

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955192号
(P4955192)

(45) 発行日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 10/02 (2006.01)

C O 3 C 10/02

C O 9 K 3/14 (2006.01)

C O 9 K 3/14 5 5 O D

請求項の数 4 (全 57 頁)

(21) 出願番号	特願2003-516983 (P2003-516983)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成14年8月2日(2002.8.2)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2004-536771 (P2004-536771A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成16年12月9日(2004.12.9)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/024491		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02003/011786		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(87) 国際公開日	平成15年2月13日(2003.2.13)		ム センター
審査請求日	平成17年8月2日(2005.8.2)	(74) 代理人	100081422
審判番号	不服2010-9448 (P2010-9448/J1)		弁理士 田中 光雄
審判請求日	平成22年5月6日(2010.5.6)	(74) 代理人	100101454
(31) 優先権主張番号	09/922, 530		弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成13年8月2日(2001.8.2)	(74) 代理人	100088801
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山本 宗雄
(31) 優先権主張番号	09/922, 526	(74) 代理人	100122297
(32) 優先日	平成13年8月2日(2001.8.2)		弁理士 西下 正石
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス-セラミック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Al_2O_3 と、希土類酸化物 REO または Y_2O_3 のうちの少なくとも一方と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、

A S T M 試験方法 E 3 8 4 Test Methods for Microhardness of Materials (材料の微小硬度試験方法) (1991) に記載の指針に従って測定した平均微小硬度が少なくとも 1 3 G P a のガラス-セラミックであって、

ガラス-セラミックの総重量に対して、ガラス-セラミックの少なくとも 8 0 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、希土類酸化物 REO または Y_2O_3 のうちの少なくとも一方と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成され、

互いに垂直である x、y および z 寸法を有し、各 x、y および z 寸法は少なくとも 5 m m である、ガラス-セラミック。

【請求項 2】

Al_2O_3 と、希土類酸化物 REO または Y_2O_3 のうちの少なくとも一方と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、

A S T M 試験方法 E 3 8 4 Test Methods for Microhardness of Materials (材料の微小硬度試験方法) (1991) に記載の指針に従って測定した平均微小硬度が少なくとも 1 5 G P a のガラス-セラミックであって、

10

20

ガラス - セラミックの総重量に対して、ガラス - セラミックの少なくとも 80 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、希土類酸化物 REO または Y_2O_3 のうちの少なくとも一方と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成され、

ANSI 4 と、ANSI 6 と、ANSI 8 と、ANSI 16 と、ANSI 24 と、ANSI 36 と、ANSI 40 と、ANSI 50 と、ANSI 60 と、ANSI 80 と、ANSI 100 と、ANSI 120 と、ANSI 150 と、ANSI 180 と、ANSI 220 と、ANSI 240 と、ANSI 280 と、ANSI 320 と、ANSI 360 と、ANSI 400 と、ANSI 600 と、からなる群から選択される、または

FEPA の P8 と、P12 と、P16 と、P24 と、P36 と、P40 と、P50 と、P60 と、P80 と、P100 と、P120 と、P150 と、P180 と、P220 と、P320 と、P400 と、P500 と、P600 と、P800 と、P1000 と、P1200 と、からなる群から選択される、または

JIS 8 と、JIS 12 と、JIS 16 と、JIS 24 と、JIS 36 と、JIS 46 と、JIS 54 と、JIS 60 と、JIS 80 と、JIS 100 と、JIS 150 と、JIS 180 と、JIS 220 と、JIS 240 と、JIS 280 と、JIS 320 と、JIS 360 と、JIS 400 と、JIS 400 と、JIS 600 と、JIS 800 と、JIS 1000 と、JIS 1500 と、JIS 2500 と、JIS 4000 と、JIS 6000 と、JIS 8000 と、JIS 10,000 と、からなる群から選択される

特定された公称粒度を有する複数の研磨粒子。

【請求項 3】

結合材と複数の研磨粒子を有する研磨物品であって、複数の研磨粒子の少なくとも一部が請求項 2 記載のガラス - セラミックであり、ガラス - セラミックが少なくとも 15 GPa の平均微小硬度を有する、研磨物品。

【請求項 4】

平均微小硬度が少なくとも 17 GPa である、請求項 1 又は 2 に記載のガラス - セラミック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガラス - セラミックに関する。

【背景技術】

【0002】

多数のガラス組成物ならびにガラス - セラミック組成物が周知である。酸化物ガラス系の大半には、ガラスの形成を助ける目的で、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 、 As_2O_3 、 V_2O_5 などの周知のガラス形成剤が用いられている。これらのガラス形成剤を用いて製造されるガラス組成物の中には、熱処理を施してガラス - セラミックを生成できるものがある。このようなガラス形成剤から作られるガラスやガラス - セラミックの使用温度の上限は 1200 未満が普通であり、一般に約 700 ~ 800 である。ガラス - セラミックの方が、その原料となるガラスよりも温度耐性が高いことが多い。

【0003】

また、周知のガラスおよびガラス - セラミックの多くの特性が、ガラス形成剤自体の持つ特性に制限されている。たとえば、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 系のガラスならびにガラス - セラミックでは、このようなガラス形成剤によってヤング率、硬度、強度が制限される。このようなガラスやガラス - セラミックは、たとえば Al_2O_3 または ZrO_2 よりも機械的特性が劣っているのが普通である。周知のガラス - セラミックの硬度は 12 GPa 未満である。機械的特性が Al_2O_3 または ZrO_2 の機械的特性に近いガラス - セラミックがあれば望ましいであろう。

【0004】

希土類酸化物 - 酸化アルミニウムを主成分とするガラスなど、従来のものではないガラス（2001年4月19日公開の特許文献1のPCT出願ならびに、2000年2月15日公開の特許文献2などを参照のこと）がいくつか知られているが、別の新規なガラスおよびガラス - セラミックや、周知のガラスおよびガラス - セラミックと新規なガラスおよびガラス - セラミックの両方の使用が望まれている。

【0005】

もうひとつの態様では、従来技術において周知のさまざまな研磨粒子（ダイヤモンド粒子、立方晶窒化ホウ素粒子、熔融研磨粒子、焼結セラミック研磨粒子（ゾル - ゲル研磨粒子を含む）など。いくつかの研磨用途では、研磨粒子をばらばらの状態で使用し、他の用途では粒子を研磨製品（被覆砥粒研磨製品、固定砥粒研磨製品、不織研磨製品、研磨ブラシなど）に組み入れて使用する。個々の研磨用途ごとに使用する研磨粒子を選択する際の基準には、研磨寿命、切削速度、支持体表面仕上げ、粉碎効率、製品コストがある。

10

【0006】

約1900年から約1980年代半ばまで、被覆砥粒研磨製品や固定砥粒研磨製品を利用したものなどの研磨用途向け研磨粒子の主流となっていたのは一般に熔融研磨粒子であった。熔融研磨粒子には大きく分けて次の2つのタイプがある。（1）熔融 α アルミナ研磨粒子（特許文献3（コールター（Coulter））、特許文献4（トーン（Tone））、特許文献5（ソーンダズ（Saunders）ら）、特許文献6（アレン（Allen））、特許文献7（バウマン（Baumann）ら）などを参照のこと）、（2）熔融（「共融」と呼ばれることもある）アルミナ - ジルコニア研磨粒子（特許文献8（ロウズ（Rowse）ら）、特許文献9（ペット（Pett）ら）、特許文献10（キーナン（Quinan）ら）、特許文献11（ワトソン（Watson））、特許文献12（ブーン（Poon）ら）、特許文献13（ギブソン（Gibson）ら）などを参照のこと）（また、特定の熔融酸窒化研磨粒子について記載した特許文献14（デュボッツ（Dubotts）ら）および特許文献15（デュボッツ（Dubotts）ら）も参照のこと）。熔融アルミナ研磨粒子は一般に、アルミニウム鉱石またはボーキサイトなどのアルミナ原料と他の所望の添加剤とを炉に装入し、これらの材料をその融点よりも高い温度で加熱し、溶湯（melt）を冷却して凝固塊を生成し、凝固塊を破碎して粒子にした後、粒子を篩い分けて分級し、所望の研磨粒度分布を得る形で製造される。熔融アルミナ - ジルコニア研磨粒子は一般に、アルミナ原料とジルコニア原料の両方を炉に装入し、熔融アルミナ研磨粒子の製造に用いられる溶湯よりもさらに短時間で溶湯を冷却すること以外は、同じような方法で製造される。熔融アルミナ - ジルコニア研磨粒子の場合、アルミナ原料の量は一般に約50～80重量パーセントであり、ジルコニアの量はジルコニアが50～20重量パーセントである。熔融アルミナおよび熔融アルミナ研磨粒子の製造過程には、冷却工程の前に溶湯から不純物を除去する工程を含むようにしてもよい。

20

30

【0007】

研磨の用途（被覆砥粒研磨製品および固定砥粒研磨製品を利用したものを含む）では熔融 α アルミナ研磨粒子および熔融アルミナ - ジルコニア研磨粒子が依然として広く用いられてはいるが、1980年代半ば頃から多くの研磨用途で主流となっている研磨粒子にゾル - ゲル法による α アルミナ粒子（特許文献16（レイセイサー（Leitheiser）ら）、特許文献17（レイセイサー（Leitheiser）ら）、特許文献18（コットリンガー（Cottringer）ら）、特許文献19（シュワベル（Schwabel））、特許文献20（モンロウ（Monroe）ら）、特許文献21（ウッド（Wood）ら）、特許文献22（ペロー（Pellow）ら）、特許文献23（ウッド（Wood））、特許文献24（ベルグ（Berg）ら）、特許文献25（ローウェンホースト（Rowenhorst）ら）、特許文献26（ラーミー（Larmie））、特許文献27（コンウェル（Conwell）ら）、特許文献28（ラーミー（Larmie））、特許文献29（ラーミー（Larmie））、特許文献30（ガーグ（Garg）ら）などを参照のこと）がある。

40

【0008】

50

ゾル - ゲル法による α アルミナ研磨粒子は、添加する第 2 の相の存在下または非存在下で、極めて細かい α アルミナ晶子で構成されるマイクロ構造を持つ場合がある。ゾル - ゲル法による研磨粒子の金属上での粉碎性能を、たとえばこの研磨粒子を使って作製した研磨製品の寿命で判断したところ、従来の溶融アルミナ研磨粒子で作製した製品よりも劇的に長くなっていた。

【 0 0 0 9 】

一般に、ゾル - ゲル研磨粒子の生成過程は従来の溶融研磨粒子を生成する工程よりも複雑で費用を要するものである。概して、ゾル - ゲル研磨粒子の生成には、水および一水化アルミナ（ベーム石）と任意に解膠剤（硝酸などの酸など）とを含む分散液またはゾルを調製し、この分散液をゲル化させ、ゲル化した分散液を乾燥させ、乾燥させた分散液を破

10

【 0 0 1 0 】

従来技術において周知のさまざまな研磨製品（「研磨物品」とも呼ばれる）がある。一般に、研磨製品には、バインダーと、バインダーによって研磨製品内に固定された研磨粒子とが含まれる。研磨製品の例には、被覆砥粒研磨製品、固定砥粒研磨製品、不織研磨製品、研磨ブラシがある。

20

【特許文献 1】国際公開第 0 1 / 2 7 0 4 6 A 1 号パンフレット

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 0 4 5 1 2 9 号公報

【特許文献 3】米国特許第 1 , 1 6 1 , 6 2 0 号公報

【特許文献 4】米国特許第 1 , 1 9 2 , 7 0 9 号公報

【特許文献 5】米国特許第 1 , 2 4 7 , 3 3 7 号公報

【特許文献 6】米国特許第 1 , 2 6 8 , 5 3 3 号公報

【特許文献 7】米国特許第 2 , 4 2 4 , 6 4 5 号公報

【特許文献 8】米国特許第 3 , 8 9 1 , 4 0 8 号公報

【特許文献 9】米国特許第 3 , 7 8 1 , 1 7 2 号公報

【特許文献 1 0】米国特許第 3 , 8 9 3 , 8 2 6 号公報

30

【特許文献 1 1】米国特許第 4 , 1 2 6 , 4 2 9 号公報

【特許文献 1 2】米国特許第 4 , 4 5 7 , 7 6 7 号公報

【特許文献 1 3】米国特許第 5 , 1 4 3 , 5 2 2 号公報

【特許文献 1 4】米国特許第 5 , 0 2 3 , 2 1 2 号公報

【特許文献 1 5】米国特許第 5 , 3 3 6 , 2 8 0 号公報

【特許文献 1 6】米国特許第 4 , 3 1 4 , 8 2 7 号公報

【特許文献 1 7】米国特許第 4 , 5 1 8 , 3 9 7 号公報

【特許文献 1 8】米国特許第 4 , 6 2 3 , 3 6 4 号公報

【特許文献 1 9】米国特許第 4 , 7 4 4 , 8 0 2 号公報

【特許文献 2 0】米国特許第 4 , 7 7 0 , 6 7 1 号公報

40

【特許文献 2 1】米国特許第 4 , 8 8 1 , 9 5 1 号公報

【特許文献 2 2】米国特許第 4 , 9 6 0 , 4 4 1 号公報

【特許文献 2 3】米国特許第 5 , 1 3 9 , 9 7 8 号公報

【特許文献 2 4】米国特許第 5 , 2 0 1 , 9 1 6 号公報

【特許文献 2 5】米国特許第 5 , 3 6 6 , 5 2 3 号公報

【特許文献 2 6】米国特許第 5 , 4 2 9 , 6 4 7 号公報

【特許文献 2 7】米国特許第 5 , 5 4 7 , 4 7 9 号公報

【特許文献 2 8】米国特許第 5 , 4 9 8 , 2 6 9 号公報

【特許文献 2 9】米国特許第 5 , 5 5 1 , 9 6 3 号公報

【特許文献 3 0】米国特許第 5 , 7 2 5 , 1 6 2 号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

固定砥粒研磨製品の例には、研削砥石、カットオフホイール、ホーニング砥石がある。固定砥粒研磨製品の製造に用いられる主なタイプの結合系は、レジノイド、磁器質、金属である。レジノイド結合研磨材では、研磨粒子同士を結合して成形塊を作るのに有機バインダー系（フェノールバインダー系など）が用いられている（米国特許第4,741,743号（ナラヤナン（Narayanan）ら）、同第4,800,685号（ヘインズ（Haynes）ら）、同第5,037,453号（ナラヤナン（Narayanan）ら）、同第5,110,332号（ナラヤナン（Narayanan）ら）などを参照のこと）。もうひとつの主要なタイプが、ガラスバインダー系を使って研磨粒子同士を結合塊にしているビトリファイド砥石である（米国特許第4,543,107号（ルー（Rue））、同第4,898,587号（ヘイ（Hay）ら）、同第4,997,461号（マークホフ・マセニイ（Markhoff-Matheny）ら）、同第5,863,308号（クイ（Qi）ら）などを参照のこと）。これらのガラスの結合は、900 から 1300 の温度で養生されるのが普通である。昨今、ビトリファイド砥石には溶融アルミナ研磨粒子とゾル-ゲル研磨粒子の両方が用いられている。しかしながら、ひとつにはアルミナ-ジルコニアの熱安定性が原因で、溶融アルミナ-ジルコニアがビトリファイド砥石に取り入れられることはないのが普通である。ガラスの結合を養生させる際の高い温度では、アルミナ-ジルコニアの物性が低下し、その研磨性能が大幅に落ちてしまう結果につながるのである。金属の固定砥粒研磨製品では一般に、焼結金属またはメッキを施した金属を利用して研磨粒子同士を結合している。

【0012】

研磨材業界では、従来の研磨粒子および製品よりも簡単に製造でき、製造費用が安くすむ、および/または性能上の利点が見られる研磨粒子および研磨製品が変わることなく必要とされ続けている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

一態様において、本発明は、平均硬度が少なくとも13 GPa（いくつかの実施形態では、好ましくは、少なくとも14、15、16、17、あるいは実に少なくとも18 GPa）のガラス-セラミックであって、互いに垂直なx方向、y方向、z方向があり、該x方向、y方向、z方向が各々少なくとも5 mm（いくつかの実施形態では、少なくとも10 mm）である、ガラス-セラミックを提供するものである。材料のx方向、y方向、z方向については、その寸法の大きさに応じて、目視または顕微鏡を使って判断する。表記のz方向は、たとえば、球の直径、コーティングの厚さ、あるいは角形の最長辺の長さである。

【0014】

本件出願において、

「非晶質材料」とは、X線回折で測定した場合に長距離結晶秩序を持たないおよび/または本願明細書の「示差熱分析」の項で説明する試験で求められるようなDTA（示差熱分析）で測定した場合に非晶質材料の結晶化に対応する発熱ピークのある、溶湯および/または気相から得られる材料を示し、

「セラミック」には、非晶質材料、ガラス、結晶質セラミック、ガラス-セラミック、これらの組み合わせを含み、

「複合金属酸化物」とは、2種類以上の金属元素と酸素とを含む金属酸化物（ $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 MgAl_2O_4 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ など）を示し、

「複合 Al_2O_3 ・金属酸化物」とは、理論酸化物基準で Al_2O_3 とAl以外の1以上の金属元素とを含む複合金属酸化物（ $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 MgAl_2O_4 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ など）を示し、

「複合 Al_2O_3 ・ Y_2O_3 」とは、理論酸化物基準で Al_2O_3 と Y_2O_3 とを含む

複合金属酸化物 ($Y_3Al_5O_{12}$ など) を示し、

「複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ 」とは、理論酸化物基準で Al_2O_3 と希土類酸化物とを含む複合金属酸化物 ($CeAl_{11}O_{18}$ および $Dy_3Al_5O_{12}$ など) を示し、

「ガラス」とは、ガラス転移点を持つ非晶質材料を示し、

「ガラス - セラミック」とは、非晶質材料の熱処理によって形成される結晶を含むセラミックを示し、

「 T_g 」とは、本願明細書の「示差熱分析」の項で説明する試験で求められるようなガラス転移点を示し、

「 T_x 」とは、本願明細書の「示差熱分析」の項で説明する試験で求められるような結晶化温度を示し、

10

「希土類酸化物」とは、酸化セリウム (CeO_2 など)、酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3 など)、酸化エルビウム (Er_2O_3 など)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3 など)、ガドリニウム (Gd_2O_3 など)、酸化ホルミウム (Ho_2O_3 など)、酸化ランタン (La_2O_3 など)、酸化ルテチウム (Lu_2O_3 など)、酸化ネオジム (Nd_2O_3 など)、酸化プラセオジム (Pr_6O_{11} など)、酸化サマリウム (Sm_2O_3 など)、テルビウム (Tb_2O_3 など)、酸化トリウム (Th_4O_7 など)、ツリウム (Tm_2O_3 など)、酸化イッテルビウム (Yb_2O_3 など)、これらの組み合わせを示し、

「 REO 」とは、希土類酸化物を示す。

【0015】

さらに、本願明細書では、たとえばガラス - セラミックで金属酸化物 (Al_2O_3 、複合 $Al_2O_3 \cdot$ 金属酸化物など) が結晶質である旨を特に明記しない限り、該当する金属酸化物は非晶質であっても結晶質であってもよく、非晶質の部分と結晶質の部分とからなるものであってもよいものとする。たとえば、 Al_2O_3 と ZrO_2 とを含むガラス - セラミックの場合、 Al_2O_3 および ZrO_2 は各々非晶質状態であっても結晶状態であってもよく、非晶質状態の部分と結晶状態の部分とがあってもよく、さらには別の金属酸化物との反応生成物としての形 (たとえば、 Al_2O_3 が結晶質 Al_2O_3 または Al_2O_3 の特定の結晶相 (αAl_2O_3 など) として存在する旨を特に明記しない限り、これを結晶質 Al_2O_3 としておよび / または 1 以上の結晶質複合 $Al_2O_3 \cdot$ 金属酸化物とすることができるであってよい。

20

【0016】

さらに、 T_g を持たない非晶質材料の加熱によって形成されるガラス - セラミックには、実際にガラスが含まれていなくてもよく、結晶と T_g を持たない非晶質材料とを含むものであってもよいものとする。

30

【0017】

いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミックは、 Al_2O_3 をガラス - セラミックの総重量に対して少なくとも 35 (いくつかの実施形態では、好ましくは少なくとも 40、45、50、55、60、65、あるいは実に少なくとも 70) 重量パーセント含む。いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミックならびにガラスガラス - セラミックの製造に用いられるガラスは、 Y_2O_3 、 REO 、 ZrO_2 、 HfO_2 、および / またはこれらの組み合わせなどの他の酸化物を含む、あるいは Al_2O_3 に加えてさらに含む。

40

【0018】

いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスは、 Al_2O_3 と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、このガラスまたはガラス - セラミックの少なくとも 80 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成される。いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、 Al_2O

50

Al_2O_3 と、 REO と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、このガラスまたはガラス - セラミックの少なくとも 80 (いくつかの実施形態では、85、90、95、あるいは実に少なくとも 100) 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、 REO と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成される。いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、 Al_2O_3 と、 REO と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、このガラスまたはガラス - セラミックの少なくとも 80 (いくつかの実施形態では、85、90、95、あるいは実に少なくとも 100) 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、 REO と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成される。

10

【0019】

いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、 Al_2O_3 と、 REO と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、このガラスまたはガラス - セラミックの少なくとも 60 (いくつかの実施形態では、65、70、75、80、85、90、95、あるいは実に少なくとも 100) 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、 REO と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成され、20 重量パーセント未満 (いくつかの実施形態では、好ましくは、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) が SiO_2 で構成され、20 重量パーセント未満 (いくつかの実施形態では、好ましくは 15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) が B_2O_3 で構成される。いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、 Al_2O_3 と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、このガラスまたはガラス - セラミックの少なくとも 60 (いくつかの実施形態では、65、70、75、80、85、90、95、あるいは実に少なくとも 100) 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成され、20 重量パーセント未満 (いくつかの実施形態では、好ましくは、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) が SiO_2 で構成され、20 重量パーセント未満 (いくつかの実施形態では、好ましくは 15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) が B_2O_3 で構成される。いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、 Al_2O_3 と、 Y_2O_3 と、 REO と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、このガラスまたはガラス - セラミックの少なくとも 60 (いくつかの実施形態では、65、70、75、80、85、90、95、あるいは実に少なくとも 100) 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、 Y_2O_3 と、 REO と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成され、20 重量パーセント未満 (好ましくは、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) が SiO_2 で構成され、20 重量パーセント未満 (好ましくは 15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) が B_2O_3 で構成される。

20

30

40

【0020】

いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、 Al_2O_3 と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、このガラスまたはガラ

50

ス - セラミックの少なくとも 60 (いくつかの実施形態では、65、70、75、80、85、90、95、あるいは実に少なくとも 100) 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成され、40 重量パーセント未満 (いくつかの実施形態では、好ましくは、35、30、25、20、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) が、 SiO_2 と、 B_2O_3 と、 P_2O_5 とを合わせて構成される。いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、 Al_2O_3 と、 REO と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、このガラスまたはガラス - セラミックの少なくとも 60 (いくつかの実施形態では、65、70、75、80、85、90、95、あるいは実に少なくとも 100) 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、 REO と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成され、40 重量パーセント未満 (好ましくは、35、30、25、20、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) が、 SiO_2 と、 B_2O_3 と、 P_2O_5 とを合わせて構成される。いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、 Al_2O_3 と、 REO と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを含み、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、このガラスまたはガラス - セラミックの少なくとも 60 (いくつかの実施形態では、65、70、75、80、85、90、95、あるいは実に少なくとも 100) 重量パーセントが、 Al_2O_3 と、 REO と、 Y_2O_3 と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方とを合わせて構成され、40 重量パーセント未満 (好ましくは、35、30、25、20、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) が、 SiO_2 と、 B_2O_3 と、 P_2O_5 とを合わせて構成される。

