハフニウム、ハフニウム含有原鉱、及びハフニウム塩が含まれる。加えて、あるいは代わりに、 HfO_2 供給源は、 HfO_2 を含有、又は提供してもよく、同様に ZrO_2 などの他の金属酸化物も含有、又は提供してもよい。

【0033】

いくつかの実施形態では、少なくとも金属酸化物源の一部（いくつかの実施形態では、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、又は100重量パーセント（%））にとって、酸化物生成の、又は溶融するためのそれらの合金の、又はその逆で他の原料とそれらを化合させる負のエンタルピーを有する、金属（例えば、Al、Ca、Cu、Cr、Fe、Li、Mg、Ni、Ag、Ti、Zr、とそれらの組み合わせ）の少なくとも1つであるMを含有する粒状の金属材料を加えて得られることは、有利な場合がある。理論によって拘束されることを望んでいないが、金属の酸化に関連している発熱反応から生じる熱が均質な溶融物と生成されるガラスの形成では有益であると考えられている。例えば、原料内の酸化反応により発生する追加熱は不十分な熱移動を排除するか、最小にするか、又は少なくとも、減

10

20

30

40

50

ずる、したがって、溶融の形成と均質化を容易にすると考えられている。また、種々の化学的反応と物理的处理（例えば、高密度化及び球状化）を完了の段階まで進行させるために、追加熱は有用であると考えられている。さらに、いくつかの実施形態に関して、酸化反応で発生する追加熱が存在すると実際の溶融物の生成が可能になるが、そうでない場合は、材料の融点が高いので、溶融物の生成は困難になるか、又は実用的でなくなると考えられている。さらに、いくつかの実施形態に関して、酸化反応で発生する追加熱が存在すると実際の溶融物の生成が可能になるが、そうでない場合は、材料の融点が高いので、溶融物の生成は困難になるか、又は所望のサイズの範囲内に作製できなくなると考えられている。本発明の別の利点として、ガラス形成における、溶融、高密度化、及び球状化などの化学的及び物理的处理の多くを短時間に実行して、その結果、非常に高い焼入れ速度を達成することができることが挙げられる。追加詳細に関しては、2003年6月16日に発行された米国公報番号US 2003-0110709 A1を参照されたい。

10

【0034】

いくつかの実施形態では、例えば、溶融混合物を形成するために個別に原料を供給する。いくつかの実施形態では、例えば、ある原料と一緒に混合するが、他の原料を個別に溶融混合物に加える。いくつかの実施形態では、例えば、原料を、溶融する前に、共に組み合わせるか、又は混合する。例えば、実質的に均質の混合物を形成するために、原料を任意の適切で周知の方法で組み合わせてもよい。これらの組合せ技術には、ボールミリング、混合、タンブリング、及び同様のものが含まれる。ボールミルのミリング媒体は、金属ボールと、セラミックのボールと、同様のものでもよい。例えば、セラミックのミリング媒体は、アルミナと、ジルコニア、シリカ、マグネシア、及び同様のものでよい。ボールミル粉砕は、水性の環境、又は溶媒系（例えば、イソプロピルアルコール）の環境で乾燥をもたらしてもよい。原料バッチに金属粉体が含まれている場合、一般に、ミリング中には溶剤を使用することが望まれる。この溶剤は、適切な引火点と原料を分散する能力を有する任意の適当な材料であってよい。ミリング時間は、数分間から数日間までで、一般に数時間から24時間の間でよい。湿式の、又は溶媒系のミリングシステムでは、液体媒体を通常乾燥によって取り除き、その結果、取得した混合物は通常均質であると共に、実質的に無水及び／又は無溶剤の状態である。溶剤系のミリングシステムを使用する場合、溶剤を再利用するために溶剤回収システムを使用することができる。乾燥後、取得した混合物が「乾燥ケーキ」の形状であってもよい。そして、このケーキ形状の混合物は、溶融する前に所望の粒径に分割するか、又は砕いてもよい。あるいは、例えば、噴霧乾燥法を使用してもよい。後者は、通常所望の混合物の球形微粒子を提供する。また、先駆材料を、沈殿とゾルーゲルを含む湿式化学法で調製してもよい。非常に高い均質レベルを所望する場合、このような方法は有益になる。

20

30

【0035】

微粒子の原料を、均質な溶融が迅速に形成され得るような粒度になるように、通常選択する。この目的に対して、通常、比較的小さな平均粒径と狭い分布を有する原料を使用する。いくつかの方法（例えば、炎の形成とプラズマ溶射）で、特に望ましい微粒子原料としては、約5ナノメートル（nm）から約50マイクロメートルの範囲（いくつかの実施形態では、約10ナノメートル（nm）から約20マイクロメートルの範囲、約15ナノメートル（nm）から約1マイクロメートルの範囲）の平均粒度を有するものが挙げられるが、これらのサイズと範囲以外のサイズも使用可能である。サイズが5ナノメートル（nm）未満の微粒子は、処理が困難になる傾向がある（例えば、給送粒子の流れ特性が良くない傾向にある場合、それらの特性は望ましくない傾向になった）。通常のフレームの形成、又はプラズマ溶射処理において約50ナノメートル（nm）より大きい微粒子を使用すると、均質な溶融物とガラス、及び／又は所望の組成物を得ることは一層困難になる傾向がある。

40

【0036】

さらに、いくつかの場合には、微粒子材料が溶融物を形成するために炎形成、熱発生、又はプラズマ溶射装置に供給されるときに、微粒子原料にとって融合形状を含有する粒子

50

サイズの範囲で供給されることが望ましい。

【0037】

ガラスを含む非晶質材料を、例えば、適切な金属酸化物の供給源を加熱（炎、又はプラズマで）し、溶融物、望ましくは均質な溶融物を形成して、次に、その溶融物を急冷し、非晶質材料を提供することによって、作製することができる。いくつかの実施形態の非晶質材料を、例えば、任意の好適な炉（例えば、誘導又は抵抗加熱型炉、気体燃焼型加熱炉、又は電気アーク炉）で金属酸化物供給源を溶融して作製することができる。

【0038】

非晶質材料を、通常、溶融材料（例えば、溶融物）を比較的急冷することによって得ることができる。非晶質材料を得るための焼入れ速度（すなわち、冷却時間）は、多くの要因に依存するが、その要因としては、溶融物の化学的組成、構成要素の非晶質材料の形成能力、溶融物と取得する非晶質材料の熱的特性、処理技術（単数又は複数）、取得非晶質材料の寸法と質量、及び冷却技術が挙げられる。一般に、より多くの量の Al_2O_3 を含む非晶質材料を形成するために、特に、 As_2O_3 、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、 V_2O_5 、アルカリ性酸化物、及びアルカリ土類酸化物などの周知のガラス形成剤を欠いている場合、比較的高い焼入れ速度が必要である。同様に、より大きい寸法で溶融物を非晶質材料に冷却することは、十分に速く熱を取り除き難いので、より困難になる。

【0039】

本発明のいくつかの実施形態では、原料を、微粒子の形状で溶融状態に加熱して、次に、ガラス微粒子に冷却する。通常、粒子は25マイクロメートルより大きい粒径（いくつかの実施形態では、50、100、150マイクロメートルより大きい粒径、又は200マイクロメートルの粒径）を有する。

【0040】

本発明の方法による非晶質材料の作製において、実行した焼入れ速度は、 10^2 、 10^3 、 10^4 、 10^5 、又は 10^6 °C/秒（すなわち、10秒未満、1秒未満、十分の1秒未満、百分の1秒未満、又は千分の1秒未満のそれぞれの時間内に、溶融状態からの1000°Cの温度降下）より高速であると考えられている。溶融物の冷却技術には、溶融物を冷却媒体（例えば、高速度エアジェット、液体（例えば、冷水）、金属板（急冷却した金属板を含む）、金属ロール（急冷却した金属ロールを含む）、金属ボール（急冷却した金属ボールを含む）、及び同様のもの）に吐出する技術が含まれる。当技術分野で知られている他の冷却技術には、ロール冷却技術が含まれる。ロール冷却は、例えば、溶融点より高い、通常20~200°Cの温度で金属酸化物の供給源を溶融し、高圧（例えば、空気、アルゴン、窒素又は同様のガスを使用して）下で、溶融物を高速回転式ロール上に溶射することにより溶融物の冷却/焼入れを行うことによって実行され得る。ロールは、通常、金属製であり、水冷式である。金属製のブックモールドは、また、溶融物の冷却/焼入れに有用であってよい。

【0041】

冷却速度が急冷却非晶質材料の特性に影響を与えていると考えられている。例えば、ガラス転移温度、及びガラスの密度と他の特性は、通常、冷却速度によって変化する。

【0042】

また、急速冷却は、冷却中に所望の酸化状態を維持、及び/または変化させるために環境を還元し、中和し、又は酸性化するなどのように制御された雰囲気処理され得る。また、雰囲気は過冷却液体から結晶化動力学に作用することによって、ガラス形成に影響を与えることができる。例えば、空気中の事例と比較して、アルゴン雰囲気中の結晶化工程を除いた Al_2O_3 溶融物のより大規模な過冷却の事例が報告されている。

【0043】

1つの方法では、非晶質材料を、例えば、米国特許番号6,254,981 (Castle) で報告されているようにフラーム溶融を利用して生成することができる。この方法では、金属酸化物の供給源（単数又は複数）を直接バーナー（例えば、メタン-空気バーナー、

10

20

30

40

50

アセチレン－酸素バーナー、水素－酸素バーナー、及び同様のもの）に送って（例えば、粒子の形状で、「給送粒子」と呼ぶ場合がある）、例えば、水、冷却油、空気、又は同様なものの中で急冷する。給送粒子を、例えば、金属酸化物の供給源を研削、凝集（例えば、粉霧乾燥）、溶融、又は焼結することによって形成することができる。一般に、フレームに送られる給送粒子のサイズは、取得される非晶質粒子のサイズを決定する。

