



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 4 C09K 3/14	A1	(11) 国際公開番号 WO 90/02160
		(43) 国際公開日 1990年3月8日 (08.03.90)
(21) 国際出願番号 PCT/JP89/00869 (22) 国際出願日 1989年8月25日 (25. 08. 89) (30) 優先権データ 特願昭63-211087 1988年8月25日 (25. 08. 88) JP		(81) 指定国 AT (欧洲特許), BE (欧洲特許), CH (欧洲特許), DE (欧洲特許), FR (欧洲特許), GB (欧洲特許), IT (欧洲特許), JP, LU (欧洲特許), NL (欧洲特許), SE (欧洲特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(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1丁目13番9号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 長谷川光 (HASEGAWA, Mitsuru) [JP/JP] 〒399-64 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社 微粉研究センター内 Nagano, (JP) 平岩 正 (HIRAIWA, Tadashi) [JP/JP] 島中哲雄 (HATANAKA, Tetsuo) [JP/JP] 〒399-64 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社 塩尻研究所内 Nagano, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.) 〒104 東京都中央区八重洲2丁目1番5号 東京駅前ビル6階 Tokyo, (JP)		

(54) Title: ABRASIVE GRAIN AND METHOD OF PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 研磨材砥粒およびその製造方法

(57) Abstract

An abrasive grain consisting of a crystal grain of α -corundum the crystal size of which is substantially not more than 0.5 μm and containing at least one of the elements Ti, Mn, V, Ga, Zn and Rh solid-solved therein, characterized in that a value of measurement of the length of a-axis of a hexagonal unit cell of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ determined by the X-ray diffraction of powder of this grain is 4.75892-4.76340 \AA with the density thereof not less than 90 % of a theoretical value, and an abrasive grain consisting of a crystal grain of α -corundum the crystal size of which is substantially not more than 0.5 μm and containing at least one of the elements Mg, Ni and Co solid-solved therein, characterized in that a value of measurement of the length of a-axis of a hexagonal unit cell of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ determined by the X-ray diffraction of powder of this grain is 4.75930-4.76340 \AA with the density thereof not less than 90 % of a theoretical value; and a grindstone and abrasive cloth and paper produced by using these abrasive grains.

(57) 要約

実質的に $0.5 \mu\text{m}$ 以下の結晶サイズの α -コランダム結晶粒よりなり、Ti、Mn、V、Ga、Zn および Rh の少なくとも一元素を固溶した砥粒であって、かつ、この砥粒の粉末X線回折法による、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ の六方単位胞の a 軸長の測定値が $4.75892 \sim 4.76340 \text{\AA}$ であり、密度が理論値の 90% 以上であることを特徴とする研磨材砥粒、ならびに実質的に $0.5 \mu\text{m}$ 以下の結晶サイズの α -コランダム結晶粒よりなり、Mg、Ni および Co の少なくとも一元素を固溶した砥粒であって、かつ、この砥粒の粉末X線回折法による、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ の六方単位胞の a 軸長の測定値が $4.75930 \sim 4.76340 \text{\AA}$ であり、密度が理論値の 90% 以上であることを特徴とする研磨材砥粒。さらに、これらの砥粒を用いて製造した砥石および研磨布紙。

情報としての用途のみ

PCT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	ES スペイン	MG マカオ
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリー
BB バルバドス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	HU ハンガリー	NO ノルウェー
BJ ハナン	IT イタリー	RO ルーマニア
BR ブラジル	JP 日本	SD スタジン
CA カナダ	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CF 中央アフリカ共和国	KR 大韓民国	SN セネガル
CG コンゴ	LI リビア・チュニジア	SU ソビエト連邦
CH スイス	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 トーキョー
DE 西ドイツ	MC モナコ	US 米国
DK デンマーク		

— 1 —

明 細 書

研磨材砥粒およびその製造方法

技 術 分 野

本発明は改良されたゾル、ゲル法に基づく、アルミナをベースとする耐久性多結晶質焼結セラミック研磨材砥粒およびその製造方法に関するものである。

背 景 技 術

高密度でアルミナ (Al_2O_3) をベースとする多結晶質焼結セラミック研磨材砥粒のゾル、ゲル法による製造は公知である。特開昭56-32369(US-A-4518397、EP-A-24099に対応)では、アルミナー水和物を少なくとも一種類の改質成分の前駆体と共にゲル化し、脱水乾燥した後焼成している。この場合の改質成分は、Co、Hf、Mg、Ni、Zn、Zrの酸化物である。また、特開昭60-231462(US-A-4623364、EP-A-152768に対応)には、 α -アルミナ種結晶添加によるアルミナのゾル、ゲルの高密度化増進製造法が記載されていて、Si、Cr、Mg、Zrの酸化物からなる結晶粒成長抑制剤としてゲルに添加してもよいと記載されている。さらに、特開昭61-254685(US-A-4744802、EP-A-200487に対応)には、 α -アルミナ、 α -酸化第二鉄あるいはそれらの前駆体を核発生剤としてゾル中に添加する方法が記載されていて、Mg、Zn、Co、Ni、Zr、Hf、Cr、Tiの酸化物の前駆体をゲル内に含有していてもよいという記載がなされている。

