

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-535769

(P2008-535769A)

(43) 公表日 平成20年9月4日(2008.9.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/563 (2006.01)	C O 4 B 35/56	B 4 G O O 1
C O 4 B 35/64 (2006.01)	C O 4 B 35/64	B

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

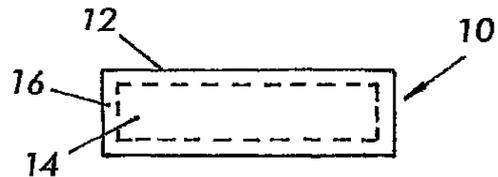
(21) 出願番号	特願2008-506597 (P2008-506597)	(71) 出願人	507336226 ジョージア・テック・リサーチ・コーポレーション GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION アメリカ合衆国 ジョージア州30332-0415 アトランタ, エヌダブリュ, テンス・ストリート, 505, オフィス・オブ・テクノロジー・ライセンスング
(86) (22) 出願日	平成18年4月11日 (2006.4.11)	(74) 代理人	110000028 特許業務法人明成国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成19年12月6日 (2007.12.6)	(72) 発明者	スパイヤー・ロバート・エフ. アメリカ合衆国 ジョージア州30309 アトランタ, フォーティーンズ・ストリート, 75, #3910
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/013440		最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02006/110720		
(87) 国際公開日	平成18年10月19日 (2006.10.19)		
(31) 優先権主張番号	60/670,050		
(32) 優先日	平成17年4月11日 (2005.4.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 炭化ホウ素構成材並びにその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 グラファイトを含有する炭化ホウ素体で、中心領域のグラファイト含量が、中心領域の周縁であり外表面に隣接する周縁領域と比較して高い炭化ホウ素体、並びに、炭化ホウ素体を製造する方法。

【選択図】 図2



- 【特許請求の範囲】
- 【請求項 1】
外表面と中心領域とを有し、グラファイトを含む炭化ホウ素体を備える構成材であり、前記外側表面に隣接する領域のグラファイト濃度が前記中心領域のグラファイト濃度よりも低い、構成材。
- 【請求項 2】
前記外表面に隣接する領域には実質的にグラファイトが含まれていない、請求項 1 記載の構成材。
- 【請求項 3】
前記炭化ホウ素体の実質的に炭化ホウ素から形成される、請求項 1 記載の構成材。 10
- 【請求項 4】
前記炭化ホウ素体が外来焼結剤に起因する残留物を含まない、請求項 1 記載の構成材。
- 【請求項 5】
前記炭化ホウ素体が防護具の一部である、請求項 1 記載の構成材。
- 【請求項 6】
前記炭化ホウ素体が身体の防護具の一部である、請求項 1 記載の構成材。
- 【請求項 7】
前記身体の防護具がヘルメットである、請求項 6 記載の構成材。
- 【請求項 8】
前記身体の防護具が人体の一部の輪郭にあわせた形状に形成される、請求項 6 記載の構成材。 20
- 【請求項 9】
前記人体の一部が頭部、胴体、背中、股間、腕、脚、肩、腰のいずれかである、請求項 6 記載の構成材。
- 【請求項 10】
前記輪郭が、男性の体あるいは女性の体に対応する、請求項 6 記載の構成材。
- 【請求項 11】
前記炭化ホウ素体が車体の防護材の一部である、請求項 1 記載の構成材。
- 【請求項 12】
炭化ホウ素体を製造する方法であって、
炭化ホウ素基体を作成し、
前記炭化ホウ素基体の周囲にホウ素リッチな蒸気環境を形成し、
前記炭化ホウ素基体を焼結すること、
を備える炭化ホウ素体の製造方法。 30
- 【請求項 13】
前記炭化ホウ素基体の近傍に窒化ホウ素体を配置することにより、前記ホウ素リッチな蒸気環境を形成する、請求項 12 記載の方法。
- 【請求項 14】
前記炭化ホウ素基体を炭化ホウ素粗粒子に充填することにより、前記ホウ素リッチな蒸気環境を形成する、請求項 12 記載の方法。 40
- 【請求項 15】
前記窒化ホウ素体は六方晶系窒化ホウ素体である、請求項 12 記載の方法。
- 【請求項 16】
前記炭化ホウ素基体には実質的に焼結剤が含まれない、請求項 12 記載の方法。
- 【請求項 17】
前記焼結は常圧焼結である、請求項 12 記載の方法。
- 【請求項 18】
前記焼結は、
HeとH₂との混合気体の存在下で、あるいは、真空中で、所定の第一期間、第一の加熱速度で第一の浸漬温度まで前記炭化ホウ素基体を加熱し、続いて、所定の第二期間、第二の 50

加熱速度で第二の浸漬温度まで前記炭化ホウ素基体を加熱し、

前記加熱した炭化ホウ素基体を所定の冷却速度で冷却することを含む、
請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 9】

前記第一期間の後、所定の時間、He存在下で、あるいは、真空中で、前記第一の浸漬温度で前記炭化ホウ素基体を保持することをさらに備える、

請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 0】

Heの流量を減少させることにより、前記ホウ素リッチな蒸気環境を形成する、請求項 1 9 記載の方法。

10

【請求項 2 1】

前記混合気体が50体積%のHeと50体積%のH₂を含む、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 2】

前記第一の浸漬温度が1100 から1400 の範囲であり、前記第二の浸漬温度が2100 から2400 の範囲である、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 3】

前記第一の加熱速度が50 から150 の範囲であり、前記第二の加熱速度が50 から150 の範囲である、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 4】

炭化ホウ素体を製造する方法であって、

複数の異なった粒径の炭化ホウ素粒子を含む炭化ホウ素粉体を準備し、

前記炭化ホウ素粉体から所定の粒径以下の炭化ホウ素粒子を分離し、

分離した炭化ホウ素粒子から炭化ホウ素基体を形成し、

焼結炭化ホウ素体を得るために前記炭化ホウ素基体を常圧焼結すること、

を備える炭化ホウ素体の製造方法。

20

【請求項 2 5】

前記分離は、遠心分離機により行われる、請求項 2 4 記載の方法。

【請求項 2 6】

前記焼結は、

HeとH₂との混合気体の存在下で、あるいは、真空中で、所定の第一期間、第一の加熱速度で第一の浸漬温度まで前記炭化ホウ素基体を加熱し、続いて、所定の第二期間、第二の加熱速度で第二の浸漬温度まで前記炭化ホウ素基体を加熱し、

