(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6278476号
(P6278476)

(45)発行日　平成30年2月14日(2018.2.14)　(24)登録日　平成30年1月26日(2018.1.26)

(51)Int.Cl.　　F I
C04B 35/117 (2006.01)　　C04B 35/117
F41H 5/02 (2006.01)　　F41H 5/02

請求項の数 17　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2015-517793(P2015-517793)
(86)(22)出願日　平成25年6月21日(2013.6.21)
(65)公表番号　特表2015-527959(P2015-527959A)
(43)公表日　平成27年9月24日(2015.9.24)
(86)国際出願番号　PCT/EP2013/063048
(87)国際公開番号　WO2013/190115
(87)国際公開日　平成25年12月27日(2013.12.27)
審査請求日　平成28年6月21日(2016.6.21)
(31)優先権主張番号　12290205.9
(32)優先日　平成24年6月22日(2012.6.22)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　514324689
イメリス　セラミックス　フランス
フランス　エフ－７５００７　パリ　リュー　ド　ルニヴェルシテ　１５４
(74)代理人　100092093
弁理士　辻居　幸一
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤
(74)代理人　100093300
弁理士　浅井　賢治
(74)代理人　100119013
弁理士　山崎　一夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルミナを含むセラミック組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

焼成してセラミック材料を形成するのに適した組成物であって:

(a)1～40質量%の、少なくとも8.5のモース硬度及び7μm～500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料であって、溶融コランダム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、ダイアモンド、及びこれらの組み合わせより選ばれる第1の粒子材料;

(b)少なくとも50質量%の、アルミナを含む第2の粒子材料;及び

(c)0～10質量%の焼結助剤;

を含み、(a)、(b)及び(c)の量が、該組成物の全乾燥質量に基づくものである、前記組成物。

【請求項２】

少なくとも50質量%の、溶融コランダム以外のか焼アルミナと、40質量%までの溶融コランダムとを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項３】

前記第1の粒子材料が、250μm以下のd_{50}を有する、請求項1～2のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項４】

前記第1の粒子材料が角状及び/又は尖状粒子形状を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項５】

前記第1の粒子材料が1.35g/cm^3～1.60g/cm^{3}の嵩密度を有する、請求項4に記載の組成物。

【請求項６】

前記第1の粒子材料が溶融コランダムである、請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項７】

前記溶融コランダムが少なくとも99%のAl_2O_3含有量、0.05%未満のFe_2O_3含有量、及び0.20%未満のNa_2O含有量を有する、請求項6に記載の組成物。

【請求項８】

前記第2の粒子材料が、99%より大きいAl_2O_3含有量、0.015%未満のFe_2O_3含有量、及び0.4%未満のNa_2O含有量を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項９】

請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物から形成されたグリーン体。

【請求項１０】

請求項9に記載のグリーン体を焼成することによって得られるセラミック材料であって、5%未満の開放気孔率を有するセラミック材料。

【請求項１１】

(a)の粒子材料を含まないグリーン体から調製された比較セラミック材料のヌープ硬さより少なくとも5%大きいヌープ硬さを有する、請求項10に記載のセラミック材料。

【請求項１２】

小さい粒子のマトリックス中に大きい粒子のミクロ構造を有し、且つ(i)小さい粒子と大きい粒子を少なくとも1:2の最小サイズ比で、及び/又は(ii)少なくとも99:1の、小さい粒子：大きい粒子の比で含む、請求項10又は11に記載のセラミック材料。

【請求項１３】

請求項10～12のいずれか1項に記載のセラミック材料から形成された又は請求項10～12のいずれか1項に記載のセラミック材料を含む、弾道防護具。

【請求項１４】

請求項10に記載のセラミック材料を製造する方法であって:

(i)アルミナ粒子と、少なくとも8.5のモース硬度及び7～500μmのd_{50}を有する前記第1の粒子材料とを含む原材料を適量で組み合わせて、これらの混合物を形成すること;

(ii)前記混合物からグリーン体を形成すること;及び

(iii)前記グリーン体を焼成して、セラミック材料を形成すること

を含む、前記方法。

【請求項１５】

(i)において形成される混合物が焼結助剤を含む、請求項14に記載の方法。

【請求項１６】

前記原材料が、溶融コランダム以外のか焼アルミナ;及び7μm～250μm(800～60のグリットNo.)の範囲にある(d_{50})を有する溶融コランダムを含む、請求項14又は15に記載の方法。

【請求項１７】

弾道防護具の製造における請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本出願は、形成し且つ焼成して、そこからセラミック材料を得るのに適している組成物、前記組成物から形成されたグリーン体（green body）、前記組成物又はグリーン体から形成されたセラミック材料及び前記セラミック材料から形成された又は前記セラミック材料を含む弾道防御具（ballistic armour）に関する。

【背景技術】

【０００２】

弾道防御用途のための新規なアルミナベースのセラミックの開発は、現在進行中である。例えば、Medvedovskiは、Ceramics International, 32 (2006), pp369-375においてアルミナ・ムライト及びアルミナ・ムライト・ジルコニアのセラミック材料の調製を記載している。弾道防御用途に適している物理的性質を有する更なるセラミック材料が継続して求められている。

【発明の概要】

【０００３】

本発明の第1の態様によれば、形成し且つ焼成して、そこからセラミック材料を得るのに適している組成物であって:

(a)約1～約40質量%の少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料(例えば、溶融コランダム、ジルコニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、窒化ホウ素、ダイアモンド、及びこれらの組み合わせ);

(b)少なくとも約50質量%の、溶融コランダム以外のか焼アルミナ粒子;及び

(c)0～約10質量%の焼結助剤;

を含み、(a)、(b)及び(c)の量が、該組成物の全乾燥質量に基づく量である、前記組成物が提供される。

本発明の第2の態様によれば、本発明の第1の態様の組成物から形成されたグリーン体が提供される。

本発明の第3の態様によれば、本発明の第2の態様のグリーン体を焼成することによって得られるセラミック材料が提供される。

本発明の第4の態様によれば、本発明の第4の態様のセラミック材料から形成された又は本発明の第4の態様のセラミック材料を含む弾道防護具が提供される。

本発明の第5の態様によれば、請求項13に記載のセラミック材料を製造する方法であって:

(i)アルミナ粒子、少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する粒子材料、並びに、任意に焼結助剤を含む原材料を適量で組み合わせて、これらの混合物を形成すること;

(ii)混合物からグリーン体を形成すること;及び

(iii)グリーン体を焼成して、セラミック材料を形成すること

を含む、前記方法が提供される。

少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する粒子材料が添加される前の期間にアルミナ粒子が粉砕されてもよく、続いて混合物を均質化するのに充分な時間更に粉砕が行われる。

本発明の第6の態様によれば、弾道防護具の製造における本発明の第1の態様の組成物の使用が提供される。

【図面の簡単な説明】

【０００４】

【図１】図1は、種々の粒形、(a)角状; (b)尖状（pointed）及び角状; (c)立方体の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図２】図2は、実施例において用いられたか焼アルミナ(図2(a))と溶融コランダム(図2(b))の出発材料のSEM画像である。

【図３】図3は、実施例において調製されたセラミック材料の焼成サイクルを示すグラフである。

【図４】図4は、実施例において調製されたセラミック材料のSEM画像である。図4(a)は、溶融コランダムを含まずに調製されたセラミックである; 図4(b)は、溶融コランダムを含んで調製されたセラミックである。

