

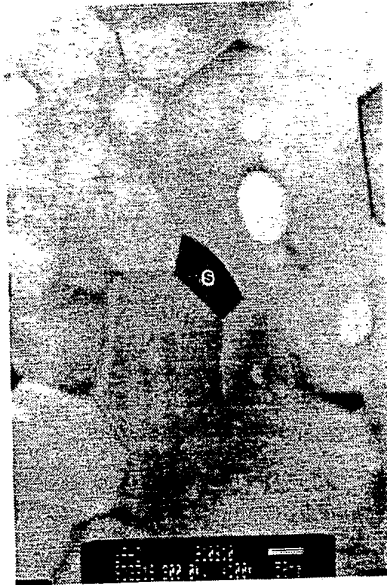


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C04B 35/10, B24D 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 93/08138  (43) 国際公開日 1993年4月29日 (29.04.1993)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01352 (22) 国際出願日 1992年10月16日 (16. 10. 92)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平3/296375 1991年10月16日 (16. 10. 91) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒105 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 平岩 正 (HIRAIWA, Tadashi) [JP/JP] 〒399-07 長野県塩尻市大小屋33-10 Nagano, (JP) 小野文善 (ONO, Fumiyoshi) [JP/JP] 〒399-64 長野県塩尻市宗賀515 Nagano, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 内田幸男 (UCHIDA, Yukio) 〒106 東京都港区東麻布一丁目29番19号 第一栄ビル 内田特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT, DE, JP, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		

(54) Title : SINTERED ALUMINA ABRASIVE GRAIN AND ABRASIVE PRODUCT

(54) 発明の名称 アルミナ質焼結砥粒、および研磨材製品



(57) Abstract

A sintered alumina abrasive grain constituted of  $\alpha$ -alumina crystal grains, wherein the spinel phases do not constitute any continuous phase but deposit as grains at the triple point of the grain boundary and further the spinel phases are substantially homogeneously distributed in the abrasive grain; and an abrasive product obtained from the grain. Preferably, the  $\alpha$ -alumina crystal grain has a mean diameter of 1  $\mu$ m or less and the spinel phase is composed of alumina and an oxide of a metal selected among Ni, Mg and Zn.

(57) 要約

$\alpha$ -アルミナ結晶粒子で構成され、スピネル相が連続することなく粒子として結晶粒界の三重点に析出し、さらにそのスピネル相が砥粒内に実質的に均一に分布しているアルミナ質焼結砥粒、およびこの砥粒から製造される研磨材製品。好ましくは、 $\alpha$ -アルミナ結晶粒子の平均粒径は1  $\mu$ m以下であり、また、スピネル相はNi, MgおよびZnの中から選ばれた金属の酸化物とアルミナとからなる。

情報としての用途のみ

PCTIに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	NL	オランダ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NO	ノルウェー
BB	バルバドス	GB	イギリス	NZ	ニュージーランド
BE	ベルギー	GN	ギニア	PL	ポーランド
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	PT	ポルトガル
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RU	ロシア連邦
BR	ブラジル	IT	イタリア	SD	スーダン
CA	カナダ	JP	日本	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SK	スロヴァキア共和国
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SN	セネガル
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴェエト連邦
CI	コート・ジボアール	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
CS	チェコスロヴァキア	MC	モナコ	UA	ウクライナ
CZ	チェコ共和国	MG	マダガスカル	US	米国
DE	ドイツ	ML	マリ	VN	ヴェトナム
DK	デンマーク	MN	モンゴル		
FI	フィンランド	MR	モーリタニア		
ES	スペイン	MW	マラウイ		

## 明 細 書

## アルミナ質焼結砥粒、および研磨材製品

## 技術分野

本発明は、 $\alpha$ -アルミナ結晶粒子で構成され、微細結晶組織  
5 を有する焼結砥粒、ならびにこの焼結砥粒を用いた砥石、その  
他の研磨材製品に関する。

本発明の砥粒は、硬度および靱性に優れ、この砥粒から得ら  
れる砥石、研磨布紙その他の研磨材製品は研削性能に優れてい  
る。

10

## 背景技術

アルミナ質焼結砥粒は、一般にその結晶サイズが微細な程、  
または硬さが高い程、優れた砥粒となる。微細化された結晶を  
作成する技術として従来からMgOを焼結助剤としてアルミナ  
に添加して結晶粒界にMgスピネルをつくる方法が知られてい  
15 る。また、特開昭56-32369号にはゾルゲル法にて砥粒  
を製造する際、ゲル化形成以前にCo, Hf, Mg, Ni,  
Zn, Zr等を添加することが記載されており、この技術によ  
り微細組織のアルミナ質焼結砥粒を得ている。

特開昭60-231462号には、 $\alpha$ -アルミナ種粒子をアル  
20 ミナゾル中に分散させる方法により焼結結晶組織をサブミク  
ロンにすることが記載されており、この際、Si, Cr, Mg,  
Zrの酸化物をゲルに添加してもよいことも記載されている。

特開昭61-254685号には、ゾルゲル法により、アル  
ミナ質研磨材粒体を製造する方法において、 $\alpha$ -アルミナ、 $\alpha$ -  
25 -酸化第二鉄等の核発生剤を乾燥工程の前に添加することが記

載され、更に、Mg, Zn, Co, Ni, Zr, Hf, Cr, Tiの酸化物の前駆体をゲル分散体中に添加してもよいことも記載されている。

5 また、特開昭64-11184号には、ゾルゲル法によりアルミナ質研磨材粒体を製造する過程で、仮焼粒子にZr, Hf, Co, Ni, Zn, Mgおよび/または希土類金属元素の酸化物またはその前駆体を含浸させ、それらの添加金属が研磨材粒体の内部よりは該粒体の表面または表面近くに高濃度で分布した研磨材粒体が開示されている。