前記加熱した炭化ホウ素基体を所定の冷却速度で冷却することを含む、

請求項 2 4 記載の方法。

30

【請求項 2 7】

前記混合気体が50体積%のHeと50体積%のH₂を含む、請求項 2 6 記載の方法。

【請求項 2 8】

前記第一の浸漬温度が1100 から1400 の範囲であり、前記第二の浸漬温度が2100 から2400 の範囲である、請求項 2 6 記載の方法。

【請求項 2 9】

前記所定の粒径が1 μ mである、請求項 2 6 記載の方法。

40

【請求項 3 0】

前記分離した炭化ホウ素粒子から炭化ホウ素基体を形成する前に、炭化ホウ素粒子を振動させる、請求項 2 4 記載の方法。

【請求項 3 1】

前記炭化ホウ素基体は炭化ホウ素粉末から形成され、さらに、炭化ホウ素粉末から炭化ホウ素基体を形成する前に炭化ホウ素粉末を振動させる工程を備える、請求項 1 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

50

【 0 0 0 1 】

[関連技術]

本出願は、2005年4月11日出願の米国仮出願No.60/670,050「炭化ホウ素の常圧焼結」に基づき、優先権を主張するものであり、引用によりその開示内容はすべて本出願に含まれる。

【 0 0 0 2 】

炭化ホウ素（以下、 B_4C とも称する）は、ダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素に次ぐ三番目に硬い材料である。高い硬度に加え、理論的な密度（ 2.52 g/cm^3 ）が低いことから、 B_4C は、正面平板あるいは裏面平板の形状で高分子基材に接着されて、防弾チョッキの衝撃吸収挿入材として用いられる、最高の人体防護材である。また、ホウ素は中性子吸収断面積が大きいので、 B_4C は核遮蔽材としても用いられる。さらに、 B_4C の微粒子は研磨剤としても用いられ、また、耐摩耗性に優れているため、 B_4C をスラリーのポンプ輸送やサンドブラスト用のノズル材として用いることもできる。

10

【 0 0 0 3 】

衝撃吸収防護材には、非常に高い硬度と高い破壊靱性が必要である。 B_4C 等の衝撃吸収材の表面に高速の物体が接触した場合、接触点から圧縮衝撃波が半球状に広がって、引張応力や接線応力が発生し、接触点から放射状の亀裂が生じる。接線応力は、特に、間隙や裂け目等の亀裂を広げる。従って、空隙率を減少させることにより、すなわち、焼成体の相対密度を増加させることにより、 B_4C の衝撃吸収性能が向上する。

【 0 0 0 4 】

理論的な密度に近い密度を得るためには、（積層部を加圧した）加熱加圧成形が必要であった。しかし、加熱加圧成形は、複雑な形状の構成材の製造にはコストがかかりすぎて、不向きである。例えば、形状適合防護材を製造する場合には、加熱加圧成形後、マシン加工が必要であり、これはコストを上昇させるのみではなく、技術的にも困難であった。

20

【 0 0 0 5 】

複雑な形状の構成材（例えば、形状適合部）を常圧焼結により製造することができる。従来、常圧焼結では、焼結体の密度を増大させるために、炭素、 SiC 、 Al_2O_3 、 TiB_2 、 AlF_3 や W_2B_5 等が焼結剤として用いられてきた。しかしながら、これら焼結剤由来の二次相が B_4C の機械的特性に悪影響を与える場合もあった。

【 0 0 0 6 】

最も優れた周知の B_4C の焼結剤は炭素である。従来法の一つでは、炭素源として、フェノール樹脂を用いている。フェノール樹脂由来の炭素は、 B_4C 粒子に分散されると同時に、加圧成形剤としても作用する。

30

【 0 0 0 7 】

炭素を焼結剤として用いた場合には、最大98%の相対密度が得られる。常圧焼結で炭素を焼結剤として用いると、グラファイト等、不要な二次相や成分の生成も促進され、 B_4C の機械的特性に悪影響を与える。

【 0 0 0 8 】

従来、焼結剤を使わないで B_4C を常圧焼結させるのは困難であった。Schwetzらの米国特許4,195,066には、融点付近の温度で B_4C を常圧焼結させる技術が開示されている。しかしながら、得られた焼結 B_4C 体には、相対密度が低く、かつ、加熱加圧成形処理した B_4C 体の機械的特性と比較して劣っているという問題があった。さらに、Schwetzらの方法では、 B_4C の融点付近の温度が必要なため、 B_4C 体の寸法安定性を損なう、という問題もあった。

40

【 0 0 0 9 】

引用によって本発明にその内容が組み込まれ、本発明の譲受人に譲渡された米国特許出願No.10/867,442には、焼結剤を意図的に加えることなく炭化ホウ素を常圧焼結する方法が開示されている。米国特許出願No.10/867,442に従う常圧焼結により相対密度を高めることはできるが、焼結した炭化ホウ素体にはグラファイトが残留してしまう。ここで残留するグラファイトは固有のものである。すなわち、焼結を促進するために B_4C 粉末に意図的に加えた（外来）焼結剤由来のグラファイトではない。固有のグラファイト相は、 B_4C

50

の気化に伴って生じる。あるいは、 B_4C 粉末中の過剰な炭素（化学量論的に必要な量の B_4C に対して過剰な量の炭素）の存在によって生じる。

【0010】

当該分野で周知のように、遊離炭素（グラファイト）二次相の含量増加とともに、 B_4C の硬度は急激に減少する。硬度は B_4C 体の重要な物性の一つであるため、グラファイトを可能な限り取り除くことが望ましい。

