

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年10月22日(22.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/128386 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/584 (2006.01) C04B 35/593 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) F16C 33/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/057277
- (22) 国際出願日: 2009年4月9日(09.04.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-109366 2008年4月18日(18.04.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社 (TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高尾 実 (TAKAO, Minoru).
- (74) 代理人: 波多野 久, 外 (HATANO, Hisashi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目17番16

号 宮田ビル2階東京国際特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ANTI-WEAR MEMBER, ANTI-WEAR INSTRUMENT AND METHOD OF PRODUCING ANTI-WEAR MEMBER

(54) 発明の名称: 耐摩耗性部材、耐摩耗性機器および耐摩耗性部材の製造方法

[図1]

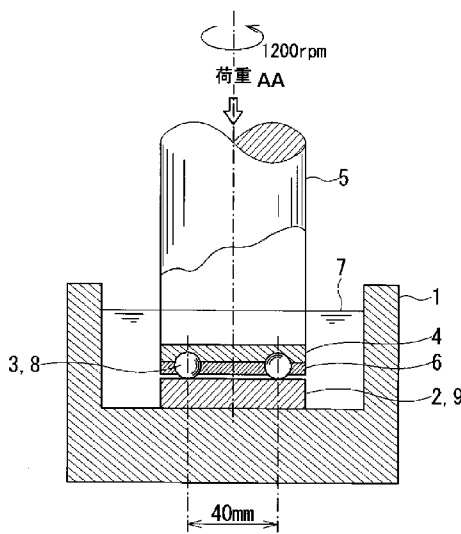


図1 圧子型転がり磨耗試験装置 BB

AA - LOAD
BB - THRUST TYPE ROLLING ABRASION TEST MACHINE

(57) Abstract: An anti-wear member comprising a sintered silicone nitride material having a volume of 4000 mm³ or more, characterized in that the sintered silicone nitride material contains from 1 to 5% by mass, in terms of rare-earth element, of a rare-earth element component, from 1 to 6% by mass, in terms of Al element, of an Al element component, from 10 to 3500 ppm, in terms of Fe element, of an Fe element component, and from 10 to 1000 ppm, in terms of Ca element, of a Ca element component; 95% or more of the silicon nitride crystal grains are in the β phase; the maximum major diameter of the silicon nitride crystal grains is 40 μm or less; and the variations in the Vickers hardness and fracture toughness inside the sintered silicone nitride material are each within ±10%. According to the above-described constitution, it is possible to provide an anti-wear member comprising a sintered silicone nitride material which can be produced at a low cost, has characteristics with little variations and, therefore, is highly reliable.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2009/128386 A1



体積が 4000mm^3 以上である窒化けい素焼結体から成る耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体は、希土類元素成分を希土類元素換算で $1\sim 5$ 質量%、Al元素成分をAl元素換算で $1\sim 6$ 質量%、Fe元素成分をFe元素換算で $10\sim 3500$ ppm、Ca元素成分をCa元素換算で $10\sim 1000$ ppmを含有し、窒化けい素結晶粒子の β 化率が 95% 以上であり、窒化けい素結晶粒子の最大長径が $40\mu\text{m}$ 以下であると共に、窒化けい素焼結体の内部のビッカース硬度および破壊靱性値のばらつきが $\pm 10\%$ 以内であることを特徴とする耐摩耗性部材である。上記構成によれば、安価に製造することができ、特性のばらつきが抑制され信頼性に優れた窒化けい素焼結体から成る耐摩耗性部材を提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

耐摩耗性部材、耐摩耗性機器および耐摩耗性部材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐摩耗性部材、耐摩耗性機器および耐摩耗性部材の製造方法に係り、特に窒化けい素を主成分とするセラミックス焼結体からなる耐摩耗性部材とそれを用いた耐摩耗性機器および当該耐摩耗性部材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] セラミックス焼結体は軽量であり、硬度が高く、耐摩耗性、耐食性に優れ、熱膨張率も低いという性質を有することから、精密機器用部材として多用されるに至っている。特に、硬度が高く、耐摩耗性に優れるといった観点から、軸受等を構成する耐摩耗性部材として好適に利用されている。セラミックス焼結体の中でも特に窒化けい素焼結体は硬度が高く、耐摩耗性にも優れることから、軸受等を構成する耐摩耗性部材として好適に用いられている。