【図５】図5は、アルミナベースのセラミックの弾道性能に対する溶融コランダムの作用をまとめているグラフである。

【発明を実施するための形態】

【０００５】

形成及び焼成に適している組成物

本発明の第1の態様の組成物は、組成物の全乾燥質量に基づき、約1～約40質量%の、少なくとも約8.5のモース硬度を有し(例えば、溶融コランダム)且つ約7μm～約500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料を含む。一実施態様において、d_{50}は、約9μm～約180μm、又は約17μm～約180μm、又は約23μm～約180μm、又は約23μm～約105μm、又は約23μm～約75μm、又は約29μm～約125μm、又は約29μm～約105μm、又は約29μm～約75μm、又は29μm～約63μm、又は約37μm～約125μm、又は約37μm～約105μm、又は約37μm～約63μm、約45μm～約125μm、又は約40μm～約105μm、又は約40μm～約75μm、又は約40μm～約63μm、又は約53μm～約125μm、又は約53μm～約105μm、又は約53μm～約75μm、又は約53μm～約63μmである。

ある種の実施態様において、第1の粒子材料、例えば、溶融コランダムは、800～60のグリットNo.を有してもよい。このために、グリットNo.は、FEPA - 規格 42-GB-1984に従って定量される(FEPAは 欧州研磨材工業連合会の略である)。一実施態様において、グリットNo.は、600～80、又は400～80、又は360～100、又は360～120、又は360～150、又は320～100、又は320～120、又は320～150、又は320～180、又は280～100、又は280～120、又は280～180、又は240～100、又は240～120、又は240～150、又は240～180、又は220～100、又は220～120、又は220～150、又は220～180である。一実施態様において、第1の粒子材料は、溶融コランダム粒子であり、100、又は120、又は150、又は180、又は220、又は240、又は280、又は320、又は360、又は400、又は600、又は800のグリットNo.を有する。

【０００６】

グリットNo.と篩サイズ(特に明記しない限りFEPAに準じる)間の相関を下記の表1に示す。グリットNo.と平均粒径(エッペンドルフ光度計で測定した)間の相関を下記の表2に示す。

本発明の第1の態様の組成物は、約1～約35質量%の第1の粒子材料、例えば、約2～約35質量%、又は約2～約30質量%、又は約3～約25質量%、又は約4～約20質量%、又は約5～約20質量%、又は約5～約18質量%、又は約5～約16質量%、又は約5～約14質量%、又は約5～約12質量%、又は約5～約10質量%、又は約6～約20質量%、又は約7～約20質量%、又は約8～約20質量%、又は約9～約20質量%、又は約10～約20質量%の上記の粒径(又はグリットNo.)のいずれかを有する第1の粒子材料を含むことができる。一実施態様において、本発明の第1の態様の組成物は、第1の粒子材料として約1質量%の溶融コランダム粒子、例えば、約2質量%、又は約3質量%、又は約4質量%、又は約5質量%、約6質量%、又は約7質量%、又は約8質量%、又は約9質量%、又は約10質量%、又は12質量%、又は約14質量%、又は16質量%、又は約18質量%、又は約20質量%の上記の粒径(又はグリットNo.)のいずれかを有する溶融コランダム粒子を含むことができる。

ある種の実施態様において、第1の粒子材料は、少なくとも約8.6、又は少なくとも約8.7、又は少なくとも約8.8、又は少なくとも約8.9、又は少なくとも約9.0のモース硬度を有する。

ある種の実施態様において、第1の粒子材料は、溶融コランダム、ジルコニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、窒化ホウ素、ダイアモンド、及びこれらの組み合わせより選ばれる。例えば、ある種の実施態様において、第1の粒子材料は、溶融コランダムである。以後、本発明は、溶融コランダムついて、また、溶融コランダムが加工及び/又は処理される態様に関して述べられる傾向があり得る。本発明は、そのような実施態様に限定されるものとして解釈されてはならない。

【０００７】

【表１】

グリット	篩				合計	グリット	篩				合計	グリット	篩				合計
4	1		•	8000	0	20	1	12	•	1700	0	70	1	45	•	355	0
	2	3½	•	5600	< 20		2	16	•	1180	< 20		2	60	•	250	< 25
	3	4	•	4750	> 40		3	18	•	1000	> 45		3	70	•	212	> 40
	3+4	5	•	4000	> 70		3+4	20	•	850	> 70		3+4	80	•	180	> 65
	通過	6	•	3350	< 3		通過	25	•	710	< 3		通過	100	•	150	< 3
5	1		•	6700	0	22	1	14	•	1400	0	80	1	50	•	300	0
	2	4	•	4750	< 20		2	18	•	1000	< 20		2	70	•	212	< 25
	3	5	•	4000	> 40		3	20	•	850	> 45		3	80	•	180	> 40
	3+4	6	•	3350	> 70		3+4	25	•	710	> 70		3+4	100	•	150	> 65
	通過	7	•	2800	< 3		通過	30	•	600	< 3		通過	120	•	125	< 3
6	1	3½	•	5600	0	24	1	16	•	1180	0	90	1	60	•	250	0
	2	5	•	4000	< 20		2	20	•	850	< 25		2	80	•	180	< 20
	3	6	•	3350	> 40		3	25	•	710	> 45		3	100	•	150	> 40
	3+4	7	•	2800	> 70		3+4	30	•	600	> 65		3+4	120	•	125	> 65
	通過	8	•	2360	< 3		通過	35	•	500	< 3		通過	140	•	106	< 3
7	1	4	•	4750	0	30	1	18	•	1000	0	100	1	70	•	212	0
	2	6	•	3350	< 20		2	25	•	710	< 25		2	100	•	150	< 20
	3	7	•	2800	> 40		3	30	•	600	> 45		3	120	•	125	> 40
	3+4	8	•	2360	> 70		3+4	35	•	500	> 65		3+4	140	•	106	> 65
	通過	10	•	2000	< 3		通過	40	•	425	< 3		通過	200	•	75	< 3
8	1	5	•	4000	0	36	1	20	•	850	0	120	1	80	•	180	0
	2	7	•	2800	< 20		2	30	•	600	< 25		2	120	•	125	< 20
	3	8	•	2360	> 45		3	35	•	500	> 45		3	140	•	106	> 40
	3+4	10	•	2000	> 70		3+4	40	•	425	> 65		3+4	170	•	90	> 65
	通過	12	•	1700	< 3		通過	45	•	355	< 3		通過	230	•	63	< 3
10	1	6	•	3350	0	40	1	25	•	710	0	150	1	100	•	150	0
	2	8	•	2360	< 20		2	35	•	500	< 30		2	140	•	106	< 15
	3	10	•	2000	> 45		3	40	•	425	> 40		3	200	•	75	> 40
	3+4	12	•	1700	> 70		3+4	45	•	355	> 65		3+4	230	•	63	> 65
	通過	14	•	1400	< 3		通過	50	•	300	< 3		通過	325	•	45	< 3
12	1	7	•	2800	0	46	1	30	•	600	0	180	1	120	•	125	0
	2	10	•	2000	< 20		2	40	•	425	< 30		2	170	•	90	< 15
	3	12	•	1700	> 45		3	45	•	355	> 40		3+4	230	•	63	> 40
	3+4	14	•	1400	> 70		3+4	50	•	300	> 65		3+4+5	270	•	53	> 65
	通過	16	•	1180	< 3		通過	60	•	250	< 3		通過	270	•	53	—
14	1	8	•	2360	0	54	1	35	•	500	0	220	1	140	•	106	0
	2	12	•	1700	< 20		2	45	•	355	< 30		2	200	•	75	< 15
	3	14	•	1400	> 45		3	50	•	300	> 40		3+4	270	•	53	> 40
	3+4	16	•	1180	> 70		3+4	60	•	250	> 65		3+4+5	325	•	45	> 60
	通過	18	•	1000	< 3		通過	70	•	212	< 3		通過	325	•	45	—
16	1	10	•	2000	0	60	1	40	•	425	0	240 (ANSI)	1	170	•	90	0
	2	14	•	1400	< 20		2	50	•	300	< 30		2	200	•	75	< 5
	3	16	•	1180	> 45		3	60	•	250	> 40		3+4	270	•	53	> 8
	3+4	18	•	1000	> 70		3+4	70	•	212	> 65		3+4+5	325	•	45	> 38
	通過	20	•	850	< 3		通過	80	•	180	< 3		通過	325	•	45	—