【0011】

さらに、従来法では、常圧焼結させた B_4C の相対密度を増大させるために、高静水圧プレスが実施される。常圧焼結させた炭化ホウ素体の相対密度を増大させることは、炭化ホウ素体の機械的特性を向上させる結果につながるため望ましい。

10

【発明の開示】

【0012】

本発明は、低グラファイト含量の焼結炭化ホウ素体を提供することを目的とする。

【0013】

本発明は、また、 B_4C 体の表面近傍領域のグラファイト濃度を減少させて、 B_4C 体の外面硬度を向上させることを目的とする。

【0014】

本発明は、さらに、焼結剤を加えることなく、常圧焼結した B_4C 体の相対密度を増大させることを目的とする。

【0015】

本発明の一つの態様である B_4C 構成材は、固有グラファイト相を有する炭化ホウ素体から形成され、外表面と中心領域とを有し、外側表面に隣接する領域のグラファイト濃度が中心領域のグラファイト濃度よりも低い。

20

【0016】

本発明の一実施形態において、外表面に隣接する領域には実質的にグラファイトが含まれていない。すなわち、隣接する領域のグラファイトの濃度は、X線回折で検出不可能なレベルである。

【0017】

さらに、本発明の好適な一形態において、炭化ホウ素体には外来焼結材により形成される相が含まれず、炭化ホウ素体の形成工程で焼結剤の使用は不要である。従って、好適な態様の炭化ホウ素体には、出発物質（例えば、グラファイト）に固有の元素から形成される不純物、残留物、相を除けば、化学量論的に必要な量の B_4C のみが含まれる。

30

【0018】

本発明に従う B_4C 体は、防護具の一部である。例えば、本発明に従う B_4C 体を、人体の防護材の一部、すなわち、頭部、胴体、背中、股間、腕、脚、肩、腰等、（男性あるいは女性の）人体の一部の輪郭に沿った防護材の一部となるように形成してもよい。

【0019】

本発明に従う炭化ホウ素体の製造方法は、炭化ホウ素基体を作成し、炭化ホウ素基体の周囲にホウ素リッチな蒸気環境を形成することにより炭化ホウ素からのホウ素の優先的な気化を抑制し、炭化ホウ素基体を焼結することを備える。炭化ホウ素体の近傍に、または、炭化ホウ素体に接触するように、窒化ホウ素体を配置することにより、あるいは、好適な結果が期待できる所望のホウ素リッチな蒸気を形成可能な炭化ホウ素粗粒子に炭化ホウ素体を充填することにより、炭化ホウ素からのホウ素蒸気の気化を抑制あるいは防止し、ホウ素リッチな蒸気を形成する。

40

【0020】

本発明の好適な一形態において、炭化ホウ素基体には、外来焼結剤が含まれない。

【0021】

さらに、常圧焼結法で本発明の炭化ホウ素基体を焼結することが望ましい。本発明の好適な一形態において、常圧焼結は、所定の第一期間、第一の加熱速度で第一の浸漬温度まで炭化ホウ素基体を加熱し、続いて、所定の第二期間、第二の加熱速度で第二の浸漬温度

50

まで炭化ホウ素基体を加熱し、その後、加熱した炭化ホウ素基体を所定の冷却速度で冷却することを含む。第一期間において、炭化ホウ素体を真空中で加熱するようにしてもよいし、あるいは、He/H₂混合気体の存在下で加熱するようにしてもよい。炭化ホウ素体を混合気体の存在下で焼結させた場合には、炭化ホウ素体内部の隙間からH₂をパージするために、He存在下、あるいは、真空中で、所定の時間さらに炭化ホウ素体を焼結することが望ましい。He流量を低下させて、ホウ素蒸気が逃げないようにすることにより、ホウ素リッチな蒸気を形成するようにしてもよい。望ましくは、第一の加熱速度が1分あたり50 から150 の範囲、また、第一の浸漬温度が1100 から1400 の範囲であり、一方、第二の加熱速度が1分あたり50 から150 の範囲、また、第二の浸漬温度が2100 から2400 の範囲である。

10

【0022】

本発明の別の態様に従う炭化ホウ素体の製造方法は、複数の異なった粒径の炭化ホウ素粒子を含む炭化ホウ素粉末を準備し、前記炭化ホウ素粉末から所定の粒径以下の炭化ホウ素粒子を分離し、分離した炭化ホウ素粒子から炭化ホウ素基体を形成し、前記炭化ホウ素基体を常圧焼結して、焼結炭化ホウ素体を得ることを備える。

【0023】

本発明の好適な一形態において、分離は、炭化ホウ素粉末の水性懸濁液を遠心分離することにより行われる。さらに、HeとH₂との混合気体の存在下で、あるいは、真空中で、所定の第一期間、第一の加熱速度で第一の浸漬温度まで炭化ホウ素基体を加熱し、続いて、所定の第二期間、第二の加熱速度で第二の浸漬温度まで炭化ホウ素基体を加熱することにより、炭化ホウ素基体を常圧焼結することが望ましい。炭化ホウ素体を混合気体の存在下で焼結させた場合には、炭化ホウ素体内部の隙間からH₂をパージするために、He存在下、あるいは、真空中で、所定の時間さらに炭化ホウ素体を焼結することが望ましい。He流量を低下させて、ホウ素蒸気が逃げないようにすることにより、ホウ素リッチな蒸気を形成するようにしてもよい。望ましくは、第一の加熱速度が1分あたり50 から150 の範囲、また、第一の浸漬温度が1100 から1400 の範囲であり、一方、第二の加熱速度が1分あたり50 から150 の範囲、また、第二の浸漬温度が2100 から2400 の範囲である。

20

【0024】

本発明の他の特徴や利点は、以下の添付図面に基づく本発明の詳細な説明により明らかにされるであろう。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