[0003] このような窒化けい素焼結体については、軸受等を構成する耐摩耗性部材としての信頼性を向上させる観点から、更なる特性の向上が図られている。例えば、窒化けい素原料粉末に焼結助剤として酸化イットリウムと、スピネルと、酸化アルミニウムおよび／または窒化アルミニウムとを特定の金属元素のモル比、含有量で含有させて原料混合粉末とし、この原料混合粉末からなる成形体に対して1400～1500℃での焼結操作を行った後に、引き続き温度1500～1650℃での焼結を行って相対密度が98%程度の焼結体を得て、さらに10気圧以上の窒素ガス雰囲気中で温度1400～1650℃で2次焼結を行うことにより、相対密度を98%超に高めて、強度に優れ、かつ、強度のばらつきも少ない窒化けい素焼結体を製造することが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] また、このような窒化けい素焼結体の製造に用いる窒化けい素原料粉末と

しては、一般に純度の高いものが好適であることが知られており、例えばイミド熱分解法によって合成された高純度原料粉末が好適に用いられる。しかしながら、このような高純度原料粉末は高価であり、また製造された窒化けい素焼結体の機械的強度や破壊靱性値が高くなりすぎるため加工性が十分でないという問題がある。

[0005] このため、例えば金属Siを直接的に窒化する直接窒化法によって製造された安価な窒化けい素原料粉末を用いて窒化けい素焼結体を製造することが検討されている。直接窒化法によって製造される窒化けい素原料粉末はFeやCaの含有量が比較的多いものの、例えば希土類元素、アルミニウム成分および炭化けい素等の含有量を所定の範囲内とすることで、従来と同等以上の機械的強度、耐摩耗性、転がり寿命特性を得ることができ、加工性にも優れた焼結体となることが知られている（例えば、特許文献2参照。）。

[0006] また、焼結体の外周部の全酸素量を所定範囲に低減することにより、ポアや亀裂などの欠陥の深さを浅くし、これらの欠陥に起因する不良発生を抑制することも検討されている（例えば、特許文献3参照。）。

特許文献1：特開平06-080470号公報（実施例等）

特許文献2：国際公開2005/030674号公報

特許文献3：特開2002-326875号公報

[0007] 発明の開示

上記したように、窒化けい素原料粉末を含む原料混合粉末からなる成形体に対して焼結を行うことにより相対密度が98%程度の焼結体を得た後、さらに10気圧以上の窒素ガス雰囲気中で相対密度が98%超、好ましくは99%以上となるように2次焼結を行うことで、強度に優れ、かつ、強度のばらつきも少ない窒化けい素焼結体を製造することができるようになっている。しかしながら、このように1次焼結で相対密度を98%程度とするためには製造工程を厳密に管理しなければならず、窒化けい素焼結体の製造コストが上昇するという問題がある。

[0008] また、上記したように、直接窒化法によって製造される窒化けい素原料粉

末は比較的安価であり、また希土類元素、アルミニウム成分および炭化けい素等の含有量を所定の範囲内に調整することで、機械的強度、耐摩耗性、転がり寿命特性等に優れ、また加工性にも優れた窒化けい素焼結体を製造できるようになっている。

[0009] しかしながら、このようにして製造される窒化けい素焼結体については個々のものに特性のばらつきがあり、耐摩耗性部材としてより厳しい条件下で使用した場合には、必ずしも特性が十分でないものがあるという問題がある。また、このように特性のばらつきがあることから、耐摩耗性部材を製造する際の加工等のときに損傷するものがあり、製造時の歩留りが低下してしまうという深刻な問題がある。

[0010] 本発明は上記したような問題に対処するためになされたものであって、安価に製造することができ、特性のばらつきも抑制された窒化けい素焼結体から成る耐摩耗性部材を提供することを目的としている。また、本発明はこのような耐摩耗性部材を用いた耐摩耗性機器およびこのような耐摩耗性部材の製造方法を提供することを目的としている。