【０００８】

本発明に用いるのに適している溶融コランダム粒子は、アーク炉内でアルミナを加熱する周知の方法によって調製され得る。溶融中に、アルミナは約2000℃を超える温度で液体状態に変化し、続いて冷却して、溶融コランダムインゴットを生成する。溶融及び冷却の後、インゴットは、典型的にはカスケード順序で配列された、篩分けタワーにおいて粉砕され分級される。沈殿タンクが、分級のために用いられてもよい。次に、分級された材料を追加の精製工程に供して、粒子の性質を更に変性させてもよい。典型的には、炉は水冷スチールシェルからなり、バッチ(例えば、約20トンまで)の材料を常に融合させることができる。アーク炉の状態を変えて、種々のタイプの溶融コランダム、例えば褐色溶融コランダム、白色溶融コランダム、淡紅色溶融コランダムを生成することができる。溶融コランダムは、高密度、低気孔率、低透過性及び高耐火性を有する。

ある種の実施態様において、成分(a)の溶融コランダム粒子は、約9モースの硬度及び少なくとも約3.9g/cm^{3}の比重を有する。溶融コランダムは、現行FEPA試験方法を用いて求めた約1.3～約2.0g/cm^{3}の範囲にある嵩密度、例えば、約1.35～約1.90g/cm^3、又は約1.35～

約1.85g/cm^3、又は約1.35～約1.80g/cm^3、又は約1.35～約1.75g/cm^3、又は約1.40～約1.75g/cm^3、又は約1.40～約1.70g/cm^3、又は約1.40～約1.65g/cm^3、又は約1.40～約1.60g/cm^3、又は約1.40～約1.55g/cm^3、又は約1.40～約1.50g/cm^{3}を有してもよい。

【０００９】

【表２】

グリット No.	平均サイズ (d_{50}) μm		グリット No.	平均サイズ (d_{50}) μm
12	2360		220	53
16	1190		240	45
24	710		280	37
36	500		320	29
46	355		360	23
60	250		400	17
80	180		600	9
100	125		800	7
120	105		1000	5
150	75		1200	3
180	63			

【００１０】

有利な実施態様において、第1の粒子材料の形態(粒形とも言われる)は、『角状』又は『尖状』又は『尖状及び角状』である。粒形は、FEPA又はASTMの方法を用いて嵩密度を測定することによって求めることができる。『角状』、『尖状及び角状』、及び『立方体』粒形を有する第1の粒子材料(例えば、溶融コランダム)の例は、それぞれ、図1(a)、(b)及び(c)に示されている。これらはこの技術的分野において周知の技術用語であり、当業者は一方の『立方体』粒子(粒形)と、もう一方の『角状』又は『尖状及び角状』粒子(粒形)と間の差を容易に求めることができる。一実施態様において、第1の粒子材料の形態は、『角状』、『尖状』『尖状及び角状』の混合物である。

一実施態様において、第1の粒子材料は、白色溶融コランダム、例えば、少なくとも約99%のAl_2O_3含有量、約0.05%未満のFe_2O_3含有量、及び約0.20%未満のNa_2O含有量を有する白色溶融コランダムである。他の実施態様において、第1の粒子材料は、褐色溶融コランダム、例えば、約95%と98%の間のAl_2O_3含有量、少なくとも約1.5%のTiO_2含有量及び少なくとも約0.10%のFe_2O_3含有量を有する褐色溶融コランダムである。他の実施態様において、第1の粒子材料は、淡紅色溶融コランダム、例えば、少なくとも約99%のAl_2O_3含有量及び少なくとも約0.2%のCrO_2含有量を有する淡紅色溶融コランダムである。更なる実施態様において、第1の粒子材料は、白色、褐色及び淡紅色の溶融コランダムの2つ以上の混合物、例えば、白色と褐色の溶融コランダムの混合物である。

【００１１】

成分(b)は、アルミナを含む第2の粒子材料である。ある種の実施態様において、第2の粒子材料は、か焼アルミナ粒子からなるか又は本質的にか焼アルミナ粒子からなる。このような実施態様において、か焼アルミナ粒子は、溶融コランダムではない。以後、本発明は、か焼アルミナ粒子について、また、か焼アルミナ粒子が加工及び/又は処理される態様に関して述べられる傾向があり得る。本発明は、そのような実施態様に限定されるものとして解釈されてはならない。

一実施態様において、か焼アルミナは、水酸化アルミニウム(例えば、ボーキサイト)をα-アルミナを形成するのに充分な温度(例えば、約1100℃より高い温度)で加熱することによって調製される。他の実施態様において、か焼アルミナは、バイヤー法の使用及び加圧下で加熱することによって調製される。

第2の粒子材料、例えば、か焼アルミナ粒子は、組成物の全乾燥質量に基づき、少なく

とも約50質量%の量で存在する。一実施態様において、成分(a)以外のか焼アルミナ粒子は、組成物の全乾燥質量に基づき、少なくとも約60質量%、例えば、少なくとも約65質量%、又は少なくとも約70質量%、又は少なくとも約75質量%、又は少なくとも約80質量%、又は少なくとも約82質量%、又は少なくとも約84質量%、又は少なくとも約86質量%、又は少なくとも約88質量%、又は少なくとも約90質量%、又は少なくとも約91質量%、又は少なくとも約92質量%、又は少なくとも約93質量%、又は少なくとも約94質量%、又は少なくとも約95質量%、又は少なくとも約96質量%、又は少なくとも約97質量%、又は少なくとも約98質量%の成分(a)以外のか焼アルミナ粒子の量で存在する。一実施態様において、本発明の第1の態様の組成物は、約99質量%以下の成分(a)以外のか焼アルミナ粒子を含む。

【００１２】

一実施態様において、成分(a)以外のか焼アルミナ粒子は、約0.1～約20μmのd_{50}、例えば、約0.5～約15μm、又は約1～約15μm、又は約2～約12μm、又は約2～約10μm、又は約3～約8μm、又は約2～約6μm、又は約3～約6μm、又は約2～約5μm、又は約3～約5μm、又は約4～約10μm、又は約4～約8μm、又は約4～約6μmのd_{50}を有する。一実施態様において、か焼アルミナ粒子は、約1μm、又は約2μm、又は約3μm、又は約4μm、又は約5μm、又は約6μm、又は約7μm、又は約8μm、又は約9μm、又は約10μmのd_{50}を有する。か焼アルミナ粒子は、約40μm未満、例えば、約30μm未満、又は約25μm未満、又は約20μm未満、又は約15μm未満、又は約10μm未満のd_{90}を有してもよい。

特に明記しない限り、本明細書において述べられる平均(平均値)相当粒径(d_{50}値)は、Micromeritics Instruments Corporation, ノークロス, ジョージア, 米国 (web-site: www.micromeritics.com)によって供給された「Micromeritics Sedigraph 5100 unit」と本明細書において言われるSedigraph 5100マシンを用いて水性媒体中に完全に分散された状態で粒子材料を沈降させることによる周知の方法で測定した通りである。該マシンは、測定するとともに当該技術において『相当球径（equivalent spherical diameter）』(esd)と言われるサイズが所定のesd値未満の粒子の累積質量パーセントのプロットを与える。平均粒径d_{50}は、そのd_{50}値未満の相当球径を有する粒子が50質量%ある点における粒子esdのようにして求めた値である。同様に、d_{90}は、そのd_{90}値未満の相当球径を有する粒子が90質量%ある点における粒子esdのようにして求めた値である。