【0021】

いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、 SiO_2 と、 B_2O_3 と、 P_2O_5 とを、合計で 40 重量パーセント未満 (好ましくは、35、30、25、20、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) の量で含有する。いくつかの実施形態では、本発明による好ましいガラス - セラミック、このようなガラス - セラミックを含むガラスならびに、このようなガラス - セラミックの製造に用いられるガラスが、ガラスまたはガラス - セラミックの総重量に対して、 As_2O_3 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、 V_2O_5 を合計で 10 重量パーセント以下 (いくつかの実施形態では、好ましくは、5、4、3、2、1 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント) の量で含有する。

【0022】

いくつかの実施形態では、好ましくは、本発明によるガラス - セラミックは、ガラス - セラミックの総重量に対して Al_2O_3 を少なくとも 35、40、45、50、55、60、65、あるいは実に少なくとも 70 重量% 含む。

【0023】

もうひとつの態様において、本発明は、非晶質材料 (ガラスなど) を、この非晶質材料の少なくとも一部分が本発明によるガラス - セラミックに変換されるように熱処理することを含む、本発明によるガラス - セラミックの製造方法を提供するものである。

【0024】

もうひとつの態様において、本発明は、

ガラス粒子 (ガラスが T_g を有する) を提供し、

ガラス粒子が融合して形状体が形成されるように、ガラス粒子を T_g より高い温度で加熱し、

10

20

30

40

50

この形状体を冷却してガラス物品を提供し、

このガラス物品を熱処理してガラス - セラミック物品を提供することを含むガラス - セラミック物品の製造方法を提供するものである。

【 0 0 2 5 】

もうひとつの態様において、本発明は、平均硬度が少なくとも 1 5 G P a、好ましくは、少なくとも 1 6 G P a、少なくとも 1 7 G P a、あるいは実に少なくとも 1 8 G P a である、本発明によるガラス - セラミックを含む研磨粒子を提供するものである。

【 0 0 2 6 】

これらの研磨粒子については、研磨物品に組み入れてもよいし、ばらばらの状態で使用することもできる。本発明による研磨物品はバインダーと複数の研磨粒子とを含み、研磨粒子の少なくとも一部分が本発明による研磨粒子である。代表的な研磨製品としては、被覆砥粒研磨物品、固定砥粒研磨物品（ホイールなど）、不織研磨物品、研磨ブラシがあげられる。被覆砥粒研磨物品は一般に、第 1 の主面と、これに対向する第 2 の主面とを有する裏材を含み、バインダーと複数の研磨粒子とが第 1 の主面の少なくとも一部分上に研磨材層を形成する。

【 0 0 2 7 】

いくつかの実施形態では、研磨物品中の研磨粒子の総重量に対して、研磨物品中の研磨粒子の好ましくは少なくとも 5、1 0、1 5、2 0、2 5、3 0、3 5、4 0、4 5、5 0、5 5、6 0、6 5、7 0、7 5、8 0、8 5、9 0、9 5、あるいは実に 1 0 0 重量パーセントが本発明による研磨粒子である。

【 0 0 2 8 】

研磨粒子は、使用前に特定の粒度分布が得られるように分級されるのが普通である。このような分布は一般に、粒度の範囲で粗い粒子細かい粒子からおよぶ。研磨材の技術分野では、この範囲が「粗粒」分、「粒調（control）」分および「細粒」分と呼ばれることもある。業界で受け入れられている分級標準に従って分級される研磨粒子は、公称グレードごとの粒度分布を限界値内で指定する。このような業界で受け入れられている分級標準（すなわち規定公称グレード）には、米国規格協会（ANSI：American National Standard Institute）の標準、欧州研磨製品連盟（FEPA：Federation of European Producers of Abrasive Products）の標準、日本工業規格（JIS）の標準として知られているものが含まれる。一態様において、本発明は、規定公称グレードを有する複数の研磨粒子であって、複数の研磨粒子の少なくとも一部分が本発明による研磨粒子である、研磨粒子を提供するものである。いくつかの実施形態では、複数の研磨粒子の総重量に対して複数の研磨粒子の好ましくは少なくとも 5、1 0、1 5、2 0、2 5、3 0、3 5、4 0、4 5、5 0、5 5、6 0、6 5、7 0、7 5、8 0、8 5、9 0、9 5、あるいは実に 1 0 0 重量パーセントが本発明による研磨粒子である。

【 0 0 2 9 】

もうひとつの態様では、本発明は、本発明による研磨粒子の製造方法であって、非晶質材料を含む粒子を、非晶質材料の少なくとも一部分がガラス - セラミックに変換されるように熱処理し、ガラス - セラミックを含む研磨粒子を提供することを含む、研磨粒子の製造方法を提供するものである。一般に、熱処理後にガラス - セラミックを含む研磨粒子を分級して規定公称グレードを有する複数の研磨粒子を得るが、この場合、複数の研磨粒子の少なくとも一部分がガラス - セラミックを含む複数の研磨粒子である。任意に、粒子非晶質材料を熱処理する前に、規定公称グレードを有する複数の粒子を提供し、これらの粒子の少なくとも一部分が熱処理対象となる非晶質材料を含む複数の粒子であり、規定公称グレードを有する複数の研磨粒子が得られるように熱処理を行い、研磨粒子の少なくとも一部分がガラス - セラミックを含む複数の研磨粒子である。

【 0 0 3 0 】

もうひとつの態様において、本発明は、本発明による研磨粒子の製造方法であって、非晶質材料を含む粒子を、非晶質材料の少なくとも一部分がガラス - セラミックに変換され

10

20

30

40

50

るように熱処理し、ガラス - セラミックを含む研磨粒子を提供することを含み、研磨粒子の製造方法を提供するものである。一般に、熱処理後にガラス - セラミックを含む研磨粒子を分級して規定公称グレードを有する複数の研磨粒子を得るが、この場合、複数の研磨粒子の少なくとも一部分がガラス - セラミックを含む複数の研磨粒子である。任意に、非晶質材料を含む粒子を熱処理する前に、規定公称グレードを有する複数の粒子を提供し、これらの粒子の少なくとも一部分が熱処理対象となる非晶質材料を含む複数の粒子であり、規定公称グレードを有する複数の研磨粒子が得られるように熱処理を行い、研磨粒子の少なくとも一部分がガラス - セラミックを含む複数の研磨粒子である。

【 0 0 3 1 】

もうひとつの態様において、本発明は、

非晶質材料を、非晶質材料の少なくとも一部分が平均硬度が少なくとも 1 5 G P a の本発明によるガラス - セラミックに変換されるように熱処理し、

このガラス - セラミックを破碎してガラス - セラミックを含む研磨粒子を提供することを含み、本発明による研磨粒子の製造方法を提供するものである。一般に、ガラス - セラミックを含む研磨粒子を分級し、規定公称グレードの複数の研磨粒子を得るが、この場合複数の研磨粒子の少なくとも一部分がガラス - セラミックを含む複数の研磨粒子になる。

【 0 0 3 2 】

もうひとつの態様において、本発明は、

バインダーと複数の研磨粒子とを含む研磨物品を提供し、本発明による研磨粒子の少なくとも一部分、

本発明による研磨粒子のうちの少なくとも 1 つをワークピースの表面に接触させ、

本発明による被接触研磨粒子または被接触表面のうちの少なくとも一方を移動させ、この表面の少なくとも一部分を本発明による被接触研磨粒子で研磨することを含む表面の研磨方法を提供するものである。

【 0 0 3 3 】

もうひとつの態様において、本発明は、

少なくとも (a) ガラスすなわち T_g を有するガラスと、(b) ガラス粒子に比して耐火性粒子 (金属酸化物粒子、ホウ化物粒子、炭化物粒子、窒化物粒子、ダイヤモンド粒子、金属粒子、ガラス粒子、これらの組み合わせなど) とを組み合わせ、

ガラス粒子を、このガラス粒子が融合するように T_g より高い温度で加熱し、

ガラスを冷却してセラミックを提供し、

セラミックのガラスを、該ガラスの少なくとも一部分がガラス - セラミックに変換されるように熱処理することを含む本発明によるガラス - セラミックの製造方法を提供するものである。

【 0 0 3 4 】

本発明によるガラス - セラミックについては、粒子 (ガラスビーズ (直径が少なくとも 1 マイクロメートル、5 マイクロメートル、10 マイクロメートル、25 マイクロメートル、50 マイクロメートル、100 マイクロメートル、150 マイクロメートル、250 マイクロメートル、500 マイクロメートル、750 マイクロメートル、1 mm、5 mm、あるいは実に少なくとも 10 mm のビーズなど) など、物品 (皿など)、繊維、粒子、コーティング (薄層コーティングなど) に製造したり、上記の粒子や繊維、コーティングとして作製したり、あるいは上記の粒子や繊維、コーティングに変換可能なものである。ガラス - セラミック粒子および繊維は、たとえば、断熱材、フィラー、複合材料 (セラミック複合材料、金属複合材料、ポリマーマトリクス複合材料など) 中の強化材として有用である。薄層コーティングは、たとえば摩耗を伴う用途での保護コーティングならびに温度管理用として有用なものとなり得る。本発明による物品の一例として、台所用品 (皿、ナイフなど)、歯科用ブラケット、強化繊維、切削工具用インサート、研磨材料、ガスエンジンの構造用部品 (バルブやベアリングなど)、医療用インプラント、外科用メスがあげられる。他の物品としては、本体または他の支持体の外面にセラミックの保護コーティングを有するものがあげられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

本発明によるガラス - セラミックは、たとえば、非晶質材料（ガラスなど）または非晶質材料を含むセラミック中の非晶質材料を結晶化させてガラス - セラミックを得ることによって製造可能なものである。いくつかの実施形態では、好ましくは、本発明によるガラス - セラミックの製造に用いられる非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックが、 As_2O_3 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、 V_2O_5 を、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して合計で30重量パーセント以下（いくつかの実施形態では、好ましくは、20、15、10、5、4、3、2、1重量パーセント以下、あるいは実に0重量パーセント）の量で含有する。

10

【0036】

いくつかの実施形態では、好ましくは、本発明によるガラス - セラミックの製造に用いられる非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックが、 Al_2O_3 を非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して少なくとも35、40、45、50、55、60、65、あるいは実に少なくとも70重量%含有する。

【0037】

本発明によるガラス - セラミックの製造に用いられる非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックのなかには、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 Al_2O_3 を20から少なくとも70重量パーセント（いくつかの実施形態では、30から少なくとも70パーセント、40から少なくとも70パーセント、50から少なくとも70パーセント、あるいは実に60から少なくとも70パーセント）と、 Y_2O_3 を0から50重量パーセント（いくつかの実施形態では、0から25パーセント、あるいは実に0から10パーセント）と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方を0から70重量パーセント（いくつかの実施形態では、0から50パーセント、0から25パーセント、あるいは実に0から10パーセント）とを含むものがある。いくつかの実施形態では、このような非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックが、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 Al_2O_3 を少なくとも30重量パーセント、少なくとも40重量パーセント、少なくとも50重量パーセント、少なくとも60重量パーセント、あるいは実に少なくとも70重量パーセント含む。いくつかの実施形態では、このような非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックが、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 を合計で40重量パーセント未満（いくつかの実施形態では、35、30、25、20、15、10、5、4、3、2、1重量パーセント未満、あるいは実に0重量パーセント）の量で含有する。いくつかの実施形態では、このような非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックが、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 SiO_2 を20重量パーセント未満（いくつかの実施形態では、15、10、5重量パーセント未満、あるいは実に0重量パーセント）と、 B_2O_3 を20重量パーセント未満（好ましくは、15、10、5重量パーセント未満、あるいは実に0重量パーセント）とを含有する。

20

30

【0038】

本発明によるガラス - セラミックの製造に用いられる非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックのなかには、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 Al_2O_3 を20から少なくとも70重量パーセント（いくつかの実施形態では、30から少なくとも70パーセント、40から少なくとも70パーセント、50から少なくとも70パーセント、あるいは実に60から少なくとも70パーセント）と、 REO を0から70重量パーセント（いくつかの実施形態では、0から50パーセント、0から25パーセント、あるいは実に0から10パーセント）と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方を0から50重量パーセント（いくつかの実施形態では、0から25パーセント、あるいは実に0から10パーセント）とを含むものがある。いくつかの実施形態では、このような非晶質材料ならびに、このような材料から製造される

40

50

ガラス - セラミックが、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 Al_2O_3 を 30 重量パーセント、少なくとも 40 重量パーセント、少なくとも 50 重量パーセント、少なくとも 60 重量パーセント、あるいは実に少なくとも 70 重量パーセント含む。いくつかの実施形態では、このような非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックが、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 を合計で 40 重量パーセント未満（いくつかの実施形態では、35、30、25、20、15、10、5、4、3、2、1 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント）の量で含む。いくつかの実施形態では、このようなガラスならびに、このガラスから製造されるガラス - セラミックが、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 SiO_2 を 20 重量パーセント未満（いくつかの実施形態では、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント）と、 B_2O_3 を 20 重量パーセント未満（いくつかの実施形態では、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント）とを含有する。

【0039】

本発明によるガラス - セラミックの製造に用いられる非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックのなかには、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 Al_2O_3 を 20 から少なくとも 70 重量パーセント（いくつかの実施形態では、30 から少なくとも 70 パーセント、40 から少なくとも 70 パーセント、50 から少なくとも 70 パーセント、あるいは実に 60 から 70 パーセント）と、 Y_2O_3 を 0 から 70 重量パーセント（いくつかの実施形態では、0 から 50 パーセント、0 から 25 パーセント、あるいは実に 0 から 10 パーセント）と、 REO を 0 から 70 重量パーセント（いくつかの実施形態では、0 から 50 パーセント、0 から 25 パーセント、あるいは実に 0 から 10 パーセント）と、 ZrO_2 または HfO_2 のうちの少なくとも一方を 0 から 50 重量パーセント（いくつかの実施形態では、0 から 25 パーセント、あるいは実に 0 から 10 パーセント）と、を含むものがある。いくつかの実施形態では、このような非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックが、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 Al_2O_3 を少なくとも 30 重量パーセント、少なくとも 40 重量パーセント、少なくとも 50 重量パーセント、少なくとも 60 重量パーセント、あるいは実に少なくとも 70 重量パーセント含む。いくつかの実施形態では、このような非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックが、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 を合計で 40 重量パーセント未満（いくつかの実施形態では、35、30、25、20、15、10、5、4、3、2、1 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント）の量で含有する。いくつかの実施形態では、このような非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス - セラミックが、非晶質材料またはガラス - セラミックの総重量に対して、 SiO_2 を 20 重量パーセント未満（いくつかの実施形態では、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント）と、 B_2O_3 を 20 重量パーセント未満（いくつかの実施形態では、15、10、5 重量パーセント未満、あるいは実に 0 重量パーセント）とを含有する。

【0040】

非晶質材料（ガラスなど）、非晶質材料を含むセラミック、非晶質材料を含む粒子などを、たとえば、しかるべき金属酸化物源を加熱（火炎中を含む）して溶湯、望ましくは均質な溶湯を生成した後、この溶湯を急冷して非晶質材料を得ることによって製造することが可能である。非晶質材料の実施形態については、たとえば、金属酸化物源を好適な炉（誘導加熱炉、ガス燃焼炉または電気炉など）内、あるいはたとえばプラズマ内で溶融して製造することが可能である。このようにして得られる溶湯を冷却する（溶湯を冷却媒体（空気の高速度ジェット流、液体、金属板（冷却された金属板を含む）、金属ロール（冷却された金属ロールを含む）、金属ボール（冷却された金属ボールを含む）などの中に放出する）など）。

【0041】

非晶質材料の実施形態については、たとえば米国特許第6,254,981号(キャッスル(Castle))に開示されているような火炎溶融法を利用して製造することが可能である。この方法では、金属酸化物源材料を(「フィード粒子」とも呼ばれることがある粒子の形態などで)直接バーナー(メタン-空気バーナー、アセチレン-酸素バーナー、水素-酸素バーナーなど)に供給した後、たとえば、水、冷却油、空気などの中で急冷する。フィード粒子については、たとえば、金属酸化物源を粉碎、凝集(噴霧乾燥など)、溶融、あるいは焼結することによって製造可能である。火炎中に送られるフィード粒子の粒度次第で、粒子を含む形で得られる非晶質材料のサイズが変わってくるのが普通である。

【0042】

また、自由落下による冷却を併用したレーザスピンメルト(laser spin melt)、テイラー(Taylor)ワイヤ法、プラズマトロン法、ハンマーアンビル法、遠心急冷、空気銃によるスプラット冷却、単ローラ急冷および双ローラ急冷、ローラプレート急冷、液滴(pendant drop)の溶湯吸上げ(Rapid Solidification of Ceramics)、ブロックウェイ(Brockway)ら、メタルズアンドセラミックスインフォメーションセンター(Metals And Ceramics Information Center)、デパートメントオブデフェンスインフォメーションアナリシスセンター(A Department of Defense Information Analysis Center)、オハイオ州コロンブス(Columbus)、1月、1984などを参照のことなどの他の手法で非晶質材料の実施形態を得ることも可能である。また、好適な前駆体の熱(火炎またはレーザまたはプラズマを利用したものを含む)による熱分解、金属前駆体の物理的気相合成(physical vapor synthesis)(PVS)、機械化学的処理などの他の手法で非晶質材料の実施形態を得るようにしてもよい。

【0043】

有用な非晶質材料組成としては、共晶組成物(二元共晶組成物や三元共晶組成物)またはその近辺のものがあげられる。当業者であれば、本願開示の内容を精査の後、本願明細書に開示の組成物だけでなく、四元共晶組成物およびさらに高次の共晶組成物をはじめとする他の組成物についても分かるであろう。

【0044】

一般に、本発明による非晶質材料ならびに、このような材料から製造されるガラス-セラミックには、互いに垂直なx方向、y方向、z方向があり、このx方向、y方向、z方向の各々が少なくとも25マイクロメートルである。いくつかの実施形態では、x方向、y方向、z方向は、少なくとも30マイクロメートル、35マイクロメートル、40マイクロメートル、45マイクロメートル、50マイクロメートル、75マイクロメートル、100マイクロメートル、150マイクロメートル、200マイクロメートル、250マイクロメートル、500マイクロメートル、1000マイクロメートル、2000マイクロメートル、2500マイクロメートル、1mm、5mm、あるいは実に少なくとも10mmである。

【0045】

(理論酸化物基準で) Al_2O_3 の商業ソースをはじめとするソースには、ボーキサイト(天然産のボーキサイトと合成製造されるボーキサイトの両方を含む)、焼成ボーキサイト、水和アルミナ(ベーム石およびギブス石など)、アルミニウム、バイヤー法で製造されるアルミナ、アルミニウム鉱石、 γ アルミナ、 α アルミナ、アルミニウム塩、硝酸アルミニウム、これらの組み合わせがある。 Al_2O_3 のソースは、 Al_2O_3 を含有するものであってもよいし、これを提供するだけのものであってもよい。あるいは、 Al_2O_3 のソースは、 Al_2O_3 ならびに Al_2O_3 以外の1以上の金属酸化物(複合 Al_2O_3 ・金属酸化物の材料またはこれを含有する材料($Dy_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $CeAl_{11}O_{18}$ など)を含む)を含有するものであってもよいし、これを提供するものであってもよい。

【 0 0 4 6 】

希土類酸化物の商業ソースをはじめとするソースには、希土類酸化物粉末、希土類金属、希土類含有鉱石（バストネス石およびモナズ石など）、希土類塩、希土類硝酸塩、希土類炭酸塩がある。希土類酸化物のソースは、希土類酸化物を含有するものであってもよいし、これを提供するだけのものであってもよい。あるいは、希土類酸化物のソースは、希土類酸化物ならびに希土類酸化物以外の1以上の金属酸化物（複合希土類酸化物・他の金属酸化物の材料またはこれを含有する材料（ $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ など）を含む）を含有するものであってもよいし、これを提供するものであってもよい。

【 0 0 4 7 】

（理論酸化物基準で） Y_2O_3 の商業ソースをはじめとするソースには、酸化イットリウム粉末、イットリウム、イットリウム含有鉱石、イットリウム塩（炭酸イットリウム、硝酸イットリウム、塩化イットリウム、水酸化イットリウム、これらの組み合わせなど）がある。 Y_2O_3 のソースは、 Y_2O_3 を含有するものであってもよいし、これを提供するだけのものであってもよい。あるいは、 Y_2O_3 のソースは、 Y_2O_3 ならびに Y_2O_3 以外の1以上の金属酸化物（複合 Y_2O_3 ・金属酸化物の材料またはこれを含有する材料（ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ など）を含む）を含有するものであってもよいし、これを提供するものであってもよい。

10

【 0 0 4 8 】

（理論酸化物基準で） ZrO_2 の商業ソースをはじめとするソースには、酸化ジルコニウム粉末、ジルコンサンド、ジルコニウム、ジルコニウム含有鉱石、ジルコニウム塩（炭酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、これらの組み合わせなど）がある。上記に加え、あるいはその代わりに、 ZrO_2 のソースは、 ZrO_2 ならびにハフニアなどの他の金属酸化物を含有するものであってもよいし、これを提供するものであってもよい。（理論酸化物基準で） HfO_2 の商業ソースをはじめとするソースには、酸化ハフニウム粉末、ハフニウム、ハフニウム含有鉱石、ハフニウム塩がある。上記に加え、あるいはその代わりに、 HfO_2 のソースは、 HfO_2 ならびに ZrO_2 などの他の金属酸化物を含有するものであってもよいし、これを提供するものであってもよい。

20

【 0 0 4 9 】

他の有用な金属酸化物としては、理論酸化物基準で、 BaO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 GeO_2 、 Li_2O 、 MgO 、 MnO 、 NiO 、 Na_2O 、 Sc_2O_3 、 SrO 、 TiO_2 、 ZnO 、これらの組み合わせがあげられる。商業ソースをはじめとするソースには、酸化物自体、複合酸化物、鉱石、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、水酸化物などがある。これらの金属酸化物を加えて得られる研磨粒子の物性を変化させるおよび/または処理を改善する。これらの金属酸化物については、一般に0から50重量%のどこで添加してもよく、いくつかの実施形態では、所望の特性などに応じてガラス-セラミックの好ましくは0から25重量%、一層好ましくは0から50重量%の量で添加する。

30

【 0 0 5 0 】

本発明によるセラミックを製造するための金属酸化物源および他の添加剤にそれぞれ何を選択するかについては、得られるセラミックの所望の組成物およびマイクロ構造、所望の結晶度、該当する場合、得られるセラミックの所望の物性（硬度または靱性など）、望ましくない不純物の混入を回避または最小限に抑えること、得られるセラミックの所望の特徴および/またはセラミックの調製に使用する個々のプロセス（融解および/または固化の前および/または間の設備および原料の精製）を考慮して決められるのが一般的である。

40

【 0 0 5 1 】

場合によっては、 Na_2O 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、 V_2O_3 およびこれらの組み合わせからなる群から選択される金属酸化物を限られた量で取り入れると好ましいことがある。商業ソースをはじめとするソースには、酸化物自体、複合酸化物、鉱石、炭酸

