

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2025-88309

(P2025-88309A)

(43)公開日 令和7年6月11日(2025.6.11)

(51)国際特許分類

C 0 4 B 35/587(2006.01)

F I

C 0 4 B 35/587

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全31頁)

(21)出願番号	特願2023-202934(P2023-202934)	(71)出願人	000230629 株式会社ニッカトー 大阪府堺市堺区遠里小野町3丁2番24号
(22)出願日	令和5年11月30日(2023.11.30)	(74)代理人	110000707 弁理士法人市澤・川田国際特許事務所
		(72)発明者	古藤 野枝 大阪府堺市堺区遠里小野町3丁2番24号 株式会社ニッカトー内
		(72)発明者	杉本 和香奈 大阪府堺市堺区遠里小野町3丁2番24号 株式会社ニッカトー内

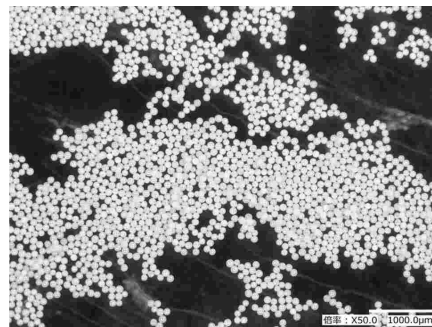
(54)【発明の名称】 窒化ケイ素質メディア及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】バラツキが抑制され、耐摩耗性及び耐久性を向上した窒化ケイ素質メディア及びその製造方法を提供する。

【解決手段】(a)メディアの直径がメディアの直径の平均値に対して92%以上108%以下の範囲内であり、(b)1個のメディアにおいて最大径に対する最小径の直径比(最小径/最大径)の100個のメディアの最小の直径比が0.8以上であり、(c)メディア表面からメディア直径方向の30%から50%を研磨したメディア断面において、メディア断面積100%に対する長さ2µm以上の欠陥の合計の面積の比率である内部欠陥率が0.5%以下であり、(d)みかけ密度が3.0g/cm³以上であり、(e)ピッカース硬さが1450HV0.1以上であり、(f)平均結晶粒径が0.2µm以上0.7µm以下の範囲内であり、前記(a)から(f)の要件を満たす、窒化ケイ素質メディアである。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) メディアの直径がメディアの直径の平均値に対して 92% 以上 108% 以下の範囲であり、

(b) 1 個のメディアにおいて最大径に対する最小径の直径比 (最小径 / 最大径) の 100 個のメディアの最小の直径比が 0.8 以上であり、

(c) メディア表面からメディア直径方向の 30% から 50% を研磨したメディア断面において、メディアの断面積 100% に対する長さ 2 μm 以上の欠陥の合計の面積の比率である内部欠陥率が 0.5% 以下であり、

(d) みかけ密度が 3.0 g / cm³ 以上であり、

(e) ビッカース硬さが 1450 HV0.1 以上であり、

(f) 平均結晶粒径が 0.2 μm 以上 0.7 μm 以下の範囲内であり、

前記 (a) から (f) の要件を満たす、窒化ケイ素質メディア。

10

【請求項 2】

(g) 圧壊強度の平均値が 500 MPa 以上である、請求項 1 に記載の窒化ケイ素質メディア。

【請求項 3】

(h) 圧壊荷重値のワイブル係数が 8 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の窒化ケイ素質メディア。

【請求項 4】

(i) 全体量に対して、アルミニウムを酸化物換算で 3.0 質量% 以上 6.0 質量% 以下の範囲内で含有し、イットリウムを酸化物換算で 3.5 質量% 以上 6.0 質量% の範囲内で含有し、アルミニウムとイットリウムの酸化物換算の合計が酸化物換算で 6.0 質量% 以上 11.0 質量% 以下含有する、請求項 1 又は 2 に記載の窒化ケイ素質メディア。

20

【請求項 5】

(j) メディアの直径の平均値が 2.0 mm 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の窒化ケイ素質メディア。

【請求項 6】

(m) 全体量に対して、3.0 質量% 以上 6.0 質量% 以下の範囲内の酸化アルミニウム粉体と、3.5 質量% 以上 6.0 質量% 以下の範囲内の酸化イットリウム粉体と、窒化ケイ素質粉体と、を含み、前記酸化アルミニウム粉体及び前記酸化イットリウム粉体の合計量が 6.0 質量% 以上 11.0 質量% 以下の範囲内である、原料粉体を混合して、混合粉体を得ることと、

30

(n) 前記混合粉体を粉砕及び / 又は分散して、レーザー回折法で測定した体積基準の粒度分布における累積 50% 粒径の平均粒子径が 0.3 μm 以上 0.7 μm 以下の範囲内であり、BET 法で測定した比表面積が 10 m² / g 以上 15 m² / g 以下の範囲内である、酸素の含有量が 5.5 質量% 以上 6.0 質量% 以下の範囲内である成形用粉体を得ることと、

(o) 前記混合粉体を使用して形成した成形用粉体を、得られる焼結体の直径の平均値が 2.0 mm 以下となるように造粒成形し、成形体を得ることと、

40

(p) 前記成形体を、不活性ガス雰囲気において、1600 以上 1800 以下の温度で、焼成して、焼結体を得て、前記焼結体の表面を研磨して、前記焼結体からなる窒化ケイ素質メディアを得ること、を含む、窒化ケイ素質メディアの製造方法。

【請求項 7】

前記焼結体を得た後、(q) 前記焼結体の表面を研磨すること、を含む、請求項 6 に記載の窒化ケイ素質メディアの製造方法。

【請求項 8】

前記成形体を得ることにおいて、(o-1) 転動造粒成形法、攪拌造粒法、噴霧造粒成形法又は液中造粒成形法のいずれの方法によって、前記成形用粉体を造粒成形する、請求項 6 又は 7 に記載の窒化ケイ素質メディアの製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化ケイ素質メディア及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、セラミックス積層コンデンサ等の電子部品材料は、小型化や高性能化が進んでいる。原料として使用される無機粉体の製造には、微粉化、高分散化、及び、高純度化が重要視されている。このような粉体の微粉化工程には、より微小な無機焼結体からなるメディアを媒体としたビーズミルによる粉砕、分散処理が行われる。ミル内で、微小メディアは、高効率な粉砕及び分散処理を行うために、高速攪拌することで処理を行っている。そのため、使用するメディアに与えられる負荷が大きく、耐衝撃性や耐摩耗性に優れた微小メディアが求められている。

10

【0003】

ナノ粉体のように、微小な粉体は、粉体表面において粉体を構成する結晶構造にダメージが生じると、粉体表面が活性化し、凝集しやすくなる。サブミクロンサイズの粉体を処理する際は、粉砕により微粉化しその後分散処理を行うが、ナノ粉体のような微小な粉体を処理する際は、凝集した一次粒子を一個ずつに解砕する分散処理が主となる。そのような分散用メディアには、粉体表面の結晶構造に与えるダメージを最小限とするために、運動エネルギーの小さい軽量なものを使用することが望まれる。

20

【0004】

窒化ケイ素質焼結体は、比較的軽量であり、機械的強度が高く、高い耐摩耗性を有する。窒化ケイ素質焼結体は、機械的強度、靱性、及び耐摩耗性が高いことから耐摩耗部材、例えば軸受け等の摺動装置に組み込まれるベアリングボールに用いられている。例えば特許文献1には、3a族元素の酸化物又は窒化物と、2a族及び4a族の酸化物又は窒化物と、炭化物を含有し、窒化ケイ素結晶及び粒界層からなり、例えばハードディスク用ベアリング部材に使用することができる窒化ケイ素セラミックス焼結体が開示されている。

【0005】

しかしながら、ベアリング部材に用いられる窒化ケイ素質焼結体は、サイズが大きく、微小な粉体を分散するメディアとして用いることが難しい。ベアリング部材に用いられる窒化ケイ素質焼結体は、金型プレスによって成形されており、金型プレスによって成形される場合は、ナノ粉体のような微小な粉体を分散が可能となるサイズまで小さく成形することは難しい。さらに、ベアリングボールに使用する焼結体は高温での焼結やHIP処理により高い機械的特性を得ているが、粉砕及び/又は分散用のメディアは、ベアリングボールに使用する焼結体よりもより微細な結晶構造を有し、高い耐摩耗性を必要とするために、より低温で焼結する必要がある。また、メディアは、ベアリングボールと異なり、真球加工を行わない。緻密で欠陥の無い真球形状のメディアを作製するため、成形性のよい粉体を使用してメディアを製造することが必要となる。

30

【0006】

特許文献2には、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 を含有する窒化ケイ素質焼結体からなり、かさ密度、ピッカース硬さ、圧壊強度が特定の範囲であり、メディアサイズが3mm以下であり、メディアの円形度係数が0.9以上である、原料粉砕・分散用のメディアが開示されている。

40

【0007】

しかしながら、特許文献2には、個々のメディアの特性のバラツキを抑制することは言及されておらず、個々のメディアにバラツキがあると、例えばミル内で高速攪拌されることにより高負荷がかかり、僅かに強度の低いメディアに割れや欠け等が発生すると、粉砕及び/又は分散の対象となる粉体に異物等が混入する不都合が生じる場合がある。

【0008】

50

特許文献3には、窒化ケイ素を75～95重量%、Y及び希土類元素のうち少なくとも1種を酸化物換算量で1～12重量%、アルミニウムを酸化物換算量で0.01～5重量%、不純物的酸素を酸化ケイ素換算量で10重量%以下の割合で含み、密度を3.20g/cm³以上、気孔率を3%以下、平均ポイド径5μm以下であり、且つ、ラマン分光分析法により検出されるSiの521cm⁻¹のピーク強度の窒化ケイ素の206cm⁻¹のピーク強度に対する比が0.2～3である窒化ケイ素質焼結体からなる、粉碎機用部材が開示されている。特許文献3には、窒化ケイ素質焼結体内には、ポイドを均一に点在させることで、破壊源であるクラックが発生した場合においても、クラックの進展により破損や欠損及び割損が生じて、クラックの進展を防止できることが記載されている。

しかしながら、微小粉体を分散するメディアをビーズミル内で使用する際に、メディア内に気孔(ポイド)が存在すると、メディア内の気孔に高負荷が集中し割れや欠けに繋がり、耐摩耗性及び耐久性の低下に繋がる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2001-335369号公報

【特許文献2】特開2000-319071号公報

【特許文献3】特開平11-100272号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0010】

本発明は、形状のバラツキや機械的特性のバラツキを抑制し、耐摩耗性及び耐久性に優れる窒化ケイ素質メディア及びその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本件発明の第一態様は、

(a)メディアの直径がメディアの直径の平均値に対して92%以上108%以下の範囲であり、

(b)1個のメディアにおいて最大径に対する最小径の直径比(最小径/最大径)の100個のメディアの最小の直径比が0.8以上であり、

30

(c)メディア表面からメディア直径方向に30%から50%を研磨したメディア断面において、メディア断面積100%に対する長さ2μm以上の欠陥の合計の面積の比率である内部欠陥率が0.5%以下であり、

(d)みかけ密度が3.0g/cm³以上であり、

(e)ピッカーズ硬さが1450HV0.1以上であり、

(f)平均結晶粒径が0.2μm以上0.7μm以下の範囲内であり、

前記(a)から(f)の要件を満たす、窒化ケイ素質メディアである。

【0012】

本発明の第二態様は、

(m)全体量に対して、3.0質量%以上6.0質量%以下の範囲内の酸化アルミニウム粉体と、3.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内の酸化イットリウム粉体と、窒化ケイ素粉体と、を含み、前記酸化アルミニウム粉体及び前記酸化イットリウム粉体の合計量が6.0質量%以上11.0質量%以下の範囲内である、原料粉体を混合して、混合粉体を得ることと、

40

(n)前記混合粉体を粉碎及び/又は分散して、レーザー回折法で測定した体積基準の粒度分布における累積50%粒径の平均粒子径が0.3μm以上0.7μm以下の範囲内であり、BET法で測定した比表面積が10m²/g以上15m²/g以下の範囲内である、酸素の含有量が5.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内である成形用粉体を得ることと、

(o)前記混合粉体を使用して形成した成形用粉体を、得られる焼結体の直径の平均値

50

が 2.0 mm 以下となるように造粒成形して、成形体を得ることと、

(p) 前記成形体を、不活性ガス雰囲気において、1600 以上 1800 以下の温度で、焼成して、焼結体を得て、前記焼結体からなる窒化ケイ素質メディアを得ること、を含む、窒化ケイ素質メディアの製造方法である。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、メディアのバラツキを抑制し、耐摩耗性及び耐久性を向上した窒化ケイ素質メディア及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例1に係る焼結体からなる窒化ケイ素質メディアのデジタルマイクロスコープ写真である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