ゾル、ゲル法でアルミナ質焼結砥粒を製造すると結晶サイズが微細な多結晶体の強靭な砥粒が得られるが、純粋なアルミナ砥粒は、結晶サイズが微細で、均一に揃ったものでないためアルミナ質ゾルに前述のようにMgO、ZrO₂等の改質

剤を添加して改善を図っているが、この場合、砥粒の多結晶の粒界にスピネル等の硬度の低い物質が生成するため、砥粒の韌性はある程度上がったものとなるが、砥粒の平均的な硬度および強度がもう一步というものであり、さらに砥粒の改良、改質が望まれているのが現状である。

発明の開示

本発明の目的は、ゾル、ゲル法による結晶微細化技術と固溶体による結晶強化技術とを相乗させる強韌な砥粒を提供することである。

上記のような研削、研磨業界の要望により、本発明者らは、さらに結晶サイズを細かくし、極微細にすると共に、結晶の強度を上げると同時に、結晶粒界に α -Al₂O₃より軟質な層を形成しない方法を目的として検討した結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は、実質的に0.5 μm以下の結晶サイズの α -コランダム結晶粒よりなり、Ti、Mn、V、Ga、ZnおよびRhの少なくとも一元素を固溶した砥粒であって、かつ、この砥粒の粉末X線回折法による、 α -Al₂O₃の六方単位胞のa軸長の測定値が4.75892～4.76340 オングストローム(Å)であり、密度が理論値の90%以上であることを特長とする研磨材砥粒を提供する。

さらに、本発明は、実質的に0.5 μm以下の結晶サイズの α -コランダム結晶粒よりなり、Mg、NiおよびCoの少なくとも一元素を固溶した砥粒であって、かつ、この砥粒の粉末X線回折法による、 α -Al₂O₃の六方単位胞のa軸長の測定値が4.75930～4.76340 Åであり、密度が理論値の90%以上であることを特長とする研磨材砥粒を提供する。

また、本発明は、実質的に2 μm以下の α -コランダム構造を有するTi₂O₃、MgO·TiO₂、FeO·TiO₂、NiO·TiO₂、CoO·TiO₂、

$MnO \cdot TiO_2$ 、 $ZnO \cdot TiO_2$ 、 V_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Rh_2O_3 のうち少なくとも一種類の粒子、または、これらの元素を固溶した $\alpha-Al_2O_3$ 粒子をアルミナゾルに添加し、ゲル化した後、1、000～1、400°Cで焼成することを特長とする $\alpha-Al_2O_3$ 研磨材砥粒の製造方法を提供する。

さらにまた、本発明は上記の砥粒を使用した砥石および研磨布紙を提供する。

発明を実施するための最良の態様

Ti_2O_3 の場合、四価のTi化合物（例えば、 TiO_2 ）としてアルミナゾルに添加し、ゲル化後、還元性雰囲気中で1000～1400°Cで焼成してもよい。この場合、焼成中に TiO_2 が還元されて Ti_2O_3 を生じるためである。また、イルメナイト系の化合物の場合は均一な製品を得るのが難しいという技術的な問題はあるが、Ti化合物（例えば、 $Ti(OH)_4$ ）と他の構成金属の化合物（例えば、 $Ni(NO_3)_2$ ）とをTiと他の金属M（例えば、Ni）につき等モルで加えてもよい。この場合も焼成中に100%ではないが $MO \cdot TiO_2$ （Mは、例えばNi）を生じるためである。

α -コランダム構造を有する粒子を種（シード）としてアルミナゾルに添加することにより、 α -アルミナ結晶核の生成エネルギーが減少し、低温での α -アルミナ結晶成長が可能となり、その結果、高温で起こり易い異常粒子成長が回避されるとともに、新たな α -アルミナ結晶核を造って成長するよりは、添加した粒子であるシード上にエピタキシャル成長する方がエネルギー的に有利であるということにより、自然析出の α -アルミナ結晶粒子が生じにくく、結晶サイズも均一に揃い、砥粒強度も上がることになる。