10 上記の種々の製法により微細結晶組織を有するアルミナ質焼結砥粒が製造可能となったが、その微細組織の均一化、更に砥粒の硬さではまだ問題がある。従って、均一な微細組織を有し、硬度がより高く、ひいては、より優れた研削性能をもつ砥粒が熱望されている。

15 研削性能に優れた焼結砥粒を造るためには、その焼結した結晶が微細であることに加えて、その砥粒が十分高い硬度をもつことが必要であり、さらに、研削性能には結晶内の組織および砥粒内の組織も深く関係すると考えられ、これらの組織も配慮されなければならない。

20 発明の開示

上述のような見地から、本発明の目的は、砥粒特性、特に硬度韌性に優れ、研磨材製品としたとき優れた研削性能を発揮するアルミナ質焼結砥粒を提供することにある。

25 本発明によれば、 $\alpha$ -アルミナ結晶粒子で構成され、スピネル相が連続することなく粒子として結晶粒界の三重点に析出し、

さらにそのスピネル相が砥粒内に実質的に均一に分布することを特徴とするアルミナ質焼結砥粒が提供される。

砥粒中の $\alpha$ -アルミナ結晶粒子の平均粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、また、スピネル相がNi, MgおよびZnのうち少くとも一種の金属元素の酸化物とアルミナとからなるものが好ましい。

本発明は、さらに、上記のアルミナ質焼結砥粒からなる砥石および研磨布紙、その他の研磨材製品を提供する。

#### 図面の簡単な説明

10 図1および図2は、本発明の焼結砥粒内の $\alpha$ -アルミナ結晶とスピネル相からなる組織を示すTEM写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

15 本発明の砥粒は、 $\alpha$ -アルミナ結晶粒子からなり、担持金属の酸化物とアルミナとから形成されるスピネル相が連続することなく粒子状に $\alpha$ -アルミナ結晶の粒界の三重点に析出し、更にそのスピネル相がアルミナ質焼結砥粒の表面と内部とで濃度差がなく実質的に均一に砥粒内に分布しているアルミナ質焼結砥粒である。

20 従来のスピネル相を有するアルミナ質焼結砥粒においては、そのスピネル相が $\alpha$ -アルミナ結晶の粒界にアルミナ結晶を覆うように連続して存在しているが、本発明のアルミナ質焼結砥粒ではそのようなことはなく、スピネル相は図1に示すように $\alpha$ -アルミナ結晶の粒界の三重点に粒子状に析出しており、更にそのスピネル相がアルミナ質焼結砥粒の表面と内部とで濃度  
25 差がなく実質的に均一に砥粒内に分布している。図1は、後記

実施例 1 で得られた本発明のアルミナ質焼結砥粒の TEM 写真 (倍率 14 万倍) であって、中央に黒色の粒子状に存在し、S と表示してある部分がスピネル相であり、その周りが  $\alpha$ -アルミナ結晶である。

5 本発明のアルミナ質焼結砥粒は非常に高い靱性および硬度などを有している。概して、その破壊靱性値 (タフネス; 測定法は後述する) は約 30% 以上、硬度 (ビッカース、500 g 荷重) は約 20 Gpa 以上、密度は理論値の約 95% 以上である。本発明の砥粒がこれらの砥粒性能に優る理由は、断定はできないが、次のように考えられる。すなわち、スピネル相がアルミ  
10 ナ結晶粒界の三重点に粒子状にあるため、そのスピネル相が分散粒子として作用し、砥粒としての前記の諸性能を著しく向上させている。すなわち、スピネル相である分散粒子がアルミナ結晶との熱膨張差に基づく圧縮応力の向上に役立つとともに、  
15 砥粒として使用している際生じた亀裂もその分散粒子によって伝播するのを止めたり、分散粒子によってその亀裂が偏向して進みそのため、亀裂長さが長くなり破壊エネルギーを吸収し亀裂進展を抑制するなどの現象にもとづき靱性などが向上すると考えられる。

20 本発明のアルミナ質焼結砥粒内の  $\alpha$ -アルミナ結晶は微細であるとともに結晶サイズが揃っている。本発明の砥粒を構成する  $\alpha$ -アルミナ結晶粒子は、一般に、平均粒径が 1  $\mu$ m 以下であり、好ましくは平均粒径 0.8 ~ 0.05  $\mu$ m で、最大径 1  $\mu$ m またはそれ以下であり、更に好ましくは平均粒径 0.3 ~ 0.05  
25  $\mu$ m で、最大径 0.4  $\mu$ m またはそれ以下である。そして、結晶

サイズがほぼ一様である。このように、 $\alpha$ -アルミナ結晶粒子の粒径が小さく且つ一様であることは、上記のようにスピネル相がアルミナ結晶粒界の三重点に粒子状に析出して砥粒内に均一に分布することと相俟って、砥粒の靱性、硬度などの砥粒性能の向上に寄与していると考えられる。

次に、本発明のアルミナ質焼結砥粒の製造方法を説明する。

本発明の砥粒は、ゾルゲル法と含浸法との組合せによって製造される。すなわち、(擬)ベーマイト(例えば、Condea社から SB Pural Alumina なる商品名で市販されている)を硝酸その他の酸と混合して、まずゾル化する。次いで、粒径  $0.2 \mu\text{m}$  以下、望ましくは、 $0.1 \mu\text{m}$  以下の  $\alpha$ -アルミナ微粒子またはコランダム構造を有する  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の前駆体のうち少なくとも一種類の微粒子、または、これらの元素を固溶した  $\alpha$ -アルミナ微粒子を上記アルミナゾルに種として添加し、ゲル化する。なお、(擬)ベーマイトとこれらの微粒子を混合した後に酸を混合してゾル化し、次いでゲル化してもよい。