次に、実施の形態例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明は次に説明する実施形態に限定されるものではない。

【0016】

本件発明の窒化ケイ素質メディアは、以下の(a)から(f)の要件を満たす。

【0017】

窒化ケイ素質メディアは、(a)メディアの直径がメディアの直径の平均値に対して92%以上108%の範囲であり、(b)1個のメディアにおいて最大径に対する最小径の直径比(最小径/最大径)の100個のメディアの最小の直径比が0.8以上であり、(c)メディア表面からメディア直径方向に30%から50%を研磨したメディア断面において、メディアの断面積100%に対する長さ2μm以上の欠陥の合計の面積の比率である内部欠陥率が0.5%以下であり、(d)みかけ密度が3.0g/cm³以上であり、(e)ピッカース硬さが1450HV0.1以上であり、(f)平均結晶粒径が0.2μm以上0.7μm以下の範囲内である。

【0018】

窒化ケイ素質メディアは、個々のメディアの直径が、メディアの直径の平均値に対して特定の範囲の割合(%)であり、最大径(直径)に対する最小径の直径比の最小値、及び内部欠陥率が、特定の範囲であることによって、メディアの形状及び機械的特性のバラツキを抑制し、耐摩耗性及び耐久性を向上することができる。窒化ケイ素質メディアは、みかけ密度、ピッカース硬さ、平均結晶粒径が所定の範囲内であることによって、直径又は粒径が数nmから数十nmである一般的にナノ粉体といわれる被処理粉体であっても均等に分散することが可能であり、高速回転を行うミル内で多量のメディアを使用する微小メディアとして使用した場合でも、メディアの割れや欠けの発生がなく、耐久性及び耐摩耗性を向上することができる。窒化ケイ素質メディアの割れや欠けが抑制されるので、ナノ粉体のような微小な被処理粉体であっても、被処理粉体の高純度を維持して、被処理粉体を分散することができる。

【0019】

窒化ケイ素質メディアは、(a)メディアの直径が、メディアの直径の平均値を100%としたときに、メディアの直径の平均値に対して92%以上108%以下の範囲である。本明細書において、窒化ケイ素質メディアの直径は、200個のメディアの直径の最小値が0.08mm以上のメディアの場合は、デジタルマイクロスコープを用いて撮影した画像において確認できる窒化ケイ素質メディアの最大径をいう。又は、メディアの直径の最小値が0.08mm未満のメディアの場合は走査型電子顕微鏡を用いて撮影した画像において確認できる窒化ケイ素質メディアの最大径をいう。メディアの直径の平均値の目的値が0.1mmを超える場合は、デジタルマイクロスコープを用いて測定することができる。また、メディアの直径の平均値の目的値が0.1mm以下の場合は、走査型電子顕微鏡を用いて測定することができる。ここで、メディアの直径の平均値の目的値は、メ

10

20

30

40

50

ディアを製造する場合の目的とするメディアの直径の平均値である。窒化ケイ素質メディアの最大径とは、画像において、窒化ケイ素質メディアの周囲の一点から窒化ケイ素質メディアの中心点を通して他の一点をむすぶ線の最大の長さをいう。窒化ケイ素質メディアは、200個のメディアの直径の平均値を100%とし、メディアの直径の平均値に対する、200個のメディアの直径の最小値が92%以上であり、200個のメディアの直径の最大値が108%以下である。窒化ケイ素質メディアの(a)メディアの直径が、メディアの直径の平均値に対して92%以上108%以下の範囲にあると、メディアのサイズ、具体的には粒度分布のバラツキが小さく、シャープな粒度分布を有する。メディアのサイズのバラツキが小さいと、ミル内でのメディアの粉碎特性が均等になり、直径又は粒径が数nmから数十nmである一般的にナノ粉体といわれる被処理粉体であっても均等に分散することができる。窒化ケイ素質メディアの(a)メディアの直径がメディアの直径の平均値に対して92%以上108%以下の範囲から外れると、大小のサイズのメディアが混在し、各サイズのメディアの動きがミル内で異なり、ナノ粉体のような微小な被処理物を分散することが困難となり、ナノ粉体のような小さい粒径の被処理粉体の粒度分布のバラツキに繋がり、分散処理において、再現性に劣る。さらにサイズの小さいメディアは、圧壊荷重値も小さくなるため、メディアの割れや欠けの原因となり、割れたり欠けたりしたメディアの破片が被処理粉体に混入し、被処理粉体の純度が低下する。窒化ケイ素質メディアは、高速回転するミル内で高負荷をかけられた場合であっても割れや欠けが抑制され、ナノ粉体のような被処理粉体の純度を維持しながら被処理粉体を均等に分散することができる。

10

20

【0020】

窒化ケイ素質メディアは、メディアの変動係数が6%以下であることが好ましい。本明細書において、窒化ケイ素質メディアの直径は前述、デジタルマイクロスコープ又は走査型電子顕微鏡を用いて撮影した画像において確認できるメディアの変動係数は、200個のメディアの直径の平均値(平均直径)と標準偏差から導き出される。窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の変動係数が5.9%以下であることがより好ましく、5.8%以下であることがさらに好ましい。メディアの直径の変動係数は、0%でもよく、0.1%以上でもよく、0.5%以上でもよく、1.0%以上でもよい。窒化ケイ素質メディアの(a)メディアの直径の変動係数が6%以下であると、メディアのサイズのバラツキが小さく、ミル内でのメディアの粉碎特性が均等になる。メディアの直径の変動係数は、下記式(1)から求めることができる。

30

【0021】

【数1】

$$\text{メディアの直径の変動係数(％)} = \text{直径の標準偏差} / \text{直径の平均値} \times 100 \quad (1)$$

【0022】

窒化ケイ素質メディアは、(b)1個のメディアにおいて最大径に対する最小径の直径比(最小径/最大径(=直径))の100個のメディアの最小の直径比が0.8以上である。1個のメディアの直径比は、1個のメディアの最大径(直径)に対する最小径の比であり、下記式(2)から求めることができる。窒化ケイ素質メディアの最小径は、デジタルマイクロスコープ又は、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した画像において確認できる窒化ケイ素質メディアの最小径をいう。前述のとおり、1個のメディアの最大径と、メディアの直径は同義である。窒化ケイ素質メディアの最小径とは、画像において、窒化ケイ素質メディアの周囲の一点から窒化ケイ素質メディアの中心点を通して他の一点をむすぶ線の最小の長さをいう。窒化ケイ素質メディアは、最小の直径比が0.8以上であると、メディアが真球形状に近く、ミル内での被処理物に対する粉碎及び/又は分散が均等になり、ナノ粉体のような微小な被処理粉体を均等に分散することができる。窒化ケイ素質メ

40

50

ィアは、最小の直径比が0.8未満であると、真球形状とは異なる異形のメディアが多く混入していることとなり、異形のメディアは、ミル内でのスムーズな動きができないため、摩耗量が異なる偏磨耗が進み、より変形したメディアはより大きい負荷がかかるため割れや欠けが発生する恐れがある。真球形状とは異なる異形のメディアが多く混在すると、各メディアの動きがミル内で異なり、メディアの粉碎及び/又は分散にバラツキが生じ、ナノ粉体のような微小な被処理粉体の粒度分布のバラツキに繋がり、分散処理において、再現性に劣る。異形状のメディアは、負荷がかかりやすくなるため、メディアの割れや欠けの原因となり、割れたり欠けたりしたメディアの破片が被処理粉体に混入し、被処理粉体の純度が低下する。窒化ケイ素質メディアは、100個のメディアの最小の直径比が0.8以上であれば、高速回転するミル内で高負荷をかけられた場合であっても割れや欠け

10

【0023】

【数2】

メディアの直径比＝最小径／最大径 (2)

20

【0024】

窒化ケイ素質メディアは、(c)メディア表面からメディア直径方向の30%から50%を研磨したメディア断面において、メディアの断面積100%に対する長さ2μm以上の欠陥の合計の面積の比率である内部欠陥率が0.5%以下である。窒化ケイ素質メディアは、メディアの表面に欠陥が存在しない場合であっても、メディア内部に欠陥が存在すると、高速攪拌するミル内で高負荷により割れや欠けが発生しやすく、耐摩耗性及び耐久性の低下に繋がる原因となりやすい。特に、ナノ粉体のような小さいサイズの被処理粉体に対応して、メディアのサイズが小さいと、大きいサイズのメディアは影響のないメディア内部の欠陥であっても、小さいサイズのメディア内部に欠陥が存在すると、メディアの密度や硬度が十分であっても、メディア内部の欠陥に応力が集中し、圧壊強度の大幅な低下を引き起こす場合がある。窒化ケイ素質メディアは、(c)内部欠陥率が0.5%以下であれば、メディア内部においても欠陥が少なく、高速攪拌するミル内で高負荷をかけられた場合であっても、窒化ケイ素質メディアの割れや欠けが抑制され、被処理粉体の純度を維持しながら被処理粉体を均等に粉碎及び/又は分散することができる。窒化ケイ素質メディアは、(c)内部欠陥率が0.5%以下であり、より好ましくは0.48%以下である。

30

40

【0025】

窒化ケイ素質メディアは、ISO 14577に準拠して、1個の窒化ケイ素質メディアを硬化型埋込樹脂中に埋め込み、硬化型埋込樹脂を硬化させ、メディア表面からメディア直径方向に30%から50%を研削し、研削した断面をJIS B0601:2001に準拠した面粗さRz<0.05μmになるように鏡面研磨する。窒化ケイ素質メディアの鏡面研磨した断面を、走査型電子顕微鏡を用いて確認し、10個の窒化ケイ素質メディアの断面のSEM画像から窒化ケイ素質メディアの断面積と、長さ2μm以上の欠陥の面積を測定し、窒化ケイ素質メディアの断面積100%に対する長さ2μm以上の欠陥の合計の面積の比率である内部欠陥率を求める。窒化ケイ素質メディアの内部欠陥率は、下記式(3)から求めることができる。SEM画像によって確認したメディアの断面に存在す

50

る欠陥が、矩形に近い形である場合には、一辺の長さが $2\ \mu\text{m}$ 以上であれば、長さが $2\ \mu\text{m}$ 以上の欠陥とする。SEM 画像によって確認したメディアの断面に存在する欠陥が、円形に近い形である場合には、欠陥の形状を示す輪郭線上の一点と、略円形の中心点を通って欠陥の形状を示す他の輪郭線上の一点とをむすぶ線が $2\ \mu\text{m}$ 以上であれば、長さが $2\ \mu\text{m}$ 以上の欠陥とする。

【0026】

【数3】

$$\text{内部欠陥率(\%)} = 2\ \mu\text{m以上の欠陥の面積の合計値} / \text{メディアの断面の面積} \times 100 \quad (3)$$

10

【0027】

窒化ケイ素質メディアは、(d) みかけ密度が $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。窒化ケイ素質メディアの (d) みかけ密度が $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば、窒化ケイ素質メディア内部の欠陥や内部の空隙（以下、「内部ポア」ともいう。）が少なく、高速攪拌するミル内で高負荷をかけられた場合であっても、割れや欠けが抑制され、被処理粉体の純度を維持しながら被処理粉体を均等に粉砕及び/又は分散することができる。窒化ケイ素質メディアのみかけ密度は、 $3.01\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上でもよく、 $3.05\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上でもよく、 $3.10\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上でもよい。窒化ケイ素質メディアのみかけ密度の上限は、 $3.23\ \text{g}/\text{cm}^3$ 程度であり、 $3.23\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下でもよく、 $3.20\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下でもよく、 $3.18\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下でもよい。窒化ケイ素質メディアのみかけ密度が $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、窒化ケイ素質メディアの内部に欠陥や内部ポアが残存し、高負荷がかかると、欠陥や内部ポアの部分に応力が集中し、割れや欠けの原因となり、耐摩耗性や耐久性が低下するおそれがある。窒化ケイ素質メディアのみかけ密度は、JIS R 1620 に規定された気体置換法に準拠して測定することができる。

20

【0028】

窒化ケイ素質メディアは、(e) ビッカース硬さが $1450\ \text{HV}0.1$ 以上である。窒化ケイ素質メディアの (e) ビッカース硬さが $1450\ \text{HV}0.1$ 以上であれば、高速攪拌するミル内で高負荷をかけられた場合であっても、割れや欠けが抑制され、硬い被処理粉体であっても摩耗が少なく安定した粉砕及び/又は分散ができるため、被処理粉体の純度を維持しながら被処理粉体を均等に粉砕及び/又は分散することができる。窒化ケイ素質メディアのビッカース硬さは、 $1460\ \text{HV}0.1$ 以上でもよく、 $1470\ \text{HV}0.1$ 以上でもよく、 $1480\ \text{HV}0.1$ 以上でもよい。また、窒化ケイ素質メディアのビッカース硬さは、 $1620\ \text{HV}0.1$ 以下でもよく、 $1610\ \text{HV}0.1$ 以下でもよく、 $1600\ \text{HV}0.1$ 以下でもよい。窒化ケイ素質メディアのビッカース硬さは、JIS Z 2244 に規定に準拠して測定することができる。