【0044】

いくつかの実施形態のガラスには、以下のほかの技術によって所得され得るが、その技術には例えば、自由落下冷却を用いたレーザ回転溶融、テイラーのワイヤ技法、プラズマトロン技法、金づちと金床技法、遠心性急冷、エアガンスプラット冷却、単一ローラと双ローラによる急冷、ローラ板による急冷、及び垂滴溶融抽出法（例えば、ブロックウェー（Brockway）等による『セラミックの急速な固体化（Rapid Solidification of Ceramics）』、発行元：国防総省情報解析センター、金属、及びセラミクス情報センター部門、オハイオ州、コロンブス、発行月：1984年1月）を参照のこと）が含まれる。また、いくつかの実施形態のガラスは、以下の他の技術によって取得され得る。それらの技術には、好適な前駆体のサーマル（フレーム、レーザー、又はプラズマ支援を含む）ピロシス（pyrolysis）、金属前駆体の物理蒸着合成法（PVS）、及びメカノケミカル処理が含まれる。溶融物を形成して、溶融物を冷却／急冷する、及び／又は、そうでない場合は、他のガラスを形成する他の技術には、溶融抽出法、及び気体又は遠心性の噴霧法が含まれる。

【0045】

気体の噴霧化には、給送粒子を加熱した後、それらを変換して溶融する処理が含まれる。このような溶融物の細い流れは、破裂的な空気ジェットに接触して霧状になる（例えば、細い流れは微細な液滴に分割される）。得られた実質的な離散物、一般的には楕円体のガラス粒子（例えば、ビーズ）を、その後、回収する。ビーズサイズの具体例には、約5マイクロメートルから約3ミリメートル（mm）の範囲の直径が挙げられる。溶融抽出法を、例えば、米国特許番号5,605,870（ストロム－オルセン（Strom-Olsen）他）に報告されているように、実行することができる。また、例えば、米国特許番号6,482,758（ウェーバー（Weber））で報告されているように、レーザー光線の加熱を利用する、容器を必要としないガラス形成技術も、本発明のガラス生成には有用である。

【0046】

典型的な粉体供給装置装置を、図1～6に示す。粉体供給装置アセンブリ1000は、粉体1110を保持して、フレーム溶融装置1500に配送する。フレーム溶融装置1500は、本明細書に開示されているように、粉体を溶融して別の材料（単数又は複数）に変えるために、粉体1110を収容する粉体収容部1510を含む。粉体1110を、粉体収容部1510に粉体供給装置1000の排出開口部1130を經由して配送する。接続管1900を、排出開口部1130と粉体収容部1510との間に位置決めする。漏斗部1300を、粉体1130が排出開口部1130を通過後、粉体1110の流れを受容して導くために、排出開口部1510に隣接して位置決めする。

【0047】

粉末供給装置アセンブリ1000は、粉体1110を保持するホッパー1100を含む。通常、ホッパー1100は、円筒形壁によって画定されるボディ部1120を含むが、他のボディ形状もあり得る。また、ホッパー1100を、単一の部分品、又は複数の部分品から作成することができる。また、図示のような例示的な実施形態におけるホッパー1100は、カバー部1200を含む。カバー部1200は、粉体1110をホッパー1100に給送するための開口部1710を含む。スクリー式供給装置、振動式供給装置、又はブラシ式供給装置などのような、任意の商業的に利用可能な配送手段を、ホッパー1100を粉体1110で満たすために使用することができる。カバー部1200は、また、シャフト受け入れ開口部1422（図6に示すように）を有する部（セクション）を含むことができる。

【0048】

ブラシアセンブリ1400を、ホッパー1100のボディ部1120の中に配置する。

ブラシアセンブリ 1400 を、モーター 1800 などのブラシアセンブリ 1400 を回転する手段に連結する。また、モーター 1800 を、モータ速度制御装置 1850 などのようにモーター 1800 の速度を調整する手段に連結することができる。ブラシアセンブリは、例えば、ナイロンストリップブラシ (Nylon Strip Brush) (例えば、全高 2.5 センチメートル (cm) (1 インチ)、毛足長さ 0.8 センチメートル (5/16 インチ)、及び直径 5 ミリメートル (0.02 インチ)、部品番号 74715T61、マクマスターカー、シカゴ、イリノイから入手である) を使用することができる。ブラシアセンブリを、軸に結合する。その軸は DC 歯車モータ (130 ボルト、歯車比率 60:1、トルク 2.5 ニュートン・メートル (N.m) (22 ポンド・インチ (lb.in)) (例えばボーディン電機会社 (Bodine Electric Company)、シカゴ、イリノイから入手) 結合されていて、したがって、DC 歯車モータによって駆動される。モーターの速度を、調整可能なモーター制御 (例えば、型式 FPM 速度調整可能な PM モータ制御、モデル # 818、ボーディン電機会社 (Bodine Electric Company) から入手) を使用することで制御することができる。

10

【0049】

ブラシアセンブリ 1400 は、先端部 1411 を有する剛毛要素 1410 と隣接している端部 1412 を含む。粉体 1110 を、フレーム溶融装置 1500 に配送するために、ホッパー 1100 の中に入れるとき、ブラシアセンブリ 1400 はホッパー 1100 の中で回転する。ブラシアセンブリ 1400 が回転するとき、剛毛要素 1410 は粉体 1110 にスクリーニング部材 1600 を介してホッパー 1100 内に入るように促す。ブラシアセンブリ 1400 の回転数を調整することによって、スクリーニング部材 1600 を通過した粉体 1110 の供給速度を制御することができる。

20

【0050】

ブラシアセンブリ 1400 は、排出開口部 1130 からフレーム溶融装置 1500 の粉体収容部 1510 に、所望の特性を有する粉体 1110 を配送するために、スクリーニング部材 1600 と協働する。剛毛要素 1410 の先端部 1411 は、スクリーニング部材 1600 の近傍に位置する。剛毛要素 1410 の先端部 1411 とスクリーニング部材 1600 との間の小さな隙間が使用され得る間、隙間を粉体の粒径と同程度の大きさに維持することが通常であるが、隙間は処理中の粉体の特定の特性次第でかなり大きくなる可能性があることは、当業者は理解するであろう。剛毛要素 1410 の先端部 1411 を、スクリーニング部材 1600 と同一平面に位置する、又はスクリーニング部材内のメッシュの開口 1610 内に突出しメッシュの開口を貫通するように位置決めすることができる。開口 1610 を突き抜ける剛毛要素 1410 に関して、少なくとも剛毛要素 1410 のいくらかについては、メッシュサイズより小さい直径を有する必要がある。剛毛要素 1410 は、異なる直径と長さを有する剛毛の組み合わせを含み、任意の特定の組み合わせは所望の運転条件に依存する。

30

【0051】

剛毛要素 1410 の先端部 1411 を開口 1610 内まで伸ばし及び貫通させると、剛毛要素 1410 が開口 1610 を横切るブリッジを形成するすべての粒子を粉砕することができる。また、剛毛要素 1410 は、通常粉体供給が生じる可能性のある他の種類の封鎖を粉砕する傾向がある。剛毛要素 1410 は、単一の部分品であり得る、又は、複数の剛毛セグメントから形成され得る。また、剛毛要素がメッシュの開口内に延在、及び／又は貫通していることを所望の場合は、剛毛要素 1410 の選択されたサイズは、メッシュの開口 1610 の最小開口より小さい必要がある。

40

【0052】

例示的な実施形態で示す図 3 を参照すると、ホッパー 1100 は円筒型のボディ 1120 を画定する壁を含むことができる。この形状は、排出開口部 1130 からの粉体の流量をより制御することができる対称性を提供する。また、円筒形は、回転性のブラシアセンブリ 1400 と共に使用するのに適している。その理由として、剛毛要素 1410 は壁に向かって延在することができ、スクリーニング部材上に粉体が蓄積する可能性があるスペ

50

ースを残さないからである。しかしながら、特定の使用条件指示されるとき、他の幾何学形状は可能である。

【0053】

また、ホッパー1100はカバー部1200を含む。カバー部1200は、ホッパー供給装置アセンブリ1700からの粉体1110を受容する開口1710を有する。カバー部1200は、粉体室1160を形成するためにボディ1120と協働する。雰囲気を中和し、又は粉体又は粒子をフレーム溶融装置に配送するのに役立つように、窒素、アルゴン、又はヘリウムなどのガスをホッパー1100のガス入力ライン1150に投入可能になるように、また、カバー部1200上の開口1710も除外、又は密封可能である。また、粉体又は粒子を囲みながら、雰囲気を制御するシステムにおいて、ガスを使用することができ、また、ガス入力ライン1910を、例えば、接続管1900の排出開口部1130の後に配置することができる。

10

【0054】

粉体供給装置アセンブリ1000の全体を、さらに粉体移送を支援するために振動させることができる。任意に、スクリーニング部材を、粉体移送を支援するために粉体供給装置アセンブリ1000を介して振動させることができる。当業者は、他の可能性のある振動手段をすることができることと、特定の使用条件次第で有用な豊富な市販のシステムと装置が存在することを認識する。

【0055】

図1～6を参照すると、ホッパー1100がカバー部1200とボディ1120を含むとき、取り外しカバー部1200は、スクリーン部材1600の洗浄、又は交換のための、粉体室1160へのアクセスを容易にすることができる。また、ブラシアセンブリ1400を、剛毛要素1410とスクリーニング部材1600との間に所望の係合状態を形成するために位置決めすることができる。ブラシアセンブリ1400を回転軸1420に取り付けるとき、カバー部1200の回転軸1420は開口1422の外側に突出していて、例えば、モータ1800によって駆動される。ブラシアセンブリ1400の速度を、速度制御器1850のような手段によって制御することができる。例示的な粉体供給装置に関する更なる詳細については、米国公表番号US2005-0133974A1、発行：2005年6月23日、に見ることができる。