【００１３】

か焼アルミナ粒子は、少なくとも99%のAl_2O_3含有量、約0.4%未満のNa_2O含有量及び約0.015%未満のFe_2O_3含有量を有してもよい。一実施態様において、か焼アルミン酸塩粒子は、0.15～約0.30%のNa_2O含有量を有する中ソーダアルミナである。他の実施態様において、か焼アルミナ粒子は、約0.15%未満のNa_2O含有量を有する低ソーダアルミナである。

一実施態様において、成分(a)と成分(b)との質量比は、約1:99～約4:5、例えば、約2:98～約1:2.5、又は約3:97～約1:3、又は約4:96～約1:4、又は約5:95～約3:17、又は約5から:95～約1:9である。

一実施例において、第1の態様の組成物は、(a)少なくとも約8.5のモース硬度及び約7μm～約500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料(例えば、溶融コランダム)、及び(b)溶融コランダム以外のか焼アルミナ粒子からなるか、又は本質的に(a)少なくとも約8.5のモース硬度及び約7μm～約500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料(例えば、溶融コランダム)、及び(b)溶融コランダム以外のか焼アルミナ粒子からなる。

本発明の第1の態様の組成物は、ある量の焼結助剤を含んでもよい。例えば、本発明の第1の態様の組成物は、組成物の全乾燥重量に基づき、約0.1%～約10質量%の焼結助剤を含んでもよい。ある実施態様において、組成物は、約0.5～約8.0質量%の焼結助剤、例えば、約0.5%～約6.0質量%、約0.5%～約5.0質量%、約0.5%～約4.0質量%、約0.5%～約3.0質量%、又は約0.5%～約2.0質量%、又は約0.5%～約1.5質量%、又は約0.1%～約1.5質量%、又は約0.3%～約1.0質量%、又は約0.5%～約1.0質量%の焼結助剤を含む。

【００１４】

適切な焼結助剤は、当業者にとって容易に明らかである。例示的な焼結助剤としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、例えば、酸化マグネシウム、酸化ナトリ

ウム(ソーダ)及びこれらの混合物が挙げられる。

ある実施態様において、第1の態様の組成物は、粉末、成形用混合物又はスラリーの形であってもよい。ある種の実施態様においては、加圧できる粉末である。「加圧できる粉末」は、加圧成形に適している形を有し且つ加圧成形前に追加の選鉱、分級、サイジング又は他の処理を必要としない粉末を意味する。組成物の調製は、以下に詳細に記載されている(本発明の第5の態様による)。

本発明の第2の態様によれば、任意に、加圧できる準備ができている粉末の形態である本発明の第1の態様の組成物は、任意に組成物を加圧成形することによって、グリーン体に形成される。「グリーン」は、焼成されていない状態の物体を意味する。成形の詳細は、後述する(本発明の第5の態様による)。

前記物体は、適切な任意の形を有してもよい。例えば、前記物体は、プレート、パネル又はレンガ等、球、円柱、又は複雑形状の形であってもよい。プレート又はパネルは平面又は非平面であってもよい。すなわち、ある程度湾曲してもよい。プレート又はパネルは、厚さが約1mm～約50mm、例えば、約5mm～約40mm、例えば、約5～約30mm、又は約5～約20mm、又は約5～約10mmの範囲にあってもよい。厚さ(すなわち、断面積)はプレート又はパネル全体に同一でもよく、プレート又はパネル全体に異なってもよい。プレート又はパネルは、形状が規則的、例えば、円形、卵形、三角形、正方形、矩形等、又は形状が不規則であってもよい。形状は、他の物品、例えば、弾道防護具において又は弾道防護具として用いるのに適している1つ以上の材料から形成された又は弾道防護具において又は弾道防護具として用いるのに適している1つ以上の材料を含む物品と適合させるか、係合するか或いは協同するようにサイズ設定されてもよい。

【００１５】

セラミック材料

本発明の第3の態様のセラミック材料は、本発明の第2の態様のグリーン体を焼成することによって得られる。焼成プロセスの詳細は、後述する(本発明の第5の態様による)。

本発明のセラミック材料は、より小さくより規則的な形状にされた粒子によって包囲された比較的大きく不規則な形状の粒子の『島』を有することに特徴を有し得る。この作用は、図4のSEM画像を比較することによって見ることができ、これらは溶融コランダムを含めて(図4(b))及び含めずに図4(a)調製された本発明の例示的なセラミック材料のSEM画像である。

理論によって縛られることを望まないが、本発明の第1の態様の組成物の成分(b)の溶融コランダムの非存在下で調製されたセラミック材料と比較して、加圧成形されたグリーン体における非常に大きい溶融コランダム粒子の存在が、セラミック材料における非常に大きく不規則な形状にされた粒子の焼成中に成長を誘導すると考えられる。

更に、ある種の実施態様において、増加する平均結晶粒径の作用を有するこれらのより大きくおおむね不規則な形状にされた粒子の存在が弾道性能の改善(例えば、貫通深さの減少)につながることが予想外にわかった。ホール・ペッチの関係に従い、硬度が結晶粒径の増大につれて減少すると予想されることから、これは驚くべきことである。

【００１６】

従って、一実施態様において、本発明の第3の態様のセラミック材料は、少なくとも約40μmの結晶粒径を有する粒子の島を有することに特徴を有する。結晶粒径は、セラミック材料のSEMの目視検査によって求めることができる。結晶粒径は、粒子のSEM画像で示される個々の粒子の粒界間の最大(直線)寸法であるとみなされる。ある種の実施態様において、平均して、本発明の第3の態様のセラミック材料の所定の100μm×100μm面積(すなわち、100μm×100μm平方)において、少なくとも1つの粒子が少なくとも約40μm、例えば、少なくとも約50μm、又は少なくとも約60μm、又は少なくとも約70μm、又は少なくとも約80μmの結晶粒径を有する。例えば、少なくとも2つの粒子、例えば、少なくとも4つ、又は少なくとも6つ、又は少なくとも8つの粒子、又は少なくとも10の粒子、又は少なくとも12の粒子、又は少なくとも14の粒子、又は少なくとも20の粒子が、少なくとも約40μm、又は少なくとも約50μm、又は少なくとも約60μm、又は少なくとも約70μm、又は少な

くとも約80μmの結晶粒径を有してもよい。一実施態様において、最大粒子の結晶粒径は、約150μm未満、例えば、約140μm未満、又は約130μm未満、又は約120μm未満、又は約110μm未満、又は約100μm未満である。ある種の実施態様において、30以下の粒子が、少なくとも約40μm、又は少なくとも約50μm、又は少なくとも約60μm、又は少なくとも約70μm、又は少なくとも約80μmを有する。

ある種の実施態様において、セラミック材料は比較的小さい粒子と大きい粒子を含み、小さい粒子と大きい粒子とのサイズ比は少なくとも約1:2、例えば、少なくとも約1:3、又は少なくとも約1:4、又は少なくとも1:5である。『小さい』は、約40μm未満、例えば、約35μm未満、又は約30μm未満、又は約25μm未満、約20μm未満、約15μm未満、又は約10μm未満の結晶粒径を意味する。『大きい』は、少なくとも約40μm、例えば、少なくとも約50μm、又は少なくとも約60μm、又は少なくとも約70μm、又は少なくとも約80μmの結晶粒径を意味する。結晶粒径は、上記の方法に従って求めることができる。

【００１７】

ある種の実施態様において、セラミック材料の所定の面積において、小さい粒子と大きい粒子との比(すなわち、量)は、少なくとも約50:50、例えば、少なくとも約60:40、又は少なくとも約70:30、又は少なくとも約80:20、又は少なくとも約90:10で、又は約95:5、又は少なくとも約96:4、又は少なくとも約97:3、又は少なくとも約98:2、又は少なくとも約99:1である。