30

【0029】

窒化ケイ素質メディアは、(f) 平均結晶粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $0.7\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内である。窒化ケイ素質メディアの平均結晶粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $0.7\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であれば、高速攪拌するミル内で高負荷をかけられた場合であっても、割れや欠けが抑制され、被処理粉体の純度を維持しながら被処理粉体を均等に粉砕及び/又は分散することができる。窒化ケイ素質メディアの平均結晶粒径は、 $0.22\ \mu\text{m}$ 以上 $0.68\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内でもよい。窒化ケイ素質メディアの平均結晶粒径が $0.20\ \mu\text{m}$ 未満であると、靱性が低下し、高負荷がかかるミル内でチップングや割れが発生しやすくなり、被処理粉体の高純度を保つことが難しくなる。窒化ケイ素質メディアの平均結晶粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ を超えると、耐摩耗性及び耐久性が低下する。

40

【0030】

窒化ケイ素質メディアの平均結晶粒径は、次のように測定することができる。

窒化ケイ素質メディアを硬化型埋込樹脂に埋め込み、硬化型埋込樹脂を硬化する。硬化した硬化型埋込樹脂に埋め込まれた焼結体の表面から中心方向に向けてメディア直径の 1

50

0%未満となるように研削し、JIS B0601:2001に準拠した面粗さ $R_z < 0.05 \mu\text{m}$ に鏡面研磨する。次いでプラズマエッチング又は化学エッチングを施した後、走査型電子顕微鏡(SEM)で1視野に結晶粒が100個以上観察できる倍率で観察し、対象となる100個の結晶粒の面積を画像解析により求め、面積より円相当径を算出し結晶粒径とし、100個の結晶粒の平均を平均結晶粒径とした。プラズマエッチングは、例えば平行平板型反応性イオンエッチング装置(RIE-10N、サムコ株式会社製)を用いて、CF₄、40Pa、50W、SiN:22nm/分、5分の条件でエッチングを行うことができる。

【0031】

窒化ケイ素質メディアは、前述の(a)から(f)の要件を満たし、さらに、以下の(g)、(h)、(i)及び(j)の要件のうち少なくとも1つを満たすことが好ましい。窒化ケイ素質メディアは、前述の(a)から(f)の要件を満たし、以下の(g)の要件を満たし、さらに、以下の(h)、(i)及び(j)の要件のうちの少なくとも1つを満たしてもよい。

10

【0032】

窒化ケイ素質メディアは、(g)圧壊強度の平均値が500MPa以上であることが好ましい。窒化ケイ素質メディアが、前述の(a)から(f)の要件を満たし、さらに(g)圧壊強度の平均値が500MPa以上であれば、高速攪拌するミル内で高負荷をかけられた場合であっても、割れや欠けが抑制され、被処理粉体の純度を維持しながら被処理粉体を均等に粉砕及び/又は分散することができる。窒化ケイ素質メディアは、圧壊強度の平均値が500MPa未満であると、窒化ケイ素質メディアの個々の強度のバラツキが大きくなり、高速回転するミル内で強度の小さいメディアに応力が集中する場合があります。窒化ケイ素質メディアは、圧壊強度の平均値が510MPa以上でもよく、530MPa以上でもよい。窒化ケイ素質メディアの圧壊強度の平均値は、800MPa以下でもよく、750MPa以下でもよく、730MPa以下でもよい。

20

【0033】

窒化ケイ素質メディアの圧壊強度の平均値は、次のように測定することができる。

万能材料試験機(例えば5965型、インストロン社製)を用いて、ダイヤモンド焼結体又は窒化ホウ素(BN)焼結体からなる2枚の加圧板の間にメディアを1個挟み、クロスヘッドスピード(2枚の加圧板の間の距離を縮める速度)を0.5mm/分として、2枚の加圧板の間に挟んだメディアに荷重を加え、50個のメディアを破壊したときの荷重の算術平均値を圧壊荷重平均値P(単位:N)とし、圧壊荷重平均値Pをメディアの断面積Aで除した値を圧壊強度の平均値とした。窒化ケイ素質メディアの圧壊強度の平均値は、以下の式(4)から求めることができる。メディアの断面積Aは、前述のメディアの直径の2分の1(1/2)であるメディアの半径の二乗に円周率()を乗じた値とする。メディアの断面積(A)は、以下の式(5)から求めることができる。

30

【0034】

【数4】

$$\text{圧壊強度の平均値(MPa)} = P/A \quad (4)$$

A:メディアの断面積(mm²)

P:圧壊荷重平均値(N)

40

【0035】

【数5】

50

$$\text{メディアの断面積}A(\text{mm}^2) = (\text{メディアの直径}/2)^2 \pi \quad (5)$$

【0036】

窒化ケイ素質メディアは、(h) 圧壊荷重値のワイブル係数が8以上であることが好ましい。窒化ケイ素質メディアは、(h) 圧壊荷重値のワイブル係数が8以上であれば、強度のバラツキが小さく、高速攪拌するミル内で高負荷をかけられた場合であっても、割れや欠けが抑制され、被処理粉体の純度を維持しながら被処理粉体を均等に粉砕及び/又は分散することができる。窒化ケイ素質メディアは、圧壊強度のワイブル係数が8未満であると、強度の小さいメディアが多く混在し、ミル内で高負荷をかけられると、割れや欠けが発生しやすく、被処理粉体の純度を維持することが難しく、窒化ケイ素質メディアの耐久性も低下しやすい。窒化ケイ素質メディアは、圧壊強度のワイブル係数が8.5以上でもよい。窒化ケイ素質メディアの圧壊強度のワイブル係数は、2.5以下でもよく、2.0以下でもよい。

【0037】

本明細書において、圧壊荷重値のワイブル係数は、50個のメディアの圧壊荷重値をワイブルプロットしたときのワイブル係数である。ワイブル係数は、次のように求めることができる。各準位*i* (*i* = 1 ~ *n*) の圧壊荷重値 に対して、平均ランク法を用いて下記式(6)から累積破壊確率を求める。圧壊荷重値の準位*i*に従って、*i*及び*F_i*の組を立てて、Y軸 $\ln \ln (1 - F)^{-1}$ 、X軸 \ln をプロットする。このワイブルプロット ($\ln \ln (1 - F)^{-1} - \ln$) のデータ点に最小二乗法を適用して、線形回帰直線を求め、その傾きをワイブル係数*m*として求める。

【0038】

【数6】

$$F_i = i / (n + 1) \quad (6)$$

〔式中、*n*: 圧壊荷重値の試験総数

i: 小さい順に並べ替えた準位

F_i: *i*番目の累積破壊確率〕

【0039】

窒化ケイ素質メディアは、(i) 全体量に対して、アルミニウムを酸化物換算で3.0質量%以上6.0質量%以下の範囲内で含有し、イットリウムを酸化物換算で3.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内で含有し、アルミニウムとイットリウムの酸化物換算の合計が6.0質量%以上11.0質量%以下含有することが好ましい。窒化ケイ素質メディアは、全体量に対して、アルミニウムを酸化物換算で3.0質量%以上6.0質量%以下の範囲内で含有し、イットリウムを酸化物換算で3.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内で含有し、アルミニウムとイットリウム合計が酸化物換算で6.0質量%以上11.0質量%以下含有していると、焼結性が向上し、所望のピッカース硬さ、圧壊強度を有する窒化ケイ素質メディアを得ることができる。本件明細書において、焼結体又は窒化ケイ素質メディアの機械的特性は、主にピッカース硬さ、圧壊強度、摩耗特性をいう。窒化ケイ素質メディアは、全体量に対して、アルミニウムを酸化物換算で3.1質量%以上5.9質量%以下の範囲内で含んでもよい。窒化ケイ素質メディアは、全体量に対して、イットリウムを酸化物換算で3.6質量%以上5.9質量%以下の範囲内で含んでもよい。窒

化ケイ素質メディアに含まれるアルミニウムが酸化物換算で3.0質量%未満の場合、又は窒化ケイ素質焼結体に含まれるイットリウムが酸化物換算で3.5質量%未満の場合、又はイットリウムとアルミニウムの合計が酸化物換算で6質量%未満の場合は、十分な焼結性を得ることが出来ず十分な機械的特性を得ることが出来ない。また、窒化ケイ素質メディアに含まれるイットリウムが酸化物換算で6.0質量%を超えた場合、又は窒化ケイ素質メディアに含まれるアルミニウムが酸化物換算で6.0質量%を超えた場合、又はイットリウムとアルミニウムの合計が酸化物換算で11.0質量%を超えた場合は、粒界のガラス相に強度の低い第二相が増加し、ビッカース硬さの低下や、圧壊強度が低下する場合がある。窒化ケイ素質メディア中のアルミニウムの酸化物換算の含有量及びイットリウムの酸化物換算の含有量は、窒化ケイ素質メディアから蛍光X線分析装置(XRF)又は高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置を用いて測定することができる。

【0040】

窒化ケイ素質メディアは、(j)メディアの直径の平均値が2.0mm以下であることが好ましい。メディアの直径の平均値は、200個のメディアの直径の算術平均値を、メディアの直径の平均値(「平均直径」ともいう。)とする。窒化ケイ素質メディアの(j)メディアの直径の平均値が2.0mm以下であれば、被処理粉体のサイズに応じて、適したメディアサイズとなる。メディアの直径の平均値(平均直径:)は、0.03mm以上2.0mm以下の範囲内であることが好ましい。メディアの直径の平均値()が2.0mm以下であることにより、粉体の粒径に最適な直径のメディアを選定することで、最適な分散処理を行うことが可能となり、直径又は粒径が数nmから数十nmである一般的にナノ粉体といわれる被処理粉体に対しても均等に分散することができる。窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の平均値が1.5mm以下でもよく、1.0mm以下でもよく、0.8mm以下でもよく、0.5mm以下でもよい。被処理粉体のサイズに応じて、メディアの直径の平均値は、0.03mm以上0.5mm以下の範囲内でもよい。

【0041】

窒化ケイ素質メディアは、下記の被処理粉体の分散処理を行った後の摩耗率が500質量ppm/h(時間)以下であることが好ましく、400質量ppm/h以下であることがより好ましく、300質量ppm/h以下であることがさらに好ましく、200質量ppm/h以下であることがよりさらに好ましく、190質量ppm/h以下でもよく、10質量ppm/h以上でもよく、50質量ppm/h以上でもよく、100質量ppm/h以上でもよい。

【0042】

分散処理は、下記の被処理粉体に対して、以下の条件で窒化ケイ素質メディアをもちいて、ミルの中で粉碎及び/又は分散することによって行うことができる。ミルは、例えばデュアルアペックスミル(DAM 015、株式会社広島メタル&マシナリー社製)を使用することができ、ミル部材は、例えばジルコニア材質、窒化ケイ素材質、アルミナ材質、アルミナジルコニア複合材料、などから選択することが出来る。ローターは、例えばUHMV(ポリエチレン製)、ジルコニア材質、窒化ケイ素材質、アルミナ材質を使用することができる。

被処理粉体：酸化チタン(透過型電子顕微鏡(TEM)の画像から測定した一次粒子径が35nm(カタログ値)、BET法で測定した比表面積が35m²以上40m²以下の範囲内)。

スラリーの媒体：水又は脱イオン水

スラリーの濃度：10質量%

スラリーの流量：160mL/分

メディアの充填量：ミル容量の60容積%

ローター周速：8m/s

分散処理時間：3時間

メディアサイズ：メディアの直径の平均値(平均直径)()0.1mm

【0043】

分散処理を行った後の窒化ケイ素質メディアの摩耗率は、以下のように測定することができる。窒化ケイ素質メディアの摩耗粉として、被処理物である酸化チタンを含むスラリー中に含まれるケイ素 (Si) 量 (質量 ppm/h) を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) 法により、例えば ICP 発光分析装置 (ICPS-8100、株式会社島津製作所製) を用いて測定し、窒化物換算した重量から窒化ケイ素質メディアの量を算出した量をメディアからの摩耗混入量として摩耗率を計算することができる。分散処理後のスラリーに含まれるケイ素 (Si) 量から算出される窒化ケイ素質メディアからの摩耗混入量は、後述する窒化物換算されるアルミニウムと、窒化物換算されるイットリウムも含む量である。