従って、シードとしては、その析出する結晶と同じ結晶が最もエネルギー的に有利であり、次いで同じ構造を有する結晶、さらに類似構造を有する結晶という

順になる。結晶の析出、成長からすると、純 α -アルミナ(Al_2O_3)と同じ α -コランダム構造を有する粒子をシードにするのが良いことになるが、砥粒の場合、さらに α -アルミナの結晶の強度を高める必要があり、その場合に、 α -アルミナに固溶する元素を含有する、純 α -アルミナ以外の、 α -コランダム構造を有する粒子をアルミナゾルに添加する方が、純アルミナをシードとして添加する場合より、良いことを本発明者等は見いだした。

コランダム構造を有する粒子としては、 Ti_2O_3 、 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 V_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Rh_2O_3 のうち少なくとも一種類の粒子、または、これらの元素を固溶した α - Al_2O_3 粒子をいう。前述の先行例の様なイオン添加では、強度の改善を期待する程は固溶せず、また、これらの元素の酸化物でも、上記の化学式の形の酸化物でないと十分固溶しないのである。これらの粒子の固溶させる添加量は0.005~2.23モル%が好ましく、0.01~1.15モル%がより好ましい範囲である。添加量が0.005モル%未満だと α -アルミナの結晶の強度の向上が図れず、2.23モル%を越えると α -アルミナの結晶に固溶する量を越え、 α -アルミナ結晶の粒界に局部的に析出し、粒界に軟質層を形成し、砥粒の硬度および強度の全体的な低下を来たす。砥粒の強度を向上し、低下を来たさない粒子であるシードの添加により、本発明により造られた砥粒の粉末X線回折法による α - Al_2O_3 の六方単位胞のa軸長の測定値は4.75892~4.76340 Åとなる。

アルミナ質焼結砥粒の結晶サイズは細かい程、砥粒の研削性能は優れたものになるが、一般的には、焼結温度が低い場合、結晶サイズは微細であるが密度が上がらず、結晶サイズが細かいだけでは砥粒として使用できない。結晶サイズが細かく、かつ、焼結密度を理論密度の少なくとも90%以上に上げる必要があり、その様なアルミナ質焼結砥粒を造るのが本発明の目的である。

密度も上がった場合、アルミナ質焼結砥粒は、結晶サイズが細かい程韌性が大きくなり、重研削用砥粒としても十分使用に耐えられ、さらに実質的に $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の結晶サイズが好ましい。従って、アルミナゾルに添加すべきシードのサイズは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である必要があり、細かいシード程、その添加重量が少なくてすみ、さらに砥粒としての特性が優れたものになる。

本発明は、 Ti_2O_3 、 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 V_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Rh_2O_3 のうち少なくとも一種類の粒子、または、これらの元素を固溶した $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子をシードとしてアルミナゾルに添加するが、前述の先願の発明等や特開昭57-207672に開示されている様にアルミナゾルにA1以外の金属化合物をイオン状態で添加剤として加えた場合、乾燥、焼結後、それらの元素はアルミナ結晶の粒界に留まり、結晶サイズの異常成長を抑える役割を果たしているに過ぎず、本発明の様にシード表面にアルミナ成分がエピタキシャルに成長して、それらのイオンが固溶した均一な小結晶からなる焼結体を造らない。

また、 Ti イオンは、大気中で酸化されると TiO_2 となり、アルミナ結晶の粒界に析出する。本発明に使用する Ti_2O_3 は、公知のように、非酸化性雰囲気および真空中でしか生成されないため、最初から Ti_2O_3 として添加しない限り、 Ti イオンをゾルに添加しても、前述のごとく、還元性雰囲気焼成を行なわなければ本発明の様な作用は果たさないし、 Ti が固溶することはない。 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ と同形の化合物である Ti_2O_3 は準安定状態の化合物であり、イオンとして添加した場合は勿論、 Ti_2O_3 の微粉末で添加した場合でも、酸化されると、安定な TiO_2 となって結晶粒界に析出してしまう。本発明では Ti_2O_3 シードがアルミナゾルで蔽われるため、通常のアルミナ焼結砥粒を造る工程でも酸化雰囲気に

- 6 -

曝されないため、 TiO_2 にならず Ti_2O_3 で留まり、アルミナがその表面に成長することになる。

V_2O_3 は、 V_2O_5 を水素または炭素により還元して造られるが、作用および現象は上記の Ti_2O_3 の場合と同じで、準安定化合物である。

$MgO \cdot TiO_2$ 、 $FeO \cdot TiO_2$ 、 $NiO \cdot TiO_2$ 、 $CoO \cdot TiO_2$ 、
 $MnO \cdot TiO_2$ および $ZnO \cdot TiO_2$ はイルメナイト構造物質で、特に $FeO \cdot TiO_2$ は天然鉱物として多量に産出するが、それぞれの金属の水酸化物または炭酸塩等を TiO_2 と共に融すると得られるものであり、例えば $MgO \cdot TiO_2$ の場合、 MgO と TiO_2 をそれぞれアルミナゾルに入れた場合、前述のごとく、分散性の良い形態（例えば、 $Mg(OH)_2$ と $Ti(OH)_4$ 等）で添加しない限り、 $MgO \cdot Al_2O_3$ の生成が優先的に起こる。そのため、上記のごとく、 $MgO \cdot TiO_2$ としてアルミナゾルに添加する必要がある。