他の実施態様において、第3の態様のセラミック材料は、ASTM E384に従って求めたように、本発明の第1の態様の少なくとも約8.5のモース硬度及び約7μm～約500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料を含まないグリーン体から調製された匹敵するセラミック材料のヌープ硬さより少なくとも約1%大きいヌープ硬さを有する。例えば、本発明の第3の態様のセラミック材料は、本発明の第1の態様の少なくとも約8.5のモース硬度及び7μm～約500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料を含まないグリーン体から調製された匹敵するセラミック材料のヌープ硬さより少なくとも約2%大きい、又は少なくとも約3%大きい、又は少なくとも約4%大きい、又は少なくとも約5%大きい、又は少なくとも約6%大きい、又は少なくとも約7%大きい、又は少なくとも約8%大きい、又は少なくとも約9%大きい、又は少なくとも約10%大きいヌープ硬さを有してもよい。

セラミック材料は、少なくとも約1800kg/cm^2、例えば、少なくとも約1825kg/cm^2、又は少なくとも約1850kg/cm^2、又は少なくとも約1875kg/cm^2、又は少なくとも約1900kg/cm^2、又は少なくとも約1925kg/cm^2、又は少なくとも約1950kg/cm^2、又は少なくとも約1975kg/cm^2、又は少なくとも約2000kg/cm^2のヌープ硬さを有してもよい。

【００１８】

セラミック材料は、約3.0～約4.0g/cm^3の範囲にある密度、例えば、少なくとも約3.5g/cm^3、又は少なくとも約3.6g/cm^3、少なくとも約3.7g/cm^3、又は少なくとも約3.75g/cm^3を有してもよい。

セラミック材料は、少なくとも約250MPa、又は少なくとも約260MPa、又は少なくとも約265MPa、又は少なくとも約270MPa、又は少なくとも約275MPa、又は少なくとも約280MPa、又は少なくとも約285MPa、又は少なくとも約290MPa、又は少なくとも約295MPa、又は少なくとも約300MPaの3点曲げ強さを有してもよい。セラミック材料は、約400MPa以下、例えば、約350MPa以下の3点曲げ強さを有してもよい。

セラミック材料は、約200～約400GPa、例えば、約250～約400GPa、又は約300～約400GPa、又は300～350GPaの範囲にある弾性率を有してもよい。

セラミック材料は、約5%未満、又は約4%未満、又は約3%未満、又は約2%未満、又は約1%未満、又は約0.8%未満、又は約0.6%未満、又は約0.5%未満、又は約0.45%、又は約0.40%未満、又は約0.39%未満、又は0.38%未満、又は約0.37%未満、又は約0.36%未満、又は約0.35%未満、又は約0.34%未満、又は約0.33%未満、又は約0.32%未満、又は約0.31%未満の気孔率(開放)を有してもよい。セラミック材料は、約0.25%より大きい、例えば、約0.26%より大きい、又は約0.27%より大きい、又は約0.28%より大きい、又は約0.29%より大きい、又は約0.30%より大きい気孔率(開放)を有してもよい。

【００１９】
セラミック材料は、プレート、パネル又はレンガ等、円柱、球又は複雑形状の形であってもよい。プレート又はパネルは平面又は非平面であってもよい。すなわち、ある程度湾曲してもよい。プレート又はパネルは、厚さが約1㎜～約50㎜、例えば、約5㎜～約40㎜、例えば、約5～約30㎜、又は約5～約20㎜、又は約5～約10㎜の範囲にあってもよい。厚さ(すなわち、断面積)はプレート又はパネル全体に同一でもよく、プレート又はパネル全体に異なってもよい。プレート又はパネルは、形状が規則的、例えば、円形、卵形、三角形、正方形、矩形等、又は形状が不規則であってもよい。形状は、他の物品、例えば、弾道防護具において又は弾道防護具として用いるのに適している1つ以上の材料から形成された又は弾道防護具において又は弾道防護具として用いるのに適している1つ以上の材料を含む物品と適合させるか、係合するか或いは協同するようにサイズ設定されてもよい。
複雑形状には、航空宇宙、生物医学、電子、光学、工業及び自動車の用途に用いるための構成要素等、例えば、遮蔽パーツや遮蔽タイル、人工骨や生分解性副木、絶縁体、スイッチ、ガスタービン部品等が含まれる。
【００２０】
弾道防護具
本発明の第4の態様によれば、本発明の第4の態様のセラミック材料から形成された又は本発明の第4の態様のセラミック材料を含む弾道防護具が提供される。防御具は、胴体防護具、例えば、防弾チョッキ又はバリスティックベストの形であってもよい。該ベストは、本発明の第4の態様のセラミック材料から形成された又は本発明の第4の態様のセラミック材料を含む、1つ以上のセラミック体、例えばプレート、球又は円柱、例えば軍隊が用いる小火器防護内装物を備えてもよい。
弾道防護具は、更に、弾道防護具中に又は弾道防護具として用いるのに適している1つ以上の材料、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素及びケブラーを含んでもよい。
他の実施態様において、弾道防護具は、民間又は軍用の飛行機のコックピットを保護するために、又は国内使用のための車両、例えばリムジンを保護するために、又は軍用車両、例えばタンクや軍隊の輸送車を保護するために用いられる。
【００２１】
調製方法
本発明の第5の態様によれば、本発明の第3の態様のセラミック材料を製造する方法であって:
(i)アルミナ粒子、少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する粒子材料、並びに、任意に焼結助剤を含む原材料を適量で組み合わせて、これらの混合物を形成すること;
(ii)混合物からグリーン体を形成すること;及び
(iii)グリーン体を焼成して、セラミック材料を形成すること
を含む、前記方法が提供される。
ある種の実施態様において、組み合わせることは、アルミナ粒子、少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する粒子材料、並びに、任意に焼結助剤を粉砕（milling）/摩砕（grinding）及び混合して、均質混合物を形成することを含む。
ある種の実施態様において、少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する粒子材料が添加される前の期間にアルミナ粒子が粉砕され、続いて混合物を均質化するのに充分な時間更に粉砕が行われる。
摩砕/粉砕及び混合は、任意の適切な装置、例えば、ミキサー、又はミル、例えば、ボールミルによって、乾燥状態で又は液体媒体中で行われてもよい。
【００２２】
ある種の実施態様において、少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する粒子材料が添加される前の期間にアルミナ粒子が粉砕され、続いて混合物を均質化するのに充分な時間更に粉砕が行われる。
一実施態様において、混合は、か焼アルミナ、少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～

約500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料(及び任意に焼結助剤)を前記乾燥状態で又は液体媒体中で粉砕して、例えばボールミル粉砕して、均質混合物を形成することを含む。一実施態様において、全粉砕時間は、約5時間未満、例えば、約4時間未満、又は約3時間未満、又は約2時間未満、又は約1時間未満、又は約45分未満である。典型的には、全粉砕時間は、約10分より長い。か焼アルミナ粒子は、第1の粒子材料の添加前の期間に粉砕されてもよく、続いて第1の粒子材料の粒径をほとんど減少させることなく混合物を均質化するのに充分な時間粉砕が行われる。『ほとんど減少しない』は、第1の粒子材料のd_{50}が約10%未満、例えば、約5%未満、又は約1%未満だけ減少することを意味する。一実施態様において、第1の粒子材料の粒径及び形態は、粉砕の間、変わらない。典型的には、第1の粒子材料は、約45分以内、例えば、約40分以内、又は約35分以内、又は約30分以内の間混合される。当業者は、第1の粒子材料の粒径及び形態が変わらないように、日常実験によって適切な条件を決定して、混合/粉砕プロセスを制御することができる。

【００２３】

粉砕が液体媒体中で行われる場合には、液体媒体はセラミック前駆体組成物をホモジナイズするために当該技術において用いられている任意の適切な液体媒体であってもよい。ある実施態様において、液体媒体は、水溶液、例えば、水である。他の実施態様において、液体媒体は、有機溶液である。

