

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6725115号  
(P6725115)

(45) 発行日 令和2年7月15日(2020.7.15)

(24) 登録日 令和2年6月29日(2020.6.29)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C O 4 B 35/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B 35/10	
<b>B 2 4 D 3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 4 D 3/00	3 2 O A
<b>C O 4 B 41/87</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B 41/87	N

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2017-248428 (P2017-248428)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成29年12月25日(2017.12.25)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2019-112271 (P2019-112271A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	令和1年7月11日(2019.7.11)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	令和2年2月21日(2020.2.21)		弁理士 大谷 保
早期審査対象出願		(74) 代理人	100131635
			弁理士 有永 俊
		(74) 代理人	100154461
			弁理士 関根 由布
		(72) 発明者	官石 壮
			長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工セラミックス株式会社 塩尻工場内
		審査官	西垣 歩美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナ焼結体、砥粒、及び砥石

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミナ結晶粒を含む内層と、  
該内層の少なくとも一部を外側から覆い、アルカリ土類金属の含有率が前記内層よりも高く、アルミナ結晶粒を含む外層と、を有するアルミナ焼結体であって、  
前記アルカリ土類金属がカルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記外層の厚さは1 ~ 100 μmであり、  
前記外層に含まれる前記アルカリ土類金属の含有率は酸化物換算で1.0 ~ 30.0質量%であり、かつ  
不可避不純物以外のケイ素を含まないアルミナ焼結体。

【請求項2】

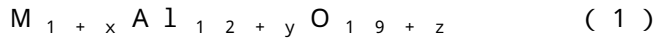
前記アルミナ焼結体の全体におけるアルカリ土類金属の含有率は酸化物換算で0.05 ~ 4.8質量%である請求項1に記載のアルミナ焼結体。

【請求項3】

前記外層は前記内層の表面の25%以上を覆う請求項1 または 2に記載のアルミナ焼結体。

【請求項4】

下記一般式(1)で表される化合物を含む請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載のアルミナ焼結体。



(式中、Mはカルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群から選択される少なくとも1種であり、 $-0.3 < x < 0.3$ かつ $-1.5 < y < 1.5$ かつ $-2.0 < z < 2.0$ かつ $2x + 3y = 2z$ である)

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のアルミナ焼結体からなる砥粒。

【請求項6】

請求項5に記載の砥粒の層を作用面に有する砥石。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、アルミナ焼結体、砥粒、及び砥石に関し、特にアルカリ土類金属元素を含むアルミナ焼結体、砥粒、及び砥石に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミナ焼結体は、高硬度、高強度、高耐熱性、高耐摩耗性及び高耐薬品性等に優れるという特徴を生かして様々な産業分野で使用されている。これらのアルミナ焼結体の用途の一例として砥石がある。

【0003】

自動車を中心とする輸送用機器あるいは産業用機械を構成する部品の材料として、特殊合金が多用されつつある。これらの特殊合金は通常のSUS304等に比べて硬いため、これらを加工するために、従来にはなかった「研削比」の高い重研削砥石が市場で求められている。ここで、「研削比」とは砥石の性能を示す指標で以下の式によって示される。研削比が高いほど、砥石の性能は高い。

20

$$\text{研削比} = \text{被削材が削られた量 (研削量)} / \text{砥石の摩耗量} \quad (A)$$

【0004】

一般的に、少ない砥石で多くの被削材を削ることができれば性能が良いと判断されるが、砥石の研削比はその砥石に使用される砥粒の硬度、強度、及び靱性に影響される。また、結合剤としては主にフェノール樹脂等が用いられるため、砥粒の樹脂親和性も求められる。研削比と硬度との間、研削比と強度または靱性との間、及び研削比と樹脂親和性との間には、次のような関係があると考えられている。

30

(1) 砥粒の硬度が高くなると研削量が増えるため研削比は高くなる。

(2) 強度または靱性が高くなると砥粒が破断する量が少なくなるため研削比は高くなる。

(3) 砥粒の樹脂親和性が高くなると砥粒が砥石から脱粒しづらくなるため研削比は高くなる。

【0005】

すなわち、研削比の式における分子部分は砥粒の硬度に影響され、分母部分は砥粒の強度または靱性及び樹脂親和性に影響される。大きい研削比の砥石を得るためには硬度、強度及び靱性、樹脂親和性をいずれも高くすることが理想的である。

40

【0006】

例えば、特許文献1には、 $Al_2O_3$ 粉末に、 $Al_2O_3$ との共晶点が1600以下の金属酸化物を混合し、マイクロ波を用いて焼成することで、微細な等方性結晶と異方性形状を有する結晶を共存させることが記載されている。

【0007】

また、非特許文献1には、アルミナ焼結体中に異方性が大きい板状のアルミナ結晶を含有させるために、アルミナ原料中にCaOとSiO<sub>2</sub>を均一に共添加させている。

【0008】

また、特許文献2には、結晶成長抑制剤を含有する酸化アルミニウム材料と、結晶成長促進剤を含有する酸化アルミニウム材料とを積層し、得られた積層体を1工程で焼結する

50

ことが記載されている。

【0009】

また、特許文献3には、酸化アルミニウム成形体または仮焼結体にマグネシウム化合物を含む溶液またはスラリーを塗布してから本焼結することが記載されている。この製造方法によれば、表面層は粒径の小さな等軸晶の結晶からなり、内部は異方性を有する結晶から構成される複層酸化アルミニウム焼結体を得られることが記載されている。

【0010】

さらに、特許文献4には、表面にシリコンを含有し、内部層と構成する結晶相が同一で、平均結晶粒径が30%以上異なる表面層と内部層の層を有する複層アルミナ焼結体が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平9-87008号公報

【特許文献2】特開2004-26513号公報

【特許文献3】特開2004-307239号公報

【特許文献4】特開2009-102181号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】J. Mat. Sci., 28(1993)5953-56

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

特許文献1に記載の発明では、アルミナ結晶全体に $TiO_2$ 、 $MgO$ を固溶させる必要があるためアルミナ質焼結体の硬度が低下する。また、焼結体表面及び内部のいずれにおいても微細な等方性結晶と異方性形状を有する結晶が共存しているため、焼結体表面と内部とで必要とされる物性が異なる場合に、微細な等方性結晶と異方性形状を有する結晶との割合の制御だけでは所望の性能が得られ難い。

【0014】

非特許文献1のように焼結中に液相を生成する助剤を均一に添加するとアルミナ質焼結体の粒界に助剤が残存し、高温強度および硬度が著しく低下する。

30

【0015】

特許文献2に記載の製造方法では、粉体を積層することから、表面層の厚さが1mm以上なければ十分な二層構造が得られず、砥粒などに用いられるような小さな成形体を製造することは難しい。

【0016】

特許文献3に記載の製造方法では、酸化アルミニウム仮焼結体にマグネシウム化合物を付着させた後、本焼結をしているが、この製造方法により得られたアルミナ焼結体は、後述する比較例3のように、耐摩耗性についてさらなる向上の余地がある。

【0017】

特許文献4に記載の複層アルミナ焼結体では、焼結体表面に存在するケイ素により、焼結体表面の硬度が低下する。

40

【0018】

そこで、本発明は、高硬度を有し、かつ耐摩耗性に優れたアルミナ焼結体、砥粒、及び砥石を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記目的を達成するため、本発明は次の[1]~[7]のいずれかの構成を有する。

【0020】

[1] アルミナ結晶粒を含む内層と、該内層の少なくとも一部を外側から覆い、アルカリ

50

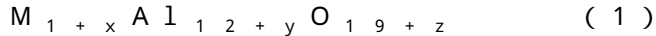
土類金属の含有率が前記内層よりも高く、アルミナ結晶粒を含む外層と、を有するアルミナ焼結体であって、前記外層に含まれる前記アルカリ土類金属の含有率は酸化物換算で1.0～30.0質量%であり、不可避不純物以外のケイ素を含まないアルミナ焼結体。

[2] 前記アルミナ焼結体の全体におけるアルカリ土類金属の含有率は酸化物換算で0.5～4.8質量%である[1]に記載のアルミナ焼結体。

[3] 前記外層の厚さは1～100μmである[1]または[2]に記載のアルミナ焼結体。

[4] 前記外層は前記内層の表面の25%以上を覆う[1]～[3]のいずれかに記載のアルミナ焼結体。

[5] 下記一般式(1)で表される化合物を含む[1]～[4]のいずれかに記載のアルミナ焼結体。 10



(式中、Mはカルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群から選択される少なくとも1種であり、 $-0.3 < x < 0.3$ かつ $-1.5 < y < 1.5$ かつ $-2.0 < z < 2.0$ かつ $2x + 3y = 2z$ である)