20

【0056】

ある金属酸化物の添加は、本発明において使用されるセラミックの特性、そして／又は、結晶構造又はミクロ構造と同様に、セラミック作製における原料と中間生成物の処理をも変えることができる。例えば、 MgO 、 CaO 、 Li_2O 、と Na_2O などの酸化物の追加を、 T_g と T_x （ここでは、 T_x が結晶温度である）の両方を変更するために観測した。理論によって拘束されることを望んでいないが、このような添加がガラス構成に影響を与えると考えられている。さらに、例えば、このような酸化物の添加によって、全体のシステムの溶融温度（すなわち、システムを低融点共融混合物に向けて駆動する）を下げ、かつガラス構成を容易にすることがある。多成分系のシステムの複合共融混合物に基づく組成物（第4級、など）は、より良いガラス形成能力を有することがある。また、動作範囲における液体溶融物の粘度とガラスの粘度は、特定の必要とされる酸化物（単数又は複数）以外の金属酸化物の添加による影響を受けてもよい。

30

40

【0057】

また、ガラス・セラミックを形成するための、ガラスとガラスを有するセラミックの結晶化は、材料の添加による影響を受けてもよい。例えば、ある種の金属、金属酸化物（例えば、チタン酸塩とジルコニウム酸塩）、及びフッ化物は、結晶の有益な異種核形成をもたらす核生成剤としての役割を果たしてもよい。また、いくつかの酸化物の添加は、再加熱のときにガラスから失透する準安定相の本質を変えてもよい。別の実施態様では、結晶の ZrO_2 を含む本発明によるセラミックに関して、 ZrO_2 の四角形、又は、立方体形状を安定させることが周知である金属酸化物（例えば、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 CeO_2 、 CaO 、及び MgO ）を添加することは望ましい。

50

【0058】

本発明で利用されているセラミック作製のための金属酸化物の供給源及び他の添加物の特定の選択は、通常下記の事項を考慮に入れる。それらのセラミックを調製するために使用される事項には、例えば、所望の組成物、微細構造、結晶度、物理的性質（例えば、硬度、又は靱性）、望ましくない不純物の存在、外観（例えば、色合い）、特定の工程（装置及び溶融、及び／又は固定化処理の処理前、及び／処理中の原料の任意の精製を含む）の所望の又は必要な特性が挙げられる。

【0059】

場合によっては、以下から成る群から選択された金属酸化物について制限された量を組み込むことは好ましいであろう。 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、 V_2O_5 、アルカリ性の酸化物、アルカリ土類酸化物、及びそれらの組み合わせである。市販の供給源を含む供給源には、酸化物自身、複合酸化物、元素（例えば、 Si ）粉体、原鉱、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、水酸化物などが含まれる。これらの金属酸化物を、例えば、結果として得られるガラス・セラミックの物理的性質の変更、及び／又は処理の改良を行うために、加えてもよい。これらの金属酸化物を、使用する場合、通常一括して0～10重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、一括して0～5重量パーセント（％）より大きい、又は、一括して0～2重量パーセント（％）より大きい値）の、例えば、所望の特性に応じたガラス・セラミックに添加する。

【0060】

有用な配合物は、共融混合物（単数又は複数）（例えば、三成分の共融混合物）に、又は近くにあるそれらを含む。本明細書に開示された組成物に加えて、第4級の及び他のより高位の共融混合物を含む他のこのような組成物は、本開示の検討後、当業者には明らかであろう。

【0061】

微細構造又は材料の位相成分（ガラス質の／結晶質の）は、光学顕微鏡法、電子顕微鏡法、示差熱分析法（DTA）、X線回折法（XRD）を含む種々の方法で決定され得る。

【0062】

光学顕微鏡法を使用すると、通常、非晶質材料は、結晶境界などのように光の散乱中心がないために、主に透明であるが、一方、結晶物質は結晶構造を示し、光の散乱効果のために、不透明であることがわかる。

【0063】

粒子（例えば、ビーズ）の非晶質（又は、ガラス）の収量パーセントを、 $-100+120$ メッシュの粒群（例えば、 150 —マイクロメートルの開口径と 125 —マイクロメートルの開口径のスクリーンとの間で収集されたフラクション）を使用して、算出することができる。測定は、以下の方法で行われる。粒子、ビーズなどの単一層はガラススライド上に広げられる。粒子、ビーズなどを、光学顕微鏡を使用して観測する。光学顕微鏡の接眼レンズ内の十字線をガイドとして使用して、直線に沿って置かれている粒子、ビーズなどを、光学的透明度（すなわち、それらが透明であれば非晶質である）に応じて非晶質又は結晶質のどちらかにカウントする。合計500の粒子、ビーズなどを通常カウントするが、より少数の粒子、ビーズなどを使用可能であり、非晶質の収量パーセントを、総粒子、ビーズなどによって分割されている非晶質の粒子、ビーズなどの総計によって決定する。非晶質（又は、ガラス）を作製するための方法の実施形態には、少なくとも50、60、70、75、80、85、90、95、又は100パーセントの収量が含まれてもよい。

【0064】

すべての粒子が非晶質（又は、ガラス）であることが所望であり、得られる収量が100パーセント（％）未満の場合、非晶質（又は、ガラス）粒子は非晶質ではない（又は、ガラスではない）粒子から分離することができる。例えば、このような分離を、密度又は光学的透明度に基づく分離技術を含む任意の従来技術によって実行することができる。

【0065】

D T Aを使用して、対応する材料のD T Aトレースが発熱性の結晶化現象 (T_x) を含む場合、その材料を非晶質として分類する。また、同じトレースに温度 (T_x) より低い温度における吸熱現象 (T_g) が含まれる場合、その材料はガラス相から成ると考えられている。材料のD T Aトレースがこのような現象を含まない場合、結晶相から成ると考えられている。

【0066】

示差熱分析 (D T A) を、以下の方法を使用して実行することができる。D T Aを、(登録商標:「NETZSCH STA 409 DTA/TGA」、ネッツインスツルメンツ社 (Netzsch Instruments) ドイツ、S e l bから入手の、計測器を使用して)、 $-140+170$ メッシュの粒群 (すなわち、 105 マイクロメートルの開口径と 90 マイクロメートルの開口径のスクリーンとの間で収集されるフラクション) を使用して、実行することができる。スクリーンされたサンプル (通常、約 400 ミリグラム (mg)) の総量を、 100 マイクロメートルA 1203 サンプルホルダーに置く。各サンプルを静的な空气中で、 10°C /分の温度上昇比率で、室温 (約 25°C) から 1100°C に加熱する。

【0067】

粉体のX線回折装置、X R D (フィリップス社 (Phillips) ニュージャージー州、Mahwah) の、 1.54050 オングストロームの銅のK・ 1 放射を行う、登録商標:「PHILLIPS XRG 3100」X線回折計、を使用している) を使用して、結晶化材料のX R Dトレース内のピークを、回折データの国際センターが発行しているJ C P D S (粉体回折規格合同委員会 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)) のデータベースより提供されている結晶相のX R Dパターンとの比較によって、材料中の位相を決定することができる。さらに、X R Dを、位相の種類を決定するために、定性的に使用することができる。広い拡散強度ピークの存在は、材料の非晶質性の表れとしてみなされる。広いピークと境界明瞭なピークの双方の存在は、ガラス・マトリクス内の結晶質の物質の存在を表しているといみなされる。

【0068】

いくつかの実施形態では、非晶質 (ガラス) の粒径を、融合工程のために選択する。いくつかの実施形態では、 3 マイクロメートル (いくつかの実施形態では、 2 、 1 、 0.75 、又は 0.5 マイクロメートル未満である) 未満の平均粒径を有するガラス・セラミックを生成するために、非晶質材料は、 3 マイクロメートル (いくつかの実施形態では、 2 、 1 、 0.75 、又は 0.5 マイクロメートル未満である) 未満の平均粒径を有する。理論によって拘束されることを望んでいないが、より小さいセルサイズが統合セラミック (例えば、より高い強さと、より高い硬度) のための改良された機械的性質につながると考えられている。

【0069】

最初に生成したセラミック体 (結晶前にガラスを含んでいる) は、所望のサイズより大きいかもしれない。例えば、ガラスを含むセラミック粒子にとっては、より小さいサイズの粒子であることが望ましい。ガラスが幾何学的に所望の形状及び/又はサイズである場合、通常、サイズを小型化する必要はない。ガラス又はセラミックを、ロール粉碎、ジョー粉碎、ハンマーミリング、ボールミリング、ジェットミリング、衝撃粉碎、及び同様なものを有する、当技術分野で周知の粉碎及び/又は細かく粉碎する技術を使用することによって、小片に変換することができる。いくつかの実施形態では、ガラス又はセラミックを、所望のサイズ特性を有する材料のフラクションのみが更なる処理のために選択されるような、当業者に周知の方法を使用することで、分類することができる。

【0070】

いくつかの実施形態では、最初に形成した非晶質材料 (結晶化前のガラスを含む) を、所望の平均粒径 (例えば、 3 マイクロメートル未満) で形成してもよい。噴霧熱分解、プラズマ処理、及び気体からの縮合を、より小さな粒径を形成するために使用することができる。

【0071】

本発明によると、カーバイド、ホウ化物、窒化物、ダイヤモンド、及び組み合わせ（これらの混合物と固溶体とを含んでいる）から成る群から選択された材料を、切削工具又は切削工具インサートの連続したガラス・セラミックのマトリクスを形成するのに使用される複数のガラス体で分散する。これらの分散相粒子は、等軸結晶粒、延長された、平板状、又はそうでない形状であってよい。いくつかの実施形態では、分散相粒子は、1：2より大きいアスペクト比（いくつかの実施形態では、アスペクト比は1：3、1：4、1：5、又はさらに大きい比である）を有する。

【0072】

本発明において使用する例示的な分散相には、炭化ケイ素、炭化チタン、窒化チタン、炭化ホウ素、二ホウ化チタン、窒化ケイ素、及び同様なものが含まれる。本発明において使用する固溶体を含む例示的な分散相には、ダイヤモンド、立方晶窒化ほう素、チタン炭窒化物、ほう化チタン、チタンホウ素炭窒化物、及び同様なものが含まれる。本発明の分散相は、切削工具又は切削工具インサート内に、15～50容量パーセント（いくつかの実施形態では20～40、又は25～35の容量パーセント）の範囲内の量で、通常存在している。

【0073】

分散相の分散を、当業者に周知の種々の方法、例えば、混合、ミリング、及びブレンディングによって、行うことができる。分散処理には、湿潤状態、又は乾燥状態の場合がある。