【0044】

分散処理後の被処理粉体中の窒化ケイ素質メディアの量を摩耗率とし、以下の式 (7) から求めることができる。

【0045】

【数7】

$$\text{摩耗率(質量ppm/時間)} = \frac{\text{分散処理後の被処理粉体に含まれる窒化ケイ素質メディアの量(g)} \times 10^6}{\text{分散処理前の窒化ケイ素質メディアの量(g)} \times \text{時間(h)}} \quad (7)$$

【0046】

窒化ケイ素質メディアの製造方法は、(m) 全体量に対して、3.0質量%以上6.0質量%以下の範囲内の酸化アルミニウム粉体と、3.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内の酸化イットリウム粉体と、窒化ケイ素粉体と、を含み、酸化アルミニウム粉体及び酸化イットリウム粉体の合計量が6.0質量%以上11.0質量%以下の範囲内である、原料粉体を混合して、混合粉体を得ることと、(n) 前記混合粉体を粉砕及び/又は分散して、レーザー回折法で測定した体積基準の粒度分布における累積50%粒径の平均粒子径が0.3µm以上0.7µm以下の範囲内であり、BET法で測定した比表面積が10m²/g以上15m²/g以下の範囲内である、酸素の含有量が5.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内である成形用粉体を得ることと、(o) 混合粉体を使用して、得られる焼結体の直径の平均値が2.0mm以下となるように成形用粉体を造粒成形し、成形体を得ることと、(p) 前記成形体を、不活性ガス雰囲気において、1600以上1800以下の温度で、焼成して、焼結体を得て、前記焼結体からなる窒化ケイ素質メディアを得ること、を含む。本件明細書において、原料粉体は、原料となる粉体をいい、酸化アルミニウム粉体、酸化イットリウム粉体、及び、窒化ケイ素粉体は、いずれも原料粉体であり、原料となる個々の粉体を併せて原料粉体ともいう。

【0047】

窒化ケイ素質メディアの製造方法において、(m) 全体量に対して、酸化アルミニウム粉体を3.0質量%以上6.0質量%以下の範囲内と、酸化イットリウム粉体を3.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内と、窒化ケイ素粉体と、を含み、酸化アルミニウム粉体と酸化イットリウム粉体の合計が6.0質量%以上11.0質量%以下の範囲内である、原料粉体を混合して、混合粉体を得る。混合粉体は、酸化アルミニウム粉体と、酸化イットリウム粉体とを含むことで、焼成するときに、焼結性が向上し、割れや欠けが抑制された焼結体を得ることができる。焼結性を向上した焼結体は、被処理粉体の純度を維持しながら被処理粉体を均等に粉砕及び/又は分散することができる窒化ケイ素質メディアとして用いることができる。混合粉体は、全体量に対して、酸化アルミニウム粉体を2.6質量%以上5.9質量%以下の範囲内で含んでもよい。混合粉体は、全体量に対して、酸化イットリウム粉体を3.6質量%以上5.9質量%以下の範囲内で含んでもよく、5.8質量%以下含んでもよい。混合粉体は、全体量に対して、酸化アルミニウム粉体と酸化イットリウム粉体の合計が6.5質量%以上10.5質量%以下の範囲内でもよい。成形用粉体の酸素含有量が後述する所望の量となるように、二酸化ケイ素 (SiO₂) を混合

10

20

30

40

50

粉体全体量に対し 0.2 質量% 以上 0.4 質量% 以下添加して、酸素含有量を調整しても良い。

【0048】

窒化ケイ素粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化イットリウム粉末以外の不純物は、原料粉体 100 質量% 中に 0.4 質量% 以下であることが望ましく、0.3 質量% 以下であることがより望ましく、0.1 質量% 以下であることがさらに望ましい。

【0049】

原料粉体として、窒化ケイ素粉体は、窒化ケイ素粉体の全体量に対して、窒化ケイ素の純度（濃度）が 98.0 質量% 以上であることが好ましい。また、窒化ケイ素粉体は、BET 法で測定した比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $12 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲内のものを使用することが好ましく、使用する窒化ケイ素粉体の BET 法による比表面積は、 $5.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。窒化ケイ素粉体は、純度が 98.0 質量% 以上であり、比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $12 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲内であり、平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下の範囲内ものを使用すると、不純物の量が少なく、焼結性が向上し、所望のピッカーズ硬さ、圧壊強度を有する焼結体からなる窒化ケイ素質メディアを得ることができる。本明細書において、平均粒子径は、粉体を、レーザー回折法により JIS Z 8825 に準拠して測定した体積基準の粒度分布における累積頻度が 50% の平均粒子径をいう。窒化ケイ素粉体の平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。窒化ケイ素粉体の純度は、化学組成を測定し（ICP）、測定したケイ素（Si）を窒化物換算し、窒化物換算した窒化ケイ素量を全体量に対する含有量として純度を算出する。

【0050】

本明細書において、粉体の BET 法による比表面積の測定は、比表面積測定装置（例えば TriStar（登録商標）II、株式会社島津製作所製）を使用することができる。粉体のレーザー回折法で測定した体積基準の粒度分布における累積 50% 粒径である平均粒子径の測定は、JIS Z 8825 に準拠して、粒子径分布測定装置（例えば MT3000、マイクロトラック・ベル株式会社製）を使用することができる。

【0051】

原料粉体として、酸化アルミニウム粉体は、酸化アルミニウム粉体の全体量に対して、酸化アルミニウムの純度（濃度）が 99.9 質量% 以上であることが好ましい。また、酸化アルミニウム粉体は、BET 法で測定した比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲内のものを使用することが好ましく、使用する酸化アルミニウム粉体の BET 法による比表面積は、 $5.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上でもよく、 $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上でもよく、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下でもよい。酸化アルミニウム粉体は、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.6 \mu\text{m}$ 以下の範囲内ものを使用することが好ましい。酸化アルミニウム粉体は、純度が 99.9 質量% 以上であり、比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.6 \mu\text{m}$ 以下の範囲内ものを使用すると、酸化アルミニウム粉体が均一に混合されやすく、焼結性が向上し、所望のピッカーズ硬さ、圧壊強度を有する焼結体からなる窒化ケイ素質メディアを得ることができる。酸化アルミニウム粉体の平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満になると、凝集しやすくなり、混合粉体中で均一に分散させることができない。酸化アルミニウム粉体の平均粒子径が $0.6 \mu\text{m}$ を超えると、粒子径が大きすぎるため、混合粉体中に均一に分散させることができず、均一に焼成された焼結体を得ることが難しくなる。酸化アルミニウム粉体は、純度 99.9 質量% 以上のものを使用してもよい。酸化アルミニウム粉体は、BET 法による比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のものを使用してもよい。

【0052】

本明細書において、酸化アルミニウム粉体の純度（濃度）は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP）により酸化アルミニウム粉体の含有元素を測定し、含まれる酸化アルミニウムの量から純度を算出する。酸化イットリウム粉体も同様に ICP により、含有元素を測定し、含まれる酸化イットリウム量から純度を算出する。

10

20

30

40

50

【0053】

原料粉体として、酸化イットリウム粉体は、酸化イットリウム粉体の全体量に対して、酸化イットリウムの純度（濃度）が99.0質量%以上であることが好ましい。また、酸化イットリウム粉体は、BET法で測定した比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内ものを使用することが好ましく、使用する酸化イットリウム粉体のBET法による比表面積は、 $11\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でもよく、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でもよく、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下でもよい。酸化イットリウム粉体は、純度が99.0質量%以上であり、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを使用すると、酸化イットリウム粉体が均一に混合されやすく、焼結性が向上し、所望のピッカーズ硬さ、圧壊強度を有する焼結体からなる窒化ケイ素質メディアを得ることができる。酸化イットリウム粉体の純度が99.0質量%未満であると、焼結体内部に不純物を含有する強度の低い第2相が多く形成され、強度が低下し、焼結体の割れや欠けが発生しやすくなる。酸化イットリウム粉体の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、混合粉体中に均一に分散させることができず、均一に焼成された焼結体を得ることが難しくなる。

10

【0054】

窒化ケイ素質メディアの製造方法において、成形体を得る前に、(n)混合粉体を粉碎及び/又は分散して、レーザー回折法で測定した体積基準の粒度分布における累積50%粒径の平均粒子径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、BET法で測定した比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であり、酸素の含有量が5.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内である成形用粉体を得ることを含む。窒化ケイ素質メディアの製造方法において、成形体を得る前に、混合粉体を粉碎及び/又は分散して、平均粒子径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることによって、成形性が向上し、直径の平均値が 2.0 mm 以下である小さい直径を有する成形体を形成しやすくなり、焼結性が向上し、所望の機械的特性（ピッカーズ硬さ、圧壊強度、摩耗特性）を有する焼結体からなる窒化ケイ素質メディアを得やすくなる。混合粉体を粉碎及び/又は分散して得られる成形用粉体の平均粒子径は、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内でもよい。混合粉体を粉碎及び/又は分散して得られる成形用粉体の比表面積は、 $11\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内でもよい。

20

【0055】

混合粉体を粉碎及び/又は分散して、平均粒子径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内である成形用粉体を得る方法としては、混合粉体を液体に分散させてスラリーとして、スラリーを湿式で粉碎及び/分散させて、前述の範囲内の平均粒子径及び比表面積にすることが好ましい。混合粉体を分散させる液体としては、水又は脱イオン水又はアルコール等を使用することができる。混合粉体を水に分散させて湿式で粉碎及び/又は分散させた後、乾燥させて成形用粉体とすることが出来る。成形用粉体の酸素含有量が後述する所望の量に満たない場合は、熱処理を行い、所望の酸素含有量の成形用粉体としてもよい、混合粉体を粉碎及び/又は分散した後、酸素を含有する雰囲気中で 300 以上 800 以下の温度範囲で熱処理して、成形用粉体とすることができる。酸素を含有する雰囲気は、大気雰囲気でもよく、雰囲気中に酸素を5体積%以上含んでもよく、10体積%以上含んでもよく、20体積%以上含んでもよい。熱処理する温度は、より好ましくは 400 以上 600 以下である。熱処理する雰囲気の圧力は、標準気圧（ 0.101 MPa ）でもよい。熱処理する時間は、混合粉体を炉内に入れて、炉内の温度が 500 に達してから1時間以上5時間以内であることが好ましい。

30

40

【0056】

窒化ケイ素質メディアの製造方法において、成形用粉体は、酸素含有量が、成形用粉体の全体量に対して5.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内である。成形用粉体の酸素含有量が、成形用粉体の全体量に対して5.5質量%以上6.0質量%以下の範囲内であれば、焼結性が向上し、比較的低温で焼成することが可能となり、微細組織からなる焼結

50

体を得ることができる。成形用粉体の酸素含有量が、成形用粉体の全体量に対して6.0質量%を超えると、焼結性の向上効果がそれ以上得られず、結晶粒界のガラス相が多くなり機械的特性の低下を招く場合がある。窒化ケイ素粉体の酸素含有量は、5.6質量%以上5.9質量%以下の範囲内でもよく、5.7質量%以上でもよく、5.8質量%以下でもよい。成形用粉体の酸素含有量が所望の範囲を満たしていない場合は、二酸化ケイ素(SiO_2)を混合粉体の全体量に対し0.2質量%以上0.4質量%以下の範囲内で添加し、成形用粉体の酸素含有量を所望の範囲にすることもできる。又は、混合粉体を粉碎及び/又は分散した後、酸素を含有する雰囲気中で300以上800以下の温度範囲で熱処理することにより、酸素含有量を所望の範囲とした成形用粉体を得てもよい。成形用粉体の酸素の含有量は、不活性ガス搬送融解-赤外線吸収法によりJIS G 1239に準拠して、酸素・窒素分析装置(例えばTC600、LECOジャパン合同会社製)を用いて測定することができる。

10

【0057】

窒化ケイ素質メディアの製造方法は、(o)混合粉体を使用して形成した成形用粉体を、得られる焼結体の直径の平均値が2.0mm以下となるように造粒成形して、成形体を得ることを含む。焼結体の直径の平均値が2.0mm以下となるように成形体を形成することによって、処理粉体のサイズに適したメディアサイズを選定することが可能となり、直径又は粒径が数nmから数十nmである一般的にナノ粉体といわれる被処理粉体を均等に分散することができる適切な微小サイズの焼結体からなる窒化ケイ素質メディアを得ることができる。