[6] [1]～[5]のいずれかに記載のアルミナ焼結体からなる砥粒。

[7] [6]に記載の砥粒の層を作用面に有する砥石。

#### 【発明の効果】

##### 【0021】

本発明によれば、高硬度を有し、かつ耐摩耗性に優れたアルミナ焼結体、砥粒、及び砥石を提供することができる。 20

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0022】

【図1】本発明の一実施形態のアルミナ焼結体の製造方法の一例を示すフロー図である。

【図2】本発明の一実施形態のアルミナ焼結体の製造方法の他の一例を示すフロー図である。

【図3】実施例3のアルミナ焼結体の破断面のSEM写真及び写真に対応する箇所でのEDSによって検出されたカルシウムの濃度を示すグラフである。

【図4】実施例3のアルミナ焼結体の破断面のEDSによる元素マッピング画像である。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0023】

以下、本発明の一実施形態を詳細に説明するが、本発明は下記の実施形態に限定されるものではない。

##### 【0024】

以下の説明において、「アルカリ土類金属」とは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムを指す。また、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の元素名の記載は、特に説明がなければ、ここでは単体、化合物または混合物中に含まれるその元素を総称したものとす。

##### 【0025】

対象となる成分の「含有率(質量%)」とは、対象となる成分を含む複数の成分の合計量に対する、対象となる成分の量を百分率で表した数値とする。なお、対象となる成分の酸化物換算の量または含有率は、対象となる成分を全て酸化物(アルカリ土類金属の場合、酸化数2となるCaO、SrO、BaOとする)に置き換えた場合の量または含有率を意味する。 40

##### 【0026】

「メジアン径( $d_{50}$ )」とは、レーザー回折式粒度測定装置で測定された体積基準累積粒度分布における50%粒子径である。

##### 【0027】

#### [1. アルミナ焼結体]

本実施形態のアルミナ焼結体は、アルミナ結晶粒を含む内層と、内層の少なくとも一部 50

を外側から覆い、アルカリ土類金属の含有率が内層よりも高く、アルミナ結晶粒を含む外層と、を有する。なお、アルカリ土類金属は、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される１種類または２種類とした場合であっても、他のアルカリ土類金属は不可避不純物として含まれていてもよい。また、本実施形態のアルミナ焼結体は、不可避不純物以外のケイ素を含まないため、硬度の低下を抑制できる。

【 0 0 2 8 】

本実施形態のアルミナ焼結体の全体におけるアルカリ土類金属の含有率は、酸化物換算で、好ましくは 0.05 質量% 以上である。本実施形態のアルミナ焼結体中のアルカリ土類金属の含有率を、酸化物換算で 0.05 質量% 以上とすることで、後述する外層のアルカリ土類金属の含有率を十分なものとすることができる。なお、この理由から、本実施形態のアルミナ焼結体中アルカリ土類金属の含有率が、酸化物換算で、0.10 質量% 以上であることがより好ましく、0.20 質量% 以上であることがさらに好ましい。

10

【 0 0 2 9 】

また、本実施形態のアルミナ焼結体の全体におけるアルカリ土類金属の含有率は、酸化物換算で、好ましくは 4.8 質量% 以下である。本実施形態のアルミナ焼結体中のアルカリ土類金属の含有率を、酸化物換算で 4.8 質量% 以下とすることで、アルミナ焼結体内部に過剰となったアルカリ土類金属が含まれることを抑制できる。なお、この理由から、アルカリ土類金属の含有率は、3.8 質量% 以下であることがより好ましく、2.9 質量% 以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 3 0 】

本実施形態のアルミナ焼結体は、本発明の効果を大きく阻害しない範囲で、アルミニウム及びアルカリ土類金属に含まれる元素以外の元素を含んでもよい。本実施形態のアルミナ焼結体に含まれるアルミニウム及びアルカリ土類金属に含まれる元素以外の元素の含有率は、酸化物換算で 10 質量% 以下であることが好ましく、5 質量% 以下であることがより好ましく、3 質量% 以下であることがさらに好ましい。アルミニウム及びアルカリ土類金属に含まれる元素以外の元素には、例えば、チタン、ナトリウム、ケイ素、鉄、クロム、ジルコニウム等が挙げられる。なお、ベリリウム及びマグネシウムの含有率は、本発明の目的を達成できる限りで特に制限はされないが、これらの成分は不可避不純物以外含まれないことが好ましい。

20

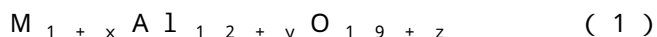
【 0 0 3 1 】

本実施形態のアルミナ焼結体の相対密度は、好ましくは 90% 以上、より好ましくは 93% 以上、さらに好ましくは 95% 以上である。相対密度が 90% 以上であることで、破壊起点となるアルミナ焼結体中の気孔及び空隙を少なくすることができる。なお、相対密度はアルキメデス法で測定したアルミナ焼結体の嵩密度を真密度で除して求めることができる。また、アルミナ焼結体の形状は特に限定されない。

30

【 0 0 3 2 】

アルミナ焼結体に含まれる化合物の構成は、コランダム結晶にアルカリ土類金属元素が固溶しているものでもよいが、下記一般式 (1) で表される化合物を含むことが好ましい。これにより、研削比のより高い研削工具または砥石を得ることができる。



(式中、Mは好ましくはカルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群から選択される少なくとも１種であり、 $-0.3 < x < 0.3$  かつ  $-1.5 < y < 1.5$  かつ  $-2.0 < z < 2.0$  かつ  $2x + 3y = 2z$  である)

40

【 0 0 3 3 】

一般式 (1) において、Mはより好ましくはカルシウム及びバリウムからなる群から選択される少なくとも１種である。また、x、y、zの関係についてより好ましくは  $-0.2 < x < 0.2$  かつ  $-1.0 < y < 1.0$  かつ  $-1.5 < z < 1.5$  であり、さらに好ましくは、 $x = y = z = 0$  である。

【 0 0 3 4 】

一般式 (1) で表される化合物は、好ましくは、 $Ca_{0.717} Al_{1.1043} O_1$

50

$Ca_{0.75}Al_{1.1}O_{1.7}$ 、 $Ca_{0.79}Al_{1.09}O_{1.7}$ 、 $Ca_{0.83}Al_{1.1}O_{1.7}$ 、 $Ca_{0.857}Al_{1.0917}O_{1.723}$ 、 $Ca_{1.157}Al_{1.066}O_{1.7159}$ 、 $Sr_{0.717}Al_{1.1043}O_{1.7282}$ 、 $Sr_{0.75}Al_{1.1}O_{1.725}$ 、 $Sr_{0.79}Al_{1.09}O_{1.714}$ 、 $Sr_{0.83}Al_{1.1}O_{1.733}$ 、 $Sr_{0.857}Al_{1.0917}O_{1.7232}$ 、 $SrAl_{1.2}O_{1.9}$ 、 $SrAl_{1.32}O_{2.08}$ 、 $Sr_{1.157}Al_{1.0668}O_{1.7159}$ 、 $Ba_{0.717}Al_{1.1043}O_{1.7282}$ 、 $Ba_{0.75}Al_{1.1}O_{1.725}$ 、 $Ba_{0.79}Al_{1.09}O_{1.714}$ 、 $Ba_{0.83}Al_{1.1}O_{1.733}$ 、 $Ba_{0.857}Al_{1.0917}O_{1.7232}$ 、 $BaAl_{1.2}O_{1.9}$ 、 $BaAl_{1.32}O_{2.08}$ 、 $Ba_{1.157}Al_{1.0668}O_{1.7159}$  からなる群から選択される少なくとも1種であり、より好ましくは  $Ca_{0.717}Al_{1.1043}O_{1.7282}$ 、 $Ca_{0.75}Al_{1.1}O_{1.725}$ 、 $Ca_{0.79}Al_{1.09}O_{1.714}$ 、 $Ca_{0.83}Al_{1.1}O_{1.733}$ 、 $Ca_{0.857}Al_{1.0917}O_{1.7232}$ 、 $CaAl_{1.2}O_{1.9}$ 、 $CaAl_{1.32}O_{2.08}$ 、 $Ca_{1.157}Al_{1.0668}O_{1.7159}$ 、 $Ba_{0.717}Al_{1.1043}O_{1.7282}$ 、 $Ba_{0.75}Al_{1.1}O_{1.725}$ 、 $Ba_{0.79}Al_{1.09}O_{1.714}$ 、 $Ba_{0.83}Al_{1.1}O_{1.733}$ 、 $Ba_{0.857}Al_{1.0917}O_{1.7232}$ 、 $BaAl_{1.2}O_{1.9}$ 、 $BaAl_{1.32}O_{2.08}$ 、 $Ba_{1.157}Al_{1.0668}O_{1.7159}$  からなる群から選択される少なくとも1種である。