図1および図2に示すように、本発明の一実施例に従うB₄C構成材は、固有グラファイト相を有する炭化ホウ素体10から形成される。炭化ホウ素体10は、外表面領域12と中心領域14とを含む。本発明の一態様によれば、外表面12に隣接する低グラファイト濃度領域16におけるグラファイト濃度は、中心領域14におけるグラファイト濃度よりも低い。すなわち、中心領域14は、低グラファイト領域16に囲まれている。ここで、低グラファイト濃度領域16が実質的にグラファイトを含まない構成が望ましい。これは、領域16が、X線回折(XRD)で検出可能な量のグラファイトを含まないことを意味する。現状では、XRD装置のグラファイトの検出限界は、(モルで)約0.05%ないし1%である。低グラファイト濃度領域16の厚さは任意に設定可能である。本明細書で説明する実施例では、低グラファイト濃度領域16のグラファイト濃度は、炭化ホウ素体内部に約2.5ミクロンまで侵入するXRDで検出不能なレベルであった。従って、低グラファイト濃度領域16は、少なくとも2.5ミクロンの厚さを有することが望ましい。

40

【0026】

さらに、本発明の好適な態様では、炭化ホウ素体10には外来焼結材により形成される相が含まれず、炭化ホウ素体10の形成工程で焼結剤の使用は不要である。従って、好適な態様の炭化ホウ素体10には、出発物質(例えば、グラファイト)に固有の元素から形成される不純物、残留物、相を除けば、炭化ホウ素のみが含まれる。

【0027】

50

本発明に従う炭化ホウ素体の製造方法は、炭化ホウ素基体を作成し、炭化ホウ素基体の周囲にホウ素リッチな蒸気環境を形成することにより炭化ホウ素からのホウ素の優先的な気化を抑制し、炭化ホウ素基体を焼結する工程を備える。炭化ホウ素体の近傍に、または、炭化ホウ素体に接触するように、窒化ホウ素体を配置することにより、あるいは、好適な結果が期待できる所望のホウ素リッチな蒸気を形成可能な炭化ホウ素粗粒子に炭化ホウ素体を充填することにより、炭化ホウ素からのホウ素蒸気の気化を抑制あるいは防止し、ホウ素リッチな蒸気を形成する。炭化ホウ素基体に窒化ホウ素体を接触させることが望ましい。また、(後述する)米国特許出願No.10/867,442に記載の方法に従って、炭化ホウ素体を常圧焼結することが望ましい。前記米国特許出願No.10/867,442に記載するように、常圧焼結後、高静水圧プレスにより焼結体をさらに焼結するようにしてもよい(後HIP工程)。

10

【0028】

詳細には、(本出願の譲受人に譲渡された)米国特許出願No.10/867,442に記載されるように、 B_4C 粒子を B_2O_3 で被膜することにより、焼結剤を用いない常圧焼結において一定限度まで緻密化される。さらに、1870 から2010 で B_2O_3 被膜を蒸発させることによって、 B_4C 粒子同士を直接接触させることができ、その結果、緻密化が急激に進む。

【0029】

米国特許出願No.10/867,442の記載によれば、 B_2O_3 被膜を除去するために、 B_4C 基体を $He-H_2$ 混合気体流の存在下、あるいは、真空下、炉内で1100 から1400 の温度に加熱する。混合気体を用いる場合には、常圧焼結に先立って、連続加熱の前に炉内から水素を完全に除去(パージする)必要がある。 B_4C 粒子の隙間に水素が残っていると、 B_4C の蒸発/濃縮粗粒化が促進され、最終的な密度が低くなってしまふ恐れがある。常圧焼結に先立って、炭化ホウ素体を所定時間 He ガス中に浸漬するか、あるいは、真空中に保持することにより、水素をパージするようにしてもよい。また、 He 流量を減少させて、ホウ素蒸気が逃げないようにして、ホウ素リッチな蒸気を形成するようにしてもよい。

20

【0030】

次に(B_2O_3 を除去後)、 He の存在下、50 /分から150 /分の範囲の加熱速度で、2100 から2400 の温度範囲から選択した浸漬温度まで炭化ホウ素体を加熱し、収縮速度が約0.005%/分になるまでその浸漬温度で保持する。

【0031】

さらに、米国特許出願No.10/867,442に記載されるように、後HIP工程を実施して、常圧焼結体をさらに緻密化するようにしてもよい。310MPaのガス圧で加圧した場合、緻密化した構成材のRD値は99%以上であった。

30

【0032】

炭化ホウ素が分解すると炭化ホウ素体の機械的特性に悪影響を与える可能性があるため、炭化ホウ素の分解が起こらないように、常圧焼結の温度は2336 以下とすることが望ましい。また、グラファイトが形成されると炭化ホウ素体の機械的特性に悪影響を与える可能性があるため、グラファイトの形成が起こらないように、常圧焼結の温度は2317 以下であることが望ましい。米国特許出願No.10/867,442に記載の方法の改良技術を開示する(本出願の譲受人に譲渡された)米国特許出願No.11/311,026に記載されるように、上述した温度範囲から浸漬温度を選択することにより、有益な結果が得られる。米国特許出願No.11/311,026の開示内容は引用により本出願に含まれる。

40

【0033】

本発明の好適な実施例では、炭化ホウ素基体を形成するための原料である炭化ホウ素粉末をドープする際に、焼結剤は用いない。ただし、これは、炭化ホウ素基体を形成する方法を何ら限定するものではなく、スリップキャスト法、CIP(冷間静水圧プレス)法等、いかなる周知の方法で炭化ホウ素体を形成してもよい。

【0034】

本発明の好適な実施例において酸化ホウ素を除去する方法は、米国特許出願No.10/867,442に記載の方法や、米国特許出願No.11/311,026に記載の改良法と基本的には同一である

50

。簡単に説明すると、He-H₂混合気体の存在下、あるいは、真空中で、炭化ホウ素基体を100 から1400 の温度に加熱して、酸化ホウ素を除去し、還元された炭化ホウ素体を得る。混合気体を加熱に用いた場合には、還元された炭化ホウ素体をHe気流の存在下、あるいは、真空中で、上記の温度に保持して、還元された炭化ホウ素体の隙間に残っているH₂を取り除く。酸化ホウ素の除去に必要な時間や残留H₂の除去に必要な時間は様々である。米国特許出願No.10/867,442に記載の方法では、酸化ホウ素の除去に必要な時間は30分ないし120分であり、残留水素の除去に必要な時間は120分ないし480分である。これらの時間値は、炭化ホウ素基体の大きさにより変動する。また、酸化ホウ素の除去には、真空も、H₂気流と同じくらいの効果がある。H₂はB₂O₃と反応して、最終的には除去される気体を形成する。これに対し、真空にすることにより、B₂O₃から生成される蒸気が除去され、最終的にすべて除去されるまで、B₂O₃の気化を促進させることになる。