種として添加する上記微粒子の添加量はアルミナゾル中のアルミナの重量に対し、 $0.3 \sim 3$  重量%が好ましい。 $0.3$  重量%未満では、砥粒のアルミナ結晶サイズが微細にならず、また  $3$  重量%を超えても結晶の微細化がさらに向上することは殆ど認められない。

ゲル化後、乾燥して乾燥ゲルとし、所定の砥粒の粒度になる

ように粉碎、整粒し、その後900℃以下で仮焼する。仮焼された粒子は放置するとまた吸湿するが、吸湿前の状態で乾燥ゲルの自由水および結晶水の大部分、好ましくは全水分量の95重量%以上が除去されるまで仮焼温度に保持する。仮焼温度が900℃を超えると仮焼ゲル中に十分に細孔が形成されず、次に述べるスピネル相形成成分を含む溶液が粒子内に所定の量含浸され難く、特に砥粒内部への含浸が困難となる。また、仮焼ゲル中の残存水分が多くなる。乾燥ゲルの全水分量の95%未満の除去率でも同様な困難を生ずる。

- 次に、アルミナとスピネルを形成する金属元素であるNi, Co, Mg, Cu, Znの中から選ばれた少なくとも1種の金属の塩の溶液を調製する。この溶液を仮焼ゲルに含浸する。含浸された金属イオンは焼結工程によって酸化物としてアルミナとのスピネルを形成する。スピネルを形成する金属元素のうちNi, MgおよびZnが好ましく、また、塩としては塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩等が使用できる。塩を溶かす溶媒としては水、エタノール、メタノール、エーテル、アセトン等が使用できるが、表面張力の小さな溶媒の方が砥粒内部への含浸効果が大きいので、エタノール、メタノールが好ましく、生産コスト的には水が好ましい。これらの塩の濃度は溶解度の上限に近い方が好ましく、そのため、塩を溶かす溶媒は温度を上げて溶解度を高めた状態で使用することが望ましい。塩を溶解した溶液は濃度が高いため、その溶液を前述の仮焼ゲルに含浸するには、その溶液と仮焼ゲルとを混合するような状態で行なうが、より好ましい方法としては溶液をスプレー滴下し、仮



焼ゲルに接触させるのがよい。

含浸溶液の仮焼ゲルへの担持量は、アルミナスピネルとして  
3～30重量%の範囲が適し、5～20重量%がより好ましい。  
担持量が3重量%未満では砥粒の結晶粒界の三重点に析出する  
5 スピネル相の量が少なく、砥粒としての靱性が高くなく、また  
30重量%を超えると特に砥粒の硬度の低下を来たす。

含浸後の仮焼ゲルは乾燥するが、本発明の砥粒を製造するには、この乾燥の方法および条件が非常に重要である。乾燥の方法および条件を適切に選定することによって、本発明の砥粒、  
10 すなわち、スピネル相が $\alpha$ -アルミナ結晶の周囲を連続して覆うように存在せず、砥粒中の $\alpha$ -アルミナ結晶粒子の粒界の三重点に析出し、更にそのスピネル相がアルミナ質焼結砥粒の表面と内部とで、濃度差がなく均一に砥粒内に分布している砥粒  
15 が得られる。この点で、本発明の砥粒は、特開昭64-11184号に記載されるような添加金属の濃度が研磨材粒体の内部よりは表面または表面近くの方が高い研磨材粒体とは基本的に異なり、砥粒性能もより向上したものとなる。

次に、スピネル相形成成分含浸後の仮焼ゲルの乾燥の方法および条件について詳しく説明する。

20 本発明の砥粒を作成するには、乾燥中に粒子内で含浸溶液が移動しない乾燥方法をとることが必要である。これを達成する方法の一つとして、凍結乾燥がある。凍結乾燥によれば、溶液が凍結し固体状態となり、それから水分が昇華するため乾燥中に粒子内での溶液の移動が起こらないため、溶液内のスピネル  
25 となる成分が含浸された状態のまま移動せず担持され、粒の表

面と内部とでスピネルの濃度差が生じない。

また、別法として、仮焼ゲル粒子内に万遍無く均一に存在する細孔内に毛管水がない状態、すなわち、含水率の減少量が乾燥時間に比例する期間である恒率乾燥期間と含水率の減少量が乾燥時間とともに低下する期間である減率乾燥期間との境となる限界含水率以下で乾燥を行なうことによっても、乾燥中に含浸溶液の移動を極力減少し、含浸溶液中のスピネルとなる金属成分の粒内の偏析を防ぐことができる。このためには、前述のように仮焼ゲルに含浸せしめる溶液の塩濃度を高くして水分を少なくするか、あるいは、含水率が高い恒率乾燥期間を短くなるように含浸仮焼ゲルを乾燥すればよい。900℃以下で仮焼したゲルは $\gamma$ -アルミナからなるため、その限界含水率は、約40重量%（ドライベース）である。従って、40重量%以上の水分を含む含浸仮焼ゲルを乾燥する場合には、限界含水率に達するまでの乾燥を速くすることにより粒子の表面と内部での偏析を防ぐことができる。限界含水率以上の水分を含む含浸仮焼ゲルを速く乾燥する方法としては、流動乾燥、回転式乾燥、攪拌式乾燥等を採用することができる。