10

20

## 【0035】

## &lt; 1 - 1 . 内層 &gt;

本実施形態のアルミナ焼結体の内層のアルミナの含有率は、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは99質量%以上である。内層は、コランダム結晶の構造を有していることが好ましい。内層の化学成分は、例えば、JIS R6111（人造研削材）に記載されているアルミナ質研削材の化学成分である。

## 【0036】

内層はアルカリ土類金属元素を含んでいてもよい。ただし、内層におけるアルカリ土類金属元素の酸化物換算の含有率は、好ましくは0.50質量%以下であり、より好ましくは0.40質量%以下であり、さらに好ましくは0.30質量%以下である。内層におけるアルカリ土類金属元素の酸化物換算の含有率が0.50質量%以下であると、内層の強度及び硬度はより高くなると考えられる。

30

## 【0037】

## &lt; 1 - 2 . 外層 &gt;

本実施形態のアルミナ焼結体の外層のアルミナの含有率は、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上である。

## 【0038】

外層のアルカリ土類金属の含有率は、酸化物換算で1.0~30.0質量%である。外層のアルカリ土類金属の含有率が酸化物換算で1.0質量%以上であれば、外層の靱性及びアルミナ焼結体の樹脂親和性はより高くなる。また、外層のアルカリ土類金属の含有率が酸化物換算で30.0質量%以下であれば、アルミナ焼結体が本来有する硬度、強度等の物性を著しく損なわない。好ましくは3.0~27.0質量%であり、より好ましくは5.0~25.0質量%である。

40

## 【0039】

内層の表面積に対する外層の被覆面積の割合（以下、「外層による被覆率」とする）は5%以上であればよいが、好ましくは25%以上であり、より好ましくは30%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。外層による被覆率の測定及び算出方法の詳細な具体例は実施

50

例において後述する。

【0040】

外層の厚さは、好ましくは1～100 μmであり、より好ましくは3～80 μmであり、さらに好ましくは5～70 μmである。外層の厚さが1 μm以上であると、外層の靱性及びアルミナ焼結体の樹脂親和性を高くすることができる。また、外層の厚さが100 μm以下であると、アルミナ焼結体として高い硬度を維持できる。なお、外層の厚さは、例えば、エネルギー分散型X線分光分析によるアルカリ土類金属元素の分析の結果から測定することができる、測定方法の具体的な例については実施例にて後述する。

【0041】

< 1 - 3 . 不可避不純物としてのケイ素 >

本実施形態のアルミナ焼結体は、不可避不純物以外のケイ素を含まない。なお、十分な硬度を確保するために、不可避不純物として許容されるアルミナ焼結体中のケイ素の含有率は、酸化物であるSiO<sub>2</sub>換算で0.7質量%以下である。なお、この理由から、アルミナ焼結体中のケイ素の酸化物換算の含有率は、0.5質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがさらに好ましい。

【0042】

[ 2 . アルミナ焼結体の製造方法 1 ]

図1は、本発明の一実施形態のアルミナ焼結体の製造方法の一例を示すフロー図である。この製造方法においては、アルミナ粉末からアルミナ成形体を作製する成形工程A1と、成形工程A1で得られたアルミナ成形体を熱処理する第1熱処理工程A2と、第1焼結工程A2で得られたアルミナ焼結体(ここでは以下、生成物としてのアルミナ焼結体と区別するためにアルミナ焼結体原料とする)の表面にアルカリ土類金属化合物を塗布する塗布工程A3と、アルカリ土類金属化合物が塗布されたアルミナ焼結体原料を熱処理する第2熱処理工程A4とを含む。なお、この製造方法の一例においては、アルミナ成形体を予め準備できる場合は成形工程A1を行わなくてもよく、アルミナ焼結体原料を予め準備できる場合は成形工程A1及び第1熱処理工程A2を行わなくてもよい。

【0043】

< 成形工程 A 1 >

成形工程A1で用いられるアルミナ粉末におけるアルミナの含有率は、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは99質量%以上である。また、アルミナ粉末には不可避不純物以外のケイ素を含まない。アルミナ粉末は、例えばバイヤー法で精製されたものであることが特に好ましい。また、アルミナ粉末のメジアン径( $d_{50}$ )は、3 μm以下であることが好ましく、1 μm以下であることがより好ましい。

【0044】

アルミナ粉末を成形する成形方法としては、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、鋳込成形、射出成形、押出成形等が挙げられ、作製するアルミナ成形体の性質、形状、サイズ等、あるいは製造設備等の条件により適宜選択可能である。アルミナ焼結体の用途が砥粒である場合は、押出成形が好ましい。

【0045】

< 第1熱処理工程 A 2 >

緻密なアルミナ焼結体を得るという観点から、この工程におけるアルミナ成形体の熱処理温度は、好ましくは1200 以上であり、より好ましくは1200～1800 であり、さらに好ましくは1300～1750 であり、さらに好ましくは1400～1700 である。焼成温度が1200 以上であると、アルミナ成形体の焼結が進行し緻密なアルミナ焼結体原料が得られる。焼成温度が1800 以下であるとアルミナ成形体同士がネッキングすることを抑制し、所望の形状のアルミナ焼結体原料を得ることができる。また、熱処理雰囲気は大気中、不活性雰囲気又は真空のいずれでもよく、大気中であることが好ましい。上記の焼成温度及び焼成雰囲気は任意の組合せを適用することができる。

【0046】

10

20

30

40

50

この工程においては上記範囲の温度を5～300分間保持することが好ましく、10～180分間保持することがより好ましく、30～120分間保持することがさらに好ましい。保持時間が5分間以上であれば緻密な焼結体を得られ、保持時間が300分間以下であれば内層に含まれるアルミナ結晶粒の結晶粒子径を小さい状態で保つことができる。

【0047】

この工程において熱処理する方法としては、例えば、アルミナ成形体を匣鉢等の容器に入れマッフル炉等の電気炉またはトンネル式連続焼成炉で加熱処理する方法、アルミナ成形体をロータリーキルン等の焼成装置で直接加熱処理する方法等が挙げられる。

【0048】

第1熱処理工程A2で得られたアルミナ焼結体原料の相対密度は好ましくは90%以上、より好ましくは93%以上、さらに好ましくは95%以上である。相対密度が90%以上である。アルミナ焼結体原料中の気孔及び空隙を少なくすることで破壊起点を減らすことができる。なお、相対密度はアルキメデス法で測定した焼結嵩密度を真密度で除して求めることができる。また、アルミナ焼結体原料の形状は特に限定されない。

【0049】

<塗布工程A3>

塗布工程A3において、アルミナ焼結体原料の表面にアルカリ土類金属化合物を塗布する方法としては、例えば、この化合物の分散液または溶液をアルミナ焼結体原料に噴霧する方法が挙げられる。この方法によれば、アルミナ焼結体原料へのアルカリ土類金属化合物の塗布量の制御が容易であり、また、塗布量を均一にしやすい。なお、アルミナ焼結体原料の表面にアルカリ土類金属化合物を塗布する方法は、これに限られず、刷毛塗り、ディッピング等、アルミナ焼結体原料の表面にアルカリ土類金属化合物を付着させることができればよい。

【0050】

塗布工程A3で塗布される化合物は、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、及びバリウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。カルシウム化合物としては、例えば、酸化カルシウム、フッ化カルシウム、塩化カルシウム、塩素酸カルシウム、過塩素酸カルシウム、次亜塩素酸カルシウム、臭化カルシウム、臭素酸カルシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ素酸カルシウム、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、チオ硫酸カルシウム、硫酸水素カルシウム、亜硫酸水素カルシウム、アミド硫酸カルシウム、ジチオン酸カルシウム、テトラチオン酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、二リン酸カルシウム、過リン酸石灰、次リン酸カルシウム、メタリン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、二リン酸二水素カルシウム、リン化カルシウム、一リン化カルシウム、ホウ酸カルシウム、メタホウ酸カルシウム、テトラフルオロホウ酸カルシウム、ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酪酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、リンゴ酸水素カルシウム、クエン酸カルシウム、クエン酸水素カルシウム、安息香酸カルシウム、フタル酸カルシウム、サリチル酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、マロン酸カルシウム、こはく酸カルシウム、フマル酸カルシウム、マレイン酸カルシウム、酒石酸カルシウム、酒石酸水素カルシウム、馬尿酸カルシウム、乳酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、ホスフィン酸カルシウム、ホスホン酸カルシウム、ホスホン酸水素カルシウム、カルシウムメトキシド、カルシウムエトキシド、カルシウムフェノキシド、水酸化カルシウムメトキシド、硫化カルシウム、ベンゼンスルホン酸カルシウム、カルシウムアミド、カルシウムイミド、及びアジ化カルシウム等が挙げられる。ストロンチウム化合物としては、例えば、酸化ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、塩素酸ストロンチウム、過塩素酸ストロンチウム、次亜塩素酸ストロンチウム、臭化ストロンチウム、臭素酸ストロンチウム、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ素酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、亜硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、亜硫酸ストロンチウム、チオ硫酸ストロンチウム、硫酸