20

【0058】

窒化ケイ素質メディアの製造方法は、成形体を得ることにおいて、(o-1)転動造粒成形法、攪拌造粒法、噴霧造粒成形法又は液中成形法のいずれかの方法によって、成形用粉体を造粒成形すること、を含んでもよい。転動造粒成形法、攪拌造粒法、噴霧造粒成形法、又は、液中成形法のいずれかの方法によって、得られる焼結体の直径の平均値が2.0mm以下の大きさとなり、球形に近い形状の成形体を得やすくなる。

【0059】

窒化ケイ素質メディアの製造方法は、(p)成形体を、不活性ガス雰囲気において、1600以上1800以下の温度で、焼成して、焼結体を得て、焼結体からなる窒化ケイ素質メディアを得ること、を含む。不活性ガス雰囲気は、アルゴン、ヘリウム、窒素等を雰囲気中の主成分とする雰囲気を意味する。ここでアルゴン、ヘリウム、窒素等を主成分とするとは、雰囲気中に、アルゴン、ヘリウム及び窒素からなる群から選択される少なくとも1種の気体を50体積%以上含むことをいう。不活性ガス雰囲気は、窒素ガス雰囲気であることが好ましい。窒素ガス雰囲気は、雰囲気中に窒素ガスを99.9体積%以上含むことが好ましく、99.99%以上含むことが好ましい。窒化ケイ素質メディアの製造方法は、窒化ケイ素質メディアを得ることにおいて、窒素ガス雰囲気において、1600以上1800以下の範囲内で、成形体を焼成することを含むことが好ましい。成形体を焼成する温度が1800を超えると、窒化ケイ素が分解するおそれがある。焼成温度が1600未満であると、十分な焼結性が得られず、得られる焼結体の機械的特性が低下する場合がある。窒素ガス雰囲気は、雰囲気中に窒素ガスを99.9体積%以上含むことをいい、より好ましくは99.99%以上含む。成形体を焼成する温度は、1650以上1800以下の範囲内でもよく、1650以上1780以下の範囲内でもよい。成形体を焼成するときの圧力は、 10 kgf/cm^2 (980.67 kPa)以下の圧力でもよく、大気圧(常圧)以上の圧力でもよい。成形体を焼成するときの圧力は、標準気圧 1.0332 kgf/cm^2 (101.325 kPa)程度でもよい。成形体を焼成するときの圧力は、ゲージ圧をいう。成形体を焼成する時間は、3時間以上12時間以内であることが好ましく、4時間以上11時間以内でもよく、5時間以上10時間以内でもよい。

30

40

【0060】

窒化ケイ素質メディアの製造方法において、(q)得られた焼結体を、表面を研磨する

50

こと、を含むことが好ましい。得られた焼結体は、表面を研磨して、焼結体からなる窒化ケイ素質メディアとすることができる。得られた焼結体は、JIS B 0681:2018に準拠した面粗さSk(コア部のレベル差)が $0.15\mu\text{m}$ 以下($Sk 0.15\mu\text{m}$)になるまで焼結体の表面を研磨することが好ましい。焼結体の表面の研磨は、バレル研磨を用いることができる。得られた焼結体の表面を研磨することによって、表面の凹凸が無くなり、耐摩耗性を向上することができる。得られた焼結体をメディアとすることができる。

【実施例】

【0061】

以下、本発明を実施例及び比較例に基づいてさらに詳述する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。 10

【0062】

原料粉体

窒化ケイ素質粉体：全体量に対する窒化ケイ素質の濃度(純度)が99.7質量%、レーザー回折法で測定した平均粒子径が $0.9\mu\text{m}$ 、BET法で測定した比表面積が $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

酸化アルミニウム粉体：全体量に対する酸化アルミニウムの濃度(純度)が99.9質量%、レーザー回折法で測定した平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 、BET法で測定した比表面積が $6.5\text{m}^2/\text{g}$

酸化イットリウム粉体：全体量に対する酸化イットリウムの濃度(純度)が99.9質量%、レーザー回折法で測定した平均粒子径が $1.5\mu\text{m}$ 、BET法で測定した比表面積が $12\text{m}^2/\text{g}$ 20

窒化ケイ素質粉体、酸化アルミニウム粉体及び酸化イットリウム粉体の純度は、以下のよう

に測定した。
高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP)により、各粉体中の含有元素を測定し、含有元素(ケイ素又はアルミニウム又はイットリウム)の量から純度を算出する。

【0063】

実施例1から20

混合粉体を得ること

原料粉体として、上述の窒化ケイ素質粉体、酸化アルミニウム粉体及び酸化イットリウム粉体を用いて、混合粉体の全体量に対する酸化アルミニウム粉体の含有量及び酸化イットリウム粉体の含有量が表1に示す値となるように、混合して、混合粉体を得た。 30

【0064】

成形用粉体を得ること

得られた混合粉体を水又は脱イオン水を媒体として湿式分散し、混合粉体スラリーを得た。混合粉体スラリーを、ボールミルを用いて粉碎及び/又は分散した後、処理後のスラリーから粉体を濾別し、乾燥させ成形用粉体とした。実施例20の混合粉体は、二酸化ケイ素(SiO_2)を、混合粉体の全体量に対して0.3質量%添加して作製した。比較例20の混合粉体は、二酸化ケイ素(SiO_2)を0.6質量%添加して作製した。実施例2、3、9の粉体は乾燥させた後、含有酸素量が5.5質量%を下回っていたため、標準気圧、大気雰囲気中、500で3時間、熱処理し、成形用粉体を得た。比較例21の粉体は乾燥させた後、含有酸素量が5.5質量%を下回っていたため、標準気圧、大気雰囲気中、900で3時間、熱処理し成形用粉体を得た。成形用粉体について、後述するようにレーザー回折法で平均粒子径を測定し、BET法で比表面積を測定し、酸素の含有量を測定した。 40

【0065】

成形体を得ること

得られた成形用粉体に、成形用溶媒として水を添加して、攪拌造粒法により、焼成後の焼結体の直径が 0.1mm となるように造粒成形して成形体を得た。

【0066】

焼結体を得ること、表面を研磨すること

得られた成形体を、表 1 に示す焼成温度に達してから、5 時間以上 10 時間以内、窒素ガス雰囲気（窒素ガスが 100 体積%）標準気圧（101.325 KPa、1.0332 kgf/cm²）のガス炉で焼成し、焼結体を得た。この焼結体を、パレル研磨により、研磨し、研磨した焼結体を窒化ケイ素質メディアとした。

【0067】

比較例 1 及び 2

比較例 1 は、表 2 に示すように、全体量に対して酸化アルミニウム粉体を 3.0 質量% 未満となるように混合したこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

10

比較例 2 は、表 2 に示すように、全体量に対して酸化アルミニウム粉体を、6.0 質量% を超えるように混合したこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

【0068】

比較例 3 及び 4

比較例 3 は、表 2 に示すように、全体量に対して酸化イットリウム粉体を 3.5 質量% 未満となるように混合したこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例 4 は、表 2 に示すように、全体量に対して酸化イットリウム粉体を 6.0 質量% を超えるように混合したこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

20

【0069】

比較例 5 及び 6

比較例 5 は、表 2 に示すように、レーザー回折法により測定した平均粒子径が 0.3 μm 未満となる成形用粉体を使用したこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例 6 は、表 2 に示すように、レーザー回折法により測定した平均粒子径が 0.7 μm を超える成形用粉体を使用したこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

【0070】

比較例 7 及び 8

比較例 7 は、表 2 に示すように、BET 法により測定した比表面積が 10 m²/g 未満となる成形用粉体を使用したこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例 8 は、表 2 に示すように、BET 法により測定した比表面積が 15 m²/g を超える成形用粉体を使用したこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

30

【0071】

比較例 9、10、13、19

比較例 9 は、表 2 に示すように、成形体を焼成する温度を、1800 を超える温度である 1810 としたこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

40

比較例 10 は、表 2 に示すように、成形体を焼成する温度を、1600 未満の温度で 1590 としたこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例 13 は、表 2 に示すように、成形体を焼成する温度を、1600 未満の温度である 1550 としたこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例 19 は、表 2 に示すように、成形体を焼成する温度を、1600 未満の温度である 1570 としたこと以外は、実施例 1 から 20 と同様にして、研磨した焼結体を得

50

て、窒化ケイ素質メディアとした。

【0072】

比較例11、12、14から18

比較例11は、表2に示すように、酸素含有量が5.5質量%未満である5.4質量%の成形用粉体を得て、この成形用粉体を用いたこと以外は、実施例1から20と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例12は、表2に示すように、比表面積が 15 g/m^2 を超えて $16.3 \text{ m}^2/\text{g}$ である成形用粉体を得て、この成形用粉体を用いたこと以外は、実施例1から20と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例14は、表2に示すように、レーザー回折法による平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ を超えて $1.0 \mu\text{m}$ である成形用粉体を得て、この成形用粉体を用いたこと以外は、実施例1から20と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例15は、表2に示すように、レーザー回折法による平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ を超えて $0.8 \mu\text{m}$ である成形用粉体を得て、この成形用粉体を用いたこと以外は、実施例1から20と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例16は、表2に示すように、全体量に対して酸化イットリウム粉体が3.5質量%未満の2.9質量%を含有する混合粉体を用いたこと以外は、実施例1から20と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例17は、表2に示すように、全体量に対して酸化イットリウム粉体が3.5質量%未満の3.0質量%を含有する混合粉体を用いたことと、成形体を焼成する温度を、 1600 未満の温度である 1590 としたこと以外は、実施例1から20と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例18は、表2に示すように、全体量に対して酸化アルミニウム粉体が3.0質量%未満の2.6質量%である混合粉体を用いたこと以外は、実施例1から20と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

【0073】

比較例20及び21

比較例20は、表2に示すように、酸素含有量が6.0質量%を超えて6.25質量%である成形用粉体を得て、この成形用粉体を用いたこと以外は、実施例1から20と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

比較例21は、表2に示すように、酸素含有量が6.0質量%を超えて6.1質量%である成形用粉体を得て、この成形用粉体を用いたこと以外は、実施例1から20と同様にして、研磨した焼結体を得て、窒化ケイ素質メディアとした。

【0074】

混合粉体の全体量に対する酸化アルミニウム粉体の量、混合粉体の全体量に対する酸化イットリウム粉体の量、成形用粉体の全体量に対する酸素含有量、成形用粉体のレーザー回折法により測定した平均粒子径、成形用粉体のBET法により測定した比表面積、成形体の焼成温度を表1及び2に記載する。

【0075】

成形用粉体の酸素含有量

成形用粉体の酸素の含有量を、不活性ガス搬送融解 - 赤外線吸収法によりJIS G 1239に準拠して、酸素・窒素分析装置(TC600、LECOジャパン合同会社製)を用いて測定した。

【0076】

成形用粉体の比表面積

成形用粉体の比表面積は、比表面積測定装置(Tristar II、株式会社島津製作所製)を用いて、BET法により測定した。

【0077】

成形用粉体の平均粒子径

成形用粉体の平均粒子径は、レーザー回折法によりJIS Z 8825に準拠して、粒

10

20

30

40

50

子径分布測定装置（MT3000、マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いて、体積基準の粒度分布における累積50%粒径である平均粒子径を測定した。

【0078】

【表1】

		(m) 混合粉体		(n) 成形用粉体			(p) 焼結体
		酸化 アルミニウム 粉体 Al ₂ O ₃	酸化 イットリウム 粉体 Y ₂ O ₃	平均粒子径	比表面積	酸素含有量	焼成温度
		(質量%)	(質量%)	(μm)	(m ² /g)	(質量%)	(℃)
実施例	実施例1	3.1	5.0	0.48	12.2	5.65	1700
	実施例2	5.9	3.6	0.52	13.1	5.85	1620
	実施例3	3.4	4.5	0.32	13.9	5.77	1690
	実施例4	3.3	4.8	0.68	11.0	5.65	1750
	実施例5	3.3	3.8	0.60	10.3	5.68	1710
	実施例6	4.2	3.8	0.38	14.8	5.70	1670
	実施例7	3.1	4.2	0.37	14.0	5.63	1600
	実施例8	3.8	3.8	0.60	11.2	5.70	1790
	実施例9	4.3	5.8	0.43	13.0	5.95	1710
	実施例10	5.2	5.0	0.61	10.9	5.80	1620
	実施例11	3.4	4.8	0.36	14.8	5.66	1630
	実施例12	3.5	4.0	0.42	12.3	5.70	1780
	実施例13	3.3	4.6	0.38	11.8	5.72	1740
	実施例14	3.3	5.1	0.37	11.2	5.62	1710
	実施例15	4.9	3.9	0.51	13.8	5.73	1700
	実施例16	3.4	3.9	0.60	12.2	5.72	1640
	実施例17	4.2	3.8	0.66	11.3	5.70	1650
	実施例18	4.6	4.0	0.55	11.8	5.60	1640
	実施例19	5.7	4.8	0.55	11.2	6.00	1700
	実施例20	4.5	3.9	0.53	13.5	5.50	1700