【0074】

本発明のより大きい寸法（例えば、1ミリメートル（mm）より大きい）を有するガラス・セラミック複合材料を、分散相によってブレンドされた最初に形成した非晶質粒子（例えば、ガラス体）を統合することによって、調製することができる。いくつかの実施形態では、物品を、ガラス転移温度より高い温度におけるガラス体の統合（すなわち、融合）を行って、生成することができる。この融合工程は、本質的に、二つ以上のより小さな粒子から大きいサイズのボディを形成する。例えば、ガラスが、発熱（ T_x ）より低い温度で、吸熱（ T_g ）の存在からも明らかのように、重要な結晶化が生じる（ T_x ）前に、ガラス転移（ T_g ）を受ける。融合に使用される温度と圧力は、例えば、ガラスの組成物と得られる材料の所望の密度に依存する。その温度は、ガラス転移温度より高くなければならない。ある実施形態では、加熱を、少なくとも、約800℃から1200℃まで（いくつかの実施形態では、800℃から1000℃まで、850℃から1100℃まで、又は900℃から1000℃まで）の範囲のある1つの温度で、実行する。

【0075】

通常、ガラス体は融合の間、加圧（例えば、ゼロ圧力より大きく1ギガパスカル（GPa）まで、又はそれ以上の圧力）下にある。圧力は、通常100メガパスカル（MPa）（1万5000ポンド／平方インチ絶対圧力（psi））より少ない。一実施形態では、充填の粒子などを型の中に置き、ホットプレス処理をガラス転移より高い温度で実行する。そこでは、ガラスの粘性流が比較的広い部分に融合をもたらす。典型的な融合技術の実施例には、ホットプレス、熱間等静圧圧縮成形、熱間押し出し、熱間鍛造、及び同様のもの（例えば、焼結、プラズマ支援焼結）が含まれる。例えば、ガラス（例えば、粉砕によって得られた）（ビーズと微粒子球を含む）、繊維などを含む粒子を、より大きな粒径に形成することができる。また、融合は、所望の形状（例えば、切削工具又は切削工具インサート）に形成されたボディをもたらしてもよい。融合した複合体の付加的な寸法修正、及び／又は仕上げ処理は、所望されてもよく、当技術分野で周知の技術を使用して行うことができる。いくつかの実施例では、このような寸法修正、及び／又は仕上げ処理を、熱処理の過程の前に行う。また、ガラスの溶融は、無加圧焼結、又は加圧焼結、鍛造、熱間押し出し等を含む種々の方法によって、実行することができる。

【0076】

いくつかの実施形態では、溶融を、1.0気圧の大気雰囲気で行われた加熱中の圧力を除く同じ方法で加熱された同じガラスと比較して、ガラスの高密度化速度を上昇させるた

10

20

30

40

50

めに十分な、1. 1気圧より高い気圧（いくつかの実施形態では、1. 25気圧、1. 5気圧、2気圧、5気圧、又は10気圧より高い気圧）の気体雰囲気（例えば、窒素）で、行うことができる。そこで、1. 1気圧より高い気圧（いくつかの実施形態では、1. 25気圧、1. 5気圧、2気圧、5気圧、又は10気圧以上）の気体雰囲気は、統合されているガラス（例えば、米国特許出願第10/901, 638、出願日：2004年7月29日を参照のこと）の少なくとも一部の外表面の少なくとも一部に直接、接触している。

【0077】

本発明では、溶融している物品を、少なくとも部分的に結晶質の物品を形成するために熱処理する。一般に、熱処理を、ガラスを熱処理してガラス・セラミックを提供するための、当技術分野で周知の方法を含む種々の方法のいずれかで実行することができる。例えば、熱処理を、例えば、抵抗性の、誘導的に又はガス加熱型炉を使用して、バッチで行うことができる。いくつかの実施形態では、 T_g の上のガラス体の加熱と複合体の熱処理を1つの工程で実行する。

【0078】

高温にする時間は、数秒（いくつかの実施形態では、5秒未満）から数分、数時間までに及んでもよい。その温度は、典型的にガラスの T_x から1600℃まで、より典型的に900℃から1600℃まで、及び、いくつかの実施形態では、1200℃から1500℃までに及ぶ。本発明の範囲内には、複数の工程（例えば、核生成のための工程、及び結晶成長のための別の工程、そこでは、また、結晶成長の工程中、通常高密度化を行う）における熱処理のいくつかを実行する。複数の工程の熱処理を行うとき、核生成と又は結晶成長率のどちらか又は両方を制御することが、通常望まれる。一般に、ほとんどのセラミックの処理操作中に、顕著な結晶成長が起こることなく最大の高密度化を得ることは望ましい。理論によって拘束されることを望んでいないが、一般に、セラミック技術において、より大きい結晶サイズが機械的性質の低下を招き、一方、より微細な平均結晶サイズが改良された機械的性質（例えば、より高い強度と、より高い硬度）をもたらすと考えられている。特に、少なくとも90、95、97、98、99パーセントの理論上の密度、又は少なくとも100パーセントの理論上の密度を有するセラミックを形成することは、非常に望ましい。そこでは、平均結晶サイズが0.15マイクロメートル未満、又は0.1マイクロメートル未満である。

【0079】

本発明のいくつかの実施形態では、ガラス又はガラスを含むセラミックを、熱処理の前に焼鈍してもよい。このような場合、焼鈍を、通常数秒間から、数時間、又は数日間にかけて、ガラスの温度 T_x より低い温度で行う。通常、焼鈍を、3時間より短い時間、又は1時間より短い時間に行う。また、任意に、焼鈍を、空気以外の大気で行うことができる。さらに、熱処理の異なる段階（すなわち、核生成工程と結晶成長工程）を、異なる雰囲気下で行うことができる。 T_g と T_x は、本発明によるガラスの $T_x - T_g$ と同様に、熱処理中に使用される雰囲気に応じてシフトしてもよいと考えられている。

【0080】

当業者は、当技術分野で知られていたテクニックを使用することで、ガラスの時間温度変態（TTT）研究から適切な状態を決定できる。当業者は、本発明の開示を解釈後、本発明で利用しているガラス・セラミックを生成するために使用されているガラスのTTT曲線を提供し、適切な核生成、及び／又は結晶の成長状態を決定して、本発明に利用しているガラス・セラミックを提供することができる筈である。

【0081】

例えば、熱処理を、高い温度で直接炉に材料を送り込むことによって、行ってもよい。あるいは、例えば、材料を、はるかに低い温度（例えば、室温）の炉の中に送り込み、次に、所定の加熱速度で所望の温度まで加熱することができる。空気以外の雰囲気の中で熱処理を行うことは、本発明の範囲の中である。いくつかの場合、還元性雰囲気中で熱処理することは、一層望ましいかもしれない。また、例えば、熱間等静圧圧縮成形内、又はガス圧力炉内のような気体の圧力下で、例えば、熱処理をすることは望ましいかもしれない

。理論によって拘束されることを望んでいないが、雰囲気は、ガラスとガラス・セラミックのいくつかの構成成分の酸化状態に影響を与えると考えられている。酸化状態でのこのような変化は、ガラスとガラス・セラミックの色合いを変えることができる。さらに、核生成と結晶工程は雰囲気によって影響を受け得る（例えば、雰囲気はガラスのいくつかの種の原子の移動度に影響を与えてもよい）。

【0082】

さらに、材料の望ましい特性を改良するために付加的な熱処理を行うことは、本発明の範囲の中に含まれる。例えば、熱間等静圧圧縮成形は、残りの有孔性を取り除くために行うことができる（例えば、約900℃から約1400℃までの温度で）。その結果、材料の密度を増加させる。

【0083】

通常、ガラス・セラミックはそれらが形成されるガラスより通常、高い強度である。したがって、材料の強度は、例えば、ガラスが結晶性セラミック相（単数又は複数）に変換される程度によって調整することができるあるいは、又は添加において、また、材料の強度は、例えば、生成された核生成サイトの数によって、影響され得る。その核生成サイトを、順にその数に、及び順に結晶相（単数又は複数）の結晶サイズに影響を与えるために使用することができる。ガラス・セラミックの形成に関する付加的な詳細に関しては、ガラス・セラミック、P. W. マクミラン (P.W. McMillan,)、アカデミックプレス社 (Academic Press, Inc.,)、第2版、1979年発行、を参照のこと。

【0084】

他の多くの種類のセラミック処理（例えば、密度の高い、焼結セラミック材料に対する、か焼された材料の焼成）と比較すると、ガラス・セラミックを形成するためのガラスの結晶化中に、比較的収縮がない（いくつかの実施形態において、通常、30容量パーセント（％）未満、20容量パーセント（％）未満、10容量パーセント（％）未満、5容量パーセント（％）未満、又は3容量パーセント（％）未満）。実際の収縮量は、例えば、ガラスの組成物、熱処理時間、熱処理温度、熱処理圧力、結晶化状態のガラスの密度、形成された結晶相の相対的な量（単数又は複数）、及び結晶化度に依存する。収縮量は、当技術分野で周知の、膨張率測定、アルキメデス方法、又は熱処理の前後に材料の寸法の測定を含む従来の技術により測定され得る。いくつかの場合、揮発性の種のいくつかの発生が熱処理中にあってもよい。

【0085】

いくつかの実施形態では、比較的収縮性の機能は、特に有利であってよい。例えば、物品を、ガラス相内で所望の形状及び寸法（すなわち、略網形状内）に形成し、続いて、少なくとも部分的にガラスを結晶化するために熱処理を行ってもよい。その結果、材料の製造と機械加工に関連している実質的なコスト削減を、実現してもよい。