このように偏析が起こらないような方法および条件下に含浸仮焼ゲルを十分に乾燥する。乾燥温度は含浸溶液の溶媒により異なるが、沸点に近いと偏析も起き易いため比較的低温で乾燥するのが好ましい。十分に乾燥が行なわれた後、場合によっては、含浸溶液の成分である $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等を除くため900℃以下の仮焼温度まで再び加熱処理をしてもよい。

その後、含浸仮焼ゲルをロータリーキルン等の炉で加熱し焼結させる。加熱は最高温度を1,100~1,400℃の温度範囲にして行なう。この際に、900℃~1,100℃の温度範囲を90秒以内で急熱処理するのが好ましい。急熱することにより  
5  $\gamma$ -アルミナから $\alpha$ -アルミナへの相変態が急激に起こるとともに焼結組織の緻密化が促進され、硬度が向上する。

焼結温度における保持時間は温度が高い程短くなる。例えば、1,400℃では20秒程度、1,100℃では10時間程度が適当である。一般に、保持温度が1,200~1,300℃の範囲では30秒ないし10分間、また1,100~1,200℃の範囲では10分ないし10時間の範囲で選ぶことが好ましい。また、1,100~1,300℃の範囲で30秒ないし10分間保持した後、さらに1,000~1,200℃で1~100時間保持するような二段焼結処理をしてもよい。最高温度が1,400℃を超え  
10  
15  
ると硬度は約20GPa以上になるが、 $\alpha$ -アルミナ結晶サイズの平均粒径を1.0 $\mu$ m以下にすることは難しく、また、最高温度が1,100℃未満の場合では $\alpha$ -アルミナ結晶サイズは平均0.2 $\mu$ m以下となるが、硬度は18GPa以下であり、理論密度の95%を下回る砥粒しか得られない。

20 前述のように焼結した後、室温にまで冷却し、目的とする砥粒の所定粒度に再度篩分け等で整粒し、目的の粒度をもつ砥粒を得る。

本発明の砥石は、上述の砥粒をビトリファイドボンド、メタルボンドまたはレジンボンド等の結合剤で成形硬化させること  
25 によって製造される。特に結合剤の中でもビトリファイドボン

ドを用いた砥石が好ましい。ビトリファイドボンド砥石に用いられている結合剤は長石、陶石、ホウ砂、粘土等を適宜混合して調製される一般的にフリットといわれるもので、その成分は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  等である。ビトリファイド砥石は、このような結合剤に若干のデキストリン等の糊剤を入れて、砥粒と混合し、プレス成形し、乾燥した後、焼成して造られる。焼成に際しては、砥粒の結晶サイズを粗大化することのないよう、焼成温度は  $950 \sim 1,150^\circ\text{C}$  が好ましい。

また、研磨布紙は、基材と砥粒とを接着剤で接着させることにより製造される。接着剤としては優れた研磨特性と耐水性のためにフェノール樹脂系接着剤が好ましく、レゾルシノールまたはその誘導体を併用することにより硬化条件を緩和することもできる。

研磨布紙用基材としては、紙、織布、不織布等が例示される。以下、実施例について本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

Condea社製擬ベーマイト(SB Pural Alumina) 600 g を水 2 l に分散し、種として  $\text{NiTiO}_3$  ( $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ ) 微粒子 ( $d_{50} = 0.038 \mu\text{m}$ ) を 3.72 g (アルミナゾル中のアルミナ重量に対し、0.62 重量%に相当) 含む分散水溶液 225 ml を添加し、70%  $\text{HNO}_3$  水溶液 37.5 ml と水 112.5 ml との混合液を添加してアルミナゾルを調製した。このゾルを SUS 製バットにて  $120^\circ\text{C}$  で 24 時間定温静置乾燥を行ない乾燥ゲルを得た。それを粉碎、篩分けし  $500 \sim 350 \mu\text{m}$  の粒に

整粒した。これは最終砥粒として J I S R 6 0 0 1 - 1 9 7 3 の # 6 0 に相当する。

この粒子を 7 5 0 ° C で 1 5 分間仮焼し、残留水分、結晶水および H N O <sub>3</sub> を除去した。この際の全水分量は 3 重量%であった。この仮焼ゲルを粉碎し、粉末 X 線回折法にて解析したところ  $\gamma$ -アルミナであることを確認した。また、この仮焼ゲルは比表面積 2 0 0 m<sup>2</sup>/g を有し、細孔を有する多孔体であった。

N i ( N O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O 2 2. 8 g を水 1 1 0 ml に溶解し、この水溶液と上記仮焼ゲル 1 5 0 g とを合わせた。室温にて 6 0 r. p. m. の回転型混合器により 3 0 分間混合し、仮焼ゲルの細孔に N i イオンを含浸せしめた。その後、同一回転数で回転型混合乾燥器の温度を 5 0 ° C に上げ、3 時間処理し、乾燥を終了した。得られた N i 担持仮焼ゲルをロータリーキルンにて 6 0 秒で常温から急熱し、1, 3 0 0 ° C の焼成温度にて 2 分間保持した後、更にマッフル炉にて 1, 0 7 5 ° C で 1 0 時間熱処理した。

得られた砥粒は密度 3. 9 6 g / cm<sup>3</sup> (理論値の 9 8. 3 %)、粒子の荷重 5 0 0 g でのビッカース硬度 2 4. 5 GPa であった。S E M によりアルミナ結晶サイズを測定したところ、平均粒径  $d_{50} = 0. 1 5 \mu m$ 、最大径 0. 2 4  $\mu m$  であり、砥粒内スピネル含有量は 9. 0 重量%であった。