液体媒体は、粉砕の終りに混合物から部分的に又は完全に除去し得る。有利な一実施態様において、液体媒体は、噴霧乾燥によって除去して、粉末、例えば、加圧できる粉末を調製する。他の乾燥機には、トンネル乾燥機及び周期的乾燥機が含まれる。

次に、得られた混合物は、任意の既知のセラミック形成プロセスによってグリーン体に成形される。形成は、混合した材料を任意の望ましい形又は形状、例えば、プレート、パネル又はレンガ、円柱、球、又は複雑形状のグリーン体に製造することであり、従来のプロセス、例えば押出、スリップキャスティング、圧力キャスティング、スローイング、テープキャスティング、射出成形、又は加圧成形(乾式成形、アイソスタティック成形、又はホットアイソスタティック成形を含める)のいずれか1つを含んでもよい。

【００２４】

上記の通り、調製されたセラミック体は、次に、乾燥され、より小さい粒子のマトリックス中により大きく不規則な形状の粒子を含める充分な密度と特定のミクロ構造を有する焼成されたセラミック体を生じる結果になる適切な温度で適切な時間焼成される。乾燥及び焼成条件は、セラミック処理条件、組成、成形、グリーン体のサイズ及び設備の種類によって異なる。

焼成は、少なくとも1200℃の温度で、例えば、少なくとも1250℃、又は少なくとも約1300℃、又は約1350℃、又は少なくとも約1400℃、又は少なくとも約1450℃、又は少なくとも約1500℃、又は少なくとも約1550℃、又は少なくとも約1600℃の温度で行われ得る。焼成温度は、約1900℃未満、例えば、約1800℃未満、又は約1700℃未満、又は約1650℃未満であってもよい。

一実施態様において、焼成は、焼成サイクルにわたって行われ、温度を、任意に、ほぼ室温、例えば、約20℃から最高焼成温度に約70時間未満、例えば、約65時間未満、又は約60時間未満、又は約55時間未満、又は約30と50時間の間、例えば、約35と50時間の間、又は約40と50時間の間に上昇させ、最高焼成温度で約1～約20時間にわたって、例えば約1と約10時間の間、又は約2と8時間の間、又は約3と7時間の間保持し、次に、約50時間未満、例えば、約45時間未満、又は約40時間未満、又は約35時間未満かけて、例えば約15と30時間の間、又は約20と30時間の間で室温に低下させる。

ここで、下記の限定されない実施例によって、本発明の実施態様を具体的な説明として記載する。

【実施例】

【００２５】

出発材料

実施例において用いられるか焼アルミナ粒子と溶融コランダム粒子の特性を下記の表3

にまとめる。か焼アルミナ粒子と溶融コランダム粒子のSEM画像を、それぞれ、図2(a)及び図2(b)に示す。

【００２６】

【表３】

特性	か焼アルミナ	溶融コランダム
粒径	4μm (d_{50})	グリットNo. 220
Na_2O (%)	0.25	0.18
Fe_2O_3	0.012	0.04

【００２７】

2つの組成物を調製した: 組成物A - 100質量%のか焼アルミナ粒子からなる; 組成物B - 95質量%のか焼アルミナ粒子及び5%の溶融コランダム粒子。これらに、焼結助剤水酸化マグネシウム及び炭酸カルシウムを全量2.3%まで添加した。

各組成物を、水中でボールミル粉砕によって12時間粉砕することによってホモジナイズした。溶融コランダムを第2の工程で添加し、その他の成分とボールミルにおいて30分間混合した。液体混合物の噴霧乾燥によって加圧できる粉末が得られた。粉末を加圧成形して種々の厚さ(約6.5mm～約7.5mmの範囲にある)の13×13cmプレートのグリーン体にし、図3に示されるように焼成サイクルによって工業用炉内で焼成した。

同等の厚さの2枚のプレートの機械的性質を表4にまとめる。プレート1は、組成物Aから製造されている; プレート2は、組成物Bから製造されている。プレート1(図4(a))及びプレート2(図4(b))のSEM画像を図4に示す。驚くべきことに、プレート2の粒子がより大きいにもかかわらず、プレート2の硬度はプレート1より大きい。

【００２８】

【表４】

特性	プレート1	プレート2
密度(g/cm^3)	3.786	3.781
気孔率(開放、%)	0.307	0.375
3点曲げ強さ(MPa)	310	282
硬さ(ヌープ、kg/cm^2)	1763	1912
弾性率(GPa)	333	335

【００２９】

密度(BD)

周知のアルキメデスの方法を用いて密度を測定した。約10gの重さである試料を質量が一定になるまでオーブンで乾燥した。試料をデシケータで冷却し、次に計量した(W_d)。試料を減圧下で20分間チャンバ内に入れた。その後、チャンバを20℃の水で充填して、試料を覆い、次に2時間浸漬した。水に浸漬しつつ試料を計量した(W_i)。その後、過剰の水を慎重に乾かし、試料を直ちに計量した(W_h)。密度を算出するために測定温度における乾燥質量(W_d)、浸漬質量(W_i)、湿潤質量(W_h)及び水密度(d_w)の値を用いた。

【００３０】

曲げ強さ

100mm(長さ)×20mm(幅)×5mm(厚さ)の寸法を有する多層セラミック構造の5つの焼成された矩形試料の曲げ強さは、Zwick Roell Z030を用いた3点曲げ試験で測定した。サポートスパン(L)は50mmであり、適用される負荷速度は0.5mm/分であった。破断後、試験片の幅と厚さを破断点に可能な限り近くを測定した。これらの値を、破壊力及びサポートスパンと一緒に用いて、曲げ強さを算出した。記録された応力ひずみ値からヤング率も算出した。

【００３１】

開放気孔率(OP)

周知のアルキメデスの方法を用いて開放気孔率を測定した。約10gの重さである試料を質量が一定になるまでオーブンで乾燥した。試料をデシケータで冷却し、次に計量した(W_d)。試料を減圧下で20分間チャンバ内に入れ、その後、チャンバを20℃の水で充填して、試料を覆い、2時間浸漬した。水に浸漬しつつ試料を計量した(W_i)。試料を取り出し、過剰の水を慎重に乾かし、試料を直ちに計量した(W_h)。乾燥質量(W_d)、浸漬質量(W_i)、及び湿潤質量(W_h)の値を用いて、開放気孔率を算出した。

【００３２】

$$OP = \frac{W_h - W_d}{W_h - W_i} \times 100$$

【００３３】

弾道試験

双方の組成物のセラミックプレートの弾道性能を測定するために貫通深さ(DoP)試験を行った。DoP試験において、セラミック防護具の弾道効率は、DoP値の減少につれて増加する。一連のセラミックプレート(上で調製した)のDoPがこれらの厚みに関して評価されている結果を図5にまとめる。下記の所見が言える: (i)厚さが3%の変動の枠内で、5質量%の溶融コランダム粒子を含めるセラミックプレートのDoPは、プレートの厚さからほとんど独立している; (ii)溶融コランダム粒子を含めるプレートの平均DoPは、プレートの平均DoPがか焼アルミナ粒子のみの純粋なものから製造されたものより小さかった(22mm対31mm); (iii) DoPの偏差は、か焼アルミナ粒子のみから製造されるプレートと比較して溶融コランダム粒子を含めるプレートがより少なかった。