10

【0035】

H₂除去後、還元され、パージされた炭化ホウ素体を浸漬温度まで加熱して、焼結した炭化ホウ素体の収縮速度が約0.005%/分になるまで、Heの存在下、その浸漬温度で保持する。その後、炭化ホウ素体を冷却する。

【0036】

本発明に従い常圧焼結された炭化ホウ素体を、後HIP工程で、さらに緻密化して、衝撃吸収能力を高めるようにしてもよい。炭化ホウ素体に後HIP工程を実施するためには、93%以上の相対密度が必要である。

【0037】

図1および図2に構成材の一例として円筒体を示す。ただし、本発明は円筒体に限定されるものではなく、複雑な形状の構成材も本発明の範囲内である。例えば、本発明のB₄C体を、防護材の一部となるように形成してもよい。より詳しく説明すれば、本発明に従うB₄C体を人体の防護材の一部、すなわち、頭部、胴体、背中、股間、腕、脚、肩、腰等、(男性あるいは女性の)人体の一部の輪郭に沿った防護材の一部となるように形成することができる。図3に示すように、本発明に従うB₄C構成材を人体胸部の輪郭に沿った胸部防護材用の挿入材26として形成してもよい。挿入材は、女性の人体輪郭に沿うようにも、あるいは、男性の人体輪郭に沿うようにも、形成可能である。

20

【0038】

図4に示すように、本発明に従うB₄C構成材20を、人間の頭蓋外面の輪郭に沿ったヘルメットの内部にはめ込まれるように形成してもよい。0.2インチの厚さの挿入材20の重さは約1.5ポンドと軽い。

30

【0039】

図5に示すように、本発明に従うB₄C構成材を、人体の四肢の一部の輪郭に沿った四肢防護材として形成してもよい。例えば、人体の大腿部22、すね24、膝26の各部位の輪郭に沿うように構成材を形成してもよい。

【0040】

基材に保持された小さなタイルや平板から構成される従来の防護挿入材とは異なり、本発明の防護挿入材は、一体構造の単体構成材である。従って、本発明に従って製造された防護挿入材はより優れた衝撃吸収性を備えると考えられる。ただし、本発明の技術を利用して、従来の防護材構造に用いられる衝撃吸収タイルを形成するようにしてもよい。本発明に従うこのような炭化ホウ素タイル28の一例を図6に示す。

40

【0041】

本発明に従う炭化ホウ素構成材は、衝撃吸収用途に限定されるわけではなく、例えば、図7に示すように、マシン加工等の製造後成形工程を必要としない、スラリーのポンプ輸送やサンドブラスト加工用の、耐磨耗性が高い炭化ホウ素ノズル30を形成することも可能である。

【0042】

本発明の方法により、他の複雑な形状の炭化ホウ素構成材も形成可能である。例えば、図8に示すように、本発明の炭化ホウ素構成材を炭化ホウ素つぼ32として形成すること

50

もできる。

【0043】

また、本発明に従う B_4C 構成材を自動車や航空機の防護材として用いることもできる。いずれの場合でも、特に航空機の場合には、防護材の重量は重要な要素となる。

【0044】

実施例 1

以下に、本発明に従う炭化ホウ素体の一例とその製造方法を説明する。炭化ホウ素粉末を300MPaの加圧下、直径6.44mm、高さ約5mmの円筒形にプレス成形して、約66%の密度の試料を得た。この試料を炭化ホウ素粗粒子上に配置するか、あるいは、直径4.45cmで高さ約5mmの六方晶系窒化ホウ素の圧縮円板上に配置した。次に、グラファイト発熱体グラファイト絶縁炉中で試料を加熱した。50:50のHe/H₂混合気体流の存在下、試料を50 /分の加熱速度で1300 まで加熱し、その温度で30分間浸漬した後、純粋なHe流の存在下でさらに二時間浸漬した。次に、ヘリウム気流の存在下で、100 /分の加熱速度で2250 まで加熱し、その温度で一時間浸漬した。その後、ヘリウム気流の存在下で、50 /分の冷却速度で試料を冷却した。室温まで冷却した後、試料を炉から取り出して、研磨紙(120粒度SiCオハイオ州クリーブランド ストルアス社製)で上面と底面を研磨して、表面上の堆積物を除去した(この研磨工程で焼結 B_4C は除去されないと考えられる)。軸中心で放射方向に沿って試料を切断した。炭化ホウ素粗粒子(B_4C)あるいは六方晶系窒化ホウ素(BN)との接触面とは反対側の面(切断前)にX線を照射して、X線回折分析を行った(XRD PW1800粉末X線回折装置 ニュージャージー州モウオー フィリップス社製)。測定結果を図9に示す。同様に、試料中心である切断面もXRDで分析し、その結果を図10に示す。

10

20

【0045】

図9および図10に、熱処理前、BNを用いた熱処理後、BN(あるいは B_4C)を用いない熱処理後の B_4C 粉末を比較した結果を示す。図9には、試料表面のXRD分析結果を、BNを用いた熱処理後のプロット(プロット32)、BNを用いない熱処理後のプロット(プロット38)、並びに、炭化ホウ素粉末のプロット(プロット40)として示す。同様に、図10には、試料中心部のXRD分析結果を、BNを用いた熱処理後のプロット(プロット34)、BNを用いない熱処理後のプロット(プロット42)、並びに、炭化ホウ素粉末のプロット(プロット40)として示す。

30

【0046】

図9のプロット34に示すように、BNを用いた場合、試料の表面近傍からグラファイトが(XRDの検出限界まで)除去された(X線回折の侵入深さは約25 μ m)。図10のプロット36に示すように、ピーク面積から考えて、BNを用いることにより、試料の中心領域の遊離グラファイト含量が明らかに減少した。