また、本発明の構成要素である $\alpha-Al_2O_3$ の格子定数の測定精度について述べると、次の様になる。（330）面の格子間隔 d を測定し、これを6倍して a 軸長を求めてるので、X線源として一般的な CuK_{α} 線を用いると（330）の回折角 2θ は 152.4° となりこの程度の高角になると $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ とは完全に分離しており、また 2θ の測定は、ゴニオメータにより 0.001° まで読み取ることができるので、格子間隔 d は有効数字6桁とれることになる。なお、固溶がない純 $\alpha-Al_2O_3$ の a 軸長は 4.75890 \AA である。

本発明における砥石は、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たものである。特にビトリファイドボンドによる砥石が本発明の砥粒の特徴を發揮するものである。

ビトリファイ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、一般的にフリットといわれるものであって、その成分は SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 等である。ビトリファイド砥石は、この様な結合剤に若干のデキストリン等の糊を入れて、砥粒と混合し、プレス成形、乾燥後、焼成して造られる。本発明の場合、砥粒の結晶サイズを粗大化することのない様、焼成温度は $950 \sim 1150^\circ\text{C}$ 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、各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多く用いられ、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。

基材としては、紙、織布、不織布等が例示される。

実施例

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

実施例 1

まず、 Ti 粉末と TiO_2 を混合し、ペレットとして真空中で 1400°C で1時間焼成し、粉碎、分級し、最大粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 、平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ のシード用微粒子の Ti_2O_3 を得た。

次に、このシード 0.03 g を、硝酸でpH値を3とした水 20 ml に懸濁させ、この懸濁液に市販のベーマイト 4 g を加えゾルを得た。このゾルを加熱式マグネティックスターラー上で、攪拌しながら約 40°C にて加熱し、約24時間でゲル化させ、さらに 100°C で3日間乾燥させた。この乾燥ゲルを 1 mm 以下の粒子に粗破碎し、アルミナルツボに入れマッフル炉で水素気流中 750°C 、12

0分仮焼後、1250°Cで100分間焼成した。放冷後、できたサンプル粒子を2つに割り、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、結晶サイズ0.4 μmのよく揃った大きさの結晶からなっていた。キシレン浸漬法によるこのサンプルの比重は3.96であった。

さらにサンプル粒子を約10 μmに粉碎し、粉末X線回折法によって六方単位胞のa軸長を求めたところ、純 α -Al₂O₃に対し 3.0×10^{-3} Åだけ大きく、4.76190 Åであった。

次に、このサンプル粒子を樹脂に埋め込み、鏡面研磨してからマイクロビックカース圧子で圧痕を荷重500gにてつけた。純 α -Al₂O₃焼結粒に見られるラテラル・クラックやパルムクビスト・クラック（セラミックス、20(1)、12(1985)に説明がある）は、ほとんど生じなかった。これは、韌性が純 α -Al₂O₃より非常に高いことを意味する。

実施例 2

シードとしてTi₂O₃を2.8wt.%固溶した0.2 μmの α -Al₂O₃を0.6g使用した以外は、実施例1と同様な方法でサンプル粒子を作成した。このサンプルのa軸長を求めると、4.75930 Åであり、やはりラテラル・クラックやパルムクビスト・クラックはほとんど生じなかった。

実施例 3

MgOとTiO₂とを共融してMgO·TiO₂を作成し、それを粉碎、分級し、平均粒子径0.2 μmのシード用微粒子のMgO·TiO₂を得た。このシードを用いて実施例1と同様な方法でサンプル粒子を作成した。このサンプルのa軸長は4.76190 Åであった。また、マイクロビックカース圧子での圧痕テストで

もやはりラテラル・クラックやパルムクビスト・クラックはほとんど生じなかつた。

実施例 4

市販の炭酸ニッケル $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の875 gとアナターゼ型酸化チタン500 gとを、攪拌媒体としての20 φのポリウレタン製ボールと共に、ポリエチレン製容器に入れ、ポットミル架台上で回転させて混合した後、マッフル炉中1250°C、2時間加熱し、約950 gの反応物を取り出して、これをX線回折計で調べたところ、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 類似の回折パターンを有する NiTiO_3 と微量の NiO とが同定された。得られたチタン酸ニッケルを鉄ポットミルで4日間粉碎した。粉碎物は付着性が強いので付着により鉄ポットミルをセルフライニングするため、ほとんど鉄の混入はないが、念のため過剰の塩酸で酸洗した。