10

20

30

40

50

【0079】

【表 2】

		(m) 混合粉体		(n) 成形用粉体			(p) 焼結体
		酸化 アルミニウム 粉体 Al ₂ O ₃	酸化 イットリウム 粉体 Y ₂ O ₃	平均粒子径	比表面積	酸素含有量	焼成温度
		(質量%)	(質量%)	(μm)	(m^2/g)	(質量%)	($^{\circ}\text{C}$)
比較例	比較例1	2.9	5.0	0.40	12.1	5.51	1630
	比較例2	6.2	4.2	0.42	11.8	5.52	1640
	比較例3	4.1	3.4	0.58	10.9	5.52	1750
	比較例4	3.5	6.1	0.61	13.2	5.55	1760
	比較例5	4.6	5.0	0.28	14.0	5.60	1760
	比較例6	4.5	3.5	0.71	10.3	5.55	1650
	比較例7	5.2	3.6	0.60	9.8	5.55	1780
	比較例8	5.0	5.0	0.45	15.3	5.61	1700
	比較例9	3.3	3.6	0.49	10.9	5.73	1810
	比較例10	5.8	4.0	0.30	13.4	5.90	1590
	比較例11	3.0	3.5	0.46	12.0	5.40	1670
	比較例12	3.4	3.8	0.32	16.3	5.55	1770
	比較例13	3.0	6.0	0.68	12.1	5.70	1550
	比較例14	3.3	3.9	1.00	14.0	5.66	1700
	比較例15	3.1	5.0	0.80	10.0	5.68	1670
	比較例16	3.4	2.9	0.34	13.4	5.53	1730
	比較例17	3.6	3.0	0.68	10.8	5.52	1590
	比較例18	2.6	3.5	0.59	10.5	5.51	1620
	比較例19	4.0	4.0	0.40	11.3	5.79	1570
	比較例20	4.1	5.1	0.50	11.2	6.25	1690
	比較例21	5.0	4.8	0.44	10.5	6.10	1720

10

20

30

【0080】

実施例及び比較例の各メディアについて、以下の各評価を行い、(j)メディアの直径の平均値、(a)メディアの直径の平均値に対するメディアの直径の割合(%)、メディアの直径の変動係数、(b)メディアの直径比(最小値/最大値)の最小値、(c)内部欠陥率、(d)みかけ密度、(d)ピッカース硬さ、(f)平均結晶粒径、(g)圧壊強度の平均値、(h)圧壊荷重値のワイブル係数、メディアの摩耗率、割れ又は欠けの有無、及び表面粗さ S_k を、以下のように測定し、表3及び4に記載する。表3及び4に記載した。各評価について、以下に記載されていない条件は、前述に記載の各評価の条件を参照することができる。

40

【0081】

メディアの直径の平均値、メディアの直径の平均値に対する割合、メディアの直径の変動係数

実施例及び比較例の各窒化ケイ素質メディアについて、デジタルマイクロスコープ(VHX-6000 株式会社キーエンス製)を用いて、窒化ケイ素質メディアの200個の

50

画像を撮影した。撮影した画像において、画像解析ソフト（Image-Pro Plus、株式会社日本ローパー製）を用いて、メディアの最大の直径を、メディアの直径として、200個のメディアの直径の最大値、最小値、算術平均値を求めた。200個のメディアの直径の平均値を100%とし、200個のメディアの直径の平均値に対する、200個のメディアの直径の最小値の割合（%）、200個のメディアの直径の最大値の割合（%）を求める。また、200個のメディアの直径の粒度分布を作成した。200個のメディアの直径の算術平均値と、標準偏差を求め、前記式（1）に基づき、メディアの直径の変動係数を求める。

【0082】

メディアの最小の直径比

10

実施例及び比較例の各窒化ケイ素質メディアについて、デジタルマイクロスコープ（VHX-6000、株式会社キーエンス製）を用いて、窒化ケイ素質メディアの画像を撮影した。撮影した画像を、画像解析ソフト（Image-Pro Plus、株式会社日本ローパー製）を用いて、1個のメディアにおいて最大径に対する最小径の直径比（最小径/最大径（=直径））を前記式（2）に基づき測定し、100個のメディアの直径比のうち、最小の直径比を求める。

【0083】

内部欠陥率（%）

20

実施例及び比較例の各窒化ケイ素質メディアは、ISO 14577に準拠して、窒化ケイ素質メディアを硬化型埋込樹脂中に埋め込み、硬化型埋込樹脂を硬化させ、メディア表面からメディア直径方向に30%から50%を研削し、研削した断面をJIS B0601：2001に準拠した面粗さ $Rz < 0.05 \mu\text{m}$ になるように鏡面研磨する。窒化ケイ素質メディアの鏡面研磨した断面を、走査型電子顕微鏡を用いて確認し、10個の窒化ケイ素質メディアの断面のSEM画像から窒化ケイ素質メディアの断面積と、長さ $2 \mu\text{m}$ 以上の欠陥の面積を測定し、窒化ケイ素質メディアの断面積100%に対する長さ $2 \mu\text{m}$ 以上の欠陥の合計の面積の比率である内部欠陥率を、前記式（3）に基づき、求める。

【0084】

みかけ密度（ g/cm^3 ）

30

実施例及び比較例の各窒化ケイ素質メディアは、JIS R1620に規定された気体置換法に準拠して測定する。

【0085】

ピッカース硬さHV0.1

実施例及び比較例の各窒化ケイ素質メディアは、JIS Z2244に規定に準拠してピッカース硬さを測定する。

【0086】

平均結晶粒径（ μm ）

40

実施例及び比較例の各窒化ケイ素質メディアを硬化型埋込樹脂に埋め込み、硬化型埋込樹脂を硬化する。硬化した硬化型埋込樹脂に埋め込まれた焼結体の表面から中心方向に向けてメディア直径の10%未満となるように研削し、JIS B0601：2001に準拠した面粗さ $Rz < 0.05 \mu\text{m}$ に鏡面研磨する。平行平板型反応性イオンエッチング装置（RIE-10N、サムコ株式会社製）を用いて、 CF_4 、 40Pa 、 50W 、 SiN ： $22 \text{nm}/\text{分}$ 、5分の条件で前述の鏡面研磨面にエッチングを行い、エッチング面を走査型電子顕微鏡（SEM）で、結晶粒子が100個確認できる倍率の視野で観察し、対象となる100個の結晶粒の面積を画像解析により求め、面積より円相当径を算出し結晶粒径とし、100個の平均を平均結晶粒径とした。

【0087】

圧壊強度の平均値（ MPa ）

万能材料試験機（5965型、インストロン社製）を用いて、2枚のダイヤモンド焼結体又は窒化ホウ素（BN）焼結体の間に実施例及び比較例の各窒化ケイ素質メディアを1個挟み、クロスヘッドスピード（2枚の焼結体の間の距離を縮める速度）を $0.5 \text{mm}/$

50

分として、2枚の焼結体の間に挟んだメディアに荷重を加え、50個のメディアを破壊したときの荷重の算術平均値を圧壊荷重平均値P（単位：N）とし、圧壊荷重平均値Pをメディアの断面積Aで除した値を圧壊荷重の平均値とした。窒化ケイ素質メディアの圧壊強度の平均値は、前記式（4）に基づき求める。窒化ケイ素質メディアの断面積Aは、前述のメディアの直径の平均値から導き出されるメディアの半径の二乗に円周率（ π ）を乗じた値とし、前記式（5）に基づき求める。

【0088】

圧壊荷重値のワイブル係数

圧壊荷重値のワイブル係数は、実施例及び比較例の各窒化ケイ素質メディアの50個の圧壊荷重値をワイブルプロットしたときのワイブル係数である。ワイブル係数は、各準位 i ($i = 1 \sim n$) の圧壊荷重値 P_i に対して、平均ランク法を用いて前記式（6）に基づき、累積破壊確率を求める。圧壊荷重値の準位 i に従って、 P_i 及び F_i の組を立てて、Y軸 $\ln \ln (1 - F_i)^{-1}$ 、X軸 $\ln P_i$ をプロットする。このワイブルプロット ($\ln \ln (1 - F_i)^{-1} - \ln P_i$) のデータ点に最小二乗法を適用して、線形回帰直線を求め、その傾きを圧壊荷重値のワイブル係数として、前記式（6）に基づき求める。

10

【0089】

被処理粉体の分散処理

実施例及び比較例の各窒化ケイ素質メディアの摩耗率は、デュアルアベックスミル（DAM-015、株式会社広島メタル&マシナリー社製）を用いて、ミル部材としてアルミナジルコニア複合材料、ローターはUHMV（ポリエチレン製）を使用し、以下の条件で被処理粉体の分散処理を行った。

20

被処理粉体：酸化チタン（透過型電子顕微鏡（TEM）の画像から、一次粒子1個の長径と短径を測定し、長径と短径の平均を粒子径とし、100個の平均を一次粒子径の直径とした一次粒子径が35nm、BET法で測定した比表面積が37m²/g）

スラリーの媒体：水又は脱イオン水

スラリーの濃度：10質量%

スラリーの流量：160mL/min（分）

メディアの充填量：ミル容量の60容積%

ローター周速：8m/s（秒）

分散処理時間：3時間

30

メディアサイズ：メディアの直径の平均値（平均直径： ϕ ）0.1mm

【0090】

メディアの摩耗率（%）

分散処理を行った後、窒化ケイ素質メディアの摩耗粉として被処理物である酸化チタンを含むスラリー中に含まれるケイ素（Si）量（質量ppm/h（時間））を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP）法により、ICP発光分析装置（ICPS-8100、株式会社島津製作所製）を用いて測定した。測定値を窒化物（Si₃N₄）換算し、窒化物換算した重量から窒化ケイ素質メディアの量を算出した。算出した窒化ケイ素質メディアの量をメディアからの摩耗混入量とし、前記式（7）から摩耗率（%）を算出した。算出された窒化ケイ素質メディアからの摩耗混入量は、酸化物換算のアルミニウムとイットリウムの含有量を含んだ量である。

40

【0091】

メディアの割れ欠けの有無

分散処理前のメディアと、分散処理後のメディアについて、分散処理に使用したメディアの全体量から1質量%のメディアを取り出し、デジタルマイクロスコープ（VHX-6000、株式会社キーエンス製）を使用して、50倍率の画像を目視で観察し、割れ及び欠けの有無を確認した。観察した画像において1つでもメディアに割れ又は欠けが観察された場合は、割れ欠け「有り」とし、全く割れ欠けが確認されなかった場合は、割れ欠け「無し」とする。

【0092】

50

表面粗さ S k

窒化ケイ素質メディアとした研磨した焼結体の表面粗さの粗さ曲線は、レーザー顕微鏡（オリンパス株式会社製）を用いて測定した。測定した各焼結体の表面粗さの曲線に基づき、JIS B 0681:2018に準拠した面粗さ S k（コア部のレベル差）を測定した。

【 0 0 9 3 】

【表 3】

(j)	(a)			(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	メディアの 磨耗率 (質量ppm /h)	割れ欠け の有無	表面粗さ S k (μm)		
	メディアの 直径の 平均値 (μm)	平均値に対 する最小値 の割合 (%)	メディアの 直径 最大値 (μm)											平均値に対 する最大値 の割合 (%)	直径の 変動係数 (%)
実施例1	110	98	119	108	3.2	0.90	0.10	3.22	1520	0.41	710	11.0	132	無し	0.07
実施例2	114	93	120	105	2.1	0.91	0.21	3.10	1500	0.38	650	13.0	151	無し	0.08
実施例3	109	94	117	107	2.0	0.93	0.35	3.09	1480	0.42	580	15.0	153	無し	0.11
実施例4	102	96	109	107	4.1	0.88	0.18	3.20	1510	0.52	560	9.5	162	無し	0.11
実施例5	99	95	106	107	3.8	0.89	0.23	3.19	1490	0.56	530	10.2	151	無し	0.12
実施例6	109	95	111	102	2.8	0.87	0.41	3.12	1470	0.29	571	11.0	121	無し	0.08
実施例7	120	95	125	104	3.1	0.90	0.30	3.02	1580	0.30	690	12.0	142	無し	0.07
実施例8	118	93	124	105	3.8	0.96	0.22	3.18	1550	0.60	563	9.6	133	無し	0.03
実施例9	119	93	124	104	5.1	0.97	0.19	3.11	1490	0.39	506	8.6	141	無し	0.03
実施例10	108	94	113	105	1.8	0.93	0.21	3.01	1500	0.53	590	18.0	189	無し	0.04
実施例11	100	93	106	106	2.0	0.88	0.13	3.06	1510	0.21	510	10.6	131	無し	0.08
実施例12	102	95	108	106	4.5	0.90	0.20	3.20	1480	0.68	610	10.2	181	無し	0.11
実施例13	102	95	110	108	5.8	0.91	0.30	3.18	1580	0.49	560	8.4	156	無し	0.10
実施例14	106	98	113	107	4.0	0.81	0.38	3.20	1560	0.50	730	15.2	150	無し	0.14
実施例15	99	94	106	107	2.9	0.93	0.48	3.19	1500	0.51	580	20.1	143	無し	0.05
実施例16	110	92	118	107	3.0	0.87	0.40	3.11	1610	0.58	510	13.5	151	無し	0.12
実施例17	111	93	115	104	5.5	0.91	0.07	3.09	1480	0.36	630	8.1	139	無し	0.09
実施例18	113	92	118	104	4.1	0.84	0.20	3.04	1450	0.60	550	9.4	139	無し	0.08
実施例19	98	93	104	106	2.1	0.85	0.12	3.20	1550	0.46	700	10.3	156	無し	0.06
実施例20	102	94	106	104	1.2	0.83	0.18	3.10	1530	0.40	610	12.0	161	無し	0.07