【0047】

理論的に解明はされていないが、2250 の浸漬温度あるいはその近傍の温度では、BNはホウ素蒸気圧あるいはホウ素含有気体の蒸気圧を実質的に決定し、この気体が B_4C 圧縮体の炭素と反応して、さらに炭化ホウ素を生成すると同時に、この温度での炭化ホウ素としての存在を抑制し、炭素を残してホウ素リッチな蒸気を形成する。試料中心に近い領域よりも、試料の表面近傍領域のほうが、外部を取り巻く蒸気相により多く露出されるため、中心部の遊離グラファイト濃度は減少するものの完全に除去はされない。試料の焼結条件が密閉空隙条件に近づくにつれ、この傾向が増大する。

40

【0048】

当該分野で周知のように、遊離炭素(グラファイト)二次相の含量増加とともに、 B_4C の硬度は減少する。本発明の方法は、表面近傍領域からグラファイトを除去することにより、焼結体の硬度を著しく増大させると共に、(耐磨耗性や衝撃吸収性等の)機械的特性を向上させる。

【0049】

上述したように、炭化ホウ素体を炭化ホウ素粗粒子に充填することにより、あるいは、He流量を減少させることにより、ホウ素リッチな蒸気を形成することができる。これらの

50

処理により好適な効果が得られる。従来の方法で製造した炭化ホウ素体では、その外表面にグラファイトの薄い層が形成される。このグラファイト層は、簡単にはがれ落ち、下層の炭化ホウ素が露出する。一方、上述のいずれかの処理を行えば、炭化ホウ素体の表面は、（柔らかく黒い表面残留物の層は形成されず）正真正銘の炭化ホウ素となる。

【0050】

また、炭化ホウ素基体を作成する前に炭化ホウ素粉末を精製することにより、本明細書並びに米国特許出願No.10/867,442およびNo. 11/311,026に記載の常圧焼結法により製造した炭化ホウ素体の相対密度を増大させることが可能である。詳しく説明すると、改良した製造法によれば、複数の異なった粒径の炭化ホウ素粒子を含む炭化ホウ素粉末から、所定の粒径以下（例えば、1ミクロン以下の粒径）の炭化ホウ素粒子を分離する。次に、分離した炭化ホウ素粒子を含む粉末から周知のいずれかの方法で炭化ホウ素基体を作成し、作成した基体を焼結する。分離した粒子から作成された炭化ホウ素基体の焼結は、本明細書並びに米国特許出願No.10/867,442およびNo. 11/311,026に記載の方法により行われる。炭化ホウ素粒子の分離はいずれの方法で行ってもよいが、遠心分離により行うことが望ましい。以下、本発明に従う製造方法の一例を詳述する。

【0051】

実施例 2

次に、前述した改良法で炭化ホウ素体を製造する工程の一例を説明する。供給者により提供された分析証明書（H.C.Stark HS級）に示すように、様々な粒径の粒子を含む炭化ホウ素粉末を、本発明に従う工程の炭化ホウ素粉末として用いた。より詳しくは、分析証明書によれば、d50粒径が0.84 μm、d90粒径が2.73 μm、d10粒径が0.2 μmであった。500mlピンを備えた遠心分離機（GS-6 カリフォルニア州フラートン ベックマン コルター）を用いて、炭化ホウ素粉末の分離を行った。未処理のH.C.Stark HS級粉末40グラムを400mlの脱イオン水に投入し、振った後、遠心分離機にかけた。ストークスの法則に従い、1.0 μmより大きな粒径の炭化ホウ素粒子を沈降させる条件として、1分間あたりの回転数を200 gとし（gは、重力加速度）(1000 rpm)10分間遠心分離を行った。遠心分離後、上澄みをデカントし、105 のオープンで乾燥させた。乾燥した粉末を乳鉢と乳棒ですりつぶし、100メッシュのふるいにかけた。

【0052】

次に、粉末を円筒形に圧縮し、（以下に列挙した条件を除いて）実施例1で列挙した条件で、グラファイト台にセットしたグラファイト炉で焼結した。焼結熱処理後、アルキメデスの原理に従い（浸漬液として脱イオン水を用いて）、 B_4C の理論密度である2.52 g/cm³に対する試料の相対密度を測定した。測定結果を表1に示す。実験#2では、試料を30分間1300 で機械ポンプによる真空状態においた。これは、 H_2/He 処理と同じく、 B_4C 粒子上の B_2O_3 被膜を除去する目的で行った。測定は、2200 と2250 の二種類の浸漬温度で行った。すべての実験で、測定された相対密度は98%を超えていた。一軸加圧成形圧力が低い場合には、放射状の亀裂が形成される傾向が軽減した。粉末の一軸圧縮後の粒子充填が不均一であるため、このような放射状の亀裂が生じる。加圧成形圧力を小さくすることで、焼結後の最終的な相対密度を下げることなく、この問題を抑制することができた。また、周知のように、一軸加圧成形後の冷間静水圧プレス成形によっても、この問題は抑制できる。

【0053】

従来の方法で粉末を遠心分離することなく得られた相対密度が約96.5%であることから考えて、本実施例の結果は目覚ましいものであるといえる。98%を超える相対密度は、加熱加圧成形後の相対密度と同程度であるが、本実施例の方法では、加熱加圧成形とは異なり、形状の制限がない。前述したように、粒子を分離する本実施例の方法を用いて、図3から図9に示すような複雑な形状のものも形成可能である。すなわち、本実施例の方法で製造される炭化ホウ素構成材は、複雑な形状に形成可能である一方、加熱加圧成形で製造された B_4C 構成材と同等の物性を保持する。

【0054】

10

20

30

40

50

【表 1】

基体ならびに遠心分離した粉末の焼成条件および相対密度

実験番号	一軸加圧成形圧力 (MPa)	酸化物除去法	浸漬温度 (°C)	基体の相対密度	焼成後の試料の高さ (mm)	焼成後の相対密度	放射状亀裂
1	300	H ₂	2200	61.0%	4.93	98.1%	あり
2	600	真空	2200	64.0%	4.93	98.4%	あり
3	300	H ₂	2250	61.7%	3.84	98.3%	ほとんどなし
4	150	H ₂	2250	60.0%	5.28	98.3%	ほとんどなし