50

塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、水酸化物などがある。これらの金属酸化物は、たとえば、得られる研磨粒子の物性を変化させるおよび／または処理を改善する目的で添加できるものである。これらの金属酸化物を使用する場合、たとえば所望の特性などに応じて、ガラス - セラミックの 0 から 20 重量 % を上回る量、好ましくは 0 から 5 重量 % を上回る量、一層好ましくは 0 から 2 重量 % を上回る量で添加されるのが普通である。

【 0 0 5 2 】

いくつかの実施形態では、酸化物形成のエントルピーが負である金属 (Al、Ca、Cu、Cr、Fe、Li、Mg、Ni、Ag、Ti、Zr、これらの組み合わせ) M またはその合金のうちの少なくとも 1 つを含む微粒子状の金属材料を溶湯に加えることで、金属酸化物源の少なくとも一部分 (いくつかの実施形態では、好ましくは 10、15、20、25、30、35、40、45、あるいは実に少なくとも 50 重量パーセント) を得るか、そうでなければこれらに他の原料で金属を付けるようにすると都合がよいことがある。理論に拘泥されるつもりはないが、金属の酸化に伴う発熱反応で生じる熱が、均質な溶湯ならびにこれによって得られる非晶質材料の生成に有利な形で作用すると考えられる。たとえば、酸化反応によって原料内にさらに熱が生成されると、不十分な熱の移動がなくなるか低減されるため、特に x 方向、y 方向、z 方向が 150 マイクロメートルを超える非晶質粒子の形成時に溶湯の形成と均質化が容易になる。また、こうして生成された熱を利用できると、さまざまな化学反応や物理的プロセス (高密度化や球状化など) を促進して完了させやすくなると考えられる。さらに、実施形態によっては、酸化反応によって生成される熱を利用することで、こうした熱がなければ困難であるか、そうでなければ材料の融点が高く非現実的であった溶湯の生成を実現することが可能になると考えられる。さらに、酸化反応によって生成される熱を利用することで、こうした熱がなければ製造が不可能であるか、あるいは所望のサイズ範囲での製造が不可能であった非晶質材料の製造を実現することができる。本発明のもうひとつの利点として、非晶質材料の製造時、溶融、高密度化、球状化などの物理的プロセスおよび化学的プロセスの多くを短時間で行うことができるため、極めて高い急冷速度を実現できることがあげられる。さらに詳しい説明については、本願と同日出願の、同時係属中の米国特許出願第 _____ 号 (代理人整理番号 56931US007) を参照のこと。

【 0 0 5 3 】

特定の金属酸化物を加えることで、本発明によるガラス - セラミックの特性および／または結晶構造またはマイクロ構造ならびに、ガラス - セラミック製造時の原料および中間体の処理が変わる場合がある。たとえば、MgO、CaO、Li₂O、Na₂O などの酸化物を添加すると、非晶質材料の T_g (ガラスの場合) と T_x (T_x は結晶化温度である) の両方が変化することが観察されている。理論に拘泥されるつもりはないが、このような添加によってガラスの生成に影響がおよぶものと考えられる。さらに、たとえば、このような酸化物を添加することで、系全体の溶融温度が下がり (すなわち系がより低めの温度で溶融する共晶になり)、非晶質材料の生成が容易になる場合もある。多成分系 (四元など) の複合共晶では非晶質材料生成能が高まることもある。また、MgO、CaO、Li₂O、Na₂O などの特定の金属酸化物を添加すると、「動作」範囲での溶湯液 (liquid melt) の粘度とガラスの粘度に影響がおよぶこともある。さらに、ハロゲン (フッ素および塩素など) あるいはカルコゲニド (硫化物、セレン化物、テルル化物など) のうちの少なくとも 1 つを非晶質材料ならびにこの材料から製造されるガラス - セラミックに混在させることも本発明の範囲内である。

【 0 0 5 4 】

非晶質材料ならびに非晶質材料を含むセラミックの結晶化には、特定の材料の添加が影響する場合もある。たとえば、特定の金属、金属酸化物 (チタン酸塩およびジルコン酸塩など)、フッ化物などが、核生成剤として作用し、好都合に不均一な結晶核生成が得られる場合がある。また、酸化物を添加することで、再加熱時に非晶質材料から失透する準安定相の性質が変わる場合もある。もうひとつの態様では、結晶化 ZrO₂ を含むセラミックについて、ZrO₂ の正方晶 / 立方晶の形態を安定させることが知られている金属酸化

物 (Y_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO など)を加えると望ましいことがある。

【0055】

本発明によるセラミックを製造するための金属酸化物源および他の添加剤にそれぞれ何を選択するかについては、得られるセラミックの所望の組成物およびマイクロ構造、所望の結晶度、該当する場合、得られるセラミックの所望の物性(硬度または靱性など)、望ましくない不純物の混入を回避または最小限に抑えること、得られるセラミックの所望の特徴および/またはセラミックの調製に使用する個々のプロセス(融解および/または固化の前および/または間の設備および原料の精製)を考慮して決められるのが一般的である。

【0056】

金属酸化物源および他の添加剤は、本発明によるガラス-セラミックの製造に使用するプロセスおよび設備に適していれば、どのような形態のものであってもよい。原料については、酸化物非晶質材料および非晶質金属の製造技術分野において周知の手法と設備とを利用して溶融および急冷することができる。望ましい冷却速度としては、 50 K/s 以上があげられる。従来技術において周知の冷却の手法として、ロールチルがある。ロールチルは、たとえば、金属酸化物源を一般に融点よりも $20\sim 200$ 高い温度で溶融し、溶湯を高圧(空気、アルゴン、窒素などのガスを使用するなど)下で高速回転ロールに噴霧して冷却/急冷する形で実施できる。一般に、これらのロールは金属製であり、水を使った冷却が行われる。溶湯の冷却/急冷には、金属のブックモールドが役立つこともある。

【0057】

溶湯を生成する、溶湯を冷却/急冷するおよび/または上記以外であれば非晶質材料を形成するための他の手法として、気相急冷、溶湯吸上げ、プラズマスプレー、ガスアトマイズまたは遠心アトマイズがあげられる。気相急冷は、たとえば、金属合金または金属酸化物源をスパッタリングターゲットに形成してこれを使用するスパッタリングによって実施可能である。この場合、スパッタリング装置内のあらかじめ定めた位置にターゲットを固定し、被覆対象となる支持体をターゲットと向かい合わせに配置する。酸素ガスおよび Ar ガス 10^{-3} トールの一般的な圧力、ターゲットと支持体との間に放電が生じ、 Ar イオンまたは酸素イオンがターゲットに衝突して反応スパッタリングが開始されるため、この組成物が支持体上に成膜される。プラズマスプレーに関するさらに詳しい説明については、たとえば、本願と同日出願の、同時係属中の米国特許出願第_____ (代理人整理番号57980US002)を参照のこと。

【0058】

ガスアトマイズでは、フィード粒子を溶融してこれを溶湯に変える必要がある。このような溶湯を粉碎用の空気のジェット流と接触させて溶湯流を噴霧化する(すなわち溶湯流を飛散させて細かい液滴にする)。このようにして得られる、実質的に独立した、通常は楕円形である非晶質材料含有粒子(ビーズなど)を回収する。ビーズサイズの一例として、直径が約5マイクロメートルから約3mmの範囲のものがあげられる。溶湯吸上げについては、たとえば、米国特許第5,605,870号(ストロム-オルセン($Strom-Olsen$))らに記載されているようにして実施できる。たとえば2001年4月4日に国際公開第01/27046 A1号で公開されたPCT出願に開示されているよう

【0059】

冷却速度は急冷後の非晶質材料の特性に影響すると思われる。たとえば、ガラス転移点、密度ならびにガラスの持つ他の特性は一般に、冷却速度次第で変化する。

【0060】

一般に、バルク材に少なくとも50、60、75、80、85、90、95、98、99、あるいは実に100重量パーセントの非晶質材料を含有させると好ましい。

【0061】

冷却時に所望の酸化状態などを維持するおよび/またはこれに影響をおよぼすための還

10

20

30

40

50

元環境、中性環境、あるいは酸化環境などの制御された雰囲気下で急速な冷却を行うこともできる。この雰囲気は、過冷却液体からの結晶化動力学に影響をおよぼすことで非晶質材料の形成に影響し得るものである。たとえば、空気中での場合に比してアルゴン雰囲気中の方が結晶化せずに Al_2O_3 溶湯の過冷却が大きくなることが報告されている。

【0062】

材料のマイクロ構造または相組成（ガラス質／非晶質／結晶質）を判断するには、数多くの方法を利用することが可能である。光学顕微鏡法、電子顕微鏡法、示差熱分析（DTA）法、X線回折（XRD）法などを利用して、さまざまな情報を取得することができる。

【0063】

光学顕微鏡法を用いると、非晶質材料は一般に結晶境界などの光散乱中心が存在しないため大部分が透明であるのに対し、結晶材料には結晶構造が認められ、光散乱効果によって不透明になる。

【0064】

メッシュサイズが $-100 + 120$ の画分（すなわち篩の目開きサイズ 150 マイクロメートルから目開きサイズ 125 マイクロメートルで回収される画分）を使用して、ビーズで非晶質の生成率を算出することができる。測定については以下のようにして行う。ビーズの単層をスライドガラスに塗り広げる。光学顕微鏡でこれらのビーズを観察する。光学顕微鏡の接眼レンズの十字線をガイドとして使用し、直線上にあるビーズをその光学的透明度に応じて非晶質または結晶質のいずれかにカウントする。合計 500 個のビーズをカウントし、非晶質ビーズの量をカウントしたビーズの総数で割って非晶質の生成率を求める。

【0065】

DTAを使用して、材料の対応するDTAのトレース記録に発熱を伴う結晶化イベント（ T_x ）がある場合に、その材料を非晶質に分類する。同じトレース記録に T_x よりも低い温度で発熱を伴う他のイベント（ T_g ）がある場合、これをガラス相からなるものであるとみなす。材料のDTAのトレース記録にこのようなイベントが全く含まれなければ、結晶相を含有するものであるとみなす。

【0066】

示差熱分析（DTA）については以下の方法で実施できる。メッシュサイズが $-140 + 170$ の画分（すなわち篩の目開きサイズ 105 マイクロメートルから目開きサイズ 90 マイクロメートルで回収される画分）を使用して、（ドイツのゼルプ（Seib）にあるネットシュ・インスツルメンツ（Netzsch Instruments）から商品名「ネットシュ・エスティエー（NETZSCH STA）409 DTA/TGA」で入手できるものなどの機器で）DTAを行うことができる。篩い分けた試料をそれぞれ一定量（一般に約 400 ミリグラム（mg））で 100 マイクロリットルの Al_2O_3 サンプルホルダに取り付ける。各試料を静空気中にて 10 / 分の速度で室温（約 25 ）から 1100 まで加熱する。

【0067】

粉末X線回折すなわちXRDを使用して、（ニュージャージー州マーワー（Mahwah）にあるフィリップス（Phillips）から商品名「フィリップスエックスアールジー（PHILLIPS XRG）3100」で入手できるものなどのX線回折装置で、 1.54050 オングストロームの銅の $K\alpha 1$ 線を用いて）結晶化材料のXRDトレース記録に現れるピークを国際回折データセンター（International Center for Diffraction Data）が公開しているJCPDS（粉末回折標準委員会（Joint Committee on Powder Diffraction Standards））のデータベースに収録された結晶相のXRDパターンと比較することで、材料中の相を求めることができる。さらに、XRDを定性的に使用すれば相のタイプを求めることもできる。強度のピークが広く拡散している場合、その材料は非晶質の性質を持つと考えられる。広いピークと明確に定まるピークの両方がある場合

10

20

30

40

50

は、非晶質のマトリクス中に結晶質の物質が混入しているものと考えられる。

【0068】

最初に形成される非晶質材料またはセラミック（結晶化前のガラスを含む）のサイズが所望のサイズよりも大きいことがある。こうした非晶質材料またはセラミックを、ロールクラッシャーでの破碎、カナリアミル粉碎（canary milling）、ジョークラッシャーでの破碎、ハンマーミル粉碎、ボールミル粉碎、ジェットミル粉碎、インパクトクラッシャーでの破碎をはじめとする、従来技術において周知の破碎法および／または細砕法で、小さな細片にすることが可能である。場合によっては、破碎ステップを２段階以上にすると望ましい。たとえば、セラミックを形成した（凝固させた）後では、必要以上に大きな形になる場合がある。第１の破碎ステップでは、これらの比較的大きな塊状物すなわち「チャンク」を破碎して小さな細片にする必要がある。このようなチャンクを破碎するには、ハンマーミル、インパクトクラッシャー、あるいはジョークラッシャーを使用すればよい。その後、これらの小さくした細片を、所望の粒度分布が得られるようにさらに破碎しても構わない。所望の粒度分布（グリットサイズまたはグレードと呼ばれることもある）を得るには、複数の破碎ステップを経なければならないこともある。通常、破碎条件を最適化して所望の粒子形状や粒度分布が得られるようにしている。こうして得られる所望サイズの粒子が大きすぎる場合はこれを再破碎すればよいし、小さすぎる場合は「再利用」して再熔融用の原料として活用することができる。

10

【0069】

セラミック（結晶化前のガラスを含む）の形状は、セラミックの組成および／またはマイクロ構造、セラミック冷却時の幾何学的形状、セラミックの破碎方法（すなわち使用する破碎法）などに左右されることがある。通常、「ごつごつした」形状が好ましい場合は、この形状を得るにはより大きなエネルギーが必要になるであろう。逆に、「鋭利な」形状が好ましい場合、この形状を得るにはより小さなエネルギーしか必要としないであろう。あるいは、破碎法を変更して異なる所望の形状を実現してもよい。こうして得られる研磨粒子は平均アスペクト比が１：１から５：１、一般に１．２５：１から３：１、好ましくは１．５：１から２．５：１となり得る。

20

【0070】

たとえば所望の形状でセラミック（結晶化前のガラスを含む）を直接形成することも本発明の範囲内である。たとえば、溶湯を金型に注ぐまたは金型内で成形してセラミック（結晶化前のガラスを含む）を形成（成形を含む）することができる。

30

【0071】

また、たとえばセラミック（結晶化前のガラスを含む）を融合によって製造することも本発明の範囲内である。この融合ステップは基本的に２以上の小さな粒子からこれよりも大きなサイズの物体を形成するものである。たとえば（破碎などによって得られる）粒子（ビーズおよびマイクロスフェアを含む）、繊維などを含む非晶質材料を、これよりも大きな粒度で成形することができる。たとえば、非晶質材料および／または繊維などを含む粒子を、粒子などが融合して形状体となるように T_g より高い温度で加熱し、融合した形状体を冷却するなどの方法でセラミック（結晶化前のガラスを含む）を得るようにしてもよい。融合に使用する温度および圧力は、たとえば、非晶質材料の組成や得られる材料の所望の密度などに左右されることがある。この温度はガラス結晶化温度未満でなければならない。ガラスの場合はガラス転移点よりも高くなければならない。特定の実施形態では、約 850 から約 1100 （いくつかの実施形態では、好ましくは 900 から 1000）の範囲内の少なくとも一温度で加熱を行う。一般に、融合時に非晶質材料を加圧下（０より高く 1 GPa またはこれ以上まで）におき、非晶質材料の融合を促進する。一実施形態では、装入量の粒子などをダイに装入し、ガラスの粘性流動によって融合が比較的大きな部分で起こるガラス転移よりも高い温度でホットプレスを行う。典型的な融合法の一例として、ホットプレス、熱間等方圧加圧、熱間押出などがあげられる。一般に、得られた融合体にさらに熱処理を施す前にこれを冷却すると好ましいのが普通である。熱処理が必要な場合にその熱処理後、融合体を破碎して粒度を小さくしたり、あるいは所望の粒

40

50

度分布が得られるようにしてもよい。

【0072】

別途熱処理を行って材料の所望の特性をさらに改善することも本発明の範囲内である。たとえば、(約900 から約1400 の温度で)熱間等方圧加圧を実施して残っている多孔性(residual porosity)をなくし、材料の密度を高めることができる。任意に、こうして得られる融合物品を熱処理し、ガラス-セラミック、結晶質セラミック、あるいは結晶質セラミックを含むセラミックを得ることも可能である。

【0073】

また、非晶質材料および/またはガラス-セラミック(粒子など)の融合はさまざまな方法で実現することができ、その一例として、無加圧または加圧焼結(焼結、プラズマ焼結、ホットプレス、HIP処理、熱間鍛造、熱間押出など)があげられる。

10

【0074】

熱処理については、ガラスを熱処理してガラス-セラミックを得るための従来技術において周知の方法をはじめとする多様な方法のうち、どれを用いて実現することも可能である。たとえば、抵抗加熱炉、誘導加熱炉またはガス加熱炉などを用いてバッチで熱処理を施すことが可能である。あるいは、たとえば回転炉などを用いて連続的に熱処理を施すことも可能である。回転炉の場合、高温で稼働させた炉に材料を直接供給する。高温での時間については、数秒(いくつかの実施形態では5秒未満)から数分ないしは数時間の範囲とすることができる。温度は900 から1600 のどの範囲でもよく、一般に1200 から1500 である。熱処理の一部(核生成ステップなど)をバッチで行い、残り(結晶成長ステップ、さらには所望の密度を達成するときなど)を連続的に行うことも本発明の範囲内である。核生成ステップでは、温度は一般に約900 から約1100 の範囲であり、いくつかの実施形態では、好ましくは約925 から約1050 の範囲である。同様に、密度ステップでは、温度は一般に約1100 から約1600 の範囲であり、いくつかの実施形態では、好ましくは約1200 から約1500 の範囲である。この熱処理は、たとえば、高温で炉に材料を直接供給して行い得るものである。あるいは、たとえばずっと低い温度(室温など)で炉に材料を供給した後、これをあらかじめ定められた加熱速度で所望の温度まで加熱してもよい。空気以外の雰囲気中で熱処理を施すことは本発明の範囲内である。場合によっては、減圧雰囲気下で熱処理を行うと望ましいことすらあろう。また、たとえば熱間等方圧加圧やガス加圧炉の場合のようにガス加圧下で熱処理を行うと望ましいことがある。得られる物品または熱処理物品を変換(破碎など)して粒子(研磨粒子など)を得ることは本発明の範囲内である。

20

30

【0075】

非晶質材料を熱処理し、非晶質材料を少なくとも部分的に結晶化させてガラス-セラミックを得る。特定のガラスを熱処理してガラス-セラミックを形成することは従来技術において周知である。ガラス-セラミックでの核生成と結晶成長のための加熱条件が、さまざまなガラスについて周知である。あるいは、当業者であれば従来技術において周知の手法を使用してガラスの時間温度変態図(TTT)を検討してしかるべき条件を求めることができる。当業者は、本発明の開示内容を読めば、本発明によるガラスのTTT曲線を描き、しかるべき核生成条件および/または結晶成長条件を求めて本発明によるガラス-セラミックを得ることができよう。

40

【0076】

一般に、ガラス-セラミックはその原料となる非晶質材料よりも強い。このため、たとえば非晶質材料を結晶質セラミック相に変換する度合いなどによって材料の強度を調節してもよい。上記の代わりに、あるいは上記に加えて、作り出す核生成サイトの数によって材料の強度を変え、これを利用して結晶相をなす結晶の数、さらにはサイズを変えることもできる。ガラス-セラミックに関するさらに詳しい説明については、たとえばGlass-Ceramics、ピー・ダブリュ・マクミラン(P. W. McMillan)著、アカデミック・プレス・インコーポレイテッド(Academic Press, Inc.)、第2版、1979年を参照のこと。

50

【0077】

たとえば、本発明によるガラス - セラミックを製造するために代表的ないくつかの非晶質材料を熱処理した際、約900 を超える温度で、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ などの相や ZrO_2 が存在する場合は立方晶 / 正方晶 ZrO_2 、場合によっては単斜晶 ZrO_2 などの相の形成が観察された。理論に拘泥されるつもりはないが、ジルコニア関連の相が非晶質材料から核生成される最初の相ではないかと思われる。 Al_2O_3 、 ReAlO_3 （式中、Reは少なくとも1つの希土類カチオンである）、 $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ などの相の形成は、約925 を上回る温度で起こるのが普通であると思われる。一般に、この核生成ステップでの晶子のサイズはナノメートル台である。たとえば、10 ~ 15 ナノメートルと小さい結晶が観察されている。少なくともいくつかの実施形態については、完全な結晶化状態を得るには約1300 にて約1時間の熱処理を行う。通常、核生成ステップと結晶成長ステップのそれぞれでの熱処理時間については、数秒（いくつかの実施形態では5秒未満）から数分ないしは1時間以上の範囲とすることができる。

10

【0078】

こうして得られる結晶のサイズは一般に、少なくとも幾分は核生成時間および / または結晶化時間および / または温度によって制御可能である。結晶が小さい（おおむね1マイクロメートル以下、あるいは実に1ナノメートル以下）方が好ましいのが普通であるといえ、本発明によるガラス - セラミックは、これよりも大きな結晶サイズ（少なくとも1 ~ 10マイクロメートル、少なくとも10 ~ 25マイクロメートル、少なくとも50 ~ 100マイクロメートル、あるいは実に100マイクロメートルを超えるなど）で生成できるものである。理論に拘泥されるつもりはないが、従来技術においては一般に、（同じ密度に対する）結晶のサイズが細くなればなるほどセラミックの機械的特性（硬度および強度など）が高くなると考えられている。

20

【0079】

本発明によるガラス - セラミックの実施形態中に存在し得る結晶相の一例としては、 Al_2O_3 （ α - Al_2O_3 など）、 Y_2O_3 、 REO 、 HfO_2 、 ZrO_2 （立方晶 ZrO_2 および正方晶 ZrO_2 など）、 BaO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 GeO_2 、 Li_2O 、 MgO 、 MnO 、 NiO 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 Sc_2O_3 、 SiO_2 、 SrO 、 TeO_2 、 TiO_2 、 V_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZnO 、「複合金属酸化物」（「複合 Al_2O_3 ・金属酸化物（e.g.、複合 Al_2O_3 ・ REO （ ReAlO_3 （ GdAlO_3 、 LaAlO_3 など）、 $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ （ $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ など）、 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （ $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ など）など）、複合 Al_2O_3 ・ Y_2O_3 （ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ など）、複合 ZrO_2 ・ REO （ $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ （ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ など）など）を含む）、これらの組み合わせがあげられる。

30

【0080】

また、複合 Al_2O_3 ・金属酸化物（複合 Al_2O_3 ・ Y_2O_3 （ガーネットの結晶構造を示すアルミン酸イットリウムなど）など）中のイットリウムおよび / またはアルミニウムカチオンの一部を他のカチオンで置換することも本発明の範囲内である。たとえば、複合 Al_2O_3 ・ Y_2O_3 中のAlカチオンの一部を、Crと、Tiと、Scと、Feと、Mgと、Caと、Siと、Coと、これらの組み合わせと、からなる群から選択される元素の少なくとも1つのカチオンで置換することができる。たとえば、複合 Al_2O_3 ・ Y_2O_3 中のYカチオンの一部であれば、Ceと、Dyと、Erと、Euと、Gdと、Hoと、Laと、Luと、Ndと、Prと、Smと、Thと、Tmと、Ybと、Feと、Tiと、Mnと、Vと、Crと、Coと、Niと、Cuと、Mgと、Caと、Srと、これらの組み合わせと、からなる群から選択される元素の少なくとも1つのカチオンで置換することができる。同様に、アルミナ中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内である。たとえば、アルミナ中のアルミニウムを、Cr、Ti、Sc、Fe、Mg、Ca、Si、Coで置換することが可能である。上述したようなカチオンの置換によって、融解させた材料の特性（硬度、靱性、強度、熱伝導率など）を変えることがで