10

20

30

40

50



水素ストロンチウム、亜硫酸水素ストロンチウム、アミド硫酸ストロンチウム、ジチオン酸ストロンチウム、テトラチオン酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、炭酸水素ストロンチウム、リン酸ストロンチウム、二リン酸ストロンチウム、次リン酸ストロンチウム、メタリン酸ストロンチウム、リン酸水素ストロンチウム、リン酸二水素ストロンチウム、二リン酸二水素ストロンチウム、リン化ストロンチウム、一リン化ストロンチウム、ホウ酸ストロンチウム、メタホウ酸ストロンチウム、テトラフルオロホウ酸ストロンチウム、ギ酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、プロピオン酸ストロンチウム、酪酸ストロンチウム、ラウリン酸ストロンチウム、ミリスチン酸ストロンチウム、パルミチン酸ストロンチウム、ステアリン酸ストロンチウム、オレイン酸ストロンチウム、リンゴ酸ストロンチウム、リンゴ酸水素ストロンチウム、クエン酸ストロンチウム、クエン酸水素ストロンチウム、安息香酸ストロンチウム、フタル酸ストロンチウム、サリチル酸ストロンチウム、シュウ酸ストロンチウム、マロン酸ストロンチウム、こはく酸ストロンチウム、フマル酸ストロンチウム、マレイン酸ストロンチウム、酒石酸ストロンチウム、酒石酸水素ストロンチウム、馬尿酸ストロンチウム、乳酸ストロンチウム、グルコン酸ストロンチウム、ホスフィン酸ストロンチウム、ホスホン酸ストロンチウム、ホスホン酸水素ストロンチウム、ストロンチウムメトキシド、ストロンチウムエトキシド、ストロンチウムフェノキシド、水酸化ストロンチウムメトキシド、硫化ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、ストロンチウムアミド、ストロンチウムイミド、及びアジ化ストロンチウム等が挙げられる。バリウム化合物としては、例えば、酸化バリウム、フッ化バリウム、塩化バリウム、塩素酸バリウム、過塩素酸バリウム、次亜塩素酸バリウム、臭化バリウム、臭素酸バリウム、ヨウ化バリウム、ヨウ素酸バリウム、硝酸バリウム、亜硝酸バリウム、硫酸バリウム、亜硫酸バリウム、チオ硫酸バリウム、硫酸水素バリウム、亜硫酸水素バリウム、アミド硫酸バリウム、ジチオン酸バリウム、テトラチオン酸バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウム、炭酸水素バリウム、リン酸バリウム、二リン酸バリウム、次リン酸バリウム、メタリン酸バリウム、リン酸水素バリウム、リン酸二水素バリウム、二リン酸二水素バリウム、リン化バリウム、一リン化バリウム、ホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、テトラフルオロホウ酸バリウム、ギ酸バリウム、酢酸バリウム、プロピオン酸バリウム、酪酸バリウム、ラウリン酸バリウム、ミリスチン酸バリウム、パルミチン酸バリウム、ステアリン酸バリウム、オレイン酸バリウム、リンゴ酸バリウム、リンゴ酸水素バリウム、クエン酸バリウム、クエン酸水素バリウム、安息香酸バリウム、フタル酸バリウム、サリチル酸バリウム、シュウ酸バリウム、マロン酸バリウム、こはく酸バリウム、フマル酸バリウム、マレイン酸バリウム、酒石酸バリウム、酒石酸水素バリウム、馬尿酸バリウム、乳酸バリウム、グルコン酸バリウム、ホスフィン酸バリウム、ホスホン酸バリウム、ホスホン酸水素バリウム、バリウムメトキシド、バリウムエトキシド、バリウムフェノキシド、水酸化バリウムメトキシド、硫化バリウム、ベンゼンスルホン酸バリウム、バリウムアミド、バリウムイミド、及びアジ化バリウム等が挙げられる。これらの中でも、より好ましい化合物は、酸化カルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、酸化バリウム、塩化バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム及び硫酸バリウムからなる群から選択される少なくとも1種であり、好ましくは酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、乳酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、ギ酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸ストロンチウム、乳酸ストロンチウム、グルコン酸ストロンチウム、酸化バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウム、ギ酸バリウム、酢酸バリウム、ステアリン酸バリウム、乳酸バリウム及びグルコン酸バリウムである。これらの化合物は無水物であっても水和物であってもよく、また、2種類以上の混合物であってもよい。また、これらの化合物の中でも、酢酸カルシウム水和物、酢酸ストロンチウム0 .

10

20

30

40

50

5 水和物、または酢酸バリウムがより好ましい。

【0051】

アルカリ土類金属化合物を分散させる分散媒または溶解させる溶媒は、例えば、水、ギ酸、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、酢酸、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アセトン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、酢酸エチル、クロロホルム、ジエチルエーテル、トルエン、ベンゼン、及びヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種が挙げられ、水であることが好ましい。

【0052】

塗布工程A3において、アルカリ土類金属化合物の塗布量は、アルミナ焼結体原料100質量部に対して、酸化物換算で0.05質量部以上であると、最終的な生成物としてのアルミナ焼結体の外層におけるアルカリ土類金属の含有率を十分な値とすることができる。同様の観点から、アルカリ土類金属化合物の塗布量は0.10質量部以上であることがより好ましく、0.20質量部以上であることがさらに好ましい。また、アルカリ土類金属化合物の塗布量は、アルミナ焼結体原料100質量部に対して、酸化物換算で5.0質量部以下であれば、製造コストの理由に加え、過剰なアルカリ土類金属がアルミナ焼結体内部に浸透することを抑制することができる。同様の観点から、アルカリ土類金属化合物の塗布量が5.0質量部以下であることが好ましく、4.0質量部以下であることがより好ましく、3.0質量部以下であることがさらに好ましい。

【0053】

<第2熱処理工程A4>

第2熱処理工程A4では、アルカリ土類金属化合物が塗布されたアルミナ焼結体原料を1200以上の熱処理温度で熱処理する。アルミナ焼結体の表面に存在するアルカリ土類金属がアルミナ焼結体の中に拡散もしくは反応して、アルカリ土類金属の含有率が高い外層がアルミナ焼結体の表面に形成される。これにより、アルミナ焼結体に韌性の高い外層が形成される。この理由から、熱処理温度は、1300以上であることがより好ましく、1400以上であることがさらに好ましい。また、第2熱処理工程A4における熱処理温度は1800以下であることが好ましい。アルミナ焼結体同士がネッキングすることを抑制し、所望の形状のアルミナ焼結体を得ることができる。この理由から、熱処理温度は、1750以下であることがより好ましく、1700以下であることがさらに好ましい。この工程により、本実施形態のアルミナ焼結体を得られる。また、熱処理雰囲気は大気中、不活性雰囲気又は真空のいずれでもよく、大気中であることが好ましい。上記の焼成温度及び焼成雰囲気は任意の組合せを適用することができる。

【0054】

この工程においては熱処理温度の保持時間を5分間以上とすることでアルミナ焼結体の表面に存在するアルカリ土類金属がアルミナ焼結体の中に拡散もしくは反応する。また、熱処理温度の保持時間を300分間以下とすることで、アルミナ焼結体同士がネッキングすることを抑制できる。この観点から、熱処理温度の保持時間は10~180分間とすることが好ましく、30~120分間とすることがより好ましい。

【0055】

この工程において熱処理する方法としては、例えば、アルミナ焼結体原料を匣鉢等の容器に入れマッフル炉等の電気炉またはトンネル式連続焼成炉で加熱処理する方法、アルミナ焼結体原料をロータリーキルン等の焼成装置で直接加熱処理する方法等が挙げられる。

【0056】

[3.アルミナ焼結体の製造方法2]

図2は、本発明の一実施形態のアルミナ焼結体の製造方法の他の一例を示すフロー図である。この製造方法においては、アルミナ粉末からアルミナ成形体を作製する成形工程B1と、成形工程B1により得られたアルミナ成形体の表面にアルカリ土類金属化合物を塗布する塗布工程B2と、アルカリ土類金属化合物が塗布されたアルミナ成形体を熱処理する熱処理工程B3とを含む。この例においては、熱処理工程B3で熱処理されるアルミナ

10

20

30

40

50

成形体として未焼結のものを用いることができるため、アルミナ焼結体原料を製造あるいは入手する必要がなく、製造コストを低減させることができる。なお、この製造方法の一例においては、アルミナ成形体を予め準備できる場合は成形工程 B 1 を行わなくてもよい。この製造方法の一例では、成形工程 B 1 は、成形工程 A 1 と同様であるため、ここでは塗布工程 B 2 及び熱処理工程 B 3 について説明する。