10

【0055】

上述した実施例の工程をさらに改良し、炭化ホウ素基体を形成する前に炭化ホウ素粉末を型に入れて超音波振動するようにしてもよい。炭化ホウ素粉末を事前に振動させなかった場合の基体の相対密度が50%であるのに対し、事前に振動させた場合の基体の相対密度は55%であった。

【0056】

以上、本発明をその実施形態や実施例に基づき詳細に説明してきたが、当業者には自明のように、これらは様々に変更、変化、適用可能である。従って、本発明は、上述した実施形態や実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の請求の範囲内であれば、いかなる変更も可能である。

20

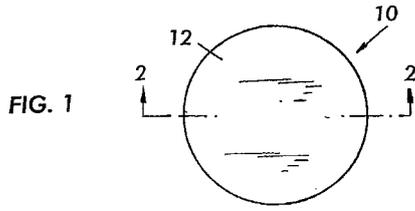
【図面の簡単な説明】

【0057】

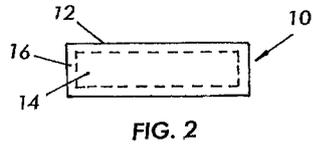
- 【図1】本発明に従う炭化ホウ素体を示す平面図である。
- 【図2】図1の炭化ホウ素体の2-2断面を矢印の方向に見た断面図である。
- 【図3】本発明に従う炭化ホウ素材の例を示す説明図である。
- 【図4】本発明に従う炭化ホウ素材の例を示す説明図である。
- 【図5】本発明に従う炭化ホウ素材の例を示す説明図である。
- 【図6】本発明に従う炭化ホウ素材の例を示す説明図である。
- 【図7】本発明に従う炭化ホウ素材の例を示す説明図である。
- 【図8】本発明に従う炭化ホウ素材の例を示す説明図である。
- 【図9】複数の炭化ホウ素試料の表面領域を示すXRDプロットである。
- 【図10】複数の炭化ホウ素試料の中心領域を示すXRDプロットである。

30

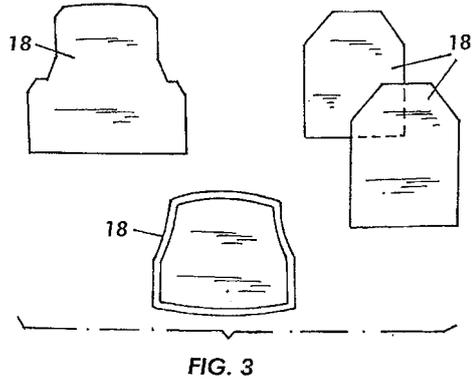
【 図 1 】



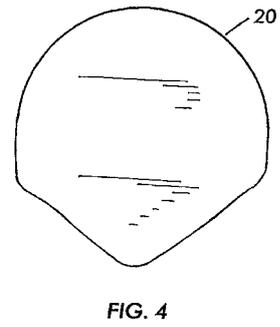
【 図 2 】



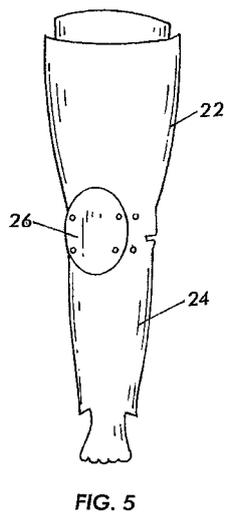
【 図 3 】



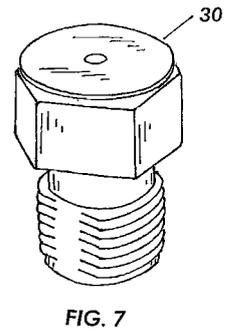
【 図 4 】



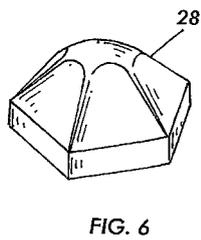
【 図 5 】



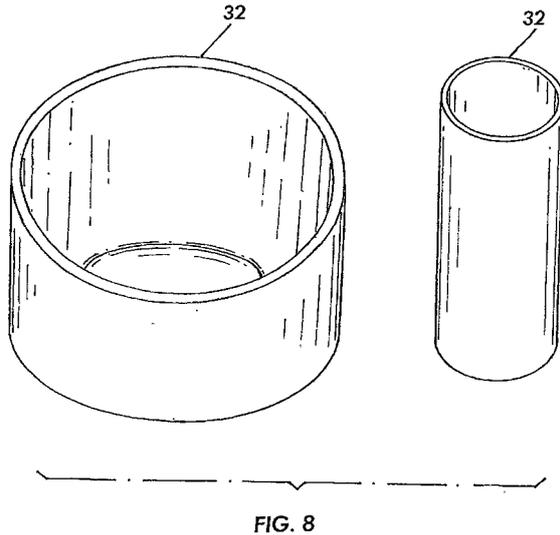
【 図 7 】



【 図 6 】



【図 8】



【図 9】

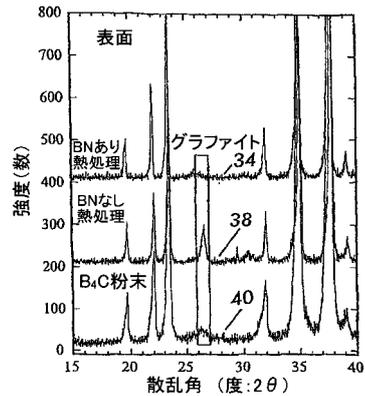


FIG. 9

【図 10】

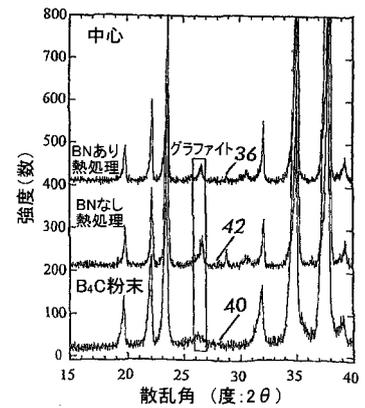


FIG. 10

【手続補正書】

【提出日】平成19年12月6日(2007.12.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

外表面と中心領域とを有し、グラファイトを含む炭化ホウ素体を備える構成材であり、前記外表面に隣接する領域のグラファイト濃度が前記中心領域のグラファイト濃度よりも低い、構成材。