40

50

きる。

【0081】

複合 Al_2O_3 ・金属酸化物（複合 Al_2O_3 ・ REO など）中の希土類および／またはアルミニウムカチオンの一部を他のカチオンで置換することも本発明の範囲内である。たとえば、複合 Al_2O_3 ・ REO 中の Al カチオンの一部を、 Cr と、 Ti と、 Sc と、 Fe と、 Mg と、 Ca と、 Si と、 Co と、これらの組み合わせと、からなる群から選択される元素の少なくとも1つのカチオンで置換することができる。たとえば、複合 Al_2O_3 ・ REO 中の Y カチオンの一部であれば、 Y と、 Fe と、 Ti と、 Mn と、 V と、 Cr と、 Co と、 Ni と、 Cu と、 Mg と、 Ca と、 Sr と、これらの組み合わせと、からなる群から選択される元素の少なくとも1つのカチオンで置換することができる。同様に、アルミナ中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内である。たとえば、アルミナ中のアルミニウムを、 Cr 、 Ti 、 Sc 、 Fe 、 Mg 、 Ca 、 Si 、 Co で置換することが可能である。上述したようなカチオンの置換によって、融解させた材料の特性（硬度、靱性、強度、熱伝導率など）を変えることができる。

10

【0082】

ASTM標準E 112-96「Standard Test Methods for Determining Average Grain Size（平均結晶粒度を求めるための標準的な試験方法）」に従ってラインインターセプト法を使用し、平均結晶サイズを求めることができる。一般には直径約2.5cm、高さ約1.9cmの樹脂シリンドラで、取り付け用樹脂（mounting resin）（イリノイ州レーク・ブラフ（Lake Bluff）のビューラー（Buehler）から商品名「トランスオプティック・パウダー（TRANSOPTIC POWDER）」で入手できるものなどに試料を取り付ける。ポリッシャ（イリノイ州レーク・ブラフ（Lake Bluff）のビューラー（Buehler）から商品名「エコメット（ECOMET）3」で入手できるものなど）を使用する従来の研磨法で、取り付け部分の準備をする。ダイヤモンド砥石を使って試料を約3分間ポリッシュした後、45、30、15、9、3、1マイクロメートルのスラリーをそれぞれ使って5分間ポリッシュを行う。取り付けてポリッシュした試料を金-パラジウムの薄層でスパッタし、走査型電子顕微鏡法（JEOL SEMモデルJSM 840Aなど）で観察する。試料に見られるマイクロ構造の一般的な後方散乱電子（BSE）顕微鏡写真を利用して、以下のようにして平均結晶サイズを求める。顕微鏡写真に引いた無作為な直線の単位長（ N_L ）あたりの交差結晶数をカウントする。この数から以下の式を使って平均結晶サイズを求める。

20

30

【数1】

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

（式中、 N_L は単位長あたりの交差結晶数、 M は顕微鏡写真の倍率である。）

【0083】

40

本発明の実施形態のなかには、150ナノメートル以下の平均結晶サイズのうちの少なくとも1つを有する α アルミナを含むガラス-セラミックがある。

【0084】

本発明の実施形態のなかには、その部分に存在する α アルミナのうちの少なくとも90（いくつかの実施形態では、好ましくは95、あるいは実に100）数量パーセントの結晶サイズが200ナノメートル以下である、 α アルミナを含むガラス-セラミックがある。

【0085】

本発明の実施形態のなかには、 αAl_2O_3 と、結晶質 ZrO_2 と、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ と、を含み、 αAl_2O_3 、結晶質 ZrO_2 または第1の複合 Al_2O_3

50

・ Y_2O_3 のうちの少なくとも1つの平均結晶サイズが150ナノメートル以下である、ガラス - セラミックがある。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ を含むものであると好ましい。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ を含むものであると好ましい。

【0086】

本発明の実施形態のなかには、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ と、これとは異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ と、結晶質 ZrO_2 と、を含み、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ 、第2の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ または結晶質 ZrO_2 のうちの少なくとも1つについて、その結晶サイズの少なくとも90（いくつかの実施形態では、好ましくは95、あるいは実に100）数量パーセントが200ナノメートル以下である、ガラス - セラミックがある。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ を含むものであると好ましい。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ を含むものであると好ましい。

10

【0087】

本発明の実施形態のなかには、 αAl_2O_3 と、結晶質 ZrO_2 と、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ と、を含み、 αAl_2O_3 、結晶質 ZrO_2 または第1の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ のうちの少なくとも1つの平均結晶サイズが150ナノメートル以下である、ガラス - セラミックがある。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ を含むものであると好ましい。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ を含むものであると好ましい。

20

【0088】

本発明の実施形態のなかには、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ と、これとは異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ と、結晶質 ZrO_2 と、を含み、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ 、第2の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ または結晶質 ZrO_2 のうちの少なくとも1つについて、その結晶サイズの少なくとも90（いくつかの実施形態では、好ましくは95、あるいは実に100）数量パーセントが200ナノメートル以下である、ガラス - セラミックがある。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ を含むものであると好ましい。

【0089】

本発明の実施形態のなかには、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ と、これとは異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ と、結晶質 ZrO_2 と、を含み、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ 、これとは異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ または結晶質 ZrO_2 のうちの少なくとも1つの平均結晶サイズが150ナノメートル以下である、ガラス - セラミックがある。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ を含むものであると好ましい。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ を含むものであると好ましい。

30

【0090】

本発明の実施形態のなかには、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ と、これとは異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ と、結晶質 ZrO_2 と、を含み、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ 、これとは異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ または結晶質 ZrO_2 のうちの少なくとも1つについて、その結晶サイズの少なくとも90（いくつかの実施形態では、好ましくは95、あるいは実に100）数量パーセントが200ナノメートル以下である、ガラス - セラミックがある。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ を含むものであると好ましい。

40

【0091】

本発明の実施形態のなかには、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ と、これとは異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ と、結晶質 ZrO_2 と、を含み、第1の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ 、これとは異なる第2の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ または結晶質 ZrO_2 のうちの少なくとも1つの平均結晶サイズが150ナノメートル以下である、ガラス - セラミックがある

50

。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、異なる第 2 の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ を含むものであると好ましい。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ を含むものであると好ましい。

【0092】

本発明の実施形態のなかには、第 1 の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ と、これとは異なる第 2 の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ と、結晶質 ZrO_2 と、を含み、第 1 の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ 、これとは異なる第 2 の複合 $Al_2O_3 \cdot REO$ または結晶質 ZrO_2 のうちの少なくとも 1 つについて、その結晶サイズの少なくとも 90 (いくつかの実施形態では、好ましくは 95、あるいは実に 100) 数量パーセントが 200 ナノメートル以下である、ガラス - セラミックがある。いくつかの実施形態では、ガラス - セラミックがさらに、複合 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ を含むものであると好ましい。

10

【0093】

いくつかの実施形態では、本発明によるガラス - セラミックは、少なくとも 75、80、85、90、95、97、98、99、あるいは実に 100 容量パーセントの晶子を含み、これらの晶子の平均サイズが 1 マイクロメートル未満である。いくつかの実施形態では、本発明によるガラス - セラミックは、少なくとも 75、80、85、90、95、97、98、99、あるいは実に 100 容量パーセント以下の晶子を含み、これらの晶子の平均サイズが 0.5 マイクロメートル以下である。いくつかの実施形態では、本発明によるガラス - セラミックは、75、80、85、90、95、97、98、99、あるいは実に 100 容量パーセント未満の晶子を含み、これらの晶子の平均サイズが 0.3 マイクロメートル以下である。いくつかの実施形態では、本発明によるガラス - セラミックは、少なくとも 75、80、85、90、95、97、98、99、あるいは実に 100 容量パーセント未満の晶子を含み、これらの晶子の平均サイズが 0.15 マイクロメートル以下である。

20

【0094】

本発明によるガラス - セラミックの実施形態を得る目的で非晶質を熱処理して形成される結晶は、たとえば、等軸晶、柱状晶、あるいは薄い平板状のものであってもよい。

【0095】

本発明によるガラス - セラミックはバルク材の形態であってもよいが、本発明によるガラス - セラミックを含む複合材料を得ることも本発明の範囲内である。このような複合材料には、たとえば、本発明によるガラス - セラミックに分散された相または繊維 (連続または不連続) または粒子 (ヒゲ状結晶を含む) (金属酸化物粒子、ホウ化物粒子、炭化物粒子、窒化物粒子、ダイヤモンド粒子、金属粒子、ガラス粒子、これらの組み合わせなど)、発明または層複合構造 (ガラス - セラミックの製造に用いる非晶質材料および / または本発明によるガラス - セラミックの異なる組成の層に対する本発明によるガラス - セラミックの勾配など) を含み得る。

30

【0096】

一般に、本発明によるセラミックの比重とも呼ばれることがある (真) 密度は一般に、理論密度の少なくとも 70 % である。より望ましくは、本発明によるセラミックの (真) 密度は、理論密度の少なくとも 75 %、80 %、85 %、90 %、92 %、95 %、96 %、97 %、98 %、99 %、99.5 %、あるいは実に 100 % である。本発明による研磨粒子は、密度が理論密度の少なくとも 85 %、90 %、92 %、95 %、96 %、97 %、98 %、99 %、99.5 %、あるいは実に 100 % である。

40

【0097】

本発明の材料の平均硬度については以下のようにして求めることが可能である。一般には直径約 2.5 cm、高さ約 1.9 cm の樹脂シリンダで、取り付け用樹脂 (mounting resin) (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー (Buehler) から商品名「トランスオプティック・パウダー (TRANSOPTIC POWDER)」で入手できるものなど) に材料の切片を取り付ける。ポリッシャ (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー (Buehler))

50

から商品名「エコメット (E C O M E T) 3」で入手できるものなど)を使用する従来の研磨法で、取り付け部分の準備をする。ダイヤモンド砥石を使って試料を約3分間ポリッシュした後、45、30、15、9、3、1マイクロメートルのスラリーをそれぞれ使って5分間ポリッシュを行う。次に、ピッカーズ圧子を取り付けた従来の微小硬度計(日本の東京にある株式会社ミットヨから商品名「MITUTOYO MVK-VL」で入手できるものなど)を使用し、圧入荷重を100グラムとして微小硬度を測定する。この微小硬度の測定は、ASTM試験方法E384 Test Methods for Microhardness of Materials(材料の微小硬度試験方法)(1991)に記載の指針に従って行う。

【0098】

本発明による研磨粒子の平均硬度は少なくとも15GPaであり、いくつかの実施形態では、少なくとも16GPa、少なくとも17GPa、あるいは実に少なくとも18GPaである。

【0099】

製造、用途、特性をはじめとする、非晶質材料およびガラス-セラミックに関するさらに詳しい説明については、2001年8月2日出願の米国特許出願第09/922,526号、同第09/922,527号、同第09/922,530号ならびに本願と同日に出願された米国特許出願第_____(代理人整理番号56931US005、56931US006、56931US007、56931US008、56931US010、57980US002、および57981US002の出願に記載がある。

【0100】

本発明による研磨粒子はおおむね、結晶質セラミック(いくつかの実施形態では、好ましくは少なくとも75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、99.5、あるいは実に100容量パーセント)結晶質セラミックを含む。

【0101】

本発明による研磨粒子は、ANSI(American National Standard Institute(米国規格協会))、FEPA(Federation Europeenne des Fabricants de Produits Abrasifs(欧州研磨製品連盟))、JIS(日本工業規格)などの業界で認識されている分級標準を使用するなどの従来技術において周知の手法によって、篩い分けおよび分級が可能なものである。本発明による研磨粒子は広範囲にわたる粒度で使用することができ、その粒度範囲は一般に、約0.1から約5000マイクロメートル、より一般には約1から約2000マイクロメートル、望ましくは約5から約1500マイクロメートル、さらに望ましくは約100から約1500マイクロメートルである。

【0102】

ANSIグレード表示には、ANSI 4、ANSI 6、ANSI 8、ANSI 16、ANSI 24、ANSI 36、ANSI 40、ANSI 50、ANSI 60、ANSI 80、ANSI 100、ANSI 120、ANSI 150、ANSI 180、ANSI 220、ANSI 240、ANSI 280、ANSI 320、ANSI 360、ANSI 400、ANSI 600がある。本発明による研磨粒子を含む好ましいANSIグレードは、ANSI 8~220である。FEPAグレード表示には、P8、P12、P16、P24、P36、P40、P50、P60、P80、P100、P120、P150、P180、P220、P320、P400、P500、P600、P800、P1000、P1200がある。本発明による研磨粒子を含む好ましいFEPAグレードはP12~P220である。JISグレード表示には、JIS 8、JIS 12、JIS 16、JIS 24、JIS 36、JIS 46、JIS 54、JIS 60、JIS 80、JIS 100、JIS 150、JIS 180、JIS 220、JIS 240、JIS 280、JIS 320、JIS 360、JIS 400、JIS 400、JIS 600、JIS 800、JIS 1000、JIS 1500、JIS 2500、JIS

10

20

30

40

50

S 4 0 0 0、J I S 6 0 0 0、J I S 8 0 0 0、J I S 1 0 , 0 0 0がある。本発明による研磨粒子を含む好ましいJ I SグレードはJ I S 8 ~ 2 2 0である。

【 0 1 0 3 】

破碎と篩い分けの後には、多様な研磨粒度分布またはグレードが生じるのが一般的である。このようにグレードが多いと、特定の時点で製造業者または供給元の必需に合わないことがある。商品構成を最小限にする目的で、需要に合わないグレードを再利用して溶湯に戻し、非晶質材料を生成することが可能である。この再利用は、破碎ステップ後、特定の分布に篩い分けられなかった大きなチャンクまたは小さめの細片（「微粉」と呼ばれることもある）状態の粒子がある場合に実施すればよい。

【 0 1 0 4 】

もうひとつの態様では、本発明は、研磨粒子の製造方法であって、粒子を含む非晶質（ガラスなど）を、その非晶質材料の少なくとも一部分がガラス - セラミックに変換されるように熱処理してガラス - セラミックを含む研磨粒子を得ることを含む、研磨粒子の製造方法を提供するものである。また、本発明は、ガラス - セラミックを含む研磨粒子の製造方法であって、非晶質材料を、その非晶質材料の少なくとも一部分がガラス - セラミックに変換されるように熱処理し、こうして得られる熱処理後の材料を破碎して研磨粒子を得ることを含む、研磨粒子の製造方法を提供するものである。破碎時、ガラスではかなり結晶化されたガラス - セラミックまたは結晶材料を破碎するよりも鋭利な粒子が生じることが多い。

【 0 1 0 5 】

もうひとつの態様では、本発明は、バインダーによって互いに結合された本発明による複数の研磨粒子をそれぞれが含む凝集研磨材料を提供するものである。もうひとつの態様では、本発明は、バインダーと複数の研磨粒子とを含む研磨物品（被覆砥粒研磨物品、固定砥粒研磨物品（磁器質結合剤、レジノイド結合剤、金属結合剤で結合された研削砥石、カットオフホイール、マウンテッドポイント、ホーニング砥石を含む）、不織研磨物品、研磨ブラシなど）であって、研磨粒子の少なくとも一部分が本発明による研磨粒子（研磨粒子が凝集している場合を含む）である研磨物品を提供するものである。このような研磨物品の製造方法および研磨物品の使用方法は当業者には公知である。さらに、本発明による研磨粒子は、研磨用コンパウンド（ポリッシングコンパウンドなど）、微粉碎メディア、ショットブラストメディア、振動ミル用メディア（v i b r a t o r y m i l l m e d i a）など、研磨粒子を使用する研磨用途にも使用することができる。

【 0 1 0 6 】

通常、被覆砥粒研磨物品は、裏材と、研磨粒子と、研磨粒子を裏材上に保持するための少なくとも1種のバインダーとを含む。裏材には、布帛、ポリマーフィルム、繊維、不織ウェブ、紙、これらの組合せならびにこれら进行处理したものなどの好適な材料を用いることができる。バインダーには、無機バインダーまたは有機バインダー（熱硬化性樹脂や放射線硬化性樹脂を含む）をはじめとする好適なバインダーを用いることができる。研磨粒子は、被覆砥粒研磨物品の一層または二層に存在させ得るものである。

【 0 1 0 7 】

本発明による被覆砥粒研磨物品の一例を図1に示す。同図を参照すると、本発明による被覆砥粒研磨物品1は、裏材（支持体）2と研磨材層3とを有する。研磨材層3には、メイクコート5とサイズコート6とによって裏材2の主面に固定された本発明による研磨粒子4が含まれる。場合によっては、スーパーサイズコート（図示せず）が用いられる。

【 0 1 0 8 】

通常、固定砥粒研磨物品は、有機バインダー、金属結合剤あるいは磁器質結合剤によって一緒に保持された研磨粒子の成形塊（s h a p e d m a s s）を含む。このような成形塊については、たとえば、研削砥石またはカットオフホイールなどのホイールの形にすることが可能である。研削砥石の直径は一般に約1 c mから1メートルを超え、カットオフホイールの直径は約1 c mから8 0 c mを超える（より一般には3 c mから約5 0 c mである）。カットオフホイールの厚さは一般に約0 . 5 m mから約5 c mであり、より一

10

20

30

40

50

般には約0.5mmから約2cmである。また、上記の成形塊を、ホーニング砥石、セグメント、マウンテッドポイント、ディスク（ダブルディスクグラインドなど）または他の従来の固定砥粒研磨材状などの形にすることも可能である。固定砥粒研磨物品には一般に、固定砥粒研磨物品の容量全体を基準にして、結合材料を約3～50容量%と、研磨粒子（または研磨粒子ブレンド）を約30～90容量%と、添加剤（研削助剤を含む）を最大50容量%と、気孔を最大70容量%とが含まれる。

【0109】

好ましい形態のひとつに研削砥石がある。図2を参照すると、本発明による研削砥石10が示されている。この研削砥石は、ホイールに成形されたハブ12に取り付けられた本発明による研磨粒子11を含む。

10

【0110】

不織研磨物品には開放気孔のある嵩高なポリマーフィラメント構造が含まれ、その構造全体に本発明による研磨粒子が分散されて有機バインダーで構造内に接着結合されているのが普通である。フィラメントの一例として、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアラミド繊維があげられる。本発明による典型的な不織研磨物品を約100倍に拡大した概略図を図3に示す。このような本発明による不織研磨物品は、繊維マット50を支持体として含み、その表面に本発明による研磨粒子52がバインダー54で接着されている。

【0111】

有用な研磨ブラシとしては、複数本のブリッスルが裏材と一体に形成されたものがあげられる（たとえば、米国特許第5,427,595号（ピル（Pihl）ら）、同第5,443,906号（ピル（Pihl）ら）、同第5,679,067号（ジョンソン（Johnson）ら）、同第5,903,951号（アイオンタ（Ionata）ら）を参照のこと。望ましくは、このようなブラシはポリマーと研磨粒子との混合物を射出成形して製造される。

20

【0112】

研磨物品を製造するのに適した有機バインダーとしては、熱硬化性有機ポリマーがあげられる。好適な熱硬化性有機ポリマーの例としては、フェノール樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ウレタン樹脂、アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ペンダント α , β -不飽和カルボニル基を有するアミノプラスト樹脂、エポキシ樹脂、アクリル化ウレタン、アクリル化エポキシ、これらの組み合わせがあげられる。バインダーおよび/または研磨物品は、繊維、潤滑剤、湿潤剤、揺変性材料、界面活性剤、顔料、染料、帯電防止剤（カーボンブラック、酸化バナジウム、グラファイトなど）、カップリング剤（シラン、チタン酸塩、ジルコアルミン酸塩など）、可塑剤、懸濁剤などの添加剤も含むことができる。これらの任意の添加剤の量は、所望の特性が得られるように選択される。カップリング剤は、研磨粒子および/またはフィラーに対する接着性を向上させることができる。バインダー化合物に対しては、熱硬化、放射線硬化、あるいはこれらを組み合わせた処理を施すことができる。バインダー化学のさらに詳しい説明については、米国特許第4,588,419号（コール（Caul）ら）、同第4,751,138号（タミー（Tumey）ら）、同第5,436,063号（フォレット（Follett）ら）に記載されている。

30

40

【0113】

磁器質固定砥粒研磨材についてさらに具体的に説明すると、非晶質構造を示し、一般に硬質であるガラス質結合材料が従来技術において周知である。場合によっては、ガラス質結合材料に結晶相が含まれる。本発明による磁器質固定砥粒研磨物品は、ホイール（カットオフホイールを含む）、ホーニング砥石、マウンテッドポイントまたは他の従来の固定砥粒研磨材の形状などをとり得る。本発明による好ましい磁器質結合剤で固定した研磨物品のひとつに研削ホイールがある。

【0114】

ガラス質結合材料の製造に用いられる金属酸化物の一例として、シリカ、ケイ酸塩、アルミナ、ソーダ、カルシア、ポタシア、チタニア、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化リチウム、マ

50

グネシア、ボリア、ケイ酸アルミニウム、ホウケイ酸ガラス、ケイ酸リチウムアルミニウム、これらの組み合わせなどがあげられる。一般に、ガラス質結合材料は、10から100%のガラスフリットを含む組成物から製造可能であるが、より一般的にはこの組成物には20%から80%のガラスフリット、あるいは30%から70%のガラスフリットが含まれる。ガラス質結合材料の残りの部分は非フリット材料とすることができる。あるいは、ガラス質結合が非フリット含有組成物から誘導される場合もある。ガラス質結合材料は一般に、約700 から約1500 の範囲の温度で養生され、通常は約800 から約1300 の範囲、ときには約900 から約1200 の温度、あるいは実に約950 から約1100 の範囲の温度で養生が行われる。結合が養生される実際の温度は、たとえば個々の結合化学などによって変動する。

10

【0115】

好ましい磁器質結合材料としては、シリカ、アルミナ（望ましくはアルミナを少なくとも10重量パーセント）、ボリア（望ましくはボリアを少なくとも10重量パーセント）を含むものがあげられる。ほとんどの場合、磁器質結合材料にはさらに、アルカリ金属酸化物（ Na_2O および K_2O など）（場合によってはアルカリ金属酸化物を少なくとも10重量パーセント）が含まれる。

【0116】

バインダー材料には、一般に微粒子材料の形であるフィラー材料または研削助剤を含有し得る。一般に、微粒子材料は無機材料である。本発明の有用なフィラーの一例として、金属炭酸塩（炭酸カルシウム（チョーク、方解石、マール、トラバーチン、大理石、石灰石など）、炭酸カルシウムマグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウムなど）、シリカ（石英、ガラスビーズ、ガラスバブル、ガラス繊維など）ケイ酸塩（タルク、クレー、（モンモリロナイト）長石、マイカ、ケイ酸カルシウム、メタケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウムなど）金属硫酸塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウムアルミニウム、硫酸アルミニウムなど）、石膏、バーミキュライト、木粉、アルミニウム三水和物、カーボンブラック、金属酸化物（酸化カルシウム（石灰）、酸化アルミニウム、二酸化チタンなど）、金属亜硫酸塩（亜硫酸カルシウムなど）があげられる。