また、砥粒の靱性値を次のように測定した。すなわち、350 ~ 2 5 0  $\mu m$  の範囲の砥粒 ( J I S - R 6 0 0 1 - 1 9 7 3 の # 6 0 ) のうち 3 0 0 ~ 2 5 0  $\mu m$  の範囲の砥粒を 0. 4 g 使用し、その試料と 6 mm  $\phi$  鋼球 1 個とを容量 2. 0 ml の鋼製カプセル

に入れ、 $3,000 \pm 100$  r.p.m.の回転にて30秒間粉碎し、  
127  $\mu$ mの篩にて篩分けし、その篩上の試料の残存量を重量  
%で表わしたタフネス値として砥粒の靱性値とした。この値が  
高い程、高靱性であることになり、実施例1の砥粒はタフネス  
5 値38%と従来にない高靱性値を示した。

更に、上記の砥粒を10mm $\phi$ 、10mmhの円柱状の真鍮製の  
支持台に接着剤アロンアルファで固定し、表面を最終として  
#8000のダイヤモンドスラリーで研磨し、砥粒内部を露出  
し、それをEPMAによるスピネル構成元素の分析に供した。  
10 EPMAにより砥粒内のスピネル相構成元素であるNiの分布  
を分析した結果、Niスピネルは砥粒内に均一に分布していた。

また、砥粒を樹脂包埋し、40  $\mu$ mまでディンプリング後、  
イオンシニングを行ない、Mo製単孔メッシュに支持せしめる  
ことによってTEMによる組織解析用の試料を調製した。TE  
15 Mにより組織を観察した結果、図1および図2の写真に示すよ  
うに、スピネル相は粒子状で粒径1  $\mu$ m以下のアルミナ結晶粒  
界の三重点に析出していた。

#### 実施例2

担持する金属元素としてNiの代わりにMgを用い、すなわ  
20 ち、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を48.3g使用して含浸溶液を  
調製した他は実施例1と同一条件にて同一処理を行なった。そ  
の結果、表1に示す特性の砥粒を得た。また、実施例1と同様  
な砥粒のTEMによる観察およびEPMAによる分析の結果、  
Mgスピネル相はアルミナ結晶の粒界の三重点に存在し、その  
25 スピネル相は砥粒内の表面と内部とで濃度差はなく存在してい

た。

### 実施例 3

担持する金属元素としてNiの代わりにZnを用い、すなわち、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を21.1g使用して含浸溶液を調製した他は実施例1と同一条件にて同一処理を行なった。その結果、表1に示す特性の砥粒を得た。

また、実施例1と同様に砥粒を解析したところ、Znスピネル相はアルミナ結晶粒界の三重点にあり、砥粒内の偏在はなかった。

### 10 実施例 4 および 5

NiTiO<sub>3</sub>微粒子を2.48g（アルミナゾル中のアルミナ重量に対し、0.41重量%に相当）および4.96g（アルミナゾル中のアルミナ重量に対し、0.83重量%に相当）含む分散水溶液225mlをそれぞれ添加し、実施例4および5の#60の砥粒を得た。他の条件および処理法は、実施例1と全く同じである。その結果、表1に示す特性の砥粒を得た。

また、この砥粒を実施例1と同様に観察、分析したところスピネル相は三重点に存在し、砥粒内の偏在はなかった。

### 実施例 6

20 種としてNiTiO<sub>3</sub>微粒子の代わりに $\alpha$ -アルミナ微粒子（比表面積 $52\text{ m}^2/\text{g}$ ）を6.0g（アルミナゾル中のアルミナ重量に対し、1.0重量%に相当）含む分散水溶液45mlを添加した他は実施例1と同一の条件にて処理して砥粒を得た。その砥粒の特性を表1に示す。

25 また、この砥粒を実施例1と同様に観察、分析したところ、

スピネル相はアルミナ結晶粒界の三重点に存在し、砥粒内の表面と内部とで偏在はなかった。

#### 比較例 1

5 仮焼ゲルに対し、スピネル形成金属の塩の水溶液を含浸しなかった他は実施例 1 と同一条件にて処理して砥粒を得た。砥粒の特性を表 1 に示す。

#### 比較例 2

特開昭 6 0 - 2 3 1 4 6 2 号の実施例を追試する目的で下記の方法により砥粒を製造した。

10 Condea社の SB Pural Alumina の擬ペーマイト 2 0 0 g と水 1. 5 ℓ をビーカー内で混合した。次に、3. 6 重量% HNO<sub>3</sub> 水溶液を 0. 3 ℓ 添加し、pH 値を 2 としてゾル化した。

15 次に、容量 7. 3 ℓ のアルミナポットに 7 kg のアルミナボールを入れ、水 1. 5 ℓ を入れて空隙状態で 9 6 時間、6 0 r. p. m. にて回転することによって得られる摩擦の破片粉を含むスラリーを造った。この破片粉の比表面積は 7 5 m<sup>2</sup>/g であった。

20 この破片粉 9. 0 g (アルミナゾル中のアルミナ重量に対し 1. 5 重量% に相当) を含む上記スラリーを添加し、2 時間攪拌後、そのゾルをバットに移し、8 0 °C で 4 8 時間、その後 12 0 °C で 2 4 時間乾燥した。乾燥後、乾燥ゲルを粉碎し、最終砥粒の粒度が 3 5 0 ~ 2 5 0 μm の # 6 0 の砥粒になるように篩分けし、その整粒乾燥ゲルを 7 5 0 °C で 1 時間処理し、硝酸に伴う NO<sub>x</sub> を除去した後、ロータリーキルンにて 1, 4 0 0 °C で 1 分間焼成した。