それ故、溶融コランダム粒子の添加がアルミナベースのセラミックの弾道性能を改善することがわかる。従って、融合コランダム粒子を含めることは、発射体-セラミック防護具相互作用の双方の工程に対してプラス効果があるように思われる: i)衝撃工程中に、溶融コランダムを有するアルミナのより大きい硬度は(より大きい結晶粒径にもかかわらず)、発射体の頭部を破壊するのを援助し、その結果として最終DoPを減少させる; 及びii)貫通工程において、溶融コランダムを有するアルミナのミクロ構造(すなわち、より小さい粒子によって包囲されるより大きく不規則な形状の粒子)は、発射体の質量及び速度を減少させることに関与する研削破砕セラミックを増加させる。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔１〕焼成してセラミック材料を形成するのに適した組成物であって:

(a)約1～約40質量%の、少なくとも約8.5のモース硬度及び約7μm～約500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料;

(b)少なくとも約50質量%の、アルミナを含む第2の粒子材料;及び

(c)0～約10質量%の焼結助剤;

を含み、(a)、(b)及び(c)の量が、該組成物の全乾燥質量に基づくものである、前記組成物。

〔２〕前記第1の粒子材料が、溶融コランダム、ジルコニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、窒化ホウ素、ダイアモンド、及びこれらの組み合わせより選ばれる、前記〔1〕に記載の組成物。

〔３〕前記第1の粒子材料が、約7μm～約500μmのd_{50}を有する溶融コランダムであり、前記第2の粒子材料が、溶融コランダム以外のか焼アルミナ粒子である、前記〔1〕又は〔2〕に記載の組成物。

〔４〕少なくとも約50質量%の、溶融コランダム以外のか焼アルミナと、約40質量%までの溶融コランダムを含む、前記〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の組成物。

〔５〕前記第2の粒子材料が、約1～約20μmのd_{50}を有する、前記〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の組成物。

〔６〕前記第2の粒子材料が、約2～約10μmのd_{50}を有する、前記〔5〕に記載の組成物。

〔７〕前記第1の粒子材料が、250μm以下のd_{50}、例えば、20～250μmのd_{50}を有する、前

記〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の組成物。
〔８〕前記第1の粒子材料が角状及び/又は尖状粒子形状を有し、任意に1.35g/cm^3～約1.60g/cm^3の嵩密度を有する、前記〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の組成物。
〔９〕前記第1の粒子材料が溶融コランダムであり、任意に、少なくとも約99%のAl_2O_3含有量、約0.05%未満のFe_2O_3含有量、及び約0.20%未満のNa_2O含有量を有する、前記〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の組成物。
〔１０〕前記第2の粒子材料が、99%より大きいAl_2O_3含有量、約0.015未満のFe_2O_3含有量、及び約0.4%未満、例えば、約0.3%未満のNa_2O含有量を有する、前記〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の組成物。
〔１１〕任意にアルカリ金属酸化物若しくはアルカリ土類金属酸化物又はこれらの混合物より選ばれる焼結助剤を含む、前記〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載の組成物。
〔１２〕前記〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載の組成物から形成されたグリーン体。
〔１３〕前記〔12〕に記載のグリーン体を焼成することによって得られるセラミック材料。
〔１４〕ヌープ硬さが、(a)の粒子材料を含まないグリーン体から調製された比較セラミック材料のヌープ硬さより少なくとも約5%大きい、前記〔13〕に記載のセラミック材料。
〔１５〕少なくとも約1900のヌープ硬さを有する、前記〔13〕又は〔14〕に記載のセラミック材料。
〔１６〕5%未満の開放気孔率を有する、前記〔13〕～〔15〕のいずれか1項に記載のセラミック材料。
〔１７〕小さい粒子のマトリックス中に大きい粒子のミクロ構造を有し、且つ(i)小さい粒子と大きい粒子を少なくとも約1:2の最小サイズ比で、及び/又は(ii)少なくとも約99:1の、小さい粒子の大きい粒子に対する比で含む、前記〔13〕～〔16〕のいずれか1項に記載のセラミック材料。
〔１８〕プレート、パネル、レンガ、球、円柱、又は複雑形状の形の、前記〔13〕～〔17〕のいずれか1項に記載のセラミック材料。
〔１９〕前記〔13〕～〔18〕のいずれか1項に記載のセラミック材料から形成された又は前記〔13〕～〔18〕のいずれか1項に記載のセラミック材料を含む、弾道防護具。
〔２０〕弾道防護具において又は弾道防護具として用いるのに適した1つ以上の材料を更に含み、該材料が任意に炭化ケイ素、炭化ホウ素及びケブラーより選ばれる、前記〔19〕に記載の弾道防護具。
〔２１〕胴体防護具の形の、前記〔19〕又は〔20〕に記載の弾道防護具。
〔２２〕前記〔13〕に記載のセラミック材料を製造する方法であって:
i)アルミナ粒子、少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する粒子材料、並びに、任意に焼結助剤を含む原材料を適量で組み合わせて、これらの混合物を形成すること;
(ii)前記混合物からグリーン体を形成すること;及び
(iii)前記グリーン体を焼成して、セラミック材料を形成すること
を含む、前記方法。
〔２３〕(i)の組み合わせることにおいて、アルミナ粒子、少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する粒子材料、並びに、任意に焼結助剤を粉砕及び混合して、均質混合物を形成することを含む、前記〔22〕に記載の方法。
〔２４〕前記粉砕及び混合が、乾燥状態において又は液体媒体中で行われる、前記〔23〕に記載の方法。
〔２５〕少なくとも約8.5のモース硬度及び約7～約500μmのd_{50}を有する粒子材料が添加される前の期間にアルミナ粒子が粉砕され、続いて混合物を均質化するのに充分な時間更に粉砕が行われる、前記〔22〕～〔24〕に記載のいずれか1項に記載の方法。
〔２６〕前記グリーン体の形成が、押出、スリップキャスティング、圧力キャスティング、スローイング、テープキャスティング、射出成形、又は、乾式成形、アイソスタティック成形若しくはホットアイソスタティック成形を含む加圧成形のうちのいずれか1つを含