次にデカンテーションをして塩酸を分離し、さらに水を加えてデカンテーションにより水洗した。数回の水洗後、上澄の濁りがとれなくなったところで、この濁った上澄の固形物の比表面積は $80 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、粉碎により混入した鉄分は0.05 wt. %であった。

以上のごとくして得られた NiTiO_3 微粉末スラリーの有効性を調べるため、市販のベーマイト（コンディア社製SBアルミナ）8 kgに対し、当スラリーを固形分で1 wt. %となるように加え、さらに水をスラリー一分を含めて44リットル、67.5%の硝酸を500 ml加えてアルミナゾルを造り、約2時間攪拌した後80°Cで16時間加温してゲル化させ、さらに120°Cで7時間加熱して水分を除去した後、粉碎、篩い分けして約 $500 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ の粒子を得た。

次に、この粒子をマッフル炉中で600°C、2時間加熱して結晶水を除去した後、ロータリキルンで常温より1300°Cまで1分間で昇温し、その温度に1分

- 10 -

間保持した後、1100°Cで10時間熱処理した。この時の粒子の密度は3.95で理論密度の99%であった。また、50.0 g荷重のビッカース硬度は2260 kg/mm²であった。

また、この粒子を結晶粒観察のため、90°Cのホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 飽和溶液に浸漬後、900°Cで30分間エッチング処理を行なった。粒子を冷却後、表面に形成されたガラス層を希塩酸で洗い落とした後、SEM観察用試料とした。2万倍のSEM写真観察の結果、結晶粒は0.15 μm～0.40 μmの範囲の大きさで平均粒径は0.23 μmであった。また、0.5 μm以上の大きな結晶粒は見られなかった。

なお、焼成後の粒子の大きさは350～250 μmの範囲の砥粒でJIS R 6001-1973の#60に相当するものである。

実施例 5

砂状天然鉱物のイルメナイト1kgと水1リットルとを鉄ポットミルに入れ3日間湿式粉碎した後、実施例4と同様にして固形分濃度6.1 mg/ml、固形分の比表面積51 m²/gのスラリーを得た。このスラリーをベーマイトに対して固形分で0.5%加えた以外は実施例4と同様にして焼成体を得、特性を測定したところマイクロビッカース硬度が2210 kg/mm²、結晶サイズ0.50 μmであった。

実施例 6

市販の炭酸マンガンMnCO₃288 g、アナターゼ型酸化チタン200 gを原料とした以外は実施例4と同様にして固形分濃度43 mg/ml、比表面積102 m²/gのMnTiO₃スラリーを得た。実施例4と同様にして焼成体を得、マ

- 11 -

イクロビックカース硬度を測定したところ 2120 kg/mm² であった。

実施例 7

小量の TiCl₄ を水に溶かし込んで Ti(OH)₄ の懸濁液を得た。副生した HCl を陰イオン交換樹脂を用いて除去した後、この懸濁液を Ti₂O₃ 换算で 0.03 g となるように実施例 1 の Ti₂O₃ の代わりに添加したゾルを造った。以下、実施例 1 と同様にして、雰囲気炉で、水素気流中、800°Cまで 3 時間、800°Cから 1300°Cまで 17 分間で昇温し、1300°Cに 5 分間保持してから加熱電源を切って放冷した。得られたアルミナ粒子は実施例 1 とほぼ同様の特性を有していた。

実施例 8

小量の TiCl₄ と Ni(NO₃)₂ · 6H₂O を等モルで水に溶解させ、この溶液を、NiTiO₃ 换算で実施例 4 の NiTiO₃ 微粉末スラリー中の NiTiO₃ と等量となるように、用いた以外は実施例 4 と同様にしてアルミナ焼成粒子を得た。粒子間にむらはあったが、平均的には実施例 4 とほぼ同様な特性を示した。なお、実施例 1 ~ 8 で得られた砥粒の特性を表 1 に示す。

(以下、余白)

- 12 -

表1

実施例	シードの種類	密度 (g/cm ³)	結晶サイズ (μm)	Hv (500)
				(kg/mm ²)
1	Ti ₂ O ₃	3.96	0.4	1920
2	Ti ₂ O ₃ 2.8% 固溶アルミナ	3.96	0.3	2000
3	MgO·TiO ₂	3.96	0.5	2080
4	NiO·TiO ₂	3.95	0.23	2260
5	FeO·TiO ₂	3.97	0.5	2210
6	MnO·TiO ₂	3.96	0.5	2120
7	Ti ₂ O ₃	3.96	0.4	1950
8	NiO·TiO ₂	3.96	0.5	2210