25 得られた砥粒の特性を表 1 に示す。



## 比較例 3

特開昭 64-11184 号の実施例に基づき下記の方法により砥粒を製造した。

5 実施例 1 において種  $\text{NiTiO}_2$  微粒子を使用しなかった他は同一条件で処理して仮焼ゲルを造った。

その後、仮焼ゲル 150 g を 1,000 ml 容量のガラス製口過  
10 フラスコに入っている  $\text{Ni}$  硝酸塩水溶液（濃度 15 wt%）500 g 中に添加した。このフラスコに栓をして、アスピレータで減圧にし、1 分間保持し、粒子内の空気を除去し、 $\text{Ni}$  硝酸塩溶液を粒子内の気孔に満たした。

その後、No. 4 口紙にて過剰の硝酸塩溶液を除去するために口過した。その粒体を強制空気オープン中にて 100°C で乾燥した。

その後、特開昭 64-11184 号の実施例 1 と同様にホット  
15 トゾーン供給端温度 350°C、出口端温度 800°C にて焼成し、さらに、1,380°C キルンにて 5 分滞留で熱処理した。得られた砥粒の特性を表 1 に示す。

実施例 1 と同様にスピネル相の観察と分析を行なった結果、  
20  $\text{Ni}$  スピネル相はアルミナ結晶間の粒界にアルミナ結晶を包囲するように連続相として存在し、粒界三重点には存在しなかった。また、砥粒の表面と内部とを比較したところ表面のスピネル相濃度は内部の濃度の 1.5 ~ 2.0 倍であった。

## 比較例 4

比較例 3 と同様な方法により砥粒を作成した。但し、実施例  
25 1 と同様に種として  $\text{NiTiO}_2$  微粒子を加えた。得られた砥

粒の特性を表1に示す。

実施例1と同様にスピネル相の観察と分析を行なった結果、  
粒ごとにNiスピネル含有量が異なり、含有量は0.5～  
30重量%の範囲で分布していた。その平均値は9.0重量%で  
5 あった。また、Niスピネル相は砥粒表面ではアルミナ結晶間  
の粒界にアルミナ結晶を包囲するように連続相として存在する  
とともに、粒界三重点にもスピネル相は存在し、砥粒内部では  
粒界の三重点のみに存在していた。また、砥粒の表面と内部と  
10 の比較では表面におけるスピネル相の濃度は内部の濃度の1.5  
～2.0倍であった。

#### 比較例5

実施例1と同様にして得られた仮焼ゲルにNi硝酸塩水溶液  
を混合含浸した。混合後、実施例1と異なり、この混合物をS  
US製バットに移し、熱風循環式乾燥器にて50℃、24時間  
15 静置乾燥した。その後は、再び実施例1と同様の条件にて処理  
を行ない砥粒を得た。得られた砥粒の特性を表1に示す。

実施例1と同様にスピネル相の観察と分析を行なった結果、  
Niスピネル相の状態および砥粒の表面と内部とのスピネル相  
濃度差は比較例4と同様であった。

表 1  
砥粒特性

特性値 実施例 No. 比較例 No.	密 度		砥粒内アルミナ結晶		砥 粒 内 スピネル量 (wt%)	ビッカース 硬 (500g荷重) (GPa)	タフネス値 (%)
	(g/cm <sup>3</sup> )	対理論値 (%)	平均粒径 d <sub>50</sub> (μm)	最大径 (μm)			
実施例 1	3.96	98.3	0.15	0.25	9.0	24.5	38
" 2	3.86	98.7	0.17	0.27	17.4	23.1	37
" 3	3.99	99.0	0.19	0.29	8.3	23.7	30
" 4	3.91	97.0	0.17	0.26	9.0	24.1	37
" 5	3.97	98.5	0.16	0.30	9.0	24.9	36
" 6	3.98	98.8	0.15	0.25	9.0	24.1	35
比較例 1	3.83	96.2	0.24	0.47	0.0	21.9	12
" 2	3.89	97.7	0.30	0.50	0.0	22.5	13
" 3	3.78	93.8	0.51	≒5.0	9.0	19.5	8
" 4	3.90	96.8	0.16	0.34	9.0	22.0	21
" 5	3.90	96.8	0.21	0.33	9.0	22.5	20

## 実施例 7 ~ 1 2

実施例 1 ~ 6 で得た # 6 0 の砥粒 1 0 0 重量部に対し、ビトリファイド砥石用ボンドとしてホウケイ酸フリットを 1 3 重量部、さらに、デキストリン 2 重量部、水 2. 5 重量部をミキサーで混合した。なお、使用したホウケイ酸フリットの組成は、  
5 SiO<sub>2</sub> 7 0 重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7 重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 8 重量%、  
(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 4 重量%、(CaO+MgO) 0. 5 重量%  
%であった。混合後、プレス成型し、その砥粒率 4 5 % の成型体を 1 1 0 °C で乾燥した後 1, 0 5 0 °C で 2 0 時間熱処理した。  
10 次いで、冷却したが、その際、特に 5 0 0 ~ 6 0 0 °C の間はゆっくり行い、放冷した。このようにして J I S R 6 2 1 0 に規定される結合度 K のビトリファイド砥石を造った。実施例 1 ~ 6 の砥粒に対応して造った砥石の寸法は、2 0 0 mm × 1 9 mm × 7 6. 2 mm であり、それらの砥石をそれぞれ実施例 7 ~ 1 2 と  
15 する。