【0086】

別の実施態様では、例えば、本発明で利用しているガラス・セラミックを生成するためいくつかの例示的なガラスの熱処理中に、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、及び／又は、立方体の／又は、四角形の ZrO_2 （いくつかの場合単斜晶の ZrO_2 ）などの相の形成は約900℃より高い温度であってよい。理論によって拘束されることを望んでいないが、ジルコニア関連の相を、ガラスから核状にするための第一の相であると考えられている。 Al_2O_3 、 ReAlO_3 （そこでは、Reが少なくとも1つの希土類元素のカチオン）、 $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、などの相の形成が、通常約925℃より高い温度で起こると考えられている。通常、核生成工程中の結晶サイズは、ほぼナノメートルである。例えば、10～15ナノメートルと同じ程度の結晶を観測した。少なくともいくつかの実施形態に関して、約1時間の約1300℃での熱処理は、完全な結晶化を提供する。一般に、核生成と結晶成長工程それぞれの熱処理時間は、数秒（いくつかの実施形態では、5秒未満）から、数分まで、1時間以上またはそれ以上までに及んでもよい。

【0087】

平均結晶サイズを、A S T M規格の E 1 1 2 - 9 6 の「平均粒径を測定するための標準のテスト方法」による線インタセプト方法で求めることができる。サンプルを、取り付け用樹脂（例えば、登録商標：「TRANSOPTIC POWDER」、Buehler社、イリノイ州、Lake Bluff、から入手）内に、通常は、直径約 2.5 センチメートル (cm) 及び高さ 1.5 センチメートル (cm) の樹脂製シリンダー内に取り付ける。取り付けセクションを、ポリシャー（例えば、登録商標：「EPOMET3」、Buehler社、イリノイ州、Lake Bluff、から入手）を用いた従来の研磨技術を使用して用意する。サンプルを、約 3 分間、ダイヤモンドホイールを使用して研磨して、その後、45、30、15、9、3、及び 1 マイクロメートルのスラリーのそれぞれを用いた 5 分間の研磨を行う。取り付けられて研磨されたサンプルを、金パラジウムの薄層を用いてスパッタリングして、走査型電子顕微鏡（例えば、型式：JSM840AJEOL社、マサチューセッツ州、Peabodyから入手）を使用して観察する。サンプルで判明した微細構造の典型的な後方散乱電子 (BSE) の顕微鏡写真を、以下の平均結晶サイズを求めるために使用する。顕微鏡写真を横断して引かれた無作為の直線の単位長 (N_L) あたりの横断結晶数を、カウントする。平均結晶サイズを、以下の方程式を用いてでた数から求める。

【0088】

【数1】

$$\text{平均結晶サイズ} = \frac{1.5}{N_L M}$$

【0089】

ここで、 N_L は、単位長あたりの横断結晶数であり、Mは電子顕微鏡の倍率である。

【0090】

別の実施態様では、本発明で利用されたガラス・セラミックは、少なくとも 1、2、3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、98、99、又は 100 の容積パーセントの結晶を含んでよい。本発明で利用されたガラス・セラミックに存在する結晶は、1 マイクロメートル未満、0.5 マイクロメートル未満、0.3 マイクロメートル未満、0.2 マイクロメートル未満、又は 0.15 マイクロメートル未満の平均サイズを有してよい。複数の結晶、通常、少なくとも二相の結晶は、ガラス・セラミックのセルを作製する。

【0091】

本発明によるセラミックに存在してもよい結晶相の実施例は下記に挙げられる：実施例には、アルミナ（例えば、アルファと遷移アルミナ）、REO、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 ZrO_2 （例えば、立方体の ZrO_2 と四角形の ZrO_2 ）、BaO、CaO、 Cr_2O_3 、CoO、CuO、 Fe_2O_3 、 GeO_2 、 Li_2O 、MgO、MnO、NiO、 Na_2O 、 P_2O_5 、 Sc_2O_3 、 SiO_2 、 Bi_2O_3 、SrO、 TeO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、ZnOなどの他の 1 個以上の金属酸化物、ならびに「複合金属酸化物」（複合 Al_2O_3 金属酸化物（例えば、複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ （例えば、 $ReAlO_3$ （例えば、 $GdAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ ）、 $ReAl_{11}O_{18}$ （例えば、 $LaAl_{11}O_{18}$ ）、及び $Re_3Al_5O_{12}$ （例えば、 $Dy_3Al_5O_{12}$ ））、複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ （例えば、 $Y_3Al_5O_{12}$ ）、及び複合 $ZrO_2 \cdot REO$ （例えば、 $La_2Zr_2O_7$ ））とそれらの組み合わせを含む）が含まれる。本発明によるセラミックには、通常、共融混合物の微細構造機能を含まない。

【0092】

いくつかの実施形態では、本発明によるセラミックは、さらに ZrO_2 及び／又は、 HfO_2 を 30 重量%まで（いくつかの実施形態では、セラミックの総重量に基づいて 15 ~ 30 重量%の ZrO_2 、及び／又は、 HfO_2 の範囲である）を含む。

【0093】

複合 Al_2O_3 金属酸化物（例えば、複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ 、及び又は複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ （例えば、イットリウムアルミン酸塩がガーネットの結晶構造を示す））内

のアルミニウムカチオンの一部を置換することも、本発明の範囲に含まれる。例えば、複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ のAlカチオンの一部を、以下から成る群から選択される成分の少なくとも1つのカチオンと置換することができる。その群は、Cr、Ti、Sc、Fe、Mg、Ca、Si、Co、及び、それらの組み合わせからなる。例えば、複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ のYカチオンの一部を、以下から成る群から選択される成分の少なくとも1つのカチオンと置換することができる。その群は、Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sm、Th、Tm、Yb、Fe、Ti、Mn、V、Cr、Co、Ni、Cu、Mg、Ca、Sr、及びそれらの組み合わせから成る。例えば、複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ の希土類元素のカチオンの一部を、以下から成る群から選択される成分の少なくとも1つのカチオンと置換することができる。その群は、Y、Fe、Ti、Mn、V、Cr、Co、Ni、Cu、Mg、Ca、Sr、及びそれらの組み合わせから成る。上記に説明したように、カチオンの置換は、セラミックの特性（例えば、硬度、韌性、強度、熱伝導率など）に影響を与えてもよい。

10

【0094】

本発明で利用されたガラス・セラミックの実施形態を提供するためにガラスを熱処理することによって形成された結晶は、例えば、針状等軸の、円柱状の、又は、平らな薄板状の形をとっていてもよい。

【0095】

本発明で利用された、ガラスとガラス・セラミックのいくつかの実施形態、及びそのようなガラス・セラミックを作製するのに使用されるいくつかのガラスは、ガラス又はガラス・セラミックの総重量に基づいた重さのそれぞれ、少なくとも75重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも80、85、又は少なくとも90さえ、いくつかの実施形態では、75～90までの範囲の）の Al_2O_3 と、少なくとも0.1重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも1、少なくとも5、少なくとも10、少なくとも15、少なくとも20、又は23.9、いくつかの実施形態において、10～23.9、又は15～23.9までの範囲）の La_2O_3 と、少なくとも1重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも5、少なくとも10、少なくとも15、少なくとも20、又は24.8さえ、いくつかの実施形態において、10～24.8、又は15～24.8までの範囲）の Y_2O_3 と、及び少なくとも0.1重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも1、少なくとも2、少なくとも3、少なくとも4、少なくとも5、少なくとも6、少なくとも7、又は8、いくつかの実施形態において、0.1～8、又は0.1～5、又は0.1～2までの範囲）のMgOとを含む。

20

30

【0096】

本発明で利用された、ガラスとガラス・セラミックのいくつかの実施形態、及びそのようなガラス・セラミックを作製するために使用されるいくつかのガラスは、ガラス・セラミック又はガラスの総重量に基づいた重さのそれぞれ、少なくとも75重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも80、85、又は少なくとも90さえ、いくつかの実施形態において、75～90までの範囲の）の Al_2O_3 と、及び少なくとも1重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも5、少なくとも10、少なくとも15、少なくとも20、又は25さえ、いくつかの実施形態において、10～25、又は15～25までの範囲）の Y_2O_3 とを含む。

40

【0097】

本発明で利用された、ガラスとガラス・セラミックのいくつかの実施形態、及びそのようなガラス・セラミックを作製するために使用されるいくつかのガラスは、ガラス・セラミック又はガラスの総重量に基づいた重さのそれぞれ、少なくとも75重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも80、85、又は少なくとも90さえ、）の Al_2O_3 と、及び少なくとも10重量パーセント（％）（いくつかの実施形態では、少なくとも15、少なくとも20、又は25さえ）の Y_2O_3 とを含む。

【0098】

本発明で利用された、ガラスとガラス・セラミックのいくつかの実施形態、及びZrO

50

HfO_2 、及び／又は HfO_2 を含む、そのようなガラス・セラミックを作製するのに使用されるいくつかのガラスに関して、 ZrO_2 、及び／又は、 HfO_2 の存在している量が、ガラス・セラミック又はガラスの総重量に基づき、それぞれ、少なくとも5、10、15、又は少なくとも20重量パーセント(%)であってもよい。

【0099】

本発明による、あるガラスは、例えば、約750℃から約950℃の範囲にある転移温度 T_g を有してもよい。

【0100】

本発明で利用されたセラミックの平均硬度は、以下のように求め得る。材料のセクションを、取り付け用樹脂（例えば、登録商標：「TRANSOPTIC POWDER」で、Buehler社、イリノイ州、Lake Bluff、から入手）内に、通常直径約2.5センチメートル(cm)と高さ約1.9センチメートル(cm)の樹脂製のシリンダー内にセットする。セットされた材料は、ポリシャー（例えば、登録商標：「EPOMET3」、Buehler社、イリノイ州、Lake Bluff、から入手可能）を用いた従来の研磨技術を使用して調製する。サンプルを、約3分間、125マイクロメートルのダイヤモンドを備えたダイヤモンドホイールを使用し研磨して、その後、45、30、15、9、3、及び1マイクロメートルのスラリーを、それぞれを用いて5分間研磨する。微小硬度測定を、100グラムのインデント荷重を使用するビッカース圧子が行われている、従来の微小硬度試験器（例えば、登録商標「MITU TOYO MVK-VL」、ミットヨ社(Mitsutoyo Corporation、日本、東京)から入手可能)を使用して行う。微小硬度測定を、ASTM試験方法E384「材料の微小硬度の試験方法」（1991年発行）のガイドラインに従って行う。平均硬度は、10の測定値を平均したものである。