20

【0117】

通常、研削助剤を添加すると研磨物品の耐用寿命が長くなる。研削助剤は、研磨の化学的プロセスおよび物理的プロセスに大きく影響し、それによって性能を向上させる材料である。理論に拘泥されるつもりはないが、研削助剤は、（a）研磨粒子と研磨対象となるワークピースとの間の摩擦を低減する、（b）研磨粒子の「キャッピング」を防止する（すなわち、研磨粒子の上に金属粒子が溶着するのを防止する）か、あるいは研磨粒子のキャッピングの傾向を少なくとも軽減する、（c）研磨粒子とワークピースとの間の界面温度を下げる、および/または（d）研削力を小さくすると考えられる。

30

【0118】

研削助剤は多種多様な材料を包含し、無機系であっても有機系であってもよい。研削助剤化合物群の例としては、ワックス、有機ハライド化合物、ハライド塩ならびに金属およびそれらの合金があげられる。有機ハライド化合物は一般に研磨時に分解され、ハロゲン酸または気体のハライド化合物が放出される。このような材料の例としては、テトラクロロナフタレン、ペンタクロロナフタレン、ポリ塩化ビニルなどの塩素化ワックスがあげられる。ハライド塩の例としては、塩化ナトリウム、カリウム氷晶石、ナトリウム氷晶石、アンモニウム氷晶石、テトラフルオロホウ酸カリウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、フッ化ケイ素、塩化カリウム、塩化マグネシウムがあげられる。金属の例としては、スズ、鉛、ビスマス、コバルト、アンチモン、カドミウム、鉄チタンがあげられる。他の種々雑多な研削助剤としては、硫黄、有機硫黄化合物、グラファイト、金属硫化物があげられる。異なる研削助剤を併用することも本発明の範囲内であり、場合によっては、これによって相乗効果が得られることもある。好ましい研削助剤は氷晶石であり、最も好ましい研削助剤はテトラフルオロホウ酸カリウムである。

40

50

【 0 1 1 9 】

研削助剤は被覆砥粒研磨材や固定砥粒研磨物品において特に有用なものとなり得る。被覆砥粒研磨物品の場合、研磨粒子の表面に適用されるスーパーサイズコート中に研削助剤を使用するのが一般的である。しかしながら、ときにはサイズコートに研削助剤を加えることもある。一般に、被覆砥粒研磨物品に組み入れられる研削助剤の量は約 $50 \sim 300 \text{ g/m}^2$ (望ましくは約 $80 \sim 160 \text{ g/m}^2$) である。磁器質固定砥粒研磨物品では、研削助剤を物品の気孔に含浸させておくのが普通である。

【 0 1 2 0 】

この研磨物品は、本発明による研磨粒子を 100% 含有するものであってもよいし、このような研磨粒子と他の研磨粒子および/または希釈粒子とのブレンドを含有するものであってもよい。しかしながら、研磨物品に含まれる研磨粒子の少なくとも約 2 重量%、望ましくは少なくとも約 5 重量%、より望ましくは約 30 ~ 100 重量%を本発明による研磨粒子にするものとする。場合によっては、本発明による研磨粒子を、5 から 75 重量%、約 25 から 75 重量%約 40 から 60 重量%、あるいは約 50 %から 50 重量%(すなわち重量基準で等量)の比で他の研磨粒子および/または希釈粒子とブレンドしてもよい。従来の好適な研磨粒子の例として、溶融酸化アルミニウム(白色溶融アルミナ、熱処理酸化アルミニウム、褐色酸化アルミニウムを含む)、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素、ガーネット、溶融アルミナ-ジルコニア、ゾル-ゲル研磨粒子などがあげられる。ゾル-ゲル研磨粒子には種結晶を加えてもよいし加えなくてもよい。同様に、ゾル-ゲル研磨粒子は不規則な形状であってもよいし、それと関連する棒状や三角形などの形状であってもよい。ゾルゲル研磨粒子の例としては、米国特許第 4, 314, 827 号(レイセイサー(Leithaiser)ら)、同第 4, 518, 397 号(レイセイサー(Leithaiser)ら)、同第 4, 623, 364 号(コットリンガー(Cottringer)ら)、同第 4, 744, 802 号(シュワベル(Schwabel))、同第 4, 770, 671 号(モンロウ(Monroe)ら)、同第 4, 881, 951 号(ウッド(Wood)ら)、同第 5, 011, 508 号(ウォルド(Wald)ら)、同第 5, 090, 968 号(ペロー(Pellow))、同第 5, 139, 978 号(ウッド(Wood))、同第 5, 201, 916 号(ベルグ(Berg)ら)、同第 5, 227, 104 号(バウアー(Bauer))、同第 5, 366, 523 号(ローウェンホースト(Rowenhorst)ら)、同第 5, 429, 647 号(ラーミー(Larmie))、同第 5, 498, 269 号(ラーミー(Larmie))、同第 5, 551, 963 号(ラーミー(Larmie))に記載されているものがあげられる。アルミナ粉末を原料ソースとして用いて製造される焼結アルミナ研磨粒子に関するさらに詳細な説明が、たとえば、米国特許第 5, 259, 147 号(ファルツ(Falz))、同第 5, 593, 467 号(モンロウ(Monroe))、同第 5, 665, 127 号(モルトゲン(Moltgen))に記載されている。溶融研磨粒子に関するさらに詳細な説明が、たとえば、米国特許第 1, 161, 620 号(コールター(Coulter))、同第 1, 192, 709 号(トーン(Tone))、同第 1, 247, 337 号(ソーンダズ(Saunders)ら)、同第 1, 268, 533 号(アレン(Allen))、同第 2, 424, 645 号(バウマン(Baumann)ら)同第 3, 891, 408 号(ロウズ(Rowse)ら)、同第 3, 781, 172 号(ペット(Pett)ら)、同第 3, 893, 826 号(キーナン(Quinan)ら)、同第 4, 126, 429 号(ワトソン(Watson))、同第 4, 457, 767 号(プーン(Poon)ら)、同第 5, 023, 212 号(デュボッツ(Dubots)ら)、同第 5, 143, 522 号(ギブソン(Gibson)ら)、同第 5, 336, 280 号(デュボッツ(Dubots)ら)ならびに、2000 年 2 月 2 日出願の米国特許出願第 09, 495, 978 号、同第 09/496, 422 号、同第 09/496, 638 号、同第 09/496, 713 号、2000 年 7 月 19 日出願の米国特許出願第 09/618, 876 号、同第 09/618, 879 号、同第 09/619, 106 号、同第 09/619, 191 号、同第 09/619, 192 号、同第 09/619, 215 号、同第 09/619,

10

20

30

40

50

289号、同第09/619,563号、同第09/619,729号、同第09/619,744号、同第09/620,262号、2001年1月30日出願の米国特許出願第09/772,730号に記載されている。場合によっては、研磨粒子のブレンドを使用することで、いずれかのタイプの研磨粒子を100%含む研磨物品よりも研削性能が改善された研磨物品を得られることがある。

【0121】

研磨粒子がブレンドの場合、このブレンドを形成する研磨粒子のタイプは同じサイズのもので構わない。あるいは、研磨粒子のタイプが異なる粒度のものであってもよい。たとえば、本発明による研磨粒子をサイズが大きい方の研磨粒子に使用し、サイズが小さい粒子には他のタイプの研磨粒子を使用することができる。逆に、たとえば、本発明による研磨粒子をサイズが小さい方の研磨粒子に使用し、サイズが大きい粒子には他のタイプの研磨粒子を使用するようにしても構わない。

10

【0122】

適した希釈粒子の一例として、大理石、石膏、フリント、シリカ、酸化鉄、ケイ酸アルミニウム、ガラス（ガラスバブルおよびガラスビーズを含む）、アルミナバブル、アルミナビーズ、希釈凝集体があげられる。本発明による研磨粒子を研磨凝集体に組み入れたり、あるいはこれと併用したりすることもできる。研磨凝集体の粒子は、複数の研磨粒子と、バインダーと、任意の添加剤とを含むのが一般的である。バインダーは有機系および/または無機系であってよい。研磨凝集体は不規則な形状であってよいし、それらに関連する所定の形状であってよい。この形状は、ブロック、円柱、角錐、コイン、正方形などの形をとり得る。研磨凝集体の粒子は一般に粒度が約100から約5000マイクロメートルの範囲であり、約250から約2500マイクロメートルの範囲が普通である。研磨凝集体の粒子に関するさらに詳細な説明については、たとえば、米国特許第4,311,489号（クレスナー（Kressner））、同第4,652,275号（ブロエカー（Bloecher）ら）、同第4,799,939号（ブロエカー（Bloecher）ら）、同第5,549,962号（ホームズ（Holmes）ら）、同第5,975,988号（クリスチャンソン（Christianson））ならびに、2000年10月16日出願の米国特許出願第09/688,444号、同第09/688,484号に記載されている。

20

【0123】

これらの研磨粒子については、研磨物品中に均一に分散させてもよいし、あるいは研磨物品の選択したエリアまたは部分に集中させても構わない。たとえば、被覆砥粒研磨材では、研磨粒子の層を二層設けることができる。この場合、第1の層に本発明による研磨粒子以外の研磨粒子を含み、第2の（最も外側の）層に本発明による研磨粒子を含む。同様に、固定砥粒研磨材であれば、研削砥石に異なる2つのセクションを設けることができる。最も外側のセクションには本発明による研磨粒子を含み得るのに対し、最も内側のセクションにはこれを含まない。あるいは、本発明による研磨粒子を固定砥粒研磨物品全体に均一に分散させるようにしてもよい。

30

【0124】

被覆砥粒研磨物品に関するさらに詳細な説明については、たとえば、米国特許第4,734,104号（プロバーク（Proberg））、同第4,737,163号（ラーキー（Larkey））、同第5,203,884号（ブキャナン（Buchanan）ら）、同第5,152,917号（パイパー（Pieper）ら）、同第5,378,251号（カラー（Culler）ら）、同第5,417,726号（スタウト（Stout）ら）、同第5,436,063号（フォレット（Follett）ら）、同第5,496,386号（プロバーク（Proberg）ら）、同第5,609,706号（ベネディクト（Benedict）ら）、同第5,520,711号（ヘルミン（Helmin））、同第5,954,844号（ロー（Law）ら）、同第5,961,674号（ガグリアルディ（Gagliardi）ら）、同第5,975,988号（クリスチネイソン（Christinason））に記載されている。固定砥粒研磨物品に関するさら

40

50

に詳細な説明については、たとえば、米国特許第4,543,107号(ルー(Rue))、同第4,741,743号(ナラヤナン(Narayanan)ら)、同第4,800,685号(ヘインズ(Haynes)ら)、同第4,898,597号(ヘイ(Hay)ら)、同第4,997,461号(マークホフ・マセニイ(Markhoff-Matheny)ら)、同第5,037,453号(ナラヤナン(Narayanan)ら)、同第5,110,332号(ナラヤナン(Narayanan)ら)、同第5,863,308号(クイ(Qi)ら)に記載されている。ガラス質の固定砥粒研磨材のさらに詳細な説明については、たとえば、米国特許第4,543,107号(ルー(Rue))、同第4,898,597号(ヘイ(Hay)ら)、同第4,997,461号(マークホフ・マセニイ(Markhoff-Matheny)ら)、同第5,094,672号(10
ジャイルズ・ジュニア(Giles Jr.)ら)、同第5,118,326号(シェルドン(Sheldon)ら)、同第5,131,926号(シェルドン(Sheldon)ら)、同第5,203,886号(シェルドン(Sheldon)ら)、同第5,282,875号(ウッド(Wood)ら)、同第5,738,696号(ウー(Wu)ら)、同第5,863,308号(クイ(Qi))に記載されている。不織研磨物品に関するさらに詳細な説明については、たとえば、米国特許第2,958,593号(フーパー(Hoover)ら)に記載されている。

【0125】

本発明は、本発明による少なくとも1つの研磨粒子をワークピースの表面に接触させ、研磨粒子または被接触表面のうちの少なくとも1つを移動させ、前記表面の少なくとも一20
部分を研磨粒子で研磨することを含む、表面研磨方法を提供するものである。本発明による研磨粒子で研磨を行うための方法は、スナグギング(すなわち、高圧高研削量)からポリッシング(被覆砥粒を用いた研磨ベルトで医療用インプラントを研磨するなど)にまでわたり、後者は一般に細粒に近い(ANSI 220未満かこれよりも細かいものなど)研磨粒子を使用して行われる。これらの研磨粒子は、磁器質固定砥石を使用してカムシャフトを研削するなどの精密研磨の用途にも用いることができる。個々の研磨用途に用いられる研磨粒子のサイズは当業者には明らかであろう。

【0126】

本発明による研磨粒子を用いる研磨は、乾式と湿式のどちらでも実施できる。湿式研磨の場合、完全にあふれ出るように弱いミスト(light mist)の形で液体を導入30
供給することができる。一般に使用される液体の一例としては、水、水溶性油、有機潤滑剤、エマルジョンがあげられる。この液体は、研磨に伴う熱を低減するよう機能するおよび/または潤滑剤として作用するものである。この液体には、殺菌剤、消泡剤などの添加剤を少量含有させることができる。

【0127】

本発明による研磨粒子を利用すれば、アルミニウム金属、炭素鋼、軟鋼、工具鋼、ステンレス鋼、高硬度鋼、チタン、ガラス、セラミック、木材、木材様材料、塗料、塗装面、有機被覆面などのワークピースを研磨することができる。研磨時に印加する力是一般に約1から約100キログラムの範囲である。

【0128】

本発明によるガラス-セラミックの実施形態の他の使用例として、固体電池、固体酸化物型燃料電池、他の電気化学装置などの用途における固体電解質、放射性廃棄物や過剰な40
アクチニド用のホスト、酸化触媒、酸素監視用センサ、蛍光中心用のホスト、耐久性IR送信窓材料、装甲類があげられる。たとえば、上述した放射性廃棄物、過剰なアクチニド、酸化触媒、酸素監視用センサ、蛍光中心の用途では、パイロクロアタイプの希土類酸化ジルコニウム($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)が有用な相であることが知られている。さらに、たとえば、Ce含有混合酸化物が酸化触媒として公知である。理論に拘泥されるつもりはないが、Ce含有混合酸化物のレドックス特性と比較的高い酸素記憶容量が酸化触媒を助けるのではないかと考えられる。耐久性IR送信窓材料の用途に関していえば、使用方法として、水蒸気、固体粒子および液体粒子による衝撃、高温、高い加熱速度を必要とするもの50

があげられる。

【 0 1 2 9 】

以下、実施例を参照して本発明の利点と実施形態とについてさらに説明するが、これらの実施例に記載の個々の材料およびその量ならびに他の条件や詳細については、本発明を不当に限定するものと解釈すべきではない。特に明記しない限り、部およびパーセントはいずれも重量基準である。また、特に明記しない限り、どの実施例でも有意な量の SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 、 As_2O_3 、 V_2O_5 は含有させなかった。

【実施例】

【 0 1 3 0 】

実施例 1 ~ 2 0

250 ml 容のポリエチレンボトル（直径 7.3 cm）に、さまざまな粉末（表 1 に示すようなものであり、原料のソースについては表 2 に示す）の混合物 50 グラムと、イソプロピルアルコール 75 グラムと、粉碎分散用アルミナメディア（高さと直径がいずれも 0.635 cm の円柱状、アルミナ 99.9%、コロラド州ゴールデン（Golden）のクアーズ（Quartz）から入手）200 グラムとを装入した。ポリエチレンボトルの内容物を 1 分あたり 60 回転（rpm）で 16 時間かけて微粉碎した。微粉碎後、微粉碎メディアを取り除き、温めた（約 75 °）ガラス（「パイレックス（PYREX）」）皿にスラリーを注いで乾燥させた。乾燥混合物を、塗装用の刷毛を利用して 70 メッシュの篩（目開きサイズ 212 マイクロメートル）で篩い分けした。

【 0 1 3 1 】

粉碎と篩い分けの後、微粉碎フィード粒子の混合物をゆっくりと（0.5 グラム / 分）水素 / 酸素トーチの火炎中に送り、粒子を溶融させた。粒子の溶融による溶融液滴の生成に用いるトーチは、ペンシルバニア州ヘラータウン（Hellertown）のベツレヘム・アパレイタス・カンパニー（Bethlehem Apparatus Co.）から入手したベツレヘム（Bethlehem）ベンチバーナー PM2D モデル B とした。トーチの水素と酸素の流量は以下のとおりとした。内側のリングでは、水素流量を 1 分あたりの標準リットル（SLPM）で 8、酸素流量を 3.5 SLPM とした。外側のリングでは、水素流量を 23 SLPM、酸素流量を 12 SLPM とした。乾燥させて大きさ別に分けた粒子をゆっくりと（0.5 グラム / 分）トーチの火炎中に送り、この火炎で粒子を溶融させて連続循環している乱水流 19 リットル（5 ガロン）の円筒形の容器（直径 30 cm × 高さ 34 cm）に投入し、溶融液滴を急冷した。火炎を水に衝突させる角度を約 45 ° とし、火炎長さすなわちバーナーから水面までの長さを約 18 センチメートル（cm）とした。得られた溶融急冷粒子を回収し、110 ° で乾燥させた。これらの粒子は球の形をしており、サイズは数マイクロメートル（すなわち数ミクロン）から 250 マイクロメートルまでさまざまであった。

【 0 1 3 2 】

メッシュサイズが - 100 + 120 の画分（すなわち篩の目開きサイズ 150 マイクロメートルから目開きサイズ 125 マイクロメートルで回収される画分）を使用して得られた火炎成形ビーズから非晶質の生成率を算出した。以下のようにして測定を行った。ビーズの単層をスライドガラスに塗り広げた。光学顕微鏡でこれらのビーズを観察した。光学顕微鏡の接眼レンズの十字線をガイドとして使用し、直線上にあるビーズをその光学的透明度に応じて非晶質または結晶質のいずれかにカウントした。合計 500 個のビーズをカウントし、非晶質ビーズの量をカウントしたビーズの総数で割って非晶質の生成率を求めた。

【 0 1 3 3 】

実施例 12 ~ 20 で調製した材料は目視検査では非晶質であったが、上記の手順での定量分析は実施しなかった。非晶質材料は一般に結晶境界などの光散乱中心が存在しないため透明であるのに対し、結晶粒子には結晶構造が認められ、光散乱効果によって不透明になる。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 4 】

示差熱分析 (D T A) を使用して、次のようにして相の組成 (ガラス質 / 非晶質 / 結晶質) を求めた。材料の対応する D T A のトレース記録に発熱を伴う結晶化イベント (T_x) がある場合、その材料を非晶質に分類した。同じトレース記録に T_x よりも低い温度で発熱イベント (T_g) がある場合、これをガラス相からなるものであるとみなした。材料の D T A のトレース記録にこのようなイベントが全くない場合は、結晶相を含有するものであるとみなした。

【 0 1 3 5 】

以下の方法で示差熱分析 (D T A) を実施した。メッシュサイズが - 1 4 0 + 1 7 0 の画分 (すなわち篩の目開きサイズ 1 0 5 マイクロメートルから目開きサイズ 9 0 マイクロメートルで回収される画分) を使用して、(ドイツのゼルプ (S e l b) にあるネッツシュ・インスツルメンツ (N e t z s c h I n s t r u m e n t s) から商品名「ネッツシュ・エスティーエー (N E T Z S C H S T A) 4 0 9 D T A / T G A 」で入手した機器で) D T A を行った。1 0 0 マイクロリットルの Al_2O_3 サンプルホルダに入れる各篩い分け試料の量を約 4 0 0 ミリグラムとした。各試料を静空気中にて 1 0 / 分の速度で室温 (約 2 5) から 1 1 0 0 まで加熱した。

10

【 0 1 3 6 】

図 4 を参照すると、線 1 2 3 で実施例 1 の材料の D T A データをプロットしてある。図 4 の線 1 2 3 を参照すると、この材料では線 1 2 3 の下向きの曲線から明らかなように、8 7 2 前後の温度で発熱イベントが起こった。このイベントはガラス材料のガラス転移 (T_g) によるものであると考えられる。約 9 5 8 では、線 1 2 3 の鋭利なピークから明らかなように、発熱イベントが観察された。このイベントは材料の結晶化 (T_x) によるものであるとでであると考えられる。実施例 1 5 ~ 2 0 以外の他の実施例の T_g 値および T_x 値については下記の表 1 にあげてある。

20

【 0 1 3 7 】

【表 1】

表 1

実施例	バッチ量(g)	成分の重量 パーセント	アルミナの 最終重量 パーセント(%)	Al金属からの 終アルミナ (%)	非晶質 生成率 (%)	ガラス転移/ 結晶化温度
実施例1 AlZ	Al ₂ O ₃ :19.3	Al ₂ O ₃ :38.5				
	La ₂ O ₃ :21.3	La ₂ O ₃ :42.5				
	ZrO ₂ :9.5	ZrO ₂ :19.0	38.5	0	98	882℃ 932℃
実施例2 AYZ	Al ₂ O ₃ :16.7	Al ₂ O ₃ :33.3				
	Al:8.8	Al:17.6				
	Y ₂ O ₃ :16	Y ₂ O ₃ :31.9				
	ZrO ₂ :8.6	ZrO ₂ :17.2	57.5	50	89	900℃ 935℃
実施例3 AGdZ	Al ₂ O ₃ :20.5	Al ₂ O ₃ :41.0				
	Gd ₂ O ₃ :20.5	Gd ₂ O ₃ :41.0				
	ZrO ₂ :9	ZrO ₂ :18	41.0	0	94	872℃ 932℃
実施例4 AY	Al ₂ O ₃ :19.5	Al ₂ O ₃ :39.1				
	Al:10.3	Al:20.7				
	Y ₂ O ₃ :20.1	Y ₂ O ₃ :40.3	66	50	93	894℃ 943℃

【表 2】

実施例5 AYMg	Al ₂ O ₃ :18.8 Al:10.0 MgO:0.0 Mg:1.8 Y ₂ O ₃ :19.4	Al ₂ O ₃ :37.7 Al:19.9 MgO:0.0 Mg:3.6 Y ₂ O ₃ :38.8	62.7	50	93	848℃ 996℃
実施例6 AYMg	Al ₂ O ₃ :18.1 Al:9.6 MgO:0.0 Mg:3.7 Y ₂ O ₃ :18.6	Al ₂ O ₃ :36.2 Al:19.2 MgO:0.0 Mg:7.3 Y ₂ O ₃ :37.3	59.4	50	81	832℃ 884℃
実施例7 AZ	Al ₂ O ₃ :17.0 Al:9.0 ZrO ₂ :24.1	Al ₂ O ₃ :33.9 Al:18.0 ZrO ₂ :48.1	58.5	50	63	なし 959℃
実施例8 AZ-Ti	Al ₂ O ₃ :15.5 Al:8.2 ZrO ₂ :22.0 TiO ₂ :4.3	Al ₂ O ₃ :31.0 Al:16.4 ZrO ₂ :44.0 TiO ₂ :8.6	54	50	79	なし 936℃
実施例9 AZ-La	Al ₂ O ₃ :12.3 Al:6.5 ZrO ₂ :17.4 La ₂ O ₃ :13.8	Al ₂ O ₃ :24.5 Al:13.0 ZrO ₂ :34.8 La ₂ O ₃ :27.7	44	50	94	889℃ 918℃