む、前記〔22〕～〔25〕に記載のいずれか1項に記載の方法。
〔２７〕前記焼成が、適切な温度で適切な時間行われて、より小さい粒子のマトリックス中により大きく且つ任意に不規則な形状の粒子を含む特定のミクロ構造、例えば、前記〔17〕に記載のミクロ構造、を有する焼成されたセラミック体を得る、前記〔22〕～〔26〕に記載のいずれか1項に記載の方法。
〔２８〕焼成温度が、約1800℃未満、例えば、約1650℃未満である、前記〔27〕に記載の方法。
〔２９〕焼成が、焼成サイクルにわたって行われ、温度を、最高焼成温度に約70時間未満の時間をかけて上昇させ、最高焼成温度で約1～約10時間の範囲にある時間保持し、次いで、約50時間未満の時間をかけて室温に低下させる、前記〔22〕～〔28〕に記載のいずれか1項に記載の方法。
〔３０〕前記原材料が、溶融コランダム以外のか焼アルミナ;及び約7μm～約250μm(800～60のグリットNo.)の範囲にある(d_{50})を有する溶融コランダムを含む、前記〔22〕～〔30〕に記載のいずれか1項に記載の方法。
〔３１〕弾道防護具の製造における前記〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載の組成物の使用。
本発明の更にまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。
〔１'〕焼成してセラミック材料を形成するのに適した組成物であって:
(a)1～40質量%の、少なくとも8.5のモース硬度及び7μm～500μmのd_{50}を有する第1の粒子材料;
(b)少なくとも50質量%の、アルミナを含む第2の粒子材料;及び
(c)0～10質量%の焼結助剤;
を含み、(a)、(b)及び(c)の量が、該組成物の全乾燥質量に基づくものである、前記組成物。
〔２'〕前記第1の粒子材料が、溶融コランダム、ジルコニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、窒化ホウ素、ダイアモンド、及びこれらの組み合わせより選ばれる、前記〔1'〕に記載の組成物。
〔３'〕少なくとも50質量%の、溶融コランダム以外のか焼アルミナと、40質量%までの溶融コランダムを含む、前記〔1'〕又は〔2'〕に記載の組成物。
〔４'〕前記第1の粒子材料が、250μm以下のd_{50}を有する、前記〔1'〕～〔3'〕のいずれか1項に記載の組成物。
〔５'〕前記第1の粒子材料が角状及び/又は尖状粒子形状を有し、任意に1.35g/cm^3～1.60g/cm^3の嵩密度を有してもよい、前記〔1'〕～〔4'〕のいずれか1項に記載の組成物。
〔６'〕前記第1の粒子材料が溶融コランダムであり、任意に、少なくとも99%のAl_2O_3含有量、0.05%未満のFe_2O_3含有量、及び0.20%未満のNa_2O含有量を有してもよい、前記〔1'〕～〔5'〕のいずれか1項に記載の組成物。
〔７'〕前記第2の粒子材料が、99%より大きいAl_2O_3含有量、0.015%未満のFe_2O_3含有量、及び0.4%未満のNa_2O含有量を有する、前記〔1'〕～〔6'〕のいずれか1項に記載の組成物。
〔８'〕前記〔1'〕～〔7'〕のいずれか1項に記載の組成物から形成されたグリーン体。
〔９'〕前記〔8'〕に記載のグリーン体を焼成することによって得られるセラミック材料であって、5%未満の開放気孔率を有するセラミック材料。
〔１０'〕ヌープ硬さが、(a)の粒子材料を含まないグリーン体から調製された比較セラミック材料のヌープ硬さより少なくとも5%大きい、前記〔9'〕に記載のセラミック材料。
〔１１'〕小さい粒子のマトリックス中に大きい粒子のミクロ構造を有し、且つ(i)小さい粒子と大きい粒子を少なくとも1:2の最小サイズ比で、及び/又は(ii)少なくとも99:1の、小さい粒子：大きい粒子の比で含む、前記〔9'〕又は〔10'〕に記載のセラミック材料。
〔１２'〕前記〔9'〕～〔11'〕のいずれか1項に記載のセラミック材料から形成された又は前記〔9'〕～〔11'〕のいずれか1項に記載のセラミック材料を含む、弾道防護具。
〔１３'〕前記〔9'〕に記載のセラミック材料を製造する方法であって:

i)アルミナ粒子、少なくとも8.5のモース硬度及び7～500μmのd_{50}を有する粒子材料、並びに、任意に焼結助剤を含む原材料を適量で組み合わせて、これらの混合物を形成すること;
(ii)前記混合物からグリーン体を形成すること;及び
(iii)前記グリーン体を焼成して、セラミック材料を形成すること
を含む、前記方法。
〔１４'〕前記原材料が、溶融コランダム以外のか焼アルミナ;及び7μm～250μm(800～60のグリットNo.)の範囲にある(d_{50})を有する溶融コランダムを含む、前記〔13'〕に記載の方法。
〔１５'〕弾道防護具の製造における前記〔1'〕～〔7'〕のいずれか1項に記載の組成物の使用。

【図１（ａ）】



Figure 1(a)

【図１（ｂ）】

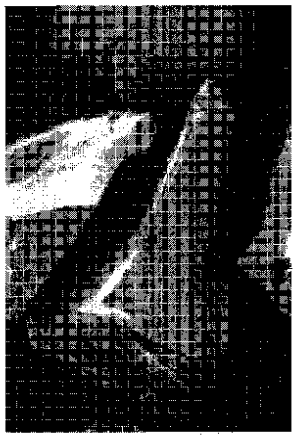


Figure 1(b)

【図１（ｃ）】



Figure 1(c)

【図２（ｂ）】



Figure 2(b)

【図２（ａ）】

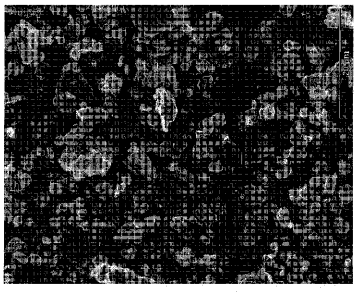


Figure 2(a)

【図３】

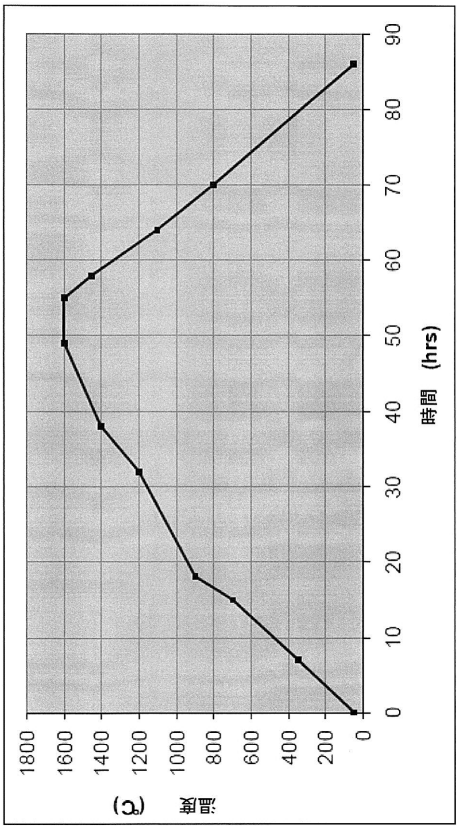


FIGURE 3

【図４（ａ）】

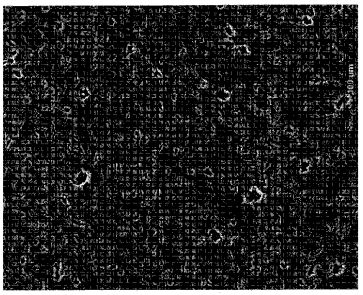


Figure 4(a)

【図４（ｂ）】

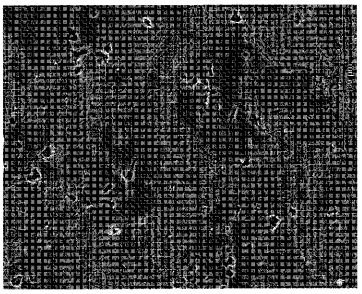
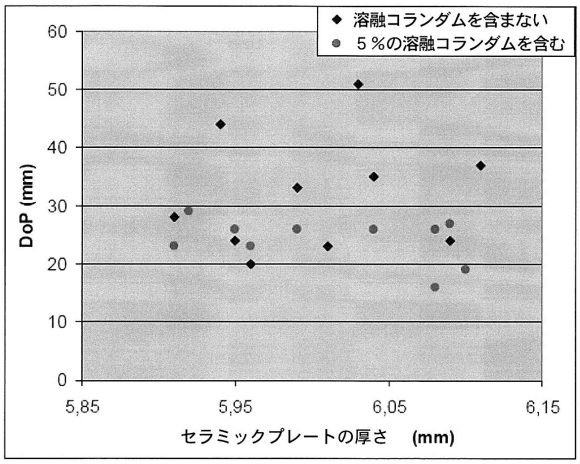


Figure 4(b)

【図５】

FIGURE 5


◆ 溶融コランダムを含まない
● ５％の溶融コランダムを含む
60
50
40
30
20
10
0
DoP (mm)
5,85
5,95
6,05
6,15
セラミックプレートの厚さ (mm)

フロントページの続き

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100162422
弁理士 志村 将
(72)発明者 ガスニエ ジル
フランス エフ－８７１７０ イスル ルート ド ティア １０８１
(72)発明者 ジャン ウェン
フランス エフ－８７１００ リモージュ リュー プラディエ ２２

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開２００３－１７６１６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１６６７５３（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５０９８９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２８７０７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２５２６７７（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０５５８８８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０４Ｂ ３５／００－３５／８４
Ｆ４１Ｈ ５／０２－５／０４