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

50

【表 4】

メディアの直径の平均値	(a)			(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)		メディアの摩耗率 (質量ppm/h)	割れ欠けの有無	表面粗さ Sk
	メディアの直径の最小値	平均値に対する割合	メディアの直径の最大値							平均値に対する割合	平均値に対する割合			
(μm)	(μm)	(%)	(μm)	(%)	(%)	みかけ密度 (g/cm ³)	ピカース 硬さ HV0.1	(μm)	(MPa)	(%)	(%)	(質量ppm/h)		(μm)
比較例1	110	102	93	123	112	3.5	0.84	2.90	1210	0.38	5.0	750	無し	0.08
比較例2	100	96	96	112	112	4.8	0.82	2.98	1200	0.22	6.0	820	無し	0.12
比較例3	130	120	92	140	108	5.8	0.81	2.91	1010	0.50	4.6	770	有り	0.14
比較例4	115	102	89	122	106	5.8	0.80	2.99	1100	0.48	4.6	955	有り	0.12
比較例5	121	106	88	133	110	6.0	0.80	2.89	1270	0.69	5.0	1100	有り	0.17
比較例6	98	88	90	121	123	8.9	0.78	3.09	1460	0.55	2.8	980	有り	0.15
比較例7	90	86	96	99	110	6.0	0.67	3.00	1089	0.68	8.6	1220	有り	0.11
比較例8	99	92	93	100	101	4.0	0.80	3.19	1450	0.68	2.8	988	有り	0.16
比較例9	100	94	94	103	103	1.2	0.83	3.09	1300	0.70	8.0	1380	有り	0.09
比較例10	99	96	97	108	109	5.9	0.90	2.80	1100	0.23	6.3	1300	有り	0.09
比較例11	108	103	95	117	108	4.5	0.86	2.99	1210	0.65	8.9	1100	有り	0.10
比較例12	112	100	89	116	104	1.3	0.80	3.20	1390	0.72	6.0	1320	無し	0.21
比較例13	110	99	90	113	103	5.5	0.80	2.98	1500	0.33	7.8	1260	無し	0.11
比較例14	106	94	89	119	112	6.2	0.91	3.20	1480	0.53	2.6	870	無し	0.06
比較例15	103	87	84	111	108	3.9	0.79	3.21	1510	0.39	3.2	1130	無し	0.07
比較例16	114	98	86	148	130	3.5	0.91	3.00	1460	0.55	5.0	1340	有り	0.11
比較例17	100	90	90	114	114	5.9	0.80	3.11	1210	0.40	6.0	770	無し	0.09
比較例18	100	91	91	109	109	5.6	0.81	2.98	1440	0.49	8.0	710	有り	0.12
比較例19	103	96	93	106	103	4.8	0.92	2.98	1380	0.19	10.0	1020	有り	0.10
比較例20	103	98	95	124	120	3.0	0.82	2.88	1250	0.22	4.5	1280	有り	0.09
比較例21	120	116	97	132	110	2.6	0.86	2.90	1280	0.26	5.0	1220	無し	0.14

10

20

30

40

【0095】

実施例1から20の窒化ケイ素質メディアは、前述の要件(a)から(f)、(g)、(h)及び(j)の要件を全て満たし、製造方法においても、前記(m)、(n)、(o)、(o-1)及び(p)の処理を満たしていた。実施例1から20の窒化ケイ素質メディアは、分散処理後のメディアの摩耗率が200質量ppm/h(時間)以下であり、割れや欠けも無い。実施例1から20の窒化ケイ素質メディアは、直径が2.0mm以下であり、より具体的には、200μm以下であり、一次粒子径が50nm未満の小さいナノ粒子が被処理粉体である場合に、適したメディアサイズを選定することが可能となり被処理粉体を均等に混合及び分散することができ、分散の再現性がよい。また、ナノ粒子が被

50

処理粉体である場合であっても、実施例 1 から 20 の窒化ケイ素質メディアは、バラツキが抑制されており、被処理粉体を粉碎及び/又は分散の処理を行うことにおいて割れや欠けが生じることなく、被処理粉体の純度を維持して、被処理粉体を均等に粉碎及び/又は分散でき、耐摩耗性に優れ、耐久性に優れている。

【0096】

図 1 は、実施例 1 の焼結体からなる窒化ケイ素質メディアのデジタルマイクロスコープ写真である。図 1 のデジタルマイクロスコープ写真に示すように、実施例 1 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径が $110\ \mu\text{m}$ であり、前述の要件 (a) から (j) の全てを満たし、個々のメディアのバラツキが少なく、ナノ粒子等の被処理粉体を均等に分散及び混合することができ、混合及び分散処理において、再現性がよく、割れや欠けが生じることなく、被処理粉体の純度を維持して、被処理粉体を均等に混合及び分散でき、耐摩耗性に優れている。

10

【0097】

比較例 1 又は 2 の窒化ケイ素質メディアは、全体量に対して、アルミニウムの酸化物換算の含有量が、 3.0 質量%未満であるか、 6.0 質量%を超えており、製造方法の前記 (m) を満たしていないため、焼結性が低下した。比較例 1 又は 2 の窒化ケイ素質メディアは、みかけ密度が $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 未満となり、ピッカース硬さも $1450\ \text{HV}0.1$ 未満となり、圧壊荷重値のワイブル係数も 8.0 %未満となり、前述の要件 (d)、(e) 及び (h) を満たしていない。比較例 2 の窒化ケイ素質メディアはアルミニウムの酸化物換算の含有量が 6.0 質量%を超えており、強度の低い第二相が増加し圧壊強度の平均値が低下した。

20

【0098】

比較例 3 又は 4 の窒化ケイ素質メディアは、全体量に対して、イットリウムの酸化物換算の含有量が、 3.5 質量%未満であるか、 6.0 質量%を超えており、製造方法の前記要件 (m) を満たしていないため、焼結性が低下した。比較例 3 の窒化ケイ素質メディアは、内部欠陥率が 0.5 %を超えており、前述の要件 (c) を満たしていなかった。また、比較例 3 及び 4 の窒化ケイ素質メディアは、みかけ密度が $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 未満であり、ピッカース硬さも $1450\ \text{HV}0.1$ 未満であり、圧壊強度の平均値も $500\ \text{MPa}$ 未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数も 8.0 %未満であり、前述の要件 (d)、(e)、(g) 及び (h) を満たしていない。比較例 4 の窒化ケイ素質メディアは、(a) メディアの直径の最小値がメディアの直径の平均値に対して 92 %未満であり、前述の要件 (a) を満たしておらず、メディアのサイズにバラツキがあった。

30

【0099】

比較例 5 の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 未満であり、製造方法の前記要件 (n) を満たしていないため、成形用粉体の成形性が低下したため、内部欠陥率が増加し密度が低下した。比較例 5 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最小値及び最大値がメディアの直径の平均値に対して 92 %以上 108 %以下の範囲内ではなく、内部欠陥率が 0.5 %を超えており、みかけ密度が $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 未満であり、ピッカース硬さも $1450\ \text{HV}0.1$ 未満であり、圧壊強度の平均値も $500\ \text{MPa}$ 未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数も 8.0 %未満であり、前述の要件 (a)、(c)、(d)、(e)、(g) 及び (h) を満たしておらず、表面粗さ S_k も $0.15\ \mu\text{m}$ を超えている。また、比較例 6 の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の平均粒子径が $0.7\ \mu\text{m}$ を超えており、成形用粉体の成形性が低下し、メディアの直径の分布にバラツキが発生し、メディアの形状が悪くなった。比較例 6 の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の平均粒子径が $0.7\ \mu\text{m}$ を超えており、製造方法の前記要件 (n) を満たしておらず、成形用粉体の成形性が低下しメディアの形状が悪くなった。比較例 6 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最小値及び最大値が、メディアの直径の平均値に対して 92 %以上 108 %以下の範囲内ではなく、メディアの最小の直径比が 0.8 未満であり、圧壊強度の平均値も $500\ \text{MPa}$ 未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数も 8 %よりかなり低くなっており、前述の要件 (a)、(b)、(g) 及び (h) を満たしておら

40

50

ず、個々のメディアのサイズにバラツキがある。

【0100】

比較例7の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、製造方法の前記要件(n)を満たしていないため、成形用粉体の成形性が低下し、良好な焼結性が得られず、内部欠陥率が増加した。比較例7の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最大値が、メディアの直径の平均値に対して108%を超えており、メディアの最小の直径比が0.8未満であり、内部欠陥率が0.5%を超えており、ピッカース硬さも1450HV0.1未満であり、圧壊強度の平均値も500MPa未満であり、前述の要件(a)、(b)、(c)、(e)及び(g)を満たしていない。また、比較例8の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ を超えており、成形用粉体の成形性が低下し、内部欠陥率が増加した。比較例8の窒化ケイ素質メディアは、内部欠陥率が0.5%を超えており、圧壊強度の平均値も500MPa未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数も8%よりもかなり低くなっており、前述の要件(c)、(g)及び(h)を満たしておらず、表面粗さSkも $0.15\text{ }\mu\text{m}$ を超えており、個々のメディアの大きさにバラツキがある。

10

【0101】

比較例9の窒化ケイ素質メディアは、焼成温度が1800を超えており、製造方法の前記要件(p)を満たしていないため、焼結体特性が低下した。比較例9の窒化ケイ素質メディアは、ピッカース硬さが1450HV0.1未満であり、圧壊強度の平均値が500MPa未満であり、前述の要件(e)及び(g)を満たしていない。比較例10の窒化ケイ素質メディアでは、焼成温度が1600未満であり、製造方法の前記要件(p)を満たしていないため、十分に焼結しなかった。比較例10の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最大値が、メディアの直径の平均値に対して108%を超えており、みかけ密度が $3.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 未満であり、ピッカース硬さが1450HV0.1未満であり、圧壊強度の平均値が500MPa未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数が8%未満であり、前述の要件(a)、(d)、(e)、(g)及び(h)を満たしていない。

20

【0102】

比較例11の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の酸素の含有量が5.5質量%未満である5.4質量%であり、製造方法の前記要件(n)を満たしていないため、焼結性が低下した。比較例11の窒化ケイ素質メディアは、みかけ密度が $3.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 未満であり、ピッカース硬さが1450HV0.1未満であり、圧壊強度の平均値が500MPa未満であり、前述の要件(d)、(e)、及び(g)を満たしていない。

30

【0103】

比較例12の窒化ケイ素質メディアは、比表面積が $15\text{ g}/\text{m}^2$ を超えて $16.3\text{ m}^2/\text{g}$ である成形用粉体を用いており、製造方法の前記要件(n)を満たしていないため、成形用粉体の成形性が低下し、均一な焼結が進まず強度のバラつきが大きくなり、圧壊荷重のワイブル係数が低下した。比較例12の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最小値が、メディアの直径の平均値に対して92%未満であり、ピッカース硬さが1450HV0.1未満であり、平均結晶粒径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ を超えて大きく、圧壊荷重値のワイブル係数が8%未満であり、前述の要件(a)、(e)、(f)及び(h)を満たしておらず、表面粗さSkも $0.15\text{ }\mu\text{m}$ を超えている。

40

【0104】

比較例13の窒化ケイ素質メディアは、成形体を焼成する温度を、1600未満の温度である1550であり、製造方法の前記要件(p)を満たしていないため、焼結性が低下した。比較例13の窒化ケイ素質メディアは、みかけ密度が $3.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であり、メディアの直径の最小値が、メディアの直径の平均値に対して92%未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数が8%未満であり、前述の要件(a)、(d)、(h)を満たしていない。