【表 3】

実施例10 AZ-La	Al ₂ O ₃ :9.1 Al:4.8 ZrO ₂ :13.0 La ₂ O ₃ :23.1	Al ₂ O ₃ :18.2 Al:9.6 ZrO ₂ :25.9 La ₂ O ₃ :46.2	34	50	96	868℃ 907℃
実施例11 AZ-La	Al ₂ O ₃ :7.5 Al:4.0 ZrO ₂ :17.0 La ₂ O ₃ :21.4	Al ₂ O ₃ :15.0 Al:8.0 ZrO ₂ :34.0 La ₂ O ₃ :42.8	28	50	93	870℃ 898℃
実施例12 ACZ	Al ₂ O ₃ :20.3 ZrO ₂ :9.0 La ₂ O ₃ :20.7	Al ₂ O ₃ :40.6 ZrO ₂ :18.0 La ₂ O ₃ :41.4	40.6	0	NA	838℃ 908℃
実施例13 ALZ/ CaF ₂	Al ₂ O ₃ :15.6 La ₂ O ₃ :17 ZrO ₂ :7.4 CaF ₂ :10	Al ₂ O ₃ :31.2 La ₂ O ₃ :34 ZrO ₂ :14.8 CaF ₂ :20	37.04	0	NA	なし 676℃
実施例14 ALZ/ P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ :17.87 La ₂ O ₃ :21.08 ZrO ₂ :8.55 P ₂ O ₅ :2.5	Al ₂ O ₃ :35.73 La ₂ O ₃ :42.17 ZrO ₂ :17.1 P ₂ O ₅ :5	35.73	0	NA	857℃ 932℃
実施例15 ALZ/ Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ :17.87 La ₂ O ₃ :21.08 ZrO ₂ :8.55 Nb ₂ O ₅ :2.5	Al ₂ O ₃ :35.73 La ₂ O ₃ :42.17 ZrO ₂ :17.1 Nb ₂ O ₅ :5	35.73	0	NA	NA

【 0 1 4 0 】

10

20

30

40

【表 4】

実施例16 ALZ/ Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ :17.87 La ₂ O ₃ :21.08 ZrO ₂ :8.55 Ta ₂ O ₅ :2.5	Al ₂ O ₃ :35.73 La ₂ O ₃ :42.17 ZrO ₂ :17.1 Ta ₂ O ₅ :5	35.73	0		NA	NA
実施例17 ALZ/ SrO	Al ₂ O ₃ :17.87 La ₂ O ₃ :21.08 ZrO ₂ :8.55 SrO:2.5	Al ₂ O ₃ :35.73 La ₂ O ₃ :42.17 ZrO ₂ :17.1 SrO:5	35.73	0		NA	NA
実施例18 ALZ/ Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ :17.87 La ₂ O ₃ :21.08 ZrO ₂ :8.55 Mn ₂ O ₃ :2.5	Al ₂ O ₃ :35.73 La ₂ O ₃ :42.17 ZrO ₂ :17.1 Mn ₂ O ₃ :5	35.73	0		NA	NA
実施例19 ALZ/ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ :18.25 La ₂ O ₃ :21.52 ZrO ₂ :8.73 Fe ₂ O ₃ :1.5	Al ₂ O ₃ :36.5 La ₂ O ₃ :43.04 ZrO ₂ :17.46 Fe ₂ O ₃ :3	36.5	0		NA	NA
実施例20 ALZ/ Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ :18.25 La ₂ O ₃ :21.52 ZrO ₂ :8.73 Cr ₂ O ₃ :1.5	Al ₂ O ₃ :36.5 La ₂ O ₃ :43.04 ZrO ₂ :17.46 Cr ₂ O ₃ :3	36.5	0		NA	NA

【 0 1 4 1 】

10

20

30

40

【表 5】

表 2

原料	ソース
アルミナ粒子(Al_2O_3)	アーカンサス州ボーキサイト(Bauxite)のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ(Alcoa Industrial Chemicals)から商品名「Al6SG」で入手
アルミニウム粒子(Al)	マサチューセッツ州ウォード・ヒル(Ward Hill)のアルファ・エイサー(Alfa Aesar)から入手
酸化セリウム粒子	フランスのローヌ・プーラン(Rhone-Poulenc)から入手
酸化ガドリニウム粒子	カリフォルニア州マウンテン・パス(Mountain Pass)のモリコープ・インコーポレイテッド(Molycorp Inc.)から入手
酸化ランタン粒子(La_2O_3)	カリフォルニア州マウンテン・パス(Mountain Pass)のモリコープ・インコーポレイテッド(Molycorp Inc.)から入手し、 バッチ混合の前に700°Cで6時間焼成
マグネシウム粒子(Mg)	マサチューセッツ州ウォード・ヒル(Ward Hill)のアルファ・エイサー(Alfa Aesar)から入手
酸化マグネシウム粒子(MgO)	イングランド、プール(Poole)のビーディエイチ・ケミカルズ・リミテッド(BDH Chemicals Ltd)から入手
酸化チタン粒子(TiO_2)	ジョージア州サバンナ(Savannah)のケミラ(Kemira)から商品名「ユニテーン(Unitane) 0-110」で入手
酸化イットリウム粒子(Y_2O_3)	マサチューセッツ州のエイチ・シー・スターク・ニュートン(H.C.Stark Newton)から入手
酸化ジルコニウム粒子(ZrO_2)	ジョージア州マリエッタ(Marietta)のジルコニア・セールス・インコーポレイテッド(Zirconia Sales, Inc.)から商品名「DK-2」で入手
フッ化カルシウム粒子(CaF_2)	ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ(Aldrich)から入手
酸化リン粒子(P_2O_5)	ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ(Aldrich)から入手
酸化ニオブ粒子(Nb_2O_5)	ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ(Aldrich)から入手
酸化タンタル粒子(Ta_2O_5)	ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ(Aldrich)から入手
酸化ストロンチウム粒子(SrO)	ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ(Aldrich)から入手
酸化マンガン粒子(Mn_2O_3)	ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ(Aldrich)から入手
酸化鉄粒子(Fe_2O_3)	ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ(Aldrich)から入手
酸化クロム粒子(Cr_2O_3)	ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ(Aldrich)から入手

10

20

30

【 0 1 4 2 】

実施例 2 1

実施例 1 のピース約 25 グラムをグラファイトダイに入れ、一軸加圧成形装置(商品名「HP-50」で入手、カリフォルニア州ブレア(Brea)のサーマル・テクノロジー・インコーポレイテッド(Thermal Technology Inc.))を用いてホットプレスした。このとき、アルゴン雰囲気中、圧力13.8メガパスカル(MPa)(1平方インチあたり2000ポンドすなわち2ksi)でホットプレスを実施した。25 / 分の割合でホットプレス炉の温度を970 °Cまで上昇させた。得られたのは、透明バルク材からなる直径3.4cm、厚さ0.6cmのディスクであった。実施例1~20で説明したようにしてDTAのトレース記録を行った。トレース記録の曲線が下向きに変化したことから明らかなように、885 °C前後の温度で発熱イベントが起こったことがトレース記録で示された。このイベントは、ガラス材料のガラス転移(T_g)によるものであると考えられる。これと同じ材料で、トレース記録に鋭利なピークが現れたことから明らかなように、928 °C前後の温度で発熱イベントが起こった。このイベントは材料の結晶化(T_x)によるものであると考えられる。

40

【 0 1 4 3 】

実施例 2 2

50

250ml容のポリエチレンボトル（直径7.3cm）に以下の混合物50グラムを装入した。アルミナ粒子（アーカンサス州ボーキサイト（Bauxite）のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ（Alcoa Industrial Chemicals）から商品名「Al6SG」で入手）19.3グラム、酸化ジルコニウム粒子（ジョージア州マリエッタ（Marietta）のジルコニア・セールス・インコーポレイテッド（Zirconia Sales, Inc.）から商品名「DK-2」で入手）9.5グラム、酸化ランタン粒子（カリフォルニア州マウンテン・パス（Mountain Pass）のモリコープ・インコーポレイテッド（Moly Corp Inc.）から入手）21.2グラム、イソプロピルアルコール75グラム、粉碎分散用アルミナメディア（高さと直径がいずれも0.635cmの円柱形、アルミナ99.9%、コロラド州ゴールドデン（Golden）のクアーズ（Coors）から入手）200グラム。ポリエチレンボトルの内容物を1分あたり60回転（rpm）で16時間かけて微粉碎した。開始材料中のアルミナ対ジルコニア比は2：1であり、アルミナとジルコニアとを合わせて約58重量パーセント（wt-%）であった。微粉碎後、微粉碎メディアを取り除き、温めた（約75）ガラス（「パイレックス（PYREX）」）皿にスラリーを注いで乾燥させた。乾燥混合物を、塗装用の刷毛を利用して70メッシュの篩（目開きサイズ212マイクロメートル）で篩い分けした。

【0144】

粉碎と篩い分けの後、微粉碎フィード粒子の混合物をゆっくりと（0.5グラム/分）水素/酸素トーチの火炎中に送り、粒子を溶融させた。粒子の溶融による溶融液滴の生成に用いるトーチは、ペンシルバニア州ヘラータウン（Hellertown）のベツレヘム・アパレイタス・カンパニー（Bethlehem Apparatus Co.）から入手したベツレヘム（Bethlehem）ベンチバーナーPM2DモデルBとした。トーチの水素と酸素の流量は以下のとおりとした。内側のリングでは、水素流量を1分あたりの標準リットル（SLPM）で8、酸素流量を3.5SLPMとした。外側のリングでは、水素流量を23SLPM、酸素流量を12SLPMとした。乾燥させて大きさ別に分けた粒子をゆっくりと（0.5グラム/分）トーチの火炎中に送り、ここで粒子を溶融させ、傾斜させたステンレス鋼の表面（幅約51センチメートル（20インチ）、傾斜角45度）に、溶融液滴を急冷するための冷水をその表面に流しながら（約8リットル/分）堆積させた。このようにして得られた溶融急冷ビーズを回収し、110で乾燥させた。これらの粒子は球の形をしており、サイズは数マイクロメートル（すなわち数ミクロン）から250マイクロメートルまでさまざまであった。

【0145】

続いて、以下のようにして直径125マイクロメートル未満の火炎成形ビーズをプラズマガンに送り、ステンレス鋼の支持体に堆積させた。

【0146】

304ステンレス鋼の支持体（寸法76.2ミリメートル（mm）×25.4mm×3.175mm）4枚と、1080炭素鋼の支持体（76.2mm×25.4mm×1.15mm）2枚とを次のようにして用意した。被覆対象となる側をサンドブラスト処理し、超音波浴中で洗浄した後、イソプロピルアルコールで綺麗に拭き取った。ステンレス鋼の支持体4枚と1080炭素鋼の支持体1枚をプラズマガン（ニューハンプシャー州コンコード（Concord）のブラックスエア・サーフィス・テクノロジーズ（Praxair Surface Technologies）から商品名「ブラックスエア（Praxair）SG-100プラズマガン」で入手）のノズルの約10センチメートル（cm）前に配置した。第2の1080炭素鋼をプラズマガンのノズルの18cm前に配置した。プラズマガンのノズルの前18cmの距離で第2の1080炭素鋼試料上に施したコーティングについては、それ以上の特徴付けを行わなかった。

【0147】

このプラズマユニットは電力定格が40kWであった。プラズマガスにはアルゴン（1平方インチあたりのポンド数（psi）で50、0.3メガパスカル（MPa））を使用

し、補助ガスにはヘリウム (150 psi、1 MPa) を使用した。アルゴンをキャリアガス (50 psi、0.3 MPa) として使用し、ブラックエア (Praxair) モデル 1270 コンピュータ式粉末フィーダー (ニューハンプシャー州コンコード (Concord) のブラックエア・サーフィス・テクノロジーズ (Praxair Surface Technologies) から入手) でビーズをプラズマガンに送った。堆積時、約 40 ボルトの電位と約 900 アンペアの電流とを印加し、プラズマガンを上下左右に動かして支持体を均一にコーティングした。所望の厚さに達したら、プラズマ噴射を停止し、試料を回収した。1080 炭素鋼の支持体を曲げてコーティングを支持体から剥がし、自立した (free-standing) バルク材を得た。堆積された材料の z 方向 (厚さ) を光学顕微鏡法で調べたところ、約 1350 マイクロメートルであった。

10

【0148】

示差熱分析 (DTA) を使用して、次のようにして相の組成 (ガラス質 / 非晶質 / 結晶質) を求めた。材料の対応する DTA のトレース記録に発熱を伴う結晶化イベント (T_x) がある場合、その材料を非晶質に分類した。同じトレース記録に T_x よりも低い温度で発熱イベント (T_g) がある場合、これをガラス相からなるものであるとみなした。材料の DTA のトレース記録にこのようなイベントが全くない場合は、結晶相を含有するものであるとみなした。

【0149】

以下の方法で示差熱分析 (DTA) を実施した。メッシュサイズが -140 + 170 の画分 (すなわち篩の目開きサイズ 105 マイクロメートルから目開きサイズ 90 マイクロメートルで回収される画分) を使用して、(ドイツのゼルプ (Seib) にあるネッツシュ・インスツルメンツ (Netzsch Instruments) から商品名「ネッツシュ・エスティエー (NETZSCH STA) 409 DTA/TGA」で入手した機器で) DTA を行った。100 マイクロリットルの Al_2O_3 サンプルホルダに入れる各篩い分け試料の量を約 400 ミリグラムとした。各試料を静空气中にて 10 / 分の速度で室温 (約 25) から 1100 まで加熱した。

20

【0150】

(304 ステンレス鋼の支持体上に) コーティングした材料では、トレース記録の曲線が下向きに変化したことから明らかなように、880 前後の温度で発熱イベントが起こった。このイベントは、ガラス材料のガラス転移 (T_g) によるものであると考えられる。これと同じ材料で、トレース記録に鋭利なピークが現れたことから明らかなように、931 前後の温度で発熱イベントが起こった。このイベントは材料の結晶化 (T_x) によるものであると考えられる。よって、(304 ステンレス鋼の支持体上に) コーティングした材料と自立したバルク材は、DTA のトレース記録から判断するとガラス質であった。

30

【0151】

次に、このガラス質の自立したバルク材に 1300 にて 48 時間の熱処理を施した。粉末 X 線回折すなわち XRD を使用して (X 線回折装置 (ニュージャージー州マワー (Mahwah) にあるフィリップス (Phillips) から商品名「フィリップスエクスアールジー (PHILLIPS XRG) 3100」で入手) で、1.54050 オングストロームの銅 $K\alpha 1$ 線を用いて)、存在している相を求めた。これらの相については、結晶化材料の XRD トレース記録に現れるピークを国際回折データセンター (International Center for Diffraction Data) が公開している JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) データベースに収録された結晶相の XRD パターンと比較して求めた。このようにして得られた結晶材料には、 $LaAlO_3$ 、 ZrO_2 (立方晶、正方晶)、 $LaAl_{11}O_{18}$ 、遷移 Al_2O_3 の各相が含まれていた。

40

【0152】

ガラス質の自立するバルク材の別の部分を、電気加熱炉 (ニュージャージー州ブルーム

50

フィールド (Bloomfield) のシーエム・ファーンシーズ (CM Furnaces) から商品名「ラピッド・テンプ・ファーン (Rapid Temp Furnace)」で入手) 中にて 1300 で 1 時間かけて結晶化させた。結晶化したコーティングをハンマーで粉碎して、メッシュサイズが - 30 + 35 の粒子 (すなわち篩の目開きサイズ 600 マイクロメートルから目開きサイズ 500 マイクロメートルで回収される画分) にした。粒子を音波浴 (イリノイ州バーノン・ヒルズ (Vernon Hills) のコール・パーマー (Cole - Parmer) から商品名「8891」で入手) 中にて 15 分間洗浄して粒子から残渣を除去し、100 で乾燥させ、カーボンテープを使っていくつかの粒子を金属シリンダ (直径 3 cm、高さ 2 cm) に取り付けた。取り付けられた試料に金 - パラジウムの薄層をスパッタコートし、J E O L 走査型電子顕微鏡法 (SEM) (モデル JSM 840A) を用いて観察した。破面には凹凸があり、SEM では 200 ナノメートル (nm) よりも粗い結晶は観察されなかった (図 5)。

10

【0153】

実施例 23

以下の混合物 50 g を使用して、実施例 22 で説明したようにしてフィード粒子を生成した。アルミナ粒子 (アーカンサス州ボーキサイト (Bauxite) のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ (Alcoa Industrial Chemicals) から商品名「Al6SG」で入手) 21.5 グラム、酸化ジルコニウム粒子 (ジョージア州マリエッタ (Marietta) のジルコニア・セールス・インコーポレイテッド (Zirconia Sales, Inc.) から商品名「DK-2」で入手) 9 グラム、酸化セリウム粒子 (フランスのローヌ・プーラン (Rhône - Poulenc) から入手) 19.5 グラム。開始材料中のアルミナ対ジルコニア比は 2.4 : 1 であり、アルミナとジルコニアとを合わせて約 61 重量パーセントであった。フィード粒子を実施例 22 で説明したようにして (数マイクロメートルから 250 マイクロメートルまでさまざまなサイズの) ビーズに火炎成形した。続いて、直径 180 マイクロメートルから 250 マイクロメートルの火炎成形ビーズをプラズマガンに送り、実施例 22 で説明したようにしてステンレスの支持体と炭素鋼の支持体上に堆積させた。

20

【0154】

1080 炭素鋼の支持体を曲げてコーティングを支持体から剥がし、自立したバルク材を得た。このようにして得られたバルク材の z 方向 (厚さ) を光学顕微鏡法で調べたところ、約 700 マイクロメートルであった。また、光学顕微鏡法を利用してマイクロ構造も観察した。この材料は、大部分が非晶質で透明なマトリクス中に、ほぼ球形で傾いた不透明な結晶質粒子が分散して構成されていた。非晶質材料は一般に結晶境界などの光散乱中心がないため透明であるのに対し、結晶質粒子には結晶構造が認められ、光散乱硬化によって不透明になる。実施例 22 で説明したような粉末 XRD 分析を行ったところ、結晶相は $Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$ (立方晶) と遷移 Al_2O_3 とで構成されていた。

30

【0155】

直径 125 マイクロメートル未満の火炎成形ビーズを用いて第 2 の堆積実験を実施した。得られたコーティングの z 方向 (厚さ) を光学顕微鏡法で調べたところ、約 1100 マイクロメートルであった。また、光学顕微鏡法を利用してマイクロ構造も観察した。この材料は、直径 180 マイクロメートルから 250 マイクロメートルのビーズから得た材料と似たような特徴を持っていた (すなわち、大部分が非晶質のマトリクス中に、ほぼ球形で傾いた結晶質粒子が分散して構成されていた)。結晶相を実施例 22 で説明したような XRD 分析で測定したところ、 $Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$ (立方晶) と遷移 Al_2O_3 とで構成されていた。

40

【0156】

この実施例の噴霧時材料の平均硬度を次のようにして求めた。材料の切片を取り付け用樹脂 (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー (Buehler) から商品名「トランスオプティック・パウダー (TRANSOPTIC POWDER)」で入手) に取り付けた。得られた樹脂シリンダは直径約 2.5 cm、高さ約 1.9

50

cmであった。ポリッシャ（イリノイ州レーク・ブラフ（Lake Bluff）のビューラー（Buehler）から商品名「エコメット（ECOMET） 3」で入手）を使用する従来の研磨法で、取り付け部分を準備した。ダイヤモンド砥石を使って試料を約3分間ポリッシュした後、45、30、15、9、3、1マイクロメートルのスラリーをそれぞれ使って5分間ポリッシュを行った。次に、ピッカース圧子を取り付けた従来の微小硬度計（日本の東京にある株式会社ミットヨから商品名「MITUTOYO MVK-VL」で入手）を使用し、圧入荷重を100グラムとして微小硬度を測定した。この微小硬度の測定は、ASTM試験方法E384 Test Methods for Microhardness of Materials（材料の微小硬度試験方法）（1991）に記載の指針に従って行った。この実施例の材料の平均微小硬度（20回の測定の平均）は15ギガパスカル（GPa）であった。

10

【0157】

実施例24

以下の混合物50gを使用して、実施例22で説明したようにしてフィード粒子を生成した。アルミナ粒子（アーカンサス州ボーキサイト（Bauxite）のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ（Alcoa Industrial Chemicals）から商品名「AL6SG」で入手）27.9グラム、酸化ジルコニウム粒子（ジョージア州マリエッタ（Marietta）のジルコニア・セールス・インコーポレイテッド（Zirconia Sales, Inc.）から商品名「DK-2」で入手）7.8グラム、酸化イットリウム粒子（マサチューセッツ州のエイチ・シー・スターク・ニュートン（H.C. Stark Newton）から入手）14.3グラム。最初の開始材料中のアルミナ対ジルコニア比は3.5:1であり、アルミナとジルコニアとを合わせて約72重量パーセントであった。次に、フィード粒子を30メッシュの篩（目開きサイズ600マイクロメートル）で篩い分けし、電気加熱炉（ニュージャージー州ブルームフィールド（Bloomfield）のシーエム・ファーニスーズ（CM Furnaces）から商品名「ラピッド・テンプ・ファーニス（Rapid Temp Furnace）」で入手）中にて1400で2時間かけて熱処理した。熱処理後の粒子をさらに篩い分けして直径125マイクロメートルから180マイクロメートルの粒子を選り分け、続いてこれらの粒子をプラズマガンに送り、実施例22で説明したようにしてステンレス鋼の支持体に堆積させた。

20

30

【0158】

1080炭素鋼の支持体を曲げてコーティングを支持体から剥がし、自立したバルク材を得た。このようにして得られたバルク材のz方向（厚さ）を光学顕微鏡法で調べたところ、約700マイクロメートルであった。また、光学顕微鏡法を利用してマイクロ構造を観察した。この材料は、大部分が非晶質で透明なマトリクス中に、ほぼ結晶質の不透明な粒子（もともとの形状を維持していた）が分散して構成されていた。実施例22で説明したような粉末XRD分析を行ったところ、結晶相は $Al_5Y_3O_{12}$ と $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ とで構成されていた。

【0159】

自立するバルク材の別の部分を1300にて1時間かけて結晶化させ、破面に金-パラジウムの薄層をスパッタコートし、実施例22で上述したようにしてJEOL SEM（モデルJSM 840A）を用いて観察した。破面には凹凸があり、200nmよりも粗い結晶は観察されなかった（図6参照）。

40

【0160】

直径125マイクロメートル未満の熱処理粒子を用いて第2の堆積実験を実施した。得られたコーティングは厚さ（z方向）が約1500マイクロメートルであった。また、光学顕微鏡法を利用してマイクロ構造を観察した。この材料は、直径180マイクロメートルから250マイクロメートルのビーズから得た材料と似たような特徴を持っていた（大部分が透明で非晶質のマトリクス中に、ほぼ不透明な結晶質粒子（もともとの形状を維持していた）が分散して構成された）。実施例22で説明したようなXRD分析を行ったと

50

ころ、結晶相は $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.93}$ とで構成されていた。

【0161】

実施例25

上記3つの実施例のさまざまな層からなる厚いコーティングを、実施例22～24で生成したフィード粒子を利用してプラズマ噴霧した。第1の層を実施例23で説明したようにしてコーティングし、第2の層を実施例22で、第3の層を実施例24で説明したようにしてコーティングした。