#### 【 0 0 5 7 】

##### < 塗布工程 B 2 >

塗布工程 B 2 において、アルミナ成形体の表面にアルカリ土類金属化合物を塗布する方法としては、例えばこの化合物の分散液または溶液をアルミナ成形体に噴霧する方法が挙げられる。この方法によれば、アルミナ成形体へのアルカリ土類金属化合物の塗布量の制御が容易であり、また、塗布量を均一にしやすい。なお、アルミナ成形体の表面にアルカリ土類金属化合物を塗布する方法は、これに限られず、刷毛塗り、ディッピング等、アルミナ成形体の表面にアルカリ土類金属化合物を付着させることができればよい。カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、及びバリウム化合物の好ましい例、及び用いられる分散媒または溶媒については塗布工程 A 3 と同様である。

10

#### 【 0 0 5 8 】

塗布工程 B 2 において、アルカリ土類金属化合物の塗布量は、アルミナ成形体 1 0 0 質量部に対して、酸化物換算で 0 . 0 5 質量部以上であると、最終的な生成物としてのアルミナ焼結体の外層におけるアルカリ土類金属の含有率を十分な値とすることができる。同様の観点から、アルカリ土類金属化合物の塗布量は 0 . 1 0 質量部以上であることがより好ましく、0 . 2 0 質量部以上であることがさらに好ましい。また、アルカリ土類金属化合物の塗布量は、アルミナ成形体 1 0 0 質量部に対して、酸化物換算で 5 . 0 質量部以下であれば、製造コストの理由に加え、過剰なアルカリ土類金属がアルミナ焼結体内部に浸透することを抑制することができる。同様の観点から、アルカリ土類金属化合物の塗布量が 5 . 0 質量部以下であることが好ましく、4 . 0 質量部以下であることがより好ましく、3 . 0 質量部以下であることがさらに好ましい。

20

#### 【 0 0 5 9 】

##### < 熱処理工程 B 3 >

熱処理工程 B 3 では、アルカリ土類金属化合物が塗布されたアルミナ成形体を 1 2 0 0 以上の熱処理温度で熱処理する。アルミナ表面において、十分にアルミナ結晶粒を成長させるためである。この理由から、熱処理温度は、1 3 0 0 以上であることがより好ましく、1 4 0 0 以上であることがさらに好ましい。また、第 2 熱処理工程 B 3 における熱処理温度は 1 8 0 0 以下であることが好ましい。アルミナ焼結体同士がネッキングすることを抑制し、所望の形状のアルミナ焼結体を得ることができる。この理由から、熱処理温度は、1 7 5 0 以下であることがより好ましく、1 7 0 0 以下であることがさらに好ましい。また、熱処理雰囲気は大気中、不活性雰囲気又は真空のいずれでもよく、大気中であることが好ましい。上記の焼成温度及び焼成雰囲気は任意の組合せを適用することができる。この工程において熱処理する具体的な方法については、上記の第 2 熱処理工程 A 4 で述べた通りである。この工程により、本実施形態のアルミナ焼結体を得られる。

30

#### 【 0 0 6 0 】

この工程においては熱処理温度の保持時間を 5 分以上とすることでアルミナ焼結体の表面に存在するアルカリ土類金属がアルミナ焼結体の中に拡散もしくは反応する。また、熱処理温度の保持時間を 3 0 0 分以下とすることでアルミナ焼結体同士がネッキングすることを抑制できる。この観点から、熱処理温度の保持時間は 1 0 ~ 1 8 0 分とすることが好ましく、3 0 ~ 1 2 0 分とすることがより好ましい。

40

#### 【 0 0 6 1 】

##### [ 4 . 本実施形態のアルミナ焼結体を用いた砥粒 ]

アルミナ焼結体を砥粒として用いる場合、直接被削物に接する表面は、破断すると焼結体から離れて失われ、摩耗する。さらに、アルミナ焼結体の表面に亀裂が入ると、大きな破片として失われるため、摩耗速度が速くなる。そのためアルミナ焼結体の表面の靱性が

50

高ければ、耐摩耗性が向上する。また、アルミナ焼結体内部は、表面にかかる力を受け止め、また、被削物と接する表面に効率よく力を伝える必要がある。また、アルミナ焼結体内部が塑性変形をしてしまうとアルミナ焼結体の性能に影響する。そのため、アルミナ焼結体内部は硬度及び強度が高いほうがよい。

#### 【0062】

本実施形態のアルミナ焼結体の外層にはアルカリ土類金属を含んでおり、外層の靱性が高く、アルミナ焼結体として耐摩耗性が向上している。また、内層に含まれるアルカリ土類金属は外層に比べて少なく、内層はアルミナ焼結体が本来有する高い強度と高い硬度を有する。そのため、内層は、アルミナ焼結体にかかる力を、被削物と接する外層に効率よく伝えられる上に、アルミナ焼結体の塑性変形による性能の低下も抑制できる。そのため、本実施形態のアルミナ焼結体は、例えば、研削工具の用途、研磨材、砥石、研磨布紙等の研削研磨材料の用途に好適であり、鉄鋼産業における重研削用砥石の砥粒としての用途に特に好適である。重研削とは、鋼片（スラブ、ブルーム、ピレット等）の表面欠陥を取り除く研削方式であり、研削荷重及び研削速度が極めて高い特徴を持つ。砥粒にかかる荷重は980N以上であり、場合によっては9.8kNを超えることもある。このように大きな荷重をかけて使用される砥粒を重研削砥粒と呼ぶ。

10

#### 【0063】

砥粒の形状は、特に限定されないが、円柱形状であれば、成形しやすく、より優れた研削性能を有する砥石が得られる。

#### 【0064】

砥粒としてのアルミナ焼結体は、例えば、上で説明したアルミナ焼結体の製造方法1または2によって製造することができる。この場合、アルミナ成形体を得る方法としては、押出式造粒法を用いることが好ましい。なお、押出式造粒法とは、原料粉末に液体を添加し混練して原料粉末のケーキを作製し、原料粉末のケーキを多数の孔の開いたダイスから押し出すことによってペレットを得る造粒方法である。押出式造粒法では、例えば、スクリュウ押出式造粒機を使用する。この造粒法では円柱形状のアルミナペレットを得ることができる。得られたアルミナペレットをそのままアルミナ成形体として用いてもよく、解砕整粒機等を用いてアルミナペレットの長さをそろえてアルミナ成形体としてもよく、アルミナペレットを、さらに球形整粒機等を用いて球形にしてアルミナ成形体としてもよい。アルミナ成形体の大きさは、目標とする砥粒の粒度に基づいて適宜選択される。砥粒の粒度としては、例えば、JIS R6111（人造研削材）に規定されているものがある。なお、砥石として所望の形状を有するアルミナ成形体が入手可能である等、あらかじめ準備できる場合は、アルミナ成形体を作製する工程を行わなくてもよい。

20

30

#### 【0065】

##### [5. 本実施形態のアルミナ焼結体を用いた砥石]

本実施形態のアルミナ焼結体を用いた砥粒の層を作用面に固定することにより、研削比が高い砥石を得ることができる。砥石の作用面に砥粒を固定する方法としては、レジンボンド、ビトリファイドボンド、メタルボンド、電着を用いた方法等が挙げられる。また、台金の材質としては、スチール、ステンレス合金、アルミニウム合金等が挙げられ、その用途に応じて砥粒の固定方法が選択される。なお、本実施形態のアルミナ焼結体は樹脂親和性が良好であり、フェノール樹脂を主成分としたレジンボンドを用いて砥石に固定することにより、重研削においても砥粒が脱落しにくい砥石を製造することができる。

40

#### 【実施例】

#### 【0066】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

#### 【0067】

##### [1. アルミナ焼結体（砥粒）の作製]

実施例1～10及び比較例1～3のアルミナ焼結体を以下のようにして作製した。これらの実施例及び比較例におけるアルミナ焼結体原料に塗布されたアルカリ土類金属化合物

50

、アルカリ土類金属の換算酸化物、及びアルミナ焼結体原料と酸化物換算したアルカリ土類金属との合計量に対する酸化物換算したアルカリ土類金属の含有率は表 1 の通りである。以下の実施例及び比較例でアルカリ土類金属は化合物として塗布された後、除去されるような工程はないため、熱処理によって生成したアルミナ焼結体におけるアルカリ土類金属の酸化物換算の含有率は、表 1 に示されているアルカリ土類金属の酸化物換算の含有率と考えてもよい。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