上記ビトリファイド砥石について下記の試験条件で研削性能を評価した。

## 試験条件

機 械：岡本平研 CFG-52 (3.7 kW)  
20 研削方式：プランジ研削 ダウン・カット 手動切込  
被削材：SUJ-2 (H<sub>RC</sub>60)、  
1 0 0 mm 長 × 5 0 mm 高 × 1 0 mm 厚  
砥石周速度：2. 0 0 0 m / min  
テーブル速度：2 0 m / min  
25 切込寸法：Δ<sup>R</sup> 2 0 μm / pass

総切込寸法 : 5 mm

研削幅 : 10 mm

スパークアウト : 1

研削油 : ノリタケクール K-82B (水溶性研削油)

5 ドレス条件 : 単石ダイヤモンドドレッサー

切込み :  $\Delta^R$  20  $\mu$ m/pass

リード : 0.2 mm/r.p.m.

スパークアウト : なし

比較例 6 ~ 10

10 比較例 1 ~ 5 の # 60 の砥粒をそれぞれ用いて、実施例 7 と同様にビトリファイド砥石 (実施例 7 と同一寸法) を作成した。それらを比較例 6 ~ 10 とする。

15 上記ビトリファイド砥石について実施例 7 ~ 12 と同一試験条件で研削性能を評価したところ、研削比、最大消費電力費 (無負荷電力 (0.4 kW) を除いた値) および面粗さは表 2 に示すとおりであった。

20

表 2

砥石 実施例 No. 比較例 No.	砥粒 実施例 No. 比較例 No.	研削比 (mm <sup>3</sup> /mm <sup>3</sup> )	最大消費 電力費 (kW/cm)	面粗さ (μRZ)
実施例 7	実施例 1	218	1.1	4
" 8	" 2	200	1.1	5
" 9	" 3	125	1.3	7
" 10	" 4	165	1.2	5
" 11	" 5	142	1.1	6
" 12	" 6	170	1.2	5
比較例 6	比較例 1	70	1.5	19
" 7	" 2	75	1.3	18
" 8	" 3	20	1.8	15
" 9	" 4	120	1.5	16
" 10	" 5	140	1.4	16

表 2 からわかるように、本発明の砥粒を使用して作成した砥石の研削比は、特開昭 6 0 - 2 3 1 4 6 2 号に開示された方法により得られた砥粒（比較例 2）を用いた砥石（比較例 7）に比べて 2 ~ 3 倍程度、またスピネル相形成成分を含浸していない砥粒（比較例 2）の砥石（比較例 6）よりも同様に 2 ~ 3 倍程度高い性能を示す値を得た。さらに、特開昭 4 6 - 1 1 1 8 4 号の実施例に基づき種を用いずに作成した砥粒（比較例 3）を用いた砥石（比較例 8）に比べると 7 ~ 1 1 倍程度と高く、また、種を用いた他は同様に作成した砥粒（比較例 4）を用いた砥石（比較例 9）よりも高かった。

本発明の砥粒で作成した砥石は研削性能がよいのに最大消費電力費も比較例に比べて低い値を示しており、さらに面粗さも、比較例に比べて優れており、比較例で見られる砥石の焼けも本発明のもの（実施例 7 ~ 1 2）には、全く見られなかった。種々の研削性能の面で本発明砥粒は、従来にない画期的な砥粒であることが分かる。

### 実施例 1 3

レゾルシノール 1.0 重量部をエタノール 1 0 重量部に溶解し、これと実施例 1 で得た # 6 0 の本発明砥粒 1 0 0 重量部とを混合した後、1 0 0 °C にて 1 時間乾燥してエタノールを蒸発除去し、表面がレゾルシノールでコーティングされた状態の研磨材を得た。

圧縮不織布基材にフェノール樹脂接着剤 B R L - 2 8 6 7（固形分約 7 0 %、昭和高分子（株）製）を 1 0 0 g / m<sup>2</sup> の割合で均一に塗布した後、その上に上記コーティング処理され

た研磨材を散布し、過剰の研磨材を除去した。なお、このときの研磨材の基材への付着量は  $250 \text{ g/m}^2$  であった。このものを  $80^\circ\text{C}$  で4時間乾燥した後、さらにその上に前記接着剤を  $200 \text{ g/m}^2$  の割合で均一に塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で4時間乾燥させた後、2時間で  $80^\circ\text{C}$  から  $135^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $135^\circ\text{C}$  で30分間保持して研磨布を得た。

#### 産業上の利用分野

本発明のアルミナ質焼結砥粒は、上記実施例に示されるように、砥粒性能、特に、硬度および靱性に優れ、また、この砥粒を用いて作成される砥石などの研磨剤製品は研削比、消費電力、面粗さなどの研削性能に優れている。従って、本発明のアルミナ質焼結砥粒はビトリファイド砥石、レジノイド砥石などの砥石および研磨ベルト、ファイバードィスク、研磨布などの研磨布紙などとして有用である。