【0162】

支持体については手で簡単に引っ張って剥離させ、約75ミリメートル(mm)×25mm×7.5mmの自立するバルク材を得ることができるため、コーティング前の支持体のサンドブラスト処理は行わなかった。ダイヤモンドソーを使用して各層に沿った断面を材料から切り出した。切り出した切片を、異なる層が見えるようにして取り付け用樹脂(イリノイ州レーク・ブラフ(Lake Bluff)のビューラー(Buehler)から商品名「トランスオプティック・パウダー(TRANSOPTIC POWDER)」で入手)に取り付けた。得られた樹脂シリンダは直径約2.5cm、丈(すなわち高さ)約1.9cmであった。ポリッシャ(イリノイ州レーク・ブラフ(Lake Bluff)のビューラー(Buehler)から商品名「エコメット(ECOMET) 3」で入手)を使用する従来の研磨法で、取り付け部分の準備をした。ダイヤモンド砥石を使って試料を約3分間ポリッシュした後、45、30、15、9、3、1マイクロメートルのスラリーをそれぞれ使って5分間ポリッシュを行った。

【0163】

第1の層のz方向(厚さ)を光学顕微鏡法で調べたところ、約2.5mmであった。また、光学顕微鏡法を利用してマイクロ構造を観察した。この材料は、実施例23の材料と似たような特徴を持っていた(すなわち、大部分が透明で非晶質のマトリクス中に、ほぼ球形で不透明な結晶質粒子が分散して構成されていた)。第2の層のz方向(厚さ)を光学顕微鏡法で調べたところ、約2mmであった。また、光学顕微鏡法を利用してマイクロ構造も観察した。この材料は、実施例22の材料と似たような特徴を持っていた(すなわち、非晶質ではないかと思われる、透明なものであった)。第3の層のz方向(厚さ)を光学顕微鏡法で調べたところ、約3mmであった。また、光学顕微鏡法を利用してマイクロ構造も観察した。この材料は、実施例24の材料と似たような特徴を持っていた(すなわち、大部分が透明で非晶質のマトリクス中に、ほぼ不透明な結晶質粒子(もともとの形状を維持していた)が分散して構成されていた)。

【0164】

実施例26

実施例21で固めて生成した材料を、「チップムンク(Chipmunk)」ジョークラッシャー(タイプVD、カリフォルニア州バーバンク(Burbank)のピーアイシーオー・インコーポレイテッド(BICO Inc.)製)で破碎して研磨粒子にし、分級して-30+35メッシュの画分(すなわち篩の目開きサイズ600マイクロメートルから目開きサイズ500マイクロメートルで回収される画分)とメッシュが-35+40の画分(すなわち篩の目開きサイズ500マイクロメートルから目開きサイズ425マイクロメートルで回収される画分)とを保持した。この2通りのメッシュの画分を混合し、50/50ブレンドを得た。

【0165】

粒子の平均アスペクト比を、ツァイス画像解析システム(ツァイス・ステミ(Zeiss Stemi)SV11顕微鏡とコンピュータにロードされたソフトウェア)とビデオカメラ(3CCDカメラ、モデル330(インディアナ州ミシガン・シティ(Michigan City)のデイジ・エムティアイ・インコーポレイテッド(Dage MTI Inc.)から入手))とを使用して測定した。得られたアスペクト比は1.86であった。

【0166】

粒子の密度を、ジョージア州ノークロス (Norcross) のマイクロメリティクス (Micromeritics) の乾式自動密度計アキュピック (AccuPyc) 1330を使用して測定した。得られた密度は1立方センチメートルあたり4.65グラム (g/cc) であった。

【0167】

破碎後の粒子を、電気加熱炉 (ニュージャージー州ブルームフィールド (Bloomfield) のシーエム・ファーニスイーズ (CM Furnaces) から商品名「ラピッド・テンプ・ファーニス (Rapid Temp Furnace)」で入手) 中にて1300 で45分間熱処理した。得られた結晶粒子は、破碎時のままの形状を保っていた。粒子の密度は1立方センチメートルあたり5.24グラム (g/cc) であることが分かった。結晶化したガラスセラミック相を実施例1~20で説明したようなXRD分析で測定したところ、 LaAlO_3 、立方晶/正方晶 ZrO_2 、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、単斜晶 ZrO_2 と、少量の非晶質相とで構成されていた。

10

【0168】

実施例27~28

250ml容のポリエチレンボトル (直径7.3cm) に、アルミナ粒子 (アーカンサス州ボーキサイト (Bauxite) のアルコア・インダストリアル・ケミカルズ (Alcoa Industrial Chemicals) から商品名「Al6SG」で入手) 19.3グラムと、酸化ジルコニウム粒子 (ジョージア州マリエッタ (Marietta) のジルコニア・セールス・インコーポレイテッド (Zirconia Sales, Inc.) から商品名「DK-2」で入手) 9.5グラムと、酸化ランタン粒子 (カリフォルニア州マウンテン・パス (Mountain Pass) のモリコープ・インコーポレイテッド (MolyCorp Inc.) から入手) 21.2グラムと、イソプロピルアルコール75グラムと、粉碎分散用アルミナメディア (高さ直径がいずれも0.635cmの円柱形、アルミナ99.9%、コロラド州ゴールデン (Golden) のクアーズ (Coors) から入手) 200グラムと、を装入した。ポリエチレンボトルの内容物を1分あたり60回転 (rpm) で16時間かけて微粉碎した。微粉碎後、微粉碎メディアを取り除き、温めた (約75) ガラス (「パイレックス (PYREX)」) 皿にスラリーを注いで、ここでスラリーを3分以内で乾燥させた。乾燥混合物を、塗装用の刷毛を利用して14メッシュの篩 (目開きサイズ1400マイクロメートル) で篩い分け、空気中にて1400 で2時間、予備焼結させた。

20

30

【0169】

グラファイト棒 (長さ約60cm、直径15mm) の端に穴 (直径約13mm、深さ約8cm) を開けた。予備焼結粒子約20グラムを中空の端に挿入した。このグラファイト棒の中空の端を抵抗加熱炉 (カリフォルニア州サンタ・バーバラ (Santa Barbara) のアストロ・インダストリーズ (Astro Industries) から入手) の高温ゾーンに挿入した。炉を調節し、内径約18mmのグラファイトチューブを用いたチューブ炉になるようにした。高温ゾーンを温度2000 に維持し、溶湯が棒から溢れ出ないように炉を約30°傾けた。棒の端を高温ゾーン内で10分間保持し、均一に溶融されるようにした。10分経過後、棒をすみやかに炉から取り出し、斜めに傾けて溶湯を急冷面に注ぎ出した。

40

【0170】

実施例27では、対向する2枚のステンレス鋼板を急冷面とした。これらの板は17.8cm×5cm×2.5cmであり、約1mmの隙間をあけて長い方の辺が互いに平行になるように配置した。この隙間に溶湯を注ぎ、ここで溶湯をすみやかに固めてz方向 (厚さ) が約1mmの板を得た。急冷後の溶湯は大部分が透明かつ非晶質であり、実施例1~20で説明したようにして得たDTAのトレース記録から、ガラス転移 (T_g) が885、結晶化温度 (T_x) は930 であった。

【0171】

50

実施例 28 では、逆回転する 2 本のスチールローラを急冷面とした。ローラは直径 5 cm であり、電気モータを使って 80 rpm で回転させた。ローラ間の隙間を約 0.8 mm とした。この隙間に溶湯を注ぎ、ここでローラをすみやかに固めて x および y 方向がかなりの寸法で、z 方向（厚さ）が 0.8 mm の板を得た。急冷後の溶湯は大部分が透明かつ非晶質であり、実施例 1 ~ 20 で説明したようにして得た DTA のトレース記録から、ガラス転移 (T_g) が 885、結晶化温度 (T_x) は 930 であった。

【0172】

実施例 29

実施例 21 で生成したバルク非晶質 / ガラス材料を、「チップムンク (Chipmunk)」ジョークラッシャー (タイプ VD、カリフォルニア州バーバンク (Burbank) のピーアイシーオー・インコーポレイテッド (BICO Inc.) 製) で破碎して研磨粒子にし、分級してメッシュが - 30 + 35 の画分 (すなわち篩の目開きサイズ 600 マイクロメートルから目開きサイズ 500 マイクロメートルで回収される画分) とメッシュが - 35 + 40 の画分 (すなわち篩の目開きサイズ 500 マイクロメートルから目開きサイズ 425 マイクロメートルで回収される画分) とを保持した。この 2 通りのメッシュの画分を混合し、50 / 50 ブレンドを得た。

【0173】

実施例 26 で説明した方法を使用してアスペクト比の測定値を求めた。得られたアスペクト比は 1.83 であった。

【0174】

実施例 26 で説明した方法を使用して粒子の密度を求めた。得られた密度は 4.61 g / cc であった。

【0175】

実施例 30 ~ 31

実施例 21 で説明したようにしてホットプレス円板を作製し、ダイヤモンドソー (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー (Buehler) から商品名「イソメット (ISOMET) 1000」で入手) を使って 2 本のバー (約 2 cm × 0.5 cm × 0.5 cm) に切り分けた。両方のバーを電気加熱炉 (ニュージャージー州ブルームフィールド (Bloomfield) のシーエム・ファーンシース (CM Furnaces) から商品名「ラピッド・テンプ・ファーンニス (Rapid Temp Furnace)」で入手) 中にて 800 で 2 時間アニール処理した。アニーリングプロセスの間、結晶化は起こらなかった。

【0176】

実施例 30 では、1 本のバーをハンマーで破碎して、メッシュサイズが - 30 + 35 の粒子 (すなわち篩の目開きサイズ 600 マイクロメートルから目開きサイズ 500 マイクロメートルで回収される画分) にした。破碎後の粒子を電気加熱炉 (ニュージャージー州ブルームフィールド (Bloomfield) のシーエム・ファーンシース (CM Furnaces) から商品名「ラピッド・テンプ・ファーンニス (Rapid Temp Furnace)」で入手) 中にて 1300 で 1 時間熱処理し、結晶化させた。粒子を音波浴 (イリノイ州バーノン・ヒルズ (Vernon Hills) のコール・パーマー (Cole - Parmer) から商品名「8891」で入手) 中にて 15 分間洗浄して粒子から残渣を除去し、100 で乾燥させ、カーボンテープを使っていくつかの粒子を金属シリンダ (直径 3 cm、高さ 2 cm) に取り付けした。取り付けられた試料に金 - パラジウムの薄層をスパッタし、JEOL SEM (モデル JSM 840A) を用いて観察した。

【0177】

実施例 30 の材料には、結晶化が起こった後ですら伝統的なガラスの破壊特性が顕著に見られた。図 7 に示す破壊面は、ほとんどのガラスの破壊時に普通に見られるウォルナーラインの良い一例である。図 8 に示す破壊面には、ガラスの破壊時に普通に生じるもうひとつの特徴であるハックルが見られる。ウォルナーラインとハックルの定義については、

Fundamentals of Inorganic Glasses、アルン・ケー・アルジェナ (Arun K Varshneya)、第425～27ページ、1994年の教本に記載のものを採用している。

【0178】

実施例30の材料の平均硬度を次のようにして求めた。数粒の粒子を取り付け用樹脂 (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー (Buehler) から商品名「トランスオプティック・パウダー (TRANSOPTIC POWDER)」で入手) に取り付けた。得られた樹脂シリンダは直径約2.5 cm、高さ約1.9 cmであった。ポリッシャ (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー (Buehler) から商品名「エコメット (ECOMET) 3」で入手) を使用する従来の研磨法で、取り付け部分を準備した。ダイヤモンド砥石を使って試料を約3分間ポリッシュした後、45、30、15、9、3、1マイクロメートルのスラリーをそれぞれ使って5分間ポリッシュを行った。次に、ピッカーズ圧子を取り付けた従来の微小硬度計 (日本の東京にある株式会社ミットヨから商品名「MITUTOYO MVK-VL」で入手) を使用し、圧入荷重を500グラムとして微小硬度を測定した。この微小硬度の測定は、ASTM試験方法E384 Test Methods for Microhardness of Materials (材料の微小硬度試験方法) (1991) に記載の指針に従って行った。微小硬度は20回の測定の平均とした。実施例30の材料の平均微小硬度は16.4 GPaであった。

【0179】

実施例31では、半分に切ったバーの2本目を電気加熱炉 (ニュージャージー州ブルムフィールド (Bloomfield) のシーエム・ファーンニース (CM Furnaces) から商品名「ラピッド・テンプ・ファーンニース (Rapid Temp Furnace)」で入手) 中にて1300 で1時間熱処理した。熱処理後のバーをハンマーで破碎して、メッシュサイズが-30+35の粒子 (すなわち篩の目開きサイズ600マイクロメートルから目開きサイズ500マイクロメートルで回収される画分) にした。これらの粒子を上記した方法で取り付け、観察した。

【0180】

実施例30の材料のガラス破面とは対照的に、実施例31の材料には、多結晶材料で普通に見られる破面が認められた。図9に示す破面には、粒内破壊で一般的な結晶サイズにサイズの近い特徴を持つ粗い表面が見られる。

【0181】

実施例32

実施例4のビーズを電気加熱炉中にて1300 で30分間熱処理した。実施例30～31で説明したようにして結晶化したビーズを取り付けてポリッシュし、金-パラジウムの薄層をコーティングし、JEOL SEM (モデルJSM 840A) を用いて観察した。結晶化したビーズに見られるマイクロ構造の典型的な後方散乱電子 (BSE) 顕微鏡写真を図10に示す。結晶化した試料は結晶サイズの分布が極めて狭い範囲にあるナノ結晶性で、顕微鏡から目視で観察したところ200 nmよりも大きい結晶は認められなかった。

【0182】

ASTM標準E 112-96「Standard Test Methods for Determining Average Grain Size (平均結晶粒度を求めるための標準的な試験方法)」に従ってラインインターセプト法を使用し、平均結晶サイズを求めた。取り付け用樹脂 (mounting resin) (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー (Buehler) から商品名「トランスオプティック・パウダー (TRANSOPTIC POWDER)」で入手) に試料を取り付けた。得られた樹脂シリンダは直径約2.5 cm、高さ約1.9 cmであった。ポリッシャ (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー (Buehler) から商品名「エコメット (ECOMET) 3」で入手) を使用する従来の研磨

法で、取り付け部分の準備をした。ダイヤモンド砥石を使って試料を約3分間ポリッシュした後、45、30、15、9、3、1マイクロメートルのスラリーをそれぞれ使って5分間ポリッシュを行った。取り付けてポリッシュした試料を金-パラジウムの薄層でコーティングし、J E O L S E M (モデルJ S M 840A)で観察した。試料に見られるマイクロ構造の一般的な後方散乱電子(BSE)顕微鏡写真を利用して、以下のようにして平均結晶サイズを求めた。無作為な線の単位長(N_L)あたりの交差を顕微鏡写真に引いた結晶の数をカウントした。この数から以下の式を使って平均結晶サイズを求める。

【数2】

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

10

式中、 N_L は単位長あたりの交差結晶数、 M は顕微鏡写真の倍率である。試料の平均結晶サイズをラインインターセプト法で測定したところ、140nmであった。

【0183】

実施例33

実施例21で固めて生成した材料を、電気加熱炉(ニュージャージー州ブルームフィールド(Bloomfield)のシーエム・ファーンシーズ(CM Furnaces)から商品名「ラピッド・テンプ・ファーンシス(Rapid Temp Furnace)」で入手)中にて1300で45分間熱処理した。得られた結晶材料を、「チップムンク(Chipmunk)」ジョークラッシャー(タイプVD、カリフォルニア州バーバンク(Burbank)のビーアイシーオー・インコーポレイテッド(BICO Inc.)製)で破碎して研磨粒子にし、分級して-30+35の画分(すなわち篩の目開きサイズ600マイクロメートルから目開きサイズ500マイクロメートルで回収される画分)とメッシュが-35+40の画分(すなわち篩の目開きサイズ500マイクロメートルと目開きサイズ5425マイクロメートルで回収される画分)とを保持した。この2通りのメッシュの画分を混合し、50/50ブレンドを得た。

20

【0184】

実施例26の方法を使用してアスペクト比の測定値を求めた。得られたアスペクト比は1.84であった。

30

【0185】

実施例26の方法を使用して粒子の密度を求めた。得られた密度は5.19g/ccであった。

【0186】

実施例34

実施例1Yesで説明したようにして作製したビーズ約150グラムを5センチメートル(cm)×5cm×5cmのスチール缶に入れた後、缶を脱気して封止し、大気を遮断した。続いて、このスチール缶を、HIP装置(オハイオ州のアメリカン・アイソスタティック・プレッシング(American Isostatic Pressing)から商品名「アイピーエス・イーグル-6(IPS Eagle-6)」で入手)で熱間等方圧加圧(HIP)した。このとき、圧力207MPa(30ksi)でアルゴン雰囲気中にてHIP処理を実施した。25/分の割合でHIP処理炉の温度を970まで上昇させ、その温度で30分間保持した。HIP処理後、スチール缶を切断し、装入材料(charge material)を取り出した。ビーズが融合して透明なガラス質材料のチャンクになっているのが観察された。実施例1~20で説明したようにして行ったDTAのトレース記録から、ガラス転移(T_g)が879、結晶化温度(T_x)は931であることが分かった。

40

【0187】

実施例35

50

アルミナ粒子(「APA-0.5」)819.6グラムと、酸化ランタン粒子(モリコープ・インコーポレイテッド(Moly Corp, Inc.)から入手)818グラムと、イットリア安定化酸化ジルコニウム粒子(公称組成は $ZrO_2(+HfO_2)$ が94.6wt-%と Y_2O_3 が5.4wt-%、ジョージア州マリエッタ(Marietta)のジルコニア・セールス・インコーポレイテッド(Zirconia Sales, Inc.)から商品名「HSY-3」で入手)362.4グラムと、蒸留水1050グラムと、粉碎分散用ジルコニアメディア(トソー・セラミックス(Tosoh Ceramics)、ニュージャージー州バウンド・ブルック支店(Division of Bound Brook)から商品名「YTZ」で入手)約2000グラムとを、ポリウレタンを内張りしたミルに装入した。混合物を1分あたり120回転(rpm)で4時間かけて微粉碎し、成分同士を完全に混合した。微粉碎後、微粉碎メディアを取り除き、ガラス(「パイレックス(PYREX)」)皿にスラリーを注いで、ここでヒートガンを用いてスラリーを乾燥させた。乳鉢と乳棒とを使って乾燥混合物を砕き、70メッシュの篩(目開きサイズ212マイクロメートル)で篩い分けした。粉碎と篩い分けの後、実施例22で説明したようにして粒子の一部を水素/酸素トーチの火炎中に送った。

10

【0188】

ビーズ約50グラムをグラファイトダイに入れ、一軸加圧成形装置(商品名「HP-50」で入手、カリフォルニア州ブレア(Brea)のサーマル・テクノロジー・インコーポレイテッド(Thermal Technology Inc.))を用いてホットプレスした。このとき、アルゴン雰囲気中、圧力13.8メガパスカル(MPa)(1平方インチあたり2000ポンド(2ksi))で960にてホットプレスを実施した。得られた半透明の円板は直径約48ミリメートル、厚さ約5mmであった。さらにホットプレスを実施し、別の円板を作製した。図11は、ホットプレスした材料の切断したバー(厚さ2mm)の透明度を示す、光学顕微鏡写真である。

20

【0189】

得られたホットプレスガラス材料の密度をアルキメデスの方法で測定したところ、約4.1~4.4g/cm³の範囲内であることが明らかになった。また、超音波試験システム(ワシントン州リッチランド(Richland)のノーテック(Nortek)から商品名「NDT-140」で入手)を使用して、上記にて得られたホットプレスガラス材料のヤング率(E)を測定したところ、約130~150GPaの範囲内であることが明らかになった。

30

【0190】

得られたホットプレス材料の平均微小硬度を以下のようにして求めた。ホットプレス材料の切片(大きさ約2~5ミリメートル)を、取り付け用樹脂(イリノイ州レーク・ブラフ(Lake Bluff)のビューラー・リミテッド(Buehler Ltd.)から商品名「エポメット(EPOMET)」で入手)に取り付け、これらの粒子の平均微小硬度を測定した。得られた樹脂のシリンダは直径約2.5cm(1インチ)、丈(高さ)約1.9cm(0.75インチ)であった。従来のグラインダ/ポリッシャ(ビューラー・リミテッド(Buehler Ltd.)から商品名「エポメット(EPOMET)」で入手)と従来のダイヤモンドスラリーとを使用し、最後のポリッシュ工程では1マイクロメートルのダイヤモンドスラリー(ビューラー・リミテッド(Buehler Ltd.)から商品名「メタディ(METADI)」で入手)を使用して、上記にて取り付けた試料をポリッシュし、試料のポリッシュ断面を得た。

40

【0191】

ビッカース圧子を取り付けた従来の微小硬度計(日本の東京にある株式会社ミットヨから商品名「MITUTOYO MVK-VL」で入手)を使用し、圧入荷重を500グラムとして微小硬度を測定した。この微小硬度の測定は、ASTM試験方法E384 Test Methods for Microhardness of Materials(材料の微小硬度試験方法)(1991)に記載の指針に従って行った。微小硬度値は20回の測定の平均とした。ホットプレス材料の平均微小硬度は約8.3GPaであった

50

。

【0192】

微小硬度計（日本の東京にある株式会社ミットヨから商品名「MITUTOYO MV K-VL」で入手）を使用し、圧入荷重を500グラムとして作ったピッカース圧痕の頂点から延在する亀裂長を測定し、ホットプレス材料の平均押し込み靱性を算出した。押し込み靱性（ K_{IC} ）については以下の式に基づいて算出した。

【0193】

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

（式中、E = 材料のヤング率、

H = ピッカース硬度、

P = 圧子のニュートン力、

c = 圧痕の中心から端までの亀裂長である。）

【0194】

微小硬度試験に関して上述したようにして、靱性用の試料を調製した。記録する押し込み靱性値は5回の測定の平均である。走査型電子顕微鏡（「JEOL SEM」（モデルJSM 6400））を用いて撮影した顕微鏡写真上で、デジタルノギスを使用して亀裂（c）を測定した。ホットプレス材料の平均押し込み靱性は $1.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0195】

サーマルアナライザ（コネチカット州シェルトン（Shelton）のパーキン・エルマー（Perkin Elmer）から商品名「パーキン・エルマー・サーマル・アナライザ（PERKIN ELMER THERMAL ANALYSER）」で入手）を用いて、ホットプレス材料の熱膨張係数を測定した。平均熱膨張係数は $7.6 \times 10^{-6} /$ であった。

【0196】

ホットプレス材料の熱伝導率を、ASTM標準「D 5470-95、試験方法A」（1995）に従って測定した。平均熱伝導率は $1.15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

【0197】

ホットプレスした $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ガラスからなる半透明の円板を、炉（電気加熱炉（カリフォルニア州ピコ・リベラ（Pico Rivera）のキース・ファーニスイーズ（Keith Furnaces）から商品名「モデルKKSK-666-3100」で入手））内で以下のようにして熱処理した。まず、円板を約10 / 分の割合で室温（約25）から約900 まで加熱した後、900 で約1時間保持した。次に、この円板を約10 / 分の割合で約900 から約1300 まで加熱した後、1300 で約1時間保持した上で、炉を切って室温まで戻した。同じ熱処理スケジュールを繰り返し、別の円板を作製した。