	アルミナ焼結体(全体)			外層			ふるい上 質量/g	ビッカース 硬度 / Hv
	アルカリ土類金属 化合物	換算酸化物	アルカリ土類金属 の酸化物換算 含有率/質量%	厚さ/ $\mu\text{m}$	アルカリ土類金属 の酸化物換算 含有率/質量%	被覆率/%		
実施例1	酢酸カルシウム	CaO	0.16	64	10.7	9	8.40	17.9
実施例2	酢酸カルシウム	CaO	0.32	34	7.8	33	8.59	17.4
実施例3	酢酸カルシウム	CaO	0.63	20	8.8	58	8.65	18.2
実施例4	酢酸カルシウム	CaO	0.94	59	8.9	51	8.70	17.2
実施例5	酢酸ストロンチウム	SrO	0.48	11	12.3	33	8.25	18.0
実施例6	酢酸ストロンチウム	SrO	0.95	28	13.8	88	8.15	17.8
実施例7	酢酸ストロンチウム	SrO	1.41	19	13.5	97	8.19	17.9
実施例8	酢酸バリウム	BaO	0.60	7	12.2	90	8.48	17.8
実施例9	酢酸バリウム	BaO	1.18	27	13.0	97	8.83	18.4
実施例10	酢酸バリウム	BaO	1.74	30	16.3	98	8.87	17.8
比較例1	—	—	—	—	—	—	7.81	17.7
比較例2	—	—	—	—	—	—	7.87	17.4
比較例3	酢酸マグネシウム	MgO	0.38	—	15.1	—	7.85	17.6

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

## &lt;実施例 1 &gt;

粒度 F 1 2 ( J I S R 6 0 0 1 ) の円柱形状のアルミナ焼結体原料 ( 昭和電工株式会社製、品番 S R - 1 ) を用意した。なお、このアルミナ焼結体原料は、押出式造粒法によりアルミナ原料粉末 (  $Al_2O_3$  : 99.2 質量%、不可避不純物として  $SiO_2$  : 0.2 質量% 及び  $Fe_2O_3$  : 0.1 質量%、残部は微量成分 ) を直径 1.8 mm、平均長さ ( 数基準 ) 4.0 mm の円柱形上に押出成形し、焼成することで得られたものである。

## 【 0 0 7 0 】

蒸留水 10.0 mL に 0.50 g の酢酸カルシウム水和物 ( 和光純薬工業株式会社製 ) を溶かして酢酸カルシウム水溶液を作製した。アルミナ焼結体原料を 100.0 g、蒸発皿に量りとった。酢酸カルシウム水溶液の全てを、このアルミナ焼結体原料の表面に均一に噴霧することにより、アルミナ焼結体原料の表面に酢酸カルシウムが塗布された。酢酸カルシウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸カルシウムの質量を CaO 換算したカルシウムの量の割合は 0.16 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と CaO 換算したカルシウムとの合計に対する CaO 換算したカルシウムの含有率は 0.16 質量% となる。

## 【 0 0 7 1 】

酢酸カルシウムが塗布されたアルミナ焼結体原料を電気炉に入れ、200 分かけて室温から 1700 まで昇温し、1700 の熱処理温度で 1 時間保持して、アルミナ焼結体を作製した。なお、熱処理雰囲気は大気中とした。

## 【 0 0 7 2 】

また、生成したアルミナ焼結体をボールミルで粉砕して粉末とし、測定装置として P A N a l y t i c a l 社製「X'pert PRO」を用い、銅ターゲットを用い、Cu - K 1 線を用いて、管電圧 45 kV、管電流 40 mA、測定範囲  $2\theta = 20 \sim 100 \text{ deg}$ 、サンプリング幅  $0.0167 \text{ deg}$ 、走査速度  $1.1 \text{ deg/min}$  の条件で X 線回折測定を行った。その結果、 $CaAl_{12}O_{19}$  ( 一般式 ( 1 ) において  $x = y = z = 0$  ) に由来するピークが確認された。

## 【 0 0 7 3 】

## &lt;実施例 2 &gt;

蒸留水 10.0 mL に 1.0 g の酢酸カルシウム水和物 ( 和光純薬工業株式会社製 ) を溶かして酢酸カルシウム水溶液を作製したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ焼結体を作製した。なお、酢酸カルシウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸カルシウムの質量を CaO 換算したカルシウムの量の割合は 0.32 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と CaO 換算したカルシウムとの合計に対する CaO 換算したカルシウムの含有率は 0.32 質量% となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。その結果、 $CaAl_{12}O_{19}$  ( 一般式 ( 1 ) において  $x = y = z = 0$  ) に由来するピークが確認された。

## 【 0 0 7 4 】

## &lt;実施例 3 &gt;

蒸留水 10.0 mL に 2.0 g の酢酸カルシウム水和物 ( 和光純薬工業株式会社製 ) を溶かして酢酸カルシウム水溶液を作製したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ焼結体を作製した。なお、酢酸カルシウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸カルシウムの質量を CaO 換算したカルシウムの量の割合は 0.63 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と CaO 換算したカルシウムとの合計に対する CaO 換算したカルシウムの含有率は 0.63 質量% となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。その結果、 $CaAl_{12}O_{19}$  ( 一般式 ( 1 ) において  $x = y = z = 0$  ) に由来するピークが確認された。

## 【 0 0 7 5 】

## &lt;実施例 4 &gt;

蒸留水 10.0 mL に 3.0 g の酢酸カルシウム水和物 ( 和光純薬工業株式会社製 ) を溶かして酢酸カルシウム水溶液を作製したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ

10

20

30

40

50

焼結体を作製した。なお、酢酸カルシウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸カルシウムの質量を CaO 換算したカルシウムの量の割合は 0.95 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と CaO 換算したカルシウムとの合計に対する CaO 換算したカルシウムの含有率は 0.94 質量%となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。その結果、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  (一般式 (1) において  $x = y = z = 0$ ) に由来するピークが確認された。

【0076】

<実施例 5>

酢酸カルシウム水溶液の代わりに、蒸留水 10.0 mL に 1.0 g の酢酸ストロンチウム 0.5 水和物 (和光純薬工業株式会社製) を溶かして作製した酢酸ストロンチウム水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ焼結体を作製した。なお、酢酸ストロンチウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸ストロンチウムの質量を SrO 換算したストロンチウムの量の割合は 0.48 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と SrO 換算したストロンチウムとの合計に対する SrO 換算したストロンチウムの含有率は 0.48 質量%となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。その結果、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (一般式 (1) において  $x = y = z = 0$ ) に由来するピークが確認された。

【0077】

<実施例 6>

酢酸カルシウム水溶液の代わりに、蒸留水 10.0 mL に 2.0 g の酢酸ストロンチウム 0.5 水和物 (和光純薬工業株式会社製) を溶かして作製した酢酸ストロンチウム水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ焼結体を作製した。なお、酢酸ストロンチウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸ストロンチウムの質量を SrO 換算したストロンチウムの量の割合は 0.96 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と SrO 換算したストロンチウムとの合計に対する SrO 換算したストロンチウムの含有率は 0.95 質量%となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。その結果、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (一般式 (1) において  $x = y = z = 0$ ) に由来するピークが確認された。

【0078】

<実施例 7>

酢酸カルシウム水溶液の代わりに、蒸留水 10.0 mL に 3.0 g の酢酸ストロンチウム 0.5 水和物 (和光純薬工業株式会社製) を溶かして作製した酢酸ストロンチウム水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ焼結体を作製した。なお、酢酸ストロンチウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸ストロンチウムの質量を SrO 換算したストロンチウムの量の割合は 1.43 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と SrO 換算したストロンチウムとの合計に対する SrO 換算したストロンチウムの含有率は 1.41 質量%となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。その結果、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (一般式 (1) において  $x = y = z = 0$ ) に由来するピークが確認された。

【0079】

<実施例 8>

酢酸カルシウム水溶液の代わりに、蒸留水 10.0 mL に 1.0 g の酢酸バリウム (和光純薬工業株式会社製) を溶かして作製した酢酸バリウム水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ焼結体を作製した。なお、酢酸バリウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸バリウムの質量を BaO 換算したバリウムの量の割合は 0.60 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と BaO 換算したバリウムとの合計に対する BaO 換算したバリウムの含有率は 0.60 質量%となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。その結果、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  (一般式 (1) において  $x = y = z = 0$ ) に由来するピークが確認された。

【0080】

10

20

30

40

50



## &lt;実施例 9&gt;

酢酸カルシウム水溶液の代わりに、蒸留水 10.0 mL に 2.0 g の酢酸バリウム（和光純薬工業株式会社製）を溶かして作製した酢酸バリウム水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ焼結体を作製した。なお、酢酸バリウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸バリウムの質量を BaO 換算したバリウムの量の割合は 1.19 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と BaO 換算したバリウムとの合計に対する BaO 換算したバリウムの含有率は 1.18 質量%となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。その結果、BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>（一般式（1）において x = y = z = 0）に由来するピークが確認された。