【0105】

比較例14の窒化ケイ素質メディアは、平均粒子径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ を超える成形用粉体を

50

用いており、製造方法の前記要件 (n) を満たしていないため、成形用粉体の成形性が低下し、メディア径にバラつきが大きくなった。比較例 1 4 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最小値及び最大値が、メディアの直径の平均値に対して 9 2 % 以上 1 0 8 % 以下の範囲内になく、圧壊荷重値のワイブル係数も 8 % よりもかなり低くなっており、前述の要件 (a) 及び (h) を満たしておらず、個々のメディアの大きさにバラつきがある。

【 0 1 0 6 】

比較例 1 5 の窒化ケイ素質メディアは、平均粒子径が 0 . 7 μ m を超える成形用粉体を用いており、製造方法の前記要件 (n) を満たしていないため、成形用粉体の成形性が低下し、メディア形状が悪くなり異形メディアが多くなった。比較例 1 5 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最小値が、メディアの直径の平均値に対して 9 2 % 未満であり、メディアの最小の直径比が 0 . 8 未満であり、圧壊強度の平均値が 5 0 0 M P a 未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数も 8 % 未満であり、前述の要件 (a) 、 (b) 、 (g) 及び (h) を満たしておらず、個々のメディアの大きさにバラつきがある。

10

【 0 1 0 7 】

比較例 1 6 の窒化ケイ素質メディアは、全体量に対して酸化イットリウム粉体が 3 . 5 質量 % 未満の 2 . 9 質量 % を含有する混合粉体を用いており、製造方法の前記要件 (m) を満たしておらず、焼結性が低下した。比較例 1 6 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最小値及び最大値が、メディアの直径の平均値に対して 9 2 % 以上 1 0 8 % 以下の範囲内になく、内部欠陥率が 0 . 5 % を超えて大きくなり、圧壊強度の平均値も 5 0 0 M P a 未満となり、圧壊荷重値のワイブル係数も 8 % 未満となり、前述の要件 (a) 、 (c) 、 (g) 及び (h) を満たしていない。

20

【 0 1 0 8 】

比較例 1 7 の窒化ケイ素質メディアは、全体量に対して酸化イットリウム粉体が 3 . 5 質量 % 未満の 3 . 0 質量 % を含有する混合粉体を用いており、製造方法の前記要件 (m) を満たしておらず、焼結性が低下した。比較例 1 7 の窒化ケイ素質メディアは、メディア直径の最大値が、メディアの直径の平均値に対して 1 0 8 % を超えており、ビッカース硬さが 1 4 5 0 H V 0 . 1 未満であり、圧壊強度の平均値が 5 0 0 M P a 未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数も 8 % 未満であり、前述の要件 (a) 、 (e) 、 (g) 及び (h) を満たしていない。

30

【 0 1 0 9 】

比較例 1 8 の窒化ケイ素質メディアは、全体量に対して酸化アルミニウム粉体が 3 . 0 質量 % 未満の 2 . 6 質量 % である混合粉体を用いており、成形用粉体の成形性が低下し、均一な成形体を得られなかった。比較例 1 8 の窒化ケイ素質メディアは、製造方法の前記要件 (m) を満たしておらず、焼結性が低下した。比較例 1 8 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最大値が、メディアの直径の平均値に対して 1 0 8 % を超えており、みかけ密度が 3 . 0 g / c m ³ 未満であり、ビッカース硬さが 1 4 5 0 H V 0 . 1 未満であり、前述の要件 (a) 、 (d) 及び (e) を満たしていない。

【 0 1 1 0 】

比較例 1 9 の窒化ケイ素質メディアは、成形体を焼成する温度を、 1 6 0 0 未満の温度である 1 5 7 0 であり、製造方法の前記要件 (p) を満たしていないため、得られる焼結体が十分に焼結しなかった。比較例 1 9 の窒化ケイ素質メディアは、見掛け密度が 3 . 0 g / c m ³ 未満であり、ビッカース硬さが 1 4 5 0 H V 0 . 1 未満であり、平均結晶粒径が 0 . 2 μ m 未満であり、圧壊強度の平均値が 5 0 0 M P a 未満であり、前述の要件 (d) 、 (e) 、 (f) 及び (g) を満たしていない。

40

【 0 1 1 1 】

比較例 2 0 の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の酸素の含有量が 6 . 0 質量 % を超えて 6 . 2 5 質量 % であり、製造方法の要件 (n) を満たしておらず、焼結体強度が低下した。比較例 2 0 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最大値が、メディアの直径の平均値に対して 1 0 8 % を超えており、内部欠陥率が 0 . 5 % を超えており、みかけ

50

密度が 3.0 g/cm^3 未満であり、ピッカース硬さが $1450 \text{ HV}0.1$ 未満であり、圧壊強度の平均値が 500 MPa 未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数が 8% 未満であり、前述の要件 (a)、(c)、(d)、(e)、(g) 及び (h) を満たしていない。

【0112】

比較例 21 の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の酸素の含有量が 6.0 質量%を超えて 6.10 質量%であり、製造方法の要件 (n) を満たしておらず、得られる焼結体内部に強度の低いガラス相が増加して、得られる焼結体の強度が低下した。比較例 21 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の最大値が、メディアの直径の平均値に対して 108% を超えており、みかけ密度が 3.0 g/cm^3 未満であり、ピッカース硬さが $1450 \text{ HV}0.1$ 未満であり、圧壊強度の平均値が 500 MPa 未満であり、圧壊荷重値のワイブル係数が 8% 未満であり、前述の要件 (a)、(d)、(e)、(g) 及び (h) を満たしていない。

10

【0113】

比較例 1 から 21 の窒化ケイ素質メディアは、メディアの直径の平均値が 2.0 mm 以下であり、より具体的には、 $200 \mu\text{m}$ 以下であるが、分散処理後のメディアの摩耗率が 500 ppm/h (時間) を大きく超えていた。また、比較例 3 から 11、16、18 から 20 は、分散処理後にメディアの割れや欠けが確認される。割れたり欠けたりしたメディアの破片が被処理粉体に混入すると、被処理粉体の純度が低下するおそれがある。

【0114】

耐久性評価試験

20

実施例 10 及び 13 の窒化ケイ素質メディアと、比較例 12 及び 14 の窒化ケイ素質メディアを用いて、以下のとおり、耐久性評価試験を行う。摩耗率の測定と同様に、被処理粉体の分散処理を行い、分散処理時間を、3 時間を 30 回に分けて行った。具体的には、デュアルアベックスミル (DAM-015、株式会社広島メタル&マシナリー社製) を用いて、ミル部材としてアルミナジルコニア複合材料、ローターは UHMV (ポリエチレン製) を使用し、窒化ケイ素質メディアを用いて、以下の条件で被処理粉体の分散処理を行った。3 時間、30 時間 (10 回)、90 時間 (30 回) ごとに、前述と同様にして摩耗率 (質量 ppm/h (時間)) を測定し、外観観察を行う。結果を表 5 に示す。

被処理粉体：酸化チタン (透過型電子顕微鏡 (TEM)) の画像から、一次粒子 1 個の長径と短径を測定し、長径と短径の平均を粒子径とし、100 個の平均を一次粒子径の直径とした一次粒子径が 35 nm 、BET 法で測定した比表面積が $37 \text{ m}^2/\text{g}$)

30

スラリーの媒体：水又は脱イオン水

スラリーの濃度：10 質量%

スラリーの流量： 160 mL/min (分)

メディアの充填量：ミル容量の 60 容積%

ローター周速： 8 m/s (秒)

分散処理時間：3 時間

回数：30 回

メディアサイズ：メディアの直径の平均値 (平均直径) () 0.1 mm

【0115】

40

【表 5】

		処理時間3時間(1回)		処理時間30時間(10回)		処理時間90時間(30回)	
		メディア摩耗率	割れ欠けの有無	メディア摩耗率	割れ欠けの有無	メディア摩耗率	割れ欠けの有無
		(質量ppm/h)		(質量ppm/h)		(質量ppm/h)	
実施例	10	189	無し	190	無し	185	無し
	13	156	無し	167	無し	160	無し
比較例	12	1320	無し	1300	無し	1680	無し
	14	870	無し	950	有り	1130	有り

10

【0116】

前述の要件(a)から(f)、(g)、(h)及び(j)の要件を全て満たし、製造方法においても、前記(m)、(n)、(o)、(o-1)及び(p)の処理を満たしている実施例10及び13の窒化ケイ素質メディアは、分散処理の処理時間が3時間(1回)、30時間(10回)、90時間(30回)であっても、分散処理後のメディアの摩耗率が200質量ppm/h(時間)以下であり、割れや欠けも確認できない。この結果から窒化ケイ素質メディアは、バラツキが抑制されており、被処理粉体を粉砕及び/又は分散処理を行うことにおいて割れや欠けが生じることなく、被処理粉体の純度を維持して、被処理粉体を均等に粉砕及び/又は分散でき、耐摩耗性に優れ、耐久性に優れている。

20

【0117】

前述の要件(a)、(e)、(f)及び(h)を満たしておらず、製造方法においても、成形用粉体の比表面積が 15 g/m^2 を超えて $16.3\text{ m}^2/\text{g}$ の成形用粉体を用い、前記要件(n)を満たしていない比較例12の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の成形性が低下しているため、強度にバラつきが生じ、分散処理の時間が長くなると、耐摩耗性が低下し、窒化ケイ素質メディアの摩耗率が増加した。

【0118】

前述の要件(a)及び(h)を満たしておらず、製造方法においても、レーザー回折法による平均粒子径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ を超えて $1.0\text{ }\mu\text{m}$ である成形用粉体を用い、前記要件(n)を満たしていない比較例14の窒化ケイ素質メディアは、成形用粉体の成形性が低下しているため、メディアのメディア径分布にバラつきが生じ、分散処理の時間が長くなると、耐摩耗性が低下し、窒化ケイ素質メディアの摩耗率が増加した。また、比較例14の窒化ケイ素質メディアは、30時間を超えて分散処理の時間が長くなると、割れ欠けが確認される。割れたり欠けたりしたメディアの破片が被処理粉体に混入すると、被処理粉体の純度が低下するおそれがある。

30

【産業上の利用可能性】

【0119】

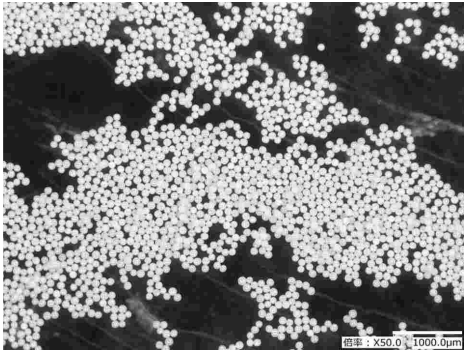
本開示に係る窒化ケイ素質メディアは、高速回転を行うミル内での高負荷がかかる使用においても、割れや欠けを抑制し、耐摩耗性及び耐久性に優れ、ナノ粒子のような小さな被処理粉体を処理する場合であっても、被処理粉体の純度を維持することができる。本開示に係る窒化ケイ素質メディアは、焼結特性にバラツキがなく、機械的特性が高いことから、電子部品材料に用いる粉体に限らず、高純度を維持する必要のある医薬用粉体の混合及び分散処理用のメディアとしても十分利用できる。

40

50

【 図 面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

【 手続補正書 】

【 提出日 】 令和 6 年 11 月 18 日 (2024.11.18)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0042

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0042 】

分散処理は、下記の被処理粉体に対して、以下の条件で窒化ケイ素質メディアをもちいて、ミルの中で粉碎及び / 又は分散することによって行うことができる。ミルは、例えばデュアルアペックスミル (D A M 015、株式会社広島メタル & マシナリー社製) を使用することができ、ミル部材は、例えばジルコニア材質、窒化ケイ素材質、アルミナ材質、アルミナジルコニア複合材料、などから選択することが出来る。ローターは、例えば U H M V (ポリエチレン製)、ジルコニア材質、窒化ケイ素材質、アルミナ材質を使用することができる。

10

被処理粉体：酸化チタン (透過型電子顕微鏡 (T E M) の画像から測定した一次粒子径が 35 nm (カタログ値)、B E T 法で測定した比表面積が $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内) 。

スラリーの媒体：水又は脱イオン水

スラリーの濃度：10 質量 %

20

スラリーの流量：160 mL / 分

メディアの充填量：ミル容量の 60 容積 %

ローター周速：8 m / s

分散処理時間：3 時間

メディアサイズ：メディアの直径の平均値 (平均直径) () 0 . 1 mm

30

40

50