【0101】

本発明で利用されたあるガラスは、例えば、少なくとも5GPa（いくつかの実施形態では、少なくとも6GPa、7GPa、8GPa、又は9GPa、通常約5GPaから約10GPaまでの範囲）の平均硬度と、及び、少なくとも5GPa（いくつかの実施形態では、少なくとも6GPa、7GPa、8GPa、9GPa、10GPa、11GPa、12GPa、13GPa、14GPa、15GPa、16GPa、17GPa、又は18GPa（さらに多く）、通常約5GPaから約18GPaまでの範囲）のガラスと結晶セラミックを含有する本発明によるガラス・セラミック、又は本発明で利用されたセラミックとを有する。

【0102】

本発明で利用されたガラスは、少なくとも25℃から約900℃の温度範囲に亘って、約 $5 \times 10^{-6} / \text{K}$ から約 $11 \times 10^{-6} / \text{K}$ の範囲で、例えば、熱膨張係数を有してよい。

【0103】

いくつかの実施形態では、切削工具、又は切削工具インサートは、通常、少なくとも90%（いくつかの実施形態では、少なくとも95%、96%、97%、98%、99%（99.5%）又は100%さえ）の理論上の密度である、時々比重と呼ばれる（真の）密度を有している。本発明による切削工具と切削工具インサートの実施形態は、0~10（いくつかの実施形態では、0~5、0~3、又は0~2さえ）容量パーセント(%)の範囲にある多孔率を有する。

【0104】

いくつかの実施形態では、本発明の物品（例えば、切削工具、切削工具インサート）は、少なくとも300MPa（いくつかの実施形態では、少なくとも400、500、又は600MPa）の曲げ強度を有する。

【0105】

例示的な切削工具を図7に示す。切削工具90は、連続ガラス・セラミックマトリクス内に分布する分散相92を有する切削工具インサート91を含む。

【0106】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、本発明の切削工具と切削工具インサートを、当業者に周知の材料を使用して塗布することができる。その材料には、例えば、摩擦被覆、硬質被覆、熱導電性被覆、化学的バリア被覆、及び同様なものが含まれる。いくつかの実施形態では、これらの被覆は、例えば、それの（その混合物と固溶体を含んでいる）炭化物、ホウ化物、窒化物、酸化物、及びそれらの組み合わせ（例えば、 $Ti_xC_yN_z$ ）を含んでもよい。

【0107】

本発明の利点及び実施形態は、更に無制限の例によって示されているが、これらの例に挙げられているその特定の材料及びその量は、その他の条件や詳細と同様、本発明を不当に制限するために解釈されてはならない。割合及びパーセンテージはすべて、特に明記しない限り、重量による。特に記載していない限り、すべての実施例は、いかなる As_2O_3 、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、 V_2O_5 、アルカリ性の酸化物、及びアルカリ土類酸化物も大量には含まれていなかった。

【0108】

（実施例1）

50000mlの磁器の瓶を種々の粉体の混合物（以下の表1に示す、原料の供給源一覧を表3に示す）、24000グラムの水、及び40000gのアルミナボール（直径15mmの）で満たした。瓶の内容物を、16時間、60回転/分（rpm）で混合した。混合後に、スラリーを、60～90ミクロンの凝集サイズを有する凝集された先駆物質粉体を生成するために、スプレー乾燥した。

【0109】

1250℃で凝集粉体をか焼した後に、粒子を溶かすために遅い速度（0.2グラム/秒）でプロパン/酸素トーチフレームの中に粉体を送った。粒子溶解し、溶解液滴を生成するためにトーチを使用する。そのトーチは、Koshin RikagakuバーナーKA-40であり、Koshin Rikagaku Co.（日本、東京）から購入した。トーチのためのプロパンと酸素流量は、以下の通りであった。センターフレーム（予混合燃焼）に関しては、プロパン流量は5標準リットル/分（SLPM）であり、酸素流量は6標準リットル/分（SLPM）であった。外側フレームに関しては、プロパン流量は15SLPMであり、酸素流量は80SLPMであった。か焼後にサイズ分けされた粒子を、遅い速度（0.2グラム/秒）でトーチフレームに給送した。トーチフレームは粒子を溶解した後、急冷するために、直接大気まで移送した。次に、溶解粒子をステンレス鋼製のパン型容器に収集した。粒子は、形状的には球体であり（本明細書では、以下、「ビーズ」と呼ばれる）、サイズの的には数マイクロメートルから150マイクロメートルまでの幅がある。また、ビーズ毎に、透明（すなわち、非晶質）及び/又は不透明（すなわち、結晶質）のビーズが存在する。

【0110】

特に、90ミクロンから32ミクロンのサイズのビーズの大部分は透明であった。より大きいビーズと、より小さいビーズには、不透明なビーズを含む傾向があった。

【0111】

示差熱分析（DTA）において、材料を90～125マイクロメートルのサイズ範囲でビーズ（微粒子球）を留保するためにスクリーニングした。DTAを（登録商標「NETZSCH STA409DTA/TGA」、 Netzsch（Netzsch）インスツルメンツ社（ドイツ、Seib）から入手の器具を使用）実行した。100マイクロリットル Al_2O_3 サンプルホルダーに等級付けられたスクリーン処理済の各サンプルの量は、400ミリグラムであった。材料のガラス転移温度（ T_g ）と結晶化温度（ T_x ）を、静止大気中で室温（約25℃）から1300℃まで、10℃/分の速度でビーズを加熱することによって、求めた。その他の実施例の T_g 及び T_x 値は以下の表1及び表2に報告されている。

【0112】

【表 1】

実施例	バッチ量、g	構成成分の重量パーセント	非晶質の収量パーセント	ガラス転移温度T _g °C	ガラス結晶化温度、T _x °C
1	Al ₂ O ₃ :19360g La ₂ O ₃ :16600g Gd ₂ O ₃ :5025g ZrO ₂ :9288g	Al ₂ O ₃ :38.5 La ₂ O ₃ :33 GD ₂ O ₃ :10 ZrO ₂ :18.5	99	843	925

10

【0113】

3800gのガラスビーズを4200gの脱イオン水と5gのポリアクリル酸アンモニウム塩に混合した。(ダーバン(Darvan)821A)。混合物を、二段階式ミリング手順にかけた。第一段階では、高強度ビーズミリングが、粉碎媒体として1.75mmイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)を使用しているドライス(Drais)ミル(型式:PM L-H/V Pu)を使用して行われた。第2段階では、より微細なYSZ媒体(0.3~0.4mm)を有するドライス(Drais)社のAdvantis V15-Puミルにおけるミリングを行った。結果として得られたガラス微粒子については、ホリバ(Horiba)社の910インストルメント(instrument)を用いたレーザ光散乱法を使用して求めると、平均粒径が0.38ミクロンであった。

20

【0114】

ミリング処理済の約50グラムのガラス微粒子を、グラファイト製の金型に置いて、次に一軸加圧成形装置(登録商標:「HP-50」、サーマルテクノロジー社(Thermal Technology Inc.、カリフォルニア州、Brearより入手))を使用して、ホットプレスした。ホットプレスを、窒素雰囲気中で、温度1300°C及び圧力4ksi(27.6MPa)の条件で行った。得られたディスクは、直径約48mmと、厚さ約5mmであった。追加のホットプレスの運転を、追加ディスクを作製するために実行した。ホットプレス処理済の材料の密度をアルキメデス法を使用して測定して、その密度が、約5.5g/cm³であり、この値は理論上の密度の99%であることがわかった。

【0115】

30

比較例A

実施例1で記載されているように準備された、ガラスビーズ(ミリング前の)として出来上がった状態の約50グラムのガラス微粒子を、グラファイト製の金型に置いて、次に、実施例1で使用された同スケジュールに従って、一軸加圧成形装置(登録商標:「HP-50」、サーマルテクノロジー社(Thermal Technology Inc.カリフォルニア州、Brearより入手))を使用して、ホットプレスした。

【0116】

ASTM C1161規格の3点曲げ特性を、構成Aの手順を使用して測定した。サンプルを、公称厚み1.5mm、幅2.0mm、及び長さ30mmに機械加工した。クロスヘッド速度速度を0.2mm/分に設定した。点曲げ曲げ試験では、スパンは20mmに設定した。Allians MTS 100 Test frameを、試験とデータ収集のためのTestworks IVソフトウェアと連動して使用した。

40

【0117】

実施例1の材料の平均曲げ強度は、563MPaであったが、比較実施例Aの材料では、169MPaであった。

【0118】

(実施例2)

実施例1の約18gのミル処理済のビーズを、ステンレス鋼製の金型内の高さ10mm直径16mmのシリンダ部で、圧力7257kg(16000lb)でコールドプレスした。次に、空気中で常圧焼結を、炉(電気加熱炉(登録商標:「Model KKS K-

50

6 6 6-3 1 0 0」キースファーナス・オブ・ピコリベラ (Keith Furnaces of Pico Rivera) 社、カリフォルニア州、から入手)) において、以下のように行った。材料を、室温から (約 25℃) から約 1375℃まで、約 10℃/分で上昇するような速度で加熱した。次に、その温度を 1375℃で約 2 時間維持した。追加処理を、追加の焼結部品を作製するために、同じ熱処理スケジュールで実行した。得られたホットプレス処理済の材料の密度を、アルキメデス法を使用して測定して、密度が、約 5.4 g/cm³ であり、この値は理論上の密度の 97%であることがわかった。

【0119】

比較例 B

比較実施例 A の約 18 g のビーズを、コールドプレスして、実施例 2 で記載のように焼結させた。部分的な焼結を観測しただけで、正確な密度測定は排除した。

【0120】

(実施例 3)

実施例 3 のビーズを、原材料を除いて実施例 1 で記載のように調製した。原材料の量については、以下の表 2 に記載のものを使用した。使用された原材料の供給源を、以下の表 3 に記載している。

【0121】

【表 2】

実施例	バッチ量、g	構成成分の重量パーセント	非晶質の収量パーセント	ガラス転移温度、℃	ガラス結晶化温度、℃
3	Al ₂ O ₃ : 6600 g Y ₂ O ₃ : 3400 g	Al ₂ O ₃ : 66 Y ₂ O ₃ : 34	97	875	926