注) 結晶サイズ: SEM写真による。

Hv (500) : 荷重500gでのビッカース硬度

砥粒の粒度: #24

実施例 9

コバルト源として市販のCoO 470gを用い、シード合成のための焼成をアルゴン中で行なった以外は実施例4のNiO·TiO₂の場合と同様にして α -Al₂O₃質砥粒を調製し、その特性を調べたところ、表2の様であった。

実施例 10

市販のV₂O₅を原料として用い、水素気流中800°Cで1時間加熱してV₂O₃

- 13 -

を得た。以下、実施例1と同様にして α -Al₂O₃質砥粒を調製し、その特性を調べたところ、表2の様であった。

実施例 1 1

市販のGa₂O₃をジルコニア製ポットミルで粉碎し、水を媒体として分級し、0.1 μm以下のスラリーを得た。以下、実施例1と同様にして α -Al₂O₃質砥粒を調製し、その特性を調べたところ、表2の様であった。

実施例 1 2

市販のRh₂O₃を使用した以外は実施例1 1と同様にして α -Al₂O₃質砥粒を調製し、その特性を調べたところ、表2の様であった。

実施例 1 3

Zn源として市販のZnO 510 gを用いた以外は実施例4と同様にして α -Al₂O₃質砥粒を調製し、その特性を調べたところ、表2の様であった。

表2

実施例	シードの種類	密度	結晶サイズ	Hv (500)
		(g/cm ³)	(μm)	(kg/mm ²)
9	CoO·TiO ₂	3.96	0.4	2000
10	V ₂ O ₃	3.96	0.5	2000
11	Ga ₂ O ₃	3.95	0.5	1900
12	Rh ₂ O ₃	3.96	0.5	1900
13	ZnO·TiO ₂	3.96	0.4	2100

注) 表1と同じ

- 14 -

比較例 1 (特開昭56-32369に記載の砥粒)

特開昭56-32369の実施例21に従ってMgO入りアルミナ砥粒（粒度#60）を造った。この砥粒の特性は以下の通りである。

MgO含有量： 6%

硬度 H_v (500) : 1410 kg/mm²

密度： 3.61 g/cm³

結晶サイズ： 1~3 μm

比較例 2 (特開昭60-231462に記載の砥粒)

市販のCondea社のSB Pural Aluminaの擬ペーマイト200gと水1.5リットルをビーカー内で混合した。次に、3.6 wt. % HNO₃を0.30リットル添加し、pH値を2としてゾル化した。次に容量7.3リットルのアルミナポットにアルミナボール7kgを入れ、水1.5リットルを入れて空擦り状態で96時間ミリングすることによって得られる主としてアルミナボールの摩耗した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75 m²/gであった。

次に、この破片粉の量がゾル中のアルミナ (Al₂O₃) に対し、1.5 wt. %になる様に破片粉を含むスラリーを上記の作成したアルミナゾルに添加し、2時間攪拌後そのゾルをバットに移し、80°Cで48時間、その後120°Cで24時間乾燥した。乾燥後、乳鉢にて乾燥ゲルを粉碎し、最大粒径500 μm、最小粒径350 μmになる様に篩い分けした。この整粒乾燥ゲルを750°Cで1時間処理し、硝酸に伴うNOxを除去した後、ロータリーキルンにて、1400°Cで1分間焼成した。1400°Cへの昇温時間は、15分間であった。

焼成された粒子すなわち砥粒の結晶サイズは、0.2~0.5 μmで平均値は0.3 μmであり、荷重500gでのビッカース硬度は2230 kg/mm²である。

- 15 -

り、密度は 3.89 g/cm^3 で理論密度の 98 % であった。

比較例 3 (特開昭 61-254685 に記載の砥粒)

特開昭 61-254685 の実施例 13 に従って砥粒を調製した。この砥粒の特性は次の通りであった。

密度： 3.92 g/cm^3

結晶サイズ： $0.5 \mu\text{m}$

硬度： Hv (500) 2120 kg/mm^2

実施例 14

実施例 4 の #60 の砥粒 100 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 13 部、さらにデキストリン 2 部、水 2.5 部に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、 SiO_2 70 %、 Al_2O_3 7 %、 B_2O_3 18 %、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 4 %、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 0.5 % であった。混合後、プレス成形し、その砥粒率 45 % の成形体を 110°C で乾燥した後 1050°C で 20 時間熱処理する。冷却の際、特に $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 間はゆっくり行ない、放冷する。この様にして JIS R 6210 規定の結合度 K のビトリファイド砥石を造った。実施例 4 の砥粒に対応して造った本実施例の砥石の寸法は $200 \times 19 \times 76.2$ である。