【請求項 2】

前記外表面に隣接する領域には実質的にグラファイトが含まれていない、請求項 1 記載の構成材。

【請求項 3】

前記炭化ホウ素体を実質的に炭化ホウ素から形成される、請求項 1 記載の構成材。

【請求項 4】

前記炭化ホウ素体が外来焼結剤に起因する残留物を含まない、請求項 1 記載の構成材。

【請求項 5】

前記炭化ホウ素体が防護具の一部である、請求項 1 記載の構成材。

【請求項 6】

前記防護具が人体の一部の輪郭にあわせた形状に形成される、請求項 5 記載の構成材。

【請求項 7】

前記炭化ホウ素体が車体の防護材の一部である、請求項 1 記載の構成材。

【請求項 8】

炭化ホウ素体を製造する方法であって、
炭化ホウ素基体を作成し、
前記炭化ホウ素基体の周囲にホウ素リッチな蒸気環境を形成し、
前記炭化ホウ素基体を焼結すること、
を備える炭化ホウ素体の製造方法。

【請求項 9】

前記炭化ホウ素基体の近傍に窒化ホウ素体を配置することにより、あるいは、前記炭化ホウ素基体を炭化ホウ素粗粒子に充填することにより、前記ホウ素リッチな蒸気環境を形成する、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記窒化ホウ素体は六方晶系窒化ホウ素体である、請求項 8 記載の方法。

【請求項 11】

前記炭化ホウ素基体には実質的に焼結剤が含まれない、請求項 8 記載の方法。

【請求項 12】

前記焼結は常圧焼結である、請求項 8 記載の方法。

【請求項 13】

前記焼結は、
HeとH₂との混合気体の存在下で、あるいは、真空中で、所定の第一期間、第一の加熱速度で第一の浸漬温度まで前記炭化ホウ素基体を加熱し、続いて、所定の第二期間、第二の加熱速度で第二の浸漬温度まで前記炭化ホウ素基体を加熱し、
前記加熱した炭化ホウ素基体を所定の冷却速度で冷却することを含む、
請求項 8 記載の方法。

【請求項 14】

前記第一期間の後、所定の時間、He存在下で、あるいは、真空中で、前記第一の浸漬温度で前記炭化ホウ素基体を保持することをさらに備え、
Heの流量を減少させることにより、前記ホウ素リッチな蒸気環境を形成する、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記混合気体が50体積%のHeと50体積%のH₂を含む、請求項 13 記載の方法。

【請求項 16】

前記第一の浸漬温度が1100 から1400 の範囲であり、前記第二の浸漬温度が2100 から2400 の範囲である、請求項 13 記載の方法。

【請求項 17】

前記第一の加熱速度が50 から150 の範囲であり、前記第二の加熱速度が50 から150 の範囲である、請求項 13 記載の方法。

【請求項 18】

炭化ホウ素体を製造する方法であって、
複数の異なった粒径の炭化ホウ素粒子を含む炭化ホウ素粉体を準備し、
前記炭化ホウ素粉体から所定の粒径以下の炭化ホウ素粒子を分離し、
分離した炭化ホウ素粒子から炭化ホウ素基体を形成し、
焼結炭化ホウ素体を得るために、前記炭化ホウ素基体を常圧焼結すること
を備える炭化ホウ素体の製造方法。

【請求項 19】

前記焼結は、
HeとH₂との混合気体の存在下で、あるいは、真空中で、所定の第一期間、第一の加熱速度で第一の浸漬温度まで前記炭化ホウ素基体を加熱し、続いて、所定の第二期間、第二の加熱速度で第二の浸漬温度まで前記炭化ホウ素基体を加熱し、
前記加熱した炭化ホウ素基体を所定の冷却速度で冷却することを含む、
請求項 18 記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 06/13440
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) -- A61L 15/14, C08B 1/00 (2007.01) USPC -- 264/32, 264/125 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC -- 264/32, 264/125 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Dialog, Google Patent Internet - see keywords below Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PGPB, USPT, USOC, EPAB, JPAB; Dialog Classic Files 2, 652, 654; Google Patents Search terms -- boron carbide, graphite, green body, pressureless sintering, armor, heat, boron nitride, helium, hydrogen, vibration		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 3,348,967 A (HUCKE) 24 October 1967 (24.10.1967); col 3, ln 1-32, col 6, ln 2-9, col 8, ln 1-4.	1-4 ----- 5-11
X --- Y	US 2003/0173693 A1 (PARKER) 18 September 2003 (18.09.2003); para [0002], [0003], [0006], [0008], [0010], [0028].	12, 14, 16, 31 ----- 13, 15, 17-30
Y	US 6,609,452 B1 (McCORMICK et al.) 26 August 2003 (26.08.2003); col 3, ln 5-17, col 8, ln 66 to col 9, ln 4	5-11
Y	US 4,762,810 A (ENDO et al.) 09 August 1988 (09.08.1988); col 3, ln 34-50.	13, 15
Y	US 4,784,335 A (HUETHER) 15 November 1988 (15.11.1988); col 1, ln 34-41, col 1, ln 65 to col 2, ln 5.	17, 24-30
Y	US 4,004,934 A (PROCHAZKA) 25 January 1977 (25.01.1977); col 1, ln 32-45, col 3, ln 24-32, col 5, ln 5-16, col 6, ln 6-11, col 6, ln 39-49.	18-23, 28-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 19 April 2007 (19.04.2007)		Date of mailing of the international search report 16 JUL 2007
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

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

Fターム(参考) 4G001 BA23 BB23 BC13 BC52 BC54 BC56 BD12