【0122】

ガラスビーズのミリングを、3100 g のビーズと 4900 DI 水を使用したのを除いて、実施例 1 の材料で説明したように行った。ミリング後の平均粒径を、実施例 1 で記載しているように求めたところ、0.28 ミクロンであった。

【0123】

ミリング処理済の約 50 グラムのガラス微粒子を、グラファイト製の金型に置いて、次に一軸加圧成形装置 (登録商標: 「HP-50」、サーマルテクノロジー社 (Thermal Technology Inc.、カリフォルニア州、Brea より入手) を使用して、ホットプレスした。ホットプレスを、窒素雰囲気中で、温度 1400℃及び圧力 4 k s i (27.6 MPa) の条件で行った。得られたディスクは、直径約 48 mm と、厚さ約 6.2 mm であった。追加のホットプレスの運転を、追加ディスクを作製するために実行した。ホットプレス処理済の材料の密度をアルキメデス法を使用して測定した結果、密度が、約 4.2 g/cm³ であり、この値は理論上の密度の 99%であることがわかった。

【0124】

【表 3】

原料	供給源
アルミナ粉体 (Al ₂ O ₃)	登録商標「APA-0.5」、コンデアビスタ社 (Condea Vista、アリゾナ州、Tucson) から入手
酸化イットリウム粉体 (Y ₂ O ₃)	モリコープ社 (Molycorp) 社、カリフォルニア州、Mountain Pass から入手
酸化ガドリニウム粉体 (Gd ₂ O ₃)	モリコープ社 (Molycorp) 社、カリフォルニア州、Mountain Pass から入手
酸化ランタン粉体 (La ₂ O ₃)	モリコープ社 (Molycorp) 入手
イットリウム安定化酸化ジルコニウム粉体 (Y-PSZ)	ジルコニアセールス社 (Zirconia Sales Inc.)、ジョージア州 (Marietta) から入手 登録商標「HSY-3」

【0125】

比較例 C

実施例 3 で記載のように調製された、ミリング前の約 50 グラムのガラスビーズを、グラファイト製の金型に置いて、次に、実施例 3 で使用した同じスケジュールに従って、一軸加圧成形装置（登録商標：「HP-50」、サーマルテクノロジー社（Thermal Technology Inc. カリフォルニア州、Brea）より入手）を使用して、ホットプレスした。

【0126】

実施例 3 と比較実施例 C の材料の曲げ強度は、実施例 1 に記載のように、測定して、それぞれ 579 と 123 になるのがわかった。

【0127】

実施例 3 のホットプレスされたミル処理済の材料の 10 の 13.46 ミリ×13.46 ミリ×5.08 ミリ（0.53 インチ×0.53 インチ×0.2 インチ）のブランクを、
10
切削工具の用途のこれらの材料の有用性を評価するために、より大きなホットプレス処理済みのサンプルから機械加工した。

【0128】

加工中の品として硬度が HRC = 65 である熱処理された D2 鋼を使用して切削試験を行った。切削具合を、以下のテストパラメータを使用して観察した（表 4 参照のこと）。

【0129】

【表 4】

材料	切削深さ	S FPM	毎回転当たりの深さ
実施例 3	0.0078	318	0.0117
実施例 3	0.0078	427	0.0117
実施例 3	0.0078	518	0.0117
実施例 3	0.0078	635	0.0117
実施例 3	0.012	635	0.0117

20

【0130】

（実施例 4）

250 ml のポリエチレンボトル（直径 7.3 cm）を以下の 50 グラムの混合物で充填した：実施例 1 のミル処理済のガラスビーズの 43.5 g、SiC 髭結晶の 6.5 g（
30
アルファエーサー社（Alfa Aesar）から入手）（平均直径：1.5 ミクロン、長さ：18 ミクロン）、80 g のエタノール、及び 200 グラムのジルコニアミリング媒体（円筒形状、高さ及び直径：0.635 cm、99.9%ジルコニア：トーソー（Tosoh）、日本、から入手）。ポリエチレンボトルの内容物を、10 時間、60 回転／分（rpm）の回転速度でミル処理した。ミル処理後、ミリング媒体を除去して、次にスラリーが温かい（約 75℃の）ガラス（「パイレックス（PYREX）」）パンに注がれ、その後乾燥が行われた。

【0131】

25 グラムの乾燥スラリーを、グラファイト製の金型に置いて、次に、窒素雰囲気中で 4ksi（27.6 MPa）の圧力で以下のように、ホットプレスした。材料を、約 25℃／分の温度上昇速度で室温から（約 25℃）から約 945℃まで加熱して、次に、その温度で維持した。次に、材料を、約 25℃／分の温度上昇速度で 1250℃まで加熱して、次に、その温度で 20 分間、維持した。次に、材料を、約 25℃／分の温度上昇速度で 1425℃まで加熱して、さらに 20 分間、その温度で維持した。
40

【0132】

図 8 は、実施例 4 の材料の研磨処理されたセクションの走査型電子顕微鏡（SEM）による顕微鏡写真である。研磨されたセクションを、実施例 1 で記載されているように調製した。図 8 からわかるように、材料はあらゆる点で均一に分散された SiC 髭結晶を含む。
50

【0133】

この実施例のホットプレスされた状態の平均硬度を、以下のように求めた。材料のセクション（部）を、取り付け用樹脂（登録商標：「TRANSOPTIC粉体」、Buehler社、イリノイ州、Lake Bluff、から入手）に取り付けた。得られる樹脂のシリンダは、直径約2.5 cmと高さ約1.9 cmであった。取付けセクションを、ポリシャー（例えば、登録商標：「ECOMET 3」、Buehler社、イリノイ州、Lake Bluff、から入手）を用いた従来の研磨技術を使用して調製した。サンプルを、約3分間、ダイヤモンドホイールを使用して研磨して、その後、45、30、15、9、3、及び1マイクロメートルのスラリーのそれぞれを用いた5分間の研磨を行った。微小硬度測定を、300グラムのインデント荷重を使用するビッカース圧子に取り付けられている、従来の微小硬度試験器（例えば、登録商標「MITUTOYO MVK-VL」、ミットヨ社（Mitsutoyo Corporation、日本、東京）から入手）を使用して行った。微小硬度測定を、その開示が参照することにより本書に組み込まれる、ASTM試験方法E384「材料の微小硬度の試験方法」（1991年発行）のガイドラインに従って行った。この実施例の材料の平均微小硬度（20の測定値の平均）は、16.6ギガパスカル（GPa）であった。ホットプレスした材料の平均押し込み靱性を、微小硬度テスター（商標登録：「MITUTOYO MVK-VL」、Mitutoyo社、日本、東京、から入手）と共に、500グラムの荷重を使用することで作製したビッカースインデントの頂点から延在する亀裂長を測定することによって計算した。押し込み靱性（ K_{IC} ）下記の式に従って計算した。

【0134】

$$K_{IC} = 0.016 (E/H)^{1/2} (P/c)^{3/2}$$

ただし、E = 材料のヤング率、

H = ビッカース硬度、

P = 圧子上のニュートンの力、

c = インデントの中心から端までの亀裂長。

【0135】

靱性のためのサンプルを、微小硬度試験のために上述のように調製した。報告された押し込み靱性値は、5つの測定値の平均である。亀裂を、走査型電子顕微鏡（「JEOL SEM」（型式JSM6400））を使用することで取り込んだ顕微鏡写真上でデジタルキャリパを用いて測定した。ホットプレス処理済材料の平均押し込み靱性は、5.8メガパスカル（ $MPa \cdot m^{1/2}$ ）であった。

【0136】

（実施例5～6）

実施例5のSiC髭結晶を有するガラス混合物を、材料を除いて実施例4に記載のように調製した。使用された原材料の量は表5に示されている。

【0137】

【表5】

実施例	バッチ量、g	構成成分の容量パーセント
5	ミル処理した実施例3のガラス粉体： 42.06	ガラス粉体：80
	SiCw：7.94	SiCw：20
6	ミル処理した実施例3の ガラス粉体：	
	38	ガラス粉体：70
	12	SiCw：30

【0138】

実施例5と6において、約25グラムの乾燥スラリーをグラファイト製の金型内に置き

た後、等温保持がそれぞれ行われた温度が960と、1300と1450℃であることを除いて、実施例4で記載されているようにホットプレスした。

【0139】

図9は、ホットプレス処理方向に直交するように配置した、実施例6の材料の研磨処理したセクションの走査型電子顕微鏡（SEM）による顕微鏡写真である。

【0140】

図9で見られるように、SiC髭結晶の大部分はサンプル全体に均一に分散されている。図9に示されているように、SiC髭結晶は、プレス方向にほぼ直交するように配向されている。

【0141】

図10は、ホットプレス処理方向に直交するように配置された、実施例6の材料の研磨処理したセクションの走査型電子顕微鏡（SEM）による顕微鏡写真である。

【0142】

図10でわかるように、SiC髭結晶の大部分はサンプル全体に均一に分散されている。図10に示されているように、SiC髭結晶は、プレス方向にほぼ直交するように配向されている。

【0143】

理論によって束縛されることを望まないが、粘性流メカニズムで行われるガラス統合中に、SiC髭結晶は、ホットプレス力の作用の下で低粘度の流体内で再編成を行うと考えられている。この工程の結果、髭結晶の大多数は、それらの最長寸法が実質的にプレス処理方向に直交するような方法でそれら自身で方向付ける。

【0144】

実施例3、5と6のホットプレス処理済の材料の硬度と靱性を、実施例4で記載されているように測定した。結果を表6に示す。

【0145】

【表6】

材料	硬度、GPa	K_{Ic} 、MPa $\cdot m^{1/2}$
実施例3	19.1	3.7
実施例5	20.4	4.9
実施例6	21.3	5.1

【0146】

本発明の様々な修正及び変更は、本発明の範囲及び精神から逸脱することなく、当業者には明白であるが、本発明は、本明細書に記載の例示した実施形態に不当に制限されるべきではないと理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0147】