比較例 4 および 5

比較例 2 の #60 の砥粒およびノルトン社製単結晶アルミナ質砥粒 32A の #60 につき実施例 14 と同様にビトリファイド砥石（寸法 $200 \times 19 \times 76.2$ ）を造り、試料番号としてそれぞれ比較例 4 および 5 とする。

— 16 —

実施例 15

実施例 14 および比較例 4 および 5 のビトリファイド砥石につき下記の試験条件で研削性能を評価した。

表3 試験条件

機 械	岡本平研 C F G - 5 2 (3. 7 k w)
研 削 方 式	プランジ研削 Down Cut 手動切込
被 削 材	S D K - 1 (H R C 6 0) $^L 1 0 0 \times ^h 5 0 \times ^t 1 0$
砥石周速度	2 0 0 0 m / m i n
テーブル速度	2 0 m / m i n
切込寸法	$\Delta^R 2 0 \mu m / p a s s$
総切込寸法	5 mm
研削幅	1 0 mm
スパークアウト	1 pass
研削油	乾式 (なし)
ドレス条件	単石ダイヤモンドドレッサー 切込み: $\Delta^R 2 0 \mu m / p a s s$ リード: 0. 2 mm / r. o. w スパークアウト: なし

その結果、研削比、最大消費電力費（無負荷電力（0. 4 k w）を除いた値）および面粗さにつき表 4 に示す値を得た。

— 17 —

表4

試料番号	研削比 (mm ³ /mm ³)	最大消費電力費 (kW/cm)	面粗さ (μ RZ) l = 2.5 mm N = 3ヶ所
実施例 14	4.7	1.1	1.5
比較例 4	3.5	1.3	1.8
比較例 5	7	1.7	2.0

表4から分かるように本発明による砥粒を使用した場合、研削比は市販の単結晶アルミナ質砥粒32Aの比較例5に比べて6倍程度、特開昭60-231462に開示されたトレース品の砥粒を用いた砥石である比較例4に比べても明らかに高い値となっていて、従来品である比較例に比べて顕著な研削性能を示している。研削性能が良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、比較例に比べて数段優れしており、比較例5では著しくまた比較例4でも見られる砥石の焼けも本発明である実施例14には全然見られなかった。種々の研削性能の面で本発明のものは従来にない砥粒であり、砥石であることが分かる。

実施例16

10部のレゾルシノールを10部のエタノールに溶解し、これと100部の実施例4の本発明砥粒とを混合した後、100°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3種類の研摩材

- 18 -

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70%、昭和高分子(株)製)を $100\text{ g}/\text{m}^2$ 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摩材を散布し、過剰の研摩材を除去した。なお、このときの研摩材の基材への付着量は、3種類とも $250\text{ g}/\text{m}^2$ であった。このものを 80°C で4時間乾燥した後、さらにその上に前記接着剤を $200\text{ g}/\text{m}^2$ の割合で均一に塗布し、 80°C で4時間乾燥させた後、2時間で 80°C から 135°C まで昇温し、 135°C で30分間保持して研摩布を得た。

比較例 6 および 7

比較例1および2の砥粒につきそれぞれ実施例16と同じ方法にて不織布基材の研摩布を造った。これを比較例6および7とした。

実施例17

実施例16並びに比較例6および7の研摩布をパンチ抜きし、 180ϕ のディスク状研摩布を造り、次に示す試験条件にて乾式研削を行なった。

表5 試験条件

サンダー：日立PHD-180C

研削時間：1分×10回

被削材	： (イ) SPC	$10 \times 250 \times t$
	(ロ) SUS304	$9 \times 250 \times t$

荷重：3LBS

その結果、表6および7に示すような研削量値を得た。

- 19 -

表6 被削材 S P C の場合

試料番号	初期研削量 (g/min)	9~10分研削量 (g/min)	総研削量 (g)
実施例 16	22.3	5.2	128.0
比較例 6	15.5	2.1	67.9
比較例 7	19.0	3.3	96.1

表7 被削材 S U S 3 0 4 の場合

試料番号	初期研削量 (g/min)	9~10分研削量 (g/min)	総研削量 (g)
実施例 16	6.1	2.5	33.7
比較例 6	3.6	-	5.5
比較例 7	4.9	-	6.2

表7において比較例6および7につき9~10分研削量に値がないのは、研削時間4分にて被削材が焼けに入り、研削量が極度に低下し、研削されないため4分でストップせざるを得なかった。

本発明の性能は、特開昭60-231462に開示されたトレース品の砥粒を用いた研磨布である比較例7に比べて、被削材が冷間圧縮鋼板S P Cの場合の表6から分かるように、総研削量は、1.3~1.9倍であり、また、被削材がS U S 3 0 4の場合には、総研削量は実に5.4~6.1倍であり、従来品に比べて著しく顕著な結果を示している。