【0081】

10

## &lt;実施例 10&gt;

酢酸カルシウム水溶液の代わりに、蒸留水 10.0 mL に 3.0 g の酢酸バリウム（和光純薬工業株式会社製）を溶かして作製した酢酸バリウム水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ焼結体を作製した。なお、酢酸バリウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸バリウムの質量を BaO 換算したバリウムの量の割合は 1.77 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と BaO 換算したバリウムとの合計に対する BaO 換算したバリウムの含有率は 1.74 質量%となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。その結果、BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>（一般式（1）において x = y = z = 0）に由来するピークが確認された。

【0082】

20

## &lt;比較例 1&gt;

アルカリ土類金属化合物を塗布しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 のアルミナ焼結体を作製した。

【0083】

## &lt;比較例 2&gt;

粒度 F12（JIS R6001）の円柱形状のアルミナ焼結体原料（昭和電工株式会社製、品番 SR-1）、すなわち、実施例 1 で用いたアルミナ焼結体原料を比較例 2 のアルミナ焼結体としてそのまま用いた。すなわち、比較例 1 との違いは、比較例 2 においてはアルミナ焼結体に対する熱処理は行わないことである。

【0084】

30

## &lt;比較例 3&gt;

酢酸カルシウム水溶液の代わりに、蒸留水 10.0 mL に 2.0 g の酢酸マグネシウム（和光純薬工業株式会社製）を溶かして作製した酢酸マグネシウム水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアルミナ焼結体を作製した。なお、酢酸マグネシウムを塗布する前のアルミナ焼結体原料 100 質量部に対する、塗布された酢酸マグネシウムの質量を MgO 換算したマグネシウムの量の割合は 0.38 質量部であった。したがって、アルミナ焼結体原料と MgO 換算したマグネシウムとの合計に対する MgO 換算したマグネシウムの含有率は 0.38 質量%となる。また、実施例 1 と同様に X 線回折測定を行った。しかし、一般式（1）で表される化合物に由来するピークは確認されなかった。

【0085】

40

## [2. アルミナ焼結体の分析]

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 3 で作製したアルミナ焼結体の構成について以下の通り分析を行った。これらの分析結果を上記の表 1 に示す。

【0086】

## &lt;アルミナ焼結体の構造（内層及び外層）の確認&gt;

走査型電子顕微鏡（SEM（Scanning Electron Microscope））（日本電子株式会社製、機種名「JSM-6510V」）に備え付けられているエネルギー分散型 X 線分光器（EDS（Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer））（日本電子株式会社製、機種名「ED-2300」）を用いて、実施例 1 ~ 10 で作製したアルミナ焼結体の破断面における元素濃度を測定した。

50

## 【 0 0 8 7 】

測定結果の一例として、図 3 は、実施例 3 のアルミナ焼結体の破断面の SEM 写真及び写真に対応する箇所にて EDS によって検出されたアルカリ土類金属（カルシウム）の元素濃度を示すグラフである。図中、黒の横線はカルシウムの元素濃度の検出箇所、黒の折線は検出されたカルシウムの元素濃度を示している。グラフからわかるように、アルミナ焼結体表面近傍において、カルシウムの元素濃度が著しく高い部分がある。このことから、実施例 3 のアルミナ焼結体において、カルシウムの含有率が内層よりも高い外層が形成されていることが確認できた。他の実施例についても同様に外層が形成されていることが確認された。なお、実施例 5 ~ 7 についてはアルカリ土類金属としてストロンチウムの、実施例 8 ~ 10 については、アルカリ土類金属としてバリウムの濃度が測定された。

10

## 【 0 0 8 8 】

## &lt; 外層の厚さ &gt;

上記アルミナ焼結体の破断面におけるアルカリ土類金属の元素濃度の測定から、実施例 1 ~ 10 で作製したアルミナ焼結体の外層の厚さを測定した。具体的には、例えば、図 3 にあるように、アルミナ焼結体の表面の近くで、アルカリ土類金属元素の含有率が急激に変化している（内部側よりも表面側で著しく高くなる）区間がある。また、アルミナ焼結体表面を境に、アルミナ焼結体外部では、アルカリ土類金属元素の濃度が急激に減少する。そこで、アルカリ土類金属元素の濃度が内部側よりも表面側で著しく高くなる区間の中間点と、アルミナ表面との間の間隔を測定した。この測定を各実施例につき 20 個のアルミナ焼結体の粒で行い、測定されたこれらの値の平均値を外層の厚さとした。測定された外層の厚さを表 1 に示す。

20

## 【 0 0 8 9 】

## &lt; 外層におけるアルカリ土類金属の含有率 &gt;

実施例 1 ~ 10 及び比較例 3 のアルミナ焼結体の外層におけるアルカリ土類金属の酸化物換算の含有率を以下のように測定した。これらの測定された値を表 1 に示す。

## 【 0 0 9 0 】

EDS を用いて、アルミナ焼結体の破断面のアルカリ土類金属の元素濃度を、アルミナ焼結体の各々の粒について外層において 2 点、20 粒（合計 40 点）で測定した。測定されたアルカリ土類金属の元素濃度から、アルカリ土類金属の酸化物換算の含有率を算出した。算出されたこれらの含有率の値の平均値を、外層におけるアルカリ土類金属の含有率とした。

30

## 【 0 0 9 1 】

## &lt; 外層による被覆率 &gt;

実施例 1 ~ 10 のアルミナ焼結体における、内層の表面積に対する外層の被覆面積の割合、すなわち外層による被覆率を、EDS を用いて得られた元素マッピングに基づいて算出した。算出された外層による被覆率を表 1 に示す。また、一例として、実施例 3 のアルミナ焼結体の外層による被覆率の算出方法を以下において説明する。

## 【 0 0 9 2 】

図 4 は、実施例 3 のアルミナ焼結体の破断面の EDS による元素マッピング画像である。この画像において、白い部分がカルシウムの存在領域を示している。この画像において、破断面の外周の長さ、及び外周に形成されているカルシウムの存在領域の長さを測定した。測定されたこれらの値から、 $\{ (\text{カルシウムの存在領域の長さ}) / (\text{外周の長さ}) \}$ （%）を算出した。同様の元素マッピングを 20 粒のアルミナ焼結体について行い、同様の方法で上記割合を算出した。これらの算出された割合の平均値を外層による被覆率とした。

40

## 【 0 0 9 3 】

## [ 3 . アルミナ焼結体の評価 ]

## &lt; 耐摩耗性 &gt;

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 3 で作製されたアルミナ焼結体の耐摩耗性は、JIS R 6001 - 1 に規定される粒度 F 12 の円柱形状として評価された。

50

## 【0094】

まず、焼結体100gをJIS R6001-1に規定されるF12の試験用ふるい(ここでは、以下、「F12ふるい」とする)を用いてロータップ試験機によって10分間篩い分け、3段目の篩に留まった焼結体10.5gを測定試料とした。

## 【0095】

この測定試料10.5gを、20mmのクロム鋼球が1500g入った、内法115×110mmの鋼のボールミル容器(リフター3本付)に入れた。このボールミルを回転数95回/分で5分間一軸回転させ、粉碎試料を得た。

## 【0096】

F12ふるいを用いて粉碎試料を5分間篩い分け、1~4段目の篩に留まった粉碎試料の質量(ふるい上質量)をx(g)とした。この評価において、ふるい上質量の値が大きいほど、試料の耐摩耗性が高いと言える。この評価結果を表1に示す。

10

## 【0097】

実施例1~10の試料は、比較例1~3の試料に比べてふるい上質量の値が大きく、耐摩耗性に優れていることが分かった。

## 【0098】

## &lt;ビッカース硬度&gt;

装置として株式会社アカシ製、機種名「MVK-VL、Hardness Tester」を用い、測定は、荷重0.98N、圧子の打ち込み時間10秒の条件とし、15点の測定値の平均値をマイクロビッカース硬度とした。この測定結果を表1に示す。表1から、実施例1~10のアルミナ焼結体は、比較例1~3のアルミナ焼結体と同等の硬度を有することが分かった。

20

## 【0099】

## &lt;樹脂親和性&gt;

実施例3、9及び比較例2のアルミナ焼結体を含む樹脂成形体を作製して、作製された樹脂成形体の3点曲げ強さ測定することにより、これらのアルミナ焼結体の樹脂親和性を評価した。

## 【0100】

評価に用いる樹脂成形体の作製方法について説明する。まず、0.0097gのXIAMETER(登録商標)OFS-6020 SILANE(東レ・ダウコーニング株式会社製)を10gの水に投入し、5分間マグネチックスターラーで攪拌し、加水分解させ、シランカップリング剤水溶液を作製した。実施例3、9及び比較例2で作製したアルミナ焼結体をそれぞれ500g量り取り、シランカップリング剤水溶液をそれぞれに添加し、アルミナ焼結体の表面が均一に濡れるまでチャック付き袋の中で混ぜた。その後、アルミナ焼結体を80℃で10時間乾燥させ、シランカップリング処理したアルミナ焼結体を作製した。