【0198】

図12は、実施例35の熱処理材料のポリッシュした断面の走査型電子顕微鏡（SEM）の顕微鏡写真であり、材料が微結晶質の性質であることが示されている。このポリッシュした断面については、従来の取り付け・ポリッシュの手法で作製した。ポリッシュについては、ポリッシャ（イリノイ州レーク・ブラフ（Lake Bluff）のビューラー（Buehler）から商品名「エコメット（ECOMET） 3タイプのポリッシャ・グラインダ」で入手）を使用して行った。ダイヤモンド砥石を使って試料を約3分間ポリッシュした後、45、30、15、9、3マイクロメートルのダイヤモンドスラリーをそれぞれ使って3分間ポリッシュを行った。ポリッシュした試料に金・パラジウムの薄層をコーティングし、JEOL SEM（モデルJSM 840A）を用いて観察した。

【0199】

実施例35の熱処理材料の一部に対して行った、実施例22で説明したような粉末X線回折の結果と、後方散乱モードでSEMを使用してポリッシュした試料を検査した結果とに基づいて、顕微鏡写真の色の暗い部分は結晶質 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ であり、灰色の部分

は結晶質 LaAlO_3 、色の白い部分は結晶質の立方晶 / 正方晶 ZrO_2 であると考えられる。

【0200】

熱処理材料の密度をアルキメデスの方法で測定したところ、約 5.18 g/cm^3 であることが明らかになった。また、超音波試験システム（ワシントン州リッチランド（Richland）のノーテック（Nortek）から商品名「NDT-140」で入手）を使用して、熱処理材料のヤング率（ E ）を測定したところ、約 260 GPa であることが明らかになった。実施例 35 でガラスビーズに関して上述したようにして熱処理材料の平均微小硬度を求めたところ、 18.3 GPa であることが明らかになった。実施例 35 でホットプレス材料に関して上述したようにして熱処理材料の平均破壊靱性（ K_{ic} ）を求めたところ、 $3.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であることが明らかになった。

10

【0201】

実施例 36 ~ 38

原料と使用した原料の量とを以下の表 3 に示すとおりとし、ジルコニアメディア（トソー・セラミックス（Tosoh Ceramics）、ニュージャージー州バウンド・ブルック支店（Division of Bound Brook）から、商品名「YTZ」で入手）200グラムを用いて、イソプロピルアルコール90ミリリットル（ml）中にて、120rpmで24時間かけて原料の微粉碎を実施したこと以外は、実施例 35 で説明したようにして、実施例 36 ~ 38 のガラスビーズを作製した。使用した原料のソースを以下の表 4 に示す。

20

【0202】

【表 6】

表 3

実施例	成分の重量パーセント	バッチ量(g)
36*	La_2O_3 :48	La_2O_3 :240
	Al_2O_3 :52	Al_2O_3 :260
37	Al_2O_3 :41.0	Al_2O_3 :20.5
	ZrO_2 :18.0	ZrO_2 :9.0
	Gd_2O_3 :41.0	Gd_2O_3 :20.5
38	Y_2O_3 :19	Y_2O_3 :9.5
	Al_2O_3 :51	Al_2O_3 :25.5
	ZrO_2 :17.9	ZrO_2 :8.95
	La_2O_3 :12.1	La_2O_3 :6.05

30

* この実施例では実施例 36 と同じ微粉碎手順を用いた。

【0203】

【表 7】

表 4

原料	ソース
アルミナ粒子 (Al_2O_3)	アリゾナ州トゥーソン (Tucson) のコンディア・ヴィスタ (Condea Vista) から商品名「APA-0.5」で入手
酸化ガドリニウム粒子 (Gd_2O_3)	カリフォルニア州マウンテン・パス (Mountain Pass) のモリコープ・インコーポレイテッド (Molycorp Inc.) から入手
酸化ランタン粒子 (La_2O_3)	モリコープ・インコーポレイテッド (Molycorp Inc.) から入手
イットリア安定化酸化ジルコニウム粒子 (Y-PSZ)	ジョージア州マリエッタ (Marietta) のジルコニア・セールス・インコーポレイテッド (Zirconia Sales, Inc.) から商品名「HSY-3」で入手
酸化イットリウム粒子 (Y_2O_3)	マサチューセッツ州のエイチ・シー・スターク・ニュートン (H.C. Stark Newton) から入手

10

【0204】

実施例 36 ~ 39 の材料のいくつかの材料のさまざまな特性 / 特徴を以下のようにして測定した。粉末 X 線回折 (X 線回折装置 (ニュージャージー州マワー (Mahwah) にあるフィリップス (PHILIPS) から商品名「PHILIPS XRG 3100」で入手) にて、1.54050 オングストロームの銅の $K\alpha 1$ 線を用いる)) を使用し、実施例の材料中に存在する相を定性的に測定した。強度のピークが広く拡散している場合、その材料は非晶質の性質を持つと考えた。広いピークと明確に定まるピークの両方がある場合は、非晶質のマトリクス中に結晶質の物質が混入しているものと考えた。さまざまな実施例で検出した相を以下の表 5 に示す。

20

【0205】

【表 8】

表 5

実施例	X 線回折で検出した相	色	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_x ($^{\circ}\text{C}$)	ホットプレス温度 ($^{\circ}\text{C}$)
36	非晶質 *	透明	840	925	960
37	非晶質 *	透明	886	933	985
38	非晶質 *	透明	843	938	970

30

* 実施例に T_g があることから、ガラス。

【0206】

示差熱分析 (DTA) の目的で、材料を篩い分けてサイズが 90 ~ 125 マイクロメートルの範囲のビーズを保持した。(ドイツのゼルブ (Selb) にあるネッツシュ・インスツルメンツ (Netzsch Instruments) から商品名「ネッツシュ・エスティエー (NETZSCH STA) 409 DTA / TGA」で入手した機器を使用して) DTA を実施した。100 マイクロリットルの Al_2O_3 サンプルホルダに入れる各篩い分け試料の量を 400 ミリグラムとした。各試料を静空気中にて 10 / 分の速度で室温 (約 25) から 1200 まで加熱した。

40

【0207】

実施例 36 ~ 38 の各々について、ビーズ約 25 グラムをグラファイトダイに入れ、一軸加圧成形装置 (商品名「HP - 50」で入手、カリフォルニア州ブレア (Brea) のサーマル・テクノロジー・インコーポレイテッド (Thermal Technology Inc.)) を用いてホットプレスした。このとき、アルゴン雰囲気中、圧力 13.8 メガパスカル (MPa) (1 平方インチあたり 2000 ポンド (2 ksi)) でホット

50

プレスを実施した。上述したホットプレス設備の変位制御ユニット (displacement control unit) によって示される、かなりのガラスフローが発生するホットプレス温度を、さまざまな実施例について上記の表 5 にあげてある。実施例 36 のビーズ約 400 グラムと実施例 37 のビーズ 200 グラムとをホットプレスした。

【0208】

実施例 36 ~ 38 のビーズを、炉 (電気加熱炉 (カリフォルニア州ピコ・リベラ (Pico Rivera) のキース・ファーンシーズ (Keith Furnaces) から商品名「モデル K K S K - 666 - 3100」で入手)) 内で以下のようにして熱処理した。これらのビーズを約 10 / 分の割合で室温 (約 25) から約 1300 まで加熱した後、1300 で約 1 時間保持した上で、炉を切って室温まで戻した。同じ熱処理スケジュールを繰り返し、別の円板を作製した。

【0209】

熱処理した実施例 36 および 37 の材料のポリッシュした断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) の顕微鏡写真をそれぞれ図 13 および図 14 に示す。ポリッシュした断面については、従来の取り付け・ポリッシュの手法で作製した。ポリッシュについては、ポリッシャ (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー (Buehler) から商品名「エコメット (ECOMET) 3 タイプのポリッシャ - グラインダ」で入手) を使用して行った。ダイヤモンド砥石を使って試料を約 3 分間ポリッシュした後、45、30、15、9、3 マイクロメートルのダイヤモンドスラリーをそれぞれ使って 3 分間ポリッシュを行った。ポリッシュした試料に金 - パラジウムの薄層をスパッタコーティングし、JEOL SEM (モデル JSM 840A) を用いて観察した。

【0210】

熱処理後に存在する相を上述したようにして粉末 X 線回折法で分析した。結果を以下の表 6 にまとめておく。

【0211】

【表 9】

表 6

実施例	X線回折で検出された相	硬度 (GPa)
35	立方晶 / 正方晶 ZrO_2 $\alpha-Al_2O_3$ $LaAl_{11}O_{18}$ $LaAlO_3$	16.4 ± 0.3
36	$LaAl_{11}O_{18}$ $LaAlO_3$	16.0 ± 0.4
37	立方晶 / 正方晶 ZrO_2 $GdAlO_3$ $\alpha-Al_2O_3$	16.9 ± 0.1
38	立方晶 / 正方晶 ZrO_2 $Y_3Al_5O_{12}$ $LaAlO_3$ $\alpha-Al_2O_3$	

【0212】

ばらばらのビーズ (サイズは約 125 マイクロメートル) を取り付け用樹脂 (イリノイ州レーク・ブラフ (Lake Bluff) のビューラー・リミテッド (Buehler Ltd.)) から商品名「エポメット (EPOMET)」で入手) に取り付け、実施例 35 ~ 38 で得られた熱処理後のビーズの平均微小硬度を測定した。得られた樹脂のシリンダは直径約 2.5 cm (1 インチ)、丈約 1.9 cm (0.75 インチ) であった。従来のグラインダ / ポリッシャ (ビューラー・リミテッド (Buehler Ltd.)) から商品名「エポメット (EPOMET)」で入手) と従来のダイヤモンドスラリーとを使用

し、最後のポリッシュ工程では1マイクロメートルのダイヤモンドスラリー（ビューラー・リミテッド（Buehler Ltd.）から商品名「メタディ（METADI）」で入手）を使用して、上記にて取り付けた試料をポリッシュし、試料のポリッシュ断面を得た。

【0213】

ビッカース圧子を取り付けた従来の微小硬度計（日本の東京にある株式会社ミットヨから商品名「MITUTOYO MVK-VL」で入手）を使用し、圧入荷重を500グラムとして微小硬度を測定した。この微小硬度の測定は、ASTM試験方法E384 Test Methods for Microhardness of Materials（材料の微小硬度試験方法）（1991）に記載の指針に従って行った。微小硬度値は20回の測定の平均とした。平均微小硬度値を上記の表6にあげてある。

10

【0214】

実施例35、35Aおよび36ならびに比較例D～Fの粉碎性能

実施例35および36のホットプレス材料を、「チップムンク（Chipmunk）」ジョークラッシャー（タイプVD、カリフォルニア州バーバンク（Burbank）のビーアイシーオー・インコーポレイテッド（BICO Inc.）製）で破碎して（研磨材）粒子にし、分級してメッシュが-25+30の画分（すなわちシーブの目開きサイズ25マイクロメートルから目開きサイズ30マイクロメートルで回収される画分）とメッシュが-30+35の画分（すなわちシーブの目開きサイズ30マイクロメートルから目開きサイズ35マイクロメートルで回収される画分）（USA標準試験シーブ）とを保持した。これらの2種類のメッシュの画分を混合し、50/50のブレンドを得た。このブレンド材料を上述したようにして1300で1時間熱処理した。得られたガラス-セラミック研磨粒子30グラムを、被覆砥粒研磨円板に組み入れた。被覆砥粒研磨円板に関しては、従来の手順で作製した。従来の炭酸カルシウム充填フェノールメイク樹脂（レゾールフェノール樹脂48%、炭酸カルシウム52%、水とグリコールエーテルとを用いて固形分81%まで希釈）と従来の氷晶石充填フェノールサイズ樹脂（レゾールフェノール樹脂32%、酸化鉄2%、氷晶石66%、水とグリコールエーテルとを用いて固形分78%まで希釈）とを使用して、直径17.8cm、厚さ0.8mmのヴァルカナイズドファイバー裏材（直径2.2cmの中心穴を有する）にガラス-セラミック研磨粒子を結合した。メイク樹脂の湿重量は約185g/m²であった。メイクコートの塗布直後に、ガラス-セラミック研磨粒子を静電塗布した。メイク樹脂を88にて120分かけて予備硬化させた。次に、氷晶石充填フェノールサイズコートをメイクコートおよび研磨粒子の上に塗布した。サイズの湿重量は1平方あたり約850グラム（g/m²）であった。サイズ樹脂を99にて12時間かけて硬化させた。試験の前に被覆砥粒研磨円板を屈曲させた。

20

30

【0215】

破碎後に熱処理を施すのではなく、ホットプレスおよび熱処理を施した実施例35の材料を破碎して実施例35Aの研磨粒子を得たこと以外は実施例36で説明したようにして、実施例35Aの被覆砥粒研磨円板を作製した。

【0216】

35のガラス-セラミック研磨粒子の代わりに熱処理した熔融アルミナ研磨粒子（オーストリアのフラッハ（Villach）にあるトリエバッハ（Triebacher）から商品名「アロデュール・ビーエフアービーエル（ALODUR BFRPL）」で入手）を用いたこと以外は実施例35で説明したようにして、比較例Dの被覆砥粒研磨円板を作製した。

40

【0217】

実施例35のガラス-セラミック研磨粒子の代わりにアルミナ-ジルコニア研磨粒子（Al₂O₃が53%とZrO₂が47%の共晶組成を有し、マサチューセッツ州ウースター（Worcester）のノートン・カンパニー（Norton Company）から商品名「ノーゾン（NORZON）」で入手）を用いたこと以外は実施例35で説明したようにして、比較例Eの被覆砥粒研磨円板を作製した。

50

【 0 2 1 8 】

実施例 3 5 のガラス - セラミック研磨粒子の代わりにゾル - ゲル研磨粒子 (ミネソタ州セントポール (S t . P a u l) のスリーエム・カンパニー (3 M C o m p a n y) から商品名「 3 2 1 キュービットロン (C U B I T R O N) 」で販売されている) を用いたこと以外は上述したようにして、比較例 F の被覆砥粒研磨円板を作製した。

【 0 2 1 9 】

実施例 3 5、3 5 A、3 6 ならびに比較例 D ~ F の被覆砥粒研磨円板の粉碎性能を次のようにして評価した。面取りしたアルミニウム製バックアップパッドに各被覆砥粒研磨円板を装着し、事前に秤量した 1 . 2 5 c m × 1 8 c m × 1 0 c m の 1 0 1 8 軟鋼ワークピースの表面の研削に使用した。バックアップパッドの面取りした端と重なっている円板の部分を荷重 8 . 6 キログラムでワークピースと接触させた状態で、円板を 5 , 0 0 0 r p m で動かした。各円板を使用して、個々のワークピースを 1 分間隔で連続して研削した。試験時間を通してワークピースから除去された材料の量の合計を全切削量とした。1 2 分間の粉碎後の各試料の全切削量ならびに 1 2 回目の 1 分間の切削量 (すなわち最終切削量) を以下の表 7 に示す。実施例 3 5 および 3 6 の結果は、実施例 3 5 A ならびに比較例 D、E、F のそれぞれで 1 枚の円板を試験した場合の 2 枚の円板の平均である。

【 0 2 2 0 】

【表 1 0】

表 7

実施例	全切削量 (g)	最終切削量 (g)
35	1163	91
35A	1197	92
36	1094	91
比較例 D	514	28
比較例 E	689	53
比較例 F	1067	89

【 0 2 2 1 】

本発明の範囲および趣旨を逸脱することのない本発明のさまざまな改変および変更が当業者には明らかであろうし、本発明は本願明細書に記載の例示的な実施形態に不当に制限されるべきではないことを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【 0 2 2 2 】

【図 1】本発明による研磨粒子を含む被覆砥粒研磨物品の部分概略断面図である。

【図 2】本発明による研磨粒子を含む固定砥粒研磨物品の斜視図である。

【図 3】本発明による研磨粒子を含む不織研磨物品の拡大概略図である。

【図 4】実施例 1 で調製した材料の D T A である。

【図 5】実施例 2 2 で調製した材料の破面の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) である。

【図 6】実施例 2 4 で調製した材料の破面の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) である。

【図 7】実施例 3 0 で調製した材料の破面の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) である。

【図 8】実施例 3 0 で調製した材料の破面の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) である。

【図 9】実施例 3 1 で調製した材料の破面の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) である。

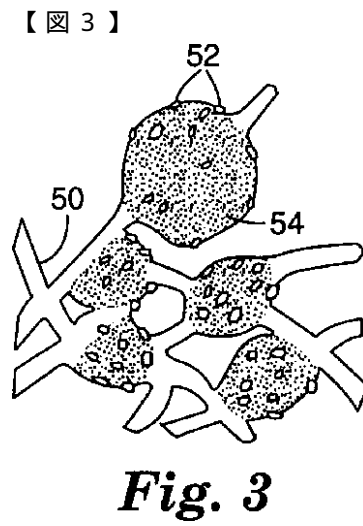
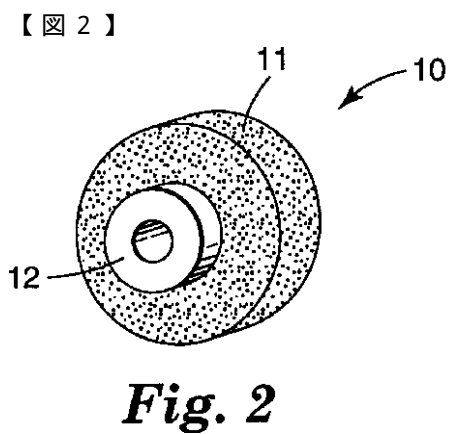
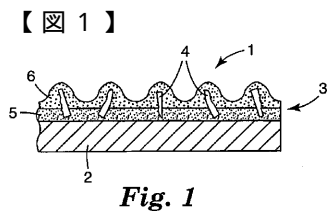
【図 1 0】実施例 3 2 で調製した材料の後方散乱電子顕微鏡写真である。

【図 1 1】ホットプレスした材料の切断したバー (厚さ 2 m m) の透明度を示す、光学顕微鏡写真である。

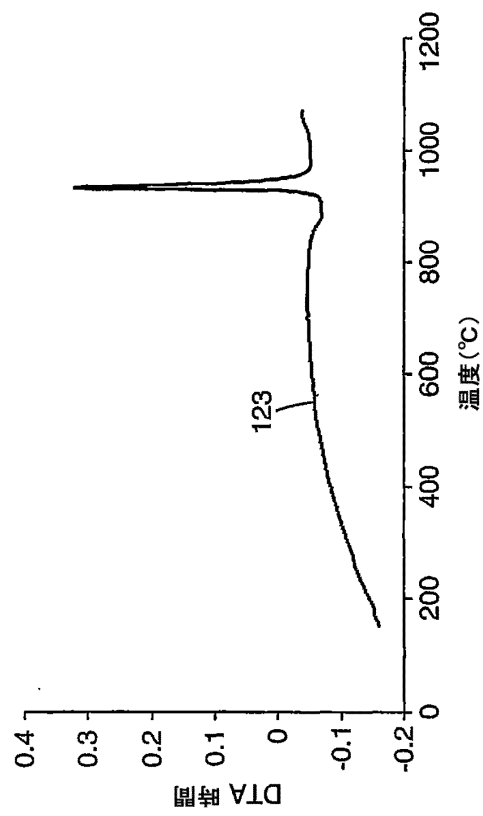
【図 1 2】熱処理した実施例 3 5 の材料のポリッシュした断面の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) の顕微鏡写真である。

【図 1 3】熱処理した実施例 3 6 の材料のポリッシュした断面の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) の顕微鏡写真である。

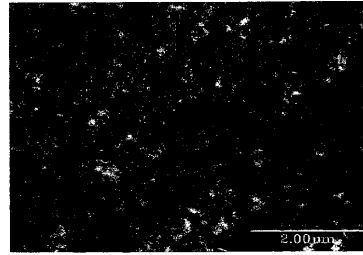
【図 1 4】熱処理した実施例 3 7 の材料のポリッシュした断面の走査型電子顕微鏡写真 (SEM) の顕微鏡写真である。



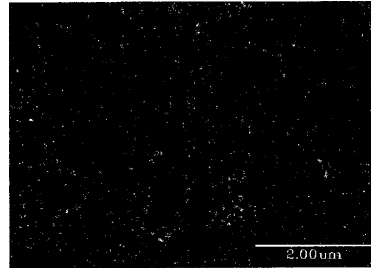
【図 4】

**Fig. 4**

【図 5】

**Fig. 5**

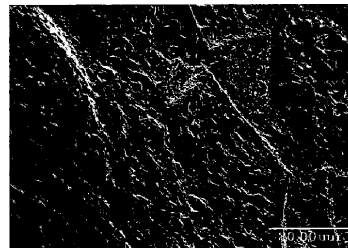
【図 6】

**Fig. 6**

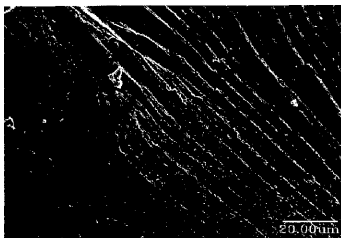
【図 7】

**Fig. 7**

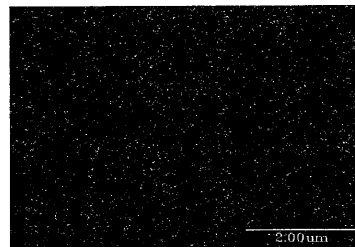
【図 9】

**Fig. 9**

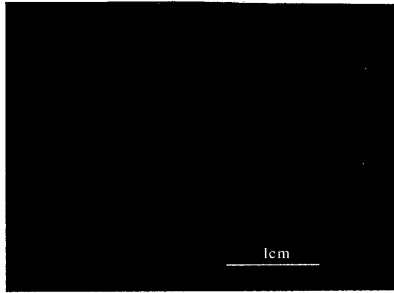
【図 8】

**Fig. 8**

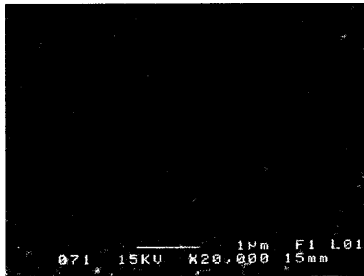
【図 10】

**Fig. 10**

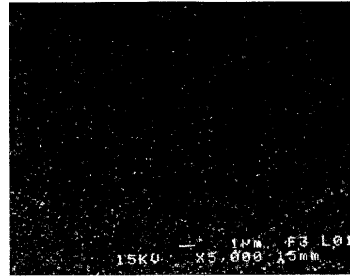
【図 1 1】

*Fig. 11*

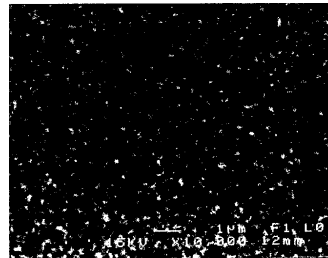
【図 1 2】

*Fig. 12*

【図 1 3】

*Fig. 13*

【図 1 4】

*Fig. 14*

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 09/922,527

(32)優先日 平成13年8月2日(2001.8.2)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 09/922,528

(32)優先日 平成13年8月2日(2001.8.2)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100126789

弁理士 後藤 裕子

(72)発明者 アナトリー・ゼット・ローゼンフ란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 3 4 2 7

合議体

審判長 真々田 忠博

審判官 吉川 潤

審判官 斉藤 信人

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 1 9 0 4 2 (J P , A)

米国特許第 3 6 3 5 7 3 9 (U S , B 2)

米国特許第 3 9 2 6 6 0 3 (U S , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C03C 1/00-14/00