— 20 —

産業上の利用可能性

本発明による砥粒は、従来のアルミナ質焼結砥粒に比べて α -アルミナを主とする結晶サイズを微細にするとともに、砥粒の結晶の強度を高めることにより、砥粒としての韌性を高め、重研削用砥粒または精密研削用砥粒としての多大な効果を奏するものである。

さらに、本発明の砥粒を用いた砥石および研磨布紙は従来のものに比べて優れた研削効果を示し、産業上の利用において貢献が大である。

(以下、余白)

- 21 -

請求の範囲

1. 実質的に $0.5\mu m$ 以下の結晶サイズの α -コランダム結晶粒よりなり、 Ti 、 Mn 、 V 、 Ga 、 Zn および Rh の少なくとも一元素を固溶した砥粒であって、かつ、この砥粒の粉末X線回折法による、 $\alpha-Al_2O_3$ の六方単位胞のa軸長の測定値が $4.75892 \sim 4.76340\text{ \AA}$ であり、密度が理論値の90%以上であることを特徴とする研摩材砥粒。
2. 実質的に $0.5\mu m$ 以下の結晶サイズの α -コランダム結晶粒よりなり、 Mg 、 Ni および Co の少なくとも一元素を固溶した砥粒であって、かつ、この砥粒の粉末X線回折法による、 $\alpha-Al_2O_3$ の六方単位胞のa軸長の測定値が $4.75930 \sim 4.76340\text{ \AA}$ であり、密度が理論値の90%以上であることを特徴とする研摩材砥粒。
3. 実質的に $2\mu m$ 以下の α -コランダム構造を有する Ti_2O_3 、 MgO ・ TiO_2 、 $FeO \cdot TiO_2$ 、 $NiO \cdot TiO_2$ 、 $CoO \cdot TiO_2$ 、 $MnO \cdot TiO_2$ 、 $ZnO \cdot TiO_2$ 、 V_2O_3 、 Ga_2O_3 、および Rh_2O_3 のうち少なくとも一種類の粒子、または、これらの元素を固溶した $\alpha-Al_2O_3$ 粒子をアルミナゾルに添加し、ゲル化した後、 $1,000 \sim 1,400^\circ C$ で焼成することを特徴とする $\alpha-Al_2O_3$ 研摩材砥粒の製造方法。
4. 酸化チタン（実質的に $2\mu m$ 以下）、もしくは水酸化チタンまたはチタンの塩をアルミナゾルに添加し、ゲル化した後、還元性雰囲気中、 $1,000 \sim 1,400^\circ C$ で焼成する $\alpha-Al_2O_3$ 研摩材砥粒の製造方法。

- 22 -

5. 酸化チタン（実質的に $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下）、もしくは水酸化チタンまたはチタンの塩1モルに対し、Mg^{II}、Fe^{II}、Ni^{II}、Co^{II}、Mn^{II}、Zn^{II}の酸化物（実質的に $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下）、もしくは水酸化物または塩またはイオンを1モルの割合でアルミナゾルに添加し、ゲル化した後、1、000～1、400℃で焼成する $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 研磨材砥粒の製造方法。

6. 第1または第2請求項記載の研磨材砥粒を用いた砥石または研磨布紙。

(以下、余白)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP89/00869

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all):

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl⁴ C09K3/14

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched:

Classification System	Classification Symbols
IPC	C09K3/14, C04B35/10, B24D3/00
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched:	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of Document, ¹⁰ with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No. ¹⁰
A	JP, A, 64-11184 (Minnesota Mining & Mfg. Co.) 13 January 1989 (13. 01. 89) Claims 2, 4 to 7 and 16 to 21 (Family : none)	1 - 6
A	JP, A, 63-97681 (Treibacher Chemische Werke A.G.) 28 April 1988 (28. 04. 88) Claims 1, 2 and 6 & US, A, 4,799,938	1 - 6

* Special categories of cited documents: ¹⁰	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
November 15, 1989 (15. 11. 89)	November 27, 1989 (27. 11. 89)
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office	

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP89/00869

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類 (IPC)

Int. Cl.
C09K3/14

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	C09K3/14, C04B35/10, B24D3/00

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

III. 関連する技術に関する文献

引用文献の ※ カテゴリ	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 マニュファクチャーリング カンパニー) 13. 1月. 1989 (13. 01. 89) 特許請求の範囲第2, 4-7及び16-21項 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, A, 63-97681 (ライトバッハ・ケミックエ・ ペルケ・アクチエンゲゼルシャフト) 28. 4月. 1988 (28. 04. 88) 特許請求の範囲第1, 2及び6項 & US, A, 4,799,938	1-6

※引用文献のカテゴリ

「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 15. 11. 89	国際調査報告の発送日 27. 11. 89
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 平山孝二 4H7043