30

## 【0101】

次に、シランカップリング処理したアルミナ焼結体61.5gと、氷晶石(関東化学株式会社製)15.5gと、硫化鉄(細井化学株式会社製)24.0gとを200mlディスプレイカップ(アズワン株式会社製)に投入し、マゼルスター(登録商標)(倉敷紡績株式会社製KK-400W)で公転速度を設定値4、自転速度を設定値9、運転時間を60秒間として混合した。その後、8.0gのショウノール(登録商標)BR L-2534を加え、マゼルスターで公転速度を設定値4、自転速度を設定値9、運転時間を60秒間の条件で2回均一混合したのち、14.0gのショウノール(登録商標)BR P-8152を加え、マゼルスターで公転速度を設定値4、自転速度を設定値9、運転時間を30秒間の条件で均一混合し、アルミナ焼結体混合物(以下、「混合物」とする)を作製した。

40

## 【0102】

この混合物を、製品部寸法で幅26mm、長さ150mm、厚さ50mmの金型に投入し、油圧成形機(王子機械株式会社製)で面圧12.6GPa、150℃、15分の条件でホットプレス処理を行い、成形体を作製した。得られた成形体を乾燥機(株式会社カト

50

一製、型式THK33P)に入れ、120℃まで8時間で昇温し、120℃で4時間保持し、その後180℃まで5時間で昇温し、180℃で8時間保持したのち、11時間かけて60℃まで降温した。以上の工程により得られたものを樹脂親和性評価用の樹脂成形体とした。

【0103】

樹脂成形体の3点曲げ強さ測定方法について説明する。測定装置はオートグラフ（登録商標）（株式会社島津製作所製AGS-J）を用い、外部支点間距離L = 50 mm、圧子の半径は5 mm、及び試験速度5 mm/minの条件で行った。

【0104】

樹脂成形体の3点曲げ強さは以下の式より算出した。

$$(3\text{点曲げ強さ}(MPa)) = 3 \times P \times L / (2 \times w \times t^2)$$

P：樹脂成形体が破断するまでに測定された最大荷重(N)

L：外部支点間距離(mm) (= 50 mm)

w：樹脂成形体の幅(mm)

t：樹脂成形体の厚さ(mm)

樹脂成形体の幅(w)及び厚さ(t)はノギスを用いて測定した。

【0105】

各実施例及び比較例でサンプル数n = 10で、得られた測定値の算術平均値を求めた値を表2に示す。樹脂成形体の3点曲げ強さの値が大きいほど、アルミナ焼結体は樹脂との親和性が良いことを意味し、研削中に砥石から砥粒が脱粒しづらいと考えられる。

【0106】

【表2】

	3点曲げ強さ/MPa
実施例3	438
実施例9	456
比較例2	356

【0107】

[4. 実施例の効果]

表1からわかるように、実施例1～10のアルミナ焼結体は、比較例1～3のアルミナ焼結体に比べて耐摩耗性に優れていることが分かる。また、実施例1～10のアルミナ焼結体は、比較例1～3のアルミナ焼結体と同等の硬度を有することが分かる。比較例2は、市販のアルミナ焼結体であり、アルミナ焼結体が本来持っている高い硬度を有する。すなわち、実施例1～10のアルミナ焼結体は、アルミナ焼結体が本来持つ高い硬度を維持しつつ、優れた耐摩耗性を有すると言える。また、実施例1～10の製造工程においてはケイ素が添加されていないため、生成したアルミナ焼結体に含まれるケイ素は、原料における不可避不純物由来の成分のみである。

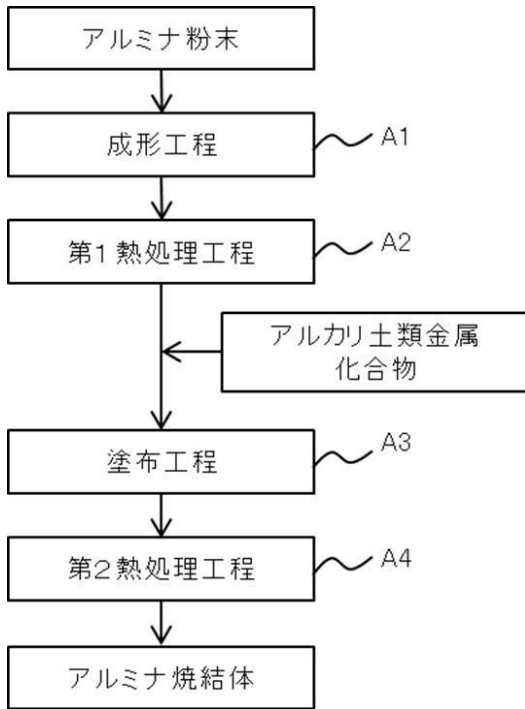
【0108】

したがって、アルミナ結晶粒を含む内層と、内層の少なくとも一部を外側から覆い、アルカリ土類金属の含有率が内層よりも高く、アルミナ結晶粒を含む外層と、を有するアルミナ焼結体であって、外層に含まれるアルカリ土類金属の含有率は酸化物換算で1.0～30.0質量%であり、不可避不純物以外のケイ素を含まないアルミナ焼結体は、高硬度を有し、かつ耐摩耗性に優れていることが分かった。

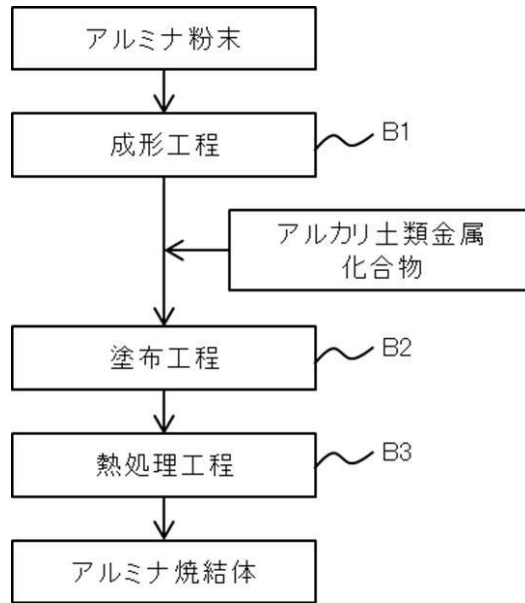
【0109】

また、表3から、このようなアルミナ焼結体は、良好な樹脂親和性を示すことも分かった。

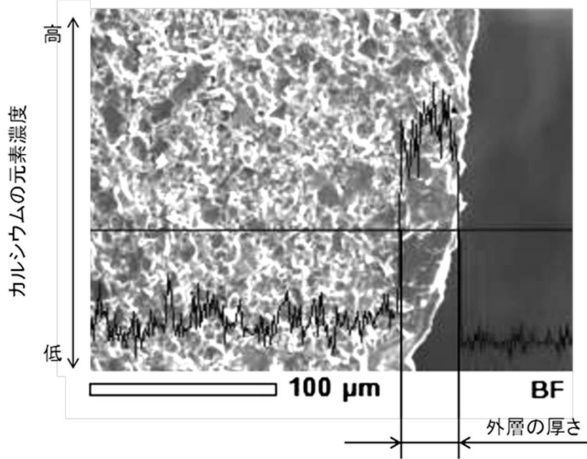
【図1】



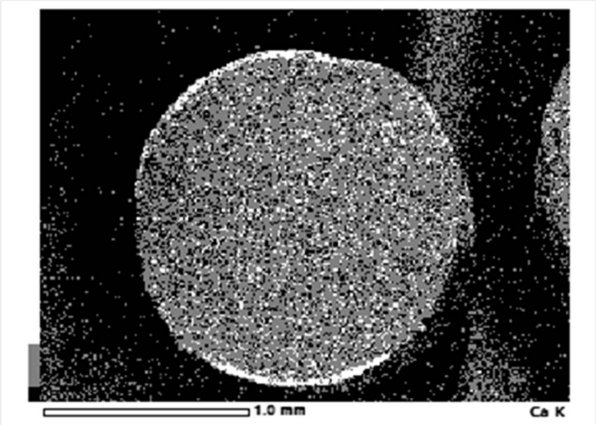
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-322865(JP,A)  
特開2004-235341(JP,A)  
特開2009-203088(JP,A)  
特開2014-214064(JP,A)  
特開平07-136810(JP,A)  
国際公開第90/008744(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/10 - 35/119  
C04B 41/87  
B24D 3/00 - 99/00