【図1】 フレーム溶融装置のための粉体供給装置アセンブリを含む装置の例示的な実施形態の側面図。

【図2】 図1の装置の断面図。

【図3】 図1の装置の分解断面図。

【図4】 図1の粉体供給装置アセンブリの部分の側面図。

【図5】 図1の粉体供給装置アセンブリの部分の斜視図。

【図6】 図1の粉体供給装置アセンブリの部分の断面図。

【図7】 例示的な切削工具の斜視図である。

【図8】 実施例4のSEMによる顕微鏡写真である。

【図9】 実施例6のSEMによる顕微鏡写真である。

【図10】 実施例6のSEMによる顕微鏡写真である。

【図 1】

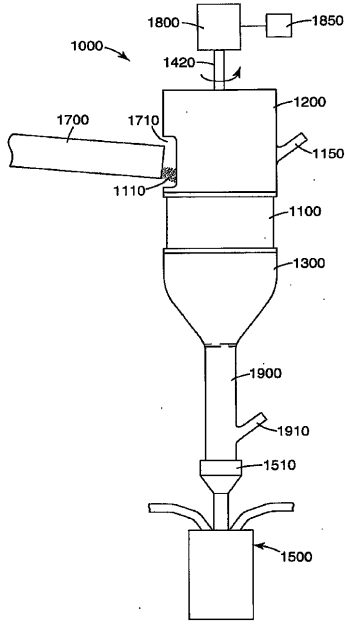


Fig. 1

【図 2】

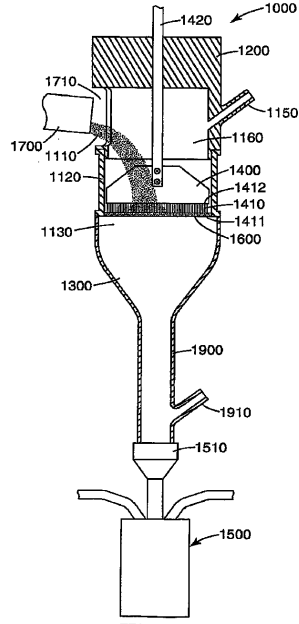


Fig. 2

【図 3】

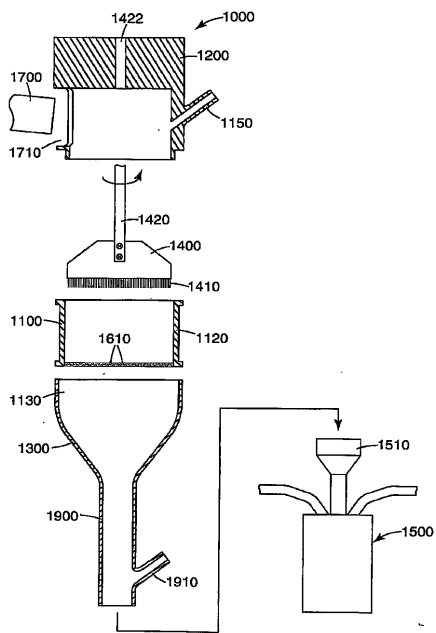


Fig. 3

【図 4】

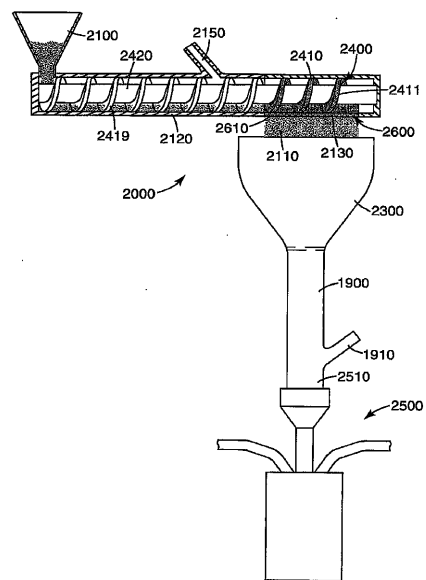
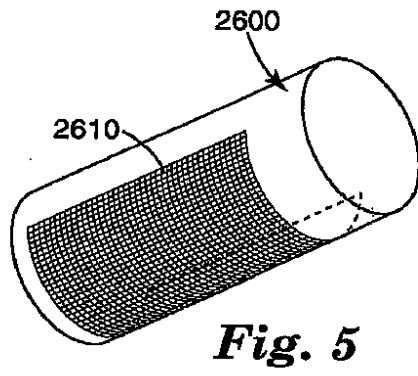
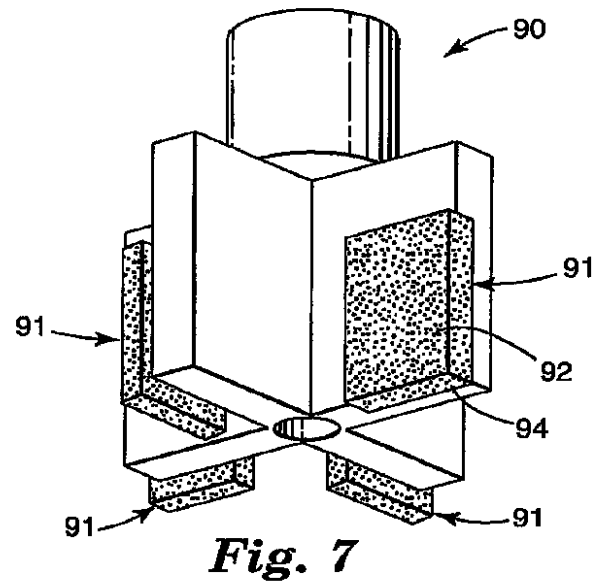


Fig. 4

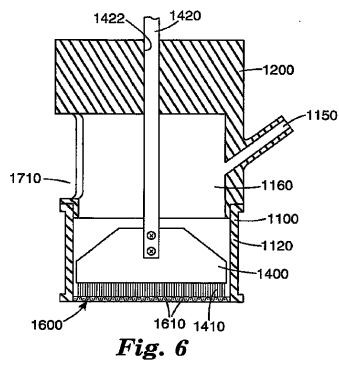
【図 5】



【図 7】



【図 6】



【図 8】

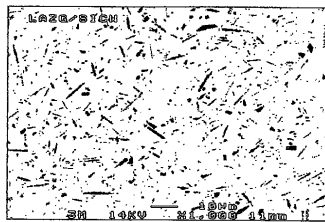


Fig. 8

【図 10】

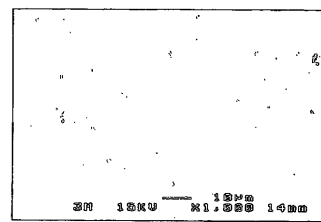


Fig. 10

【図 9】

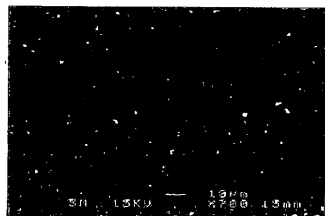


Fig. 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2006/048702
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B23B 27/14(2006.01)i, C04B 35/10(2006.01)i		
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) IPC8 B23B 27/14, B24D 3/00, 3/14, C04B 35/10, 35/111, 35/119, 35/653		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS (KIPO internal)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004-148966 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 5 August 2004 see paragraphs [0004], [0032], [0047], [0097], [0113], [0114], [0119] and [0148].	1-11, 13-18, 31-34
A	see the whole document.	12 and 19-30
A	US 6878456 B2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 12 April 2005 see the whole document.	1-34
A	US 2004-148870 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 5 August 2004 see the whole document.	1-34
A	US 6607570 B1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 19 August 2003 see the whole document.	1-34
A	US 2002-107135 A1 (ROBERT DONALD ROY and DAVID ALLA) 8 August 2002 see the whole document.	1-34
A	US 6582488 B1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 24 June 2003 see the whole document.	1-34
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 JUNE 2007 (13.06.2007)		Date of mailing of the international search report 13 JUNE 2007 (13.06.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Sang Hee Telephone No. 82-42-481-5499 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US2006/048702

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003-145525 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 7 August 2003 see the whole document.	1-34
A	US 4943543 (SANDVIK AKTIEBOLAG) 24 July 1990 see the whole document.	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2006/048702

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US20040148966A1	05.08.2004	AU2003299822A1	06.09.2004
		EP01590302A1	02.11.2005
		JP18516523	06.07.2006
		KR1020050089890	08.09.2005
		US07175786	13.02.2007
		WO2004071976A1	26.08.2004
US06878456	12.04.2005	AU2002359647A1	24.07.2003
		CA2470415A1	17.07.2003
		CN1607926A	20.04.2005
		EP01458304A1	22.09.2004
		JP2005514305T2	19.05.2005
		US20030125189A1	03.07.2003
		WO2003057065A1	17.07.2003
US20040148870A1	05.08.2004	AU2003301066A1	06.09.2004
		CA2515183A1	26.08.2004
		EP01594810A2	16.11.2005
		JP18514910	18.05.2006
		KR2005095888A	04.10.2005
		US2004148870A1	05.08.2004
		WO2004071990A2	26.08.2004
		WO2004071990A3	03.02.2005
US06607570	19.08.2003	AU200134688A1	14.08.2001
		EP01255711A1	13.11.2002
		JP15521435	15.07.2003
		US2001027623A1	11.10.2001
		US6596041BB	22.07.2003
		US6607570BA	19.08.2003
		WO0156946A1	09.08.2001
US20020107135A1	08.08.2002	US06824727	30.11.2004
		US2005020432AA	27.01.2005
		US6824727BB	30.11.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2006/048702

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US06582488	24.06.2003	AU200134697A1 EP01303465A1 JP16504448 W0200208146A1	05.02.2002 23.04.2003 12.02.2004 31.01.2002
US20030145525A1	07.08.2003	US07147544	12.12.2006
US04943543	24.07.1990	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. パイレックス
2. PYREX

(72)発明者 アナトリー・ゼット・ローゼンフランツ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3-3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7、スリーエム・センター

(72)発明者 トーマス・ジェイ・アンダーソン

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3-3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7、スリーエム・センター

(72)発明者 バーカン・ケイ・エンドレス

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3-3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7、スリーエム・センター

Fターム(参考) 3C046 FF33 FF42 FF47 FF51 FF55 FF57