## 請 求 の 範 囲

- 5 1.  $\alpha$ -アルミナ結晶粒子で構成され、スピネル相が連結することなく粒子として結晶粒界の三重点に析出し、さらにそのスピネル相が砥粒内に実質的に均一に分布することを特徴とするアルミナ質焼結砥粒。
2. スピネル相がニッケル、マグネシウム、亜鉛、コバルトおよび亜鉛の中から選ばれた少くとも一種の金属の酸化物とアルミナとのスピネルである請求範囲の第1項記載のアルミナ質焼結砥粒。
- 10 3. スピネル相がニッケル、マグネシウムおよび亜鉛の中から選ばれた少くとも一種の金属の酸化物とアルミナとのスピネルである請求範囲第1項記載のアルミナ質焼結砥粒。
4. スピネル相の量が3～30重量%である請求の範囲第1項が第3項までのいずれかに記載のアルミナ質焼結砥粒。
- 15 5.  $\alpha$ -アルミナ結晶粒子の平均粒径が1  $\mu$ m以下である請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載のアルミナ質焼結砥粒。
- 20 6.  $\alpha$ -アルミナ結晶粒子の平均粒径が0.8～0.05  $\mu$ mで、最大径が1  $\mu$ mまたはそれ以下である請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載のアルミナ質焼結砥粒。
7. 理論値の95%以上の密度、本文中に記載される測定法により求められる靱性値が30%以上、ビッカース硬度（荷重500 g）が20 GPa以上である請求の範囲第1項から第6項までのいずれかに記載のアルミナ質焼結砥粒。
- 25 8. 請求の範囲第1項から第7項までのいずれかに記載され

るアルミナ質焼結砥粒から製造された研磨材製品。

9. 砥石である請求の範囲第8項記載の研磨材製品。

10. 研磨布紙である請求の範囲第8項記載の研磨材製品。

FIG. 1

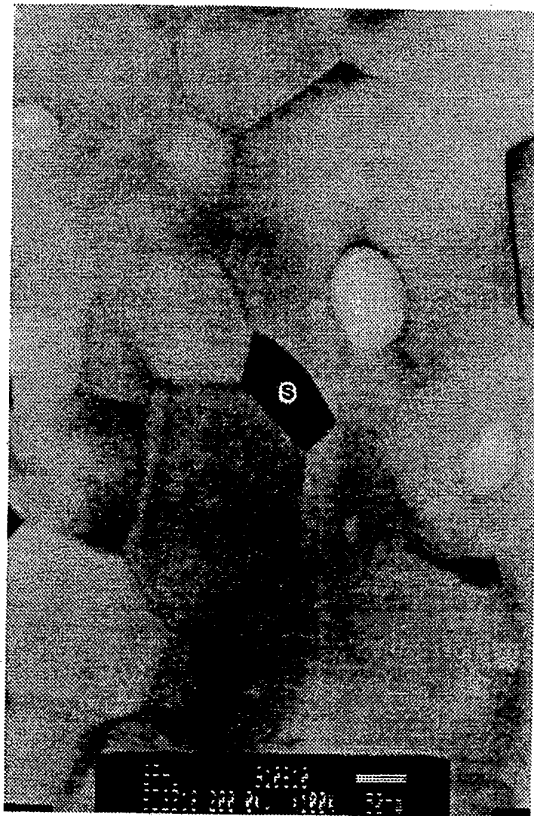
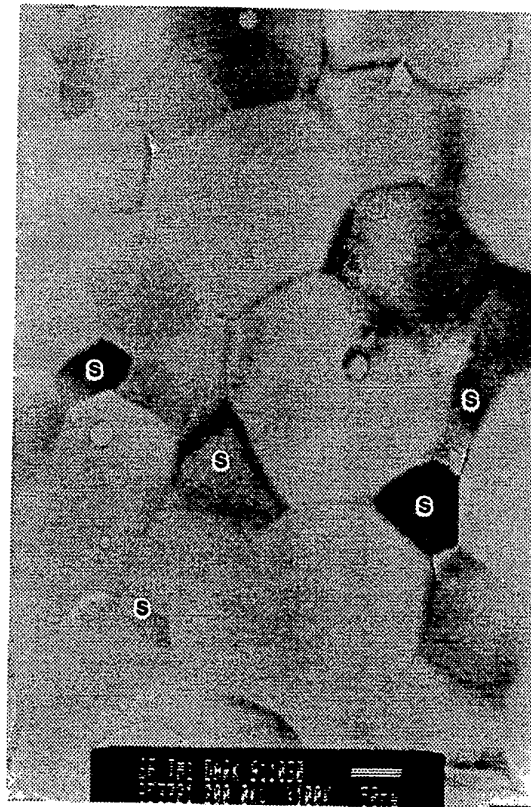


FIG. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01352

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl <sup>5</sup> C04B35/10, B24D3/00				
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
<b>Classification System</b>	<b>Classification Symbols</b>			
IPC	C04B35/10, B24D3/00			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>				
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1992		
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1992		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>				
<b>Category <sup>*</sup></b>	<b>Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></b>	<b>Relevant to Claim No. <sup>13</sup></b>		
A	JP, A, 64-11184 (Minnesota Mining & Mfg. Co.), January 13, 1989 (13. 01. 89), (Family: none)	1-10		
A	JP, A, 2-501209 (Norton Co.), April 26, 1990 (26. 04. 90), & EP, A1, 335930	1-10		
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
November 5, 1992 (05. 11. 92)	November 24, 1992 (24. 11. 92)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP92/01352

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC)	Int. Cl. <sup>5</sup> C04B35/10, B24D3/00		
II. 国際調査を行った分野			
調査を行った最小限資料			
分類体系	分類記号		
IPC	C04B35/10, B24D3/00		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報	1926-1992年		
日本国公報実用新案公報	1971-1992年		
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号	
A	JP, A, 64-11184 (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチュアリング カンパニー), 13. 1月. 1989 (13. 01. 89), (ファミリーなし)	1-10	
A	JP, A, 2-501209 (ノートン カンパニー), 26. 4月. 1990 (26. 04. 90), & EP, A1, 335930	1-10	
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進 歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日	05. 11. 92	国際調査報告の発送日	24. 11. 92
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員	4 G 8 9 2 4
		特許庁審査官	石 井 良 夫 ©