[0011] 上記目的を達成するために本発明に係る耐摩耗性部材は、体積が 4000 mm^3 以上である窒化けい素焼結体から成る耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体は、希土類元素成分を希土類元素換算で $1\sim 5$ 質量%、Al元素成分をAl元素換算で $1\sim 6$ 質量%、Fe元素成分をFe元素換算で $10\sim 3500\text{ ppm}$ 、Ca元素成分をCa元素換算で $10\sim 1000\text{ ppm}$ を含有し、窒化けい素結晶粒子の β 化率が 95% 以上であり、窒化けい素結晶粒子の最大長径が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると共に、窒化けい素焼結体の内部のビッカース硬度および破壊靱性値のばらつきが $\pm 10\%$ 以内であることを特徴とする。

[0012] また、本発明に係る耐摩耗性部材は、ビッカース硬度が 1380 以上であり、破壊靱性値が $5.5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であるという優れた特性を有するものである。

[0013] ここで上記窒化けい素焼結体の「内部」とは、図2に示すように、耐摩耗

性部材 2, 8 の中心点 C 1 を通る断面において、中心点 C 1 から外辺まで直線を引いたときの中心点 C 1 と外辺の中間点（4箇所：C 2～C 5）との合計 5 箇所を意味する。この 5 箇所でビッカース硬度および破壊靱性値を測定し、それらのばらつきを求める。

[0014] また、窒化けい素粒子の長径の測定は、単位面積 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ の断面写真を撮り、その写真中で最も大きな窒化けい素粒子の長径を、その断面での最大長径とする。この作業を任意の断面 3 箇所で行い、それらの平均値を最大長径とする。

[0015] さらに、上記窒化けい素結晶粒子の β 化率は X 線回折装置（XRD）で判定する。

[0016] また上記耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体の気孔率が 1% 以下であり、ポイドの最大径が $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。気孔率が 1% 以下の緻密な焼結体であれば、構造強度が高く耐久性も優れる。また、ポイドの最大径が $3\ \mu\text{m}$ 以下であれば、破壊の起点には成り難く、耐摩耗性部材の長寿命化を図ることができる。

[0017] さらに、上記耐摩耗性部材において、前記粒界相成分の凝集径が $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。脆弱な粒界相成分の凝集部の径が $20\ \mu\text{m}$ 以下であれば、部材の構造強度を高められる。

[0018] なお、上記「ポイド径」および「粒界相成分の凝集径」は、耐摩耗性部材の任意の断面において単位面積 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ を拡大写真に撮り、そこに写るポイドおよび粒界相成分の凝集部を囲む外接円を描き、その外接円の直径を「ポイド径」または「粒界相成分の凝集径」と定義する。

[0019] また、上記耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体は、窒化けい素結晶粒子のうち長柱状粒の長手方向の径が $3\ \mu\text{m}$ 以上に成長した長柱状粒が全体の結晶粒子数の 5% 以上存在することが好ましい。上記長柱状粒の長手方向の径が $3\ \mu\text{m}$ 以上に成長した長柱状粒が全体の結晶粒子数の 5% 以上存在すると、長柱状粒が複雑に入り組んだ高靱性の組織が得られる。

[0020] 上記の成長した長柱状粒の割合は、結晶組織の単位面積（ $200\ \mu\text{m} \times 2$

00 μm) の拡大写真に写る窒化けい素結晶粒子の個数をカウントし、下記計算式(1)に基づいて算出する。

長柱状粒の割合 = (長手方向の径が 3 μm 以上の窒化けい素結晶粒子の個数 / 窒化けい素結晶粒子の全個数) × 100% …… (1)

さらに、上記耐摩耗性部材において、前記耐摩耗性部材は 0.5 μm 以下の表面粗さ (Ra) を有することが好ましい。表面粗さが 0.5 μm 以下であれば、破壊の起点となる欠陥部がほぼ解消されるので耐久性が良好な耐摩耗性部材が得られる。本発明の耐摩耗性部材は、表面粗さ (Ra) を 0.5 μm 以下、さらには 0.05 μm 以下となるように研磨加工を実施した場合においても、割れ、亀裂等の欠陥を発生することが少なく、製造加工する際の歩留りが極めて良好である。

[0021] また、上記耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体の 2 球圧砕強度が 100 N/mm² 以上であることが好ましい。球状に形成した窒化けい素焼結体から成る耐摩耗性部材の 2 球圧砕強度が 100 N/mm² 以上であれば、重荷重用の軸受け用転動体として優れた耐久性を発揮できる。

[0022] なお、上記球状の耐摩耗性部材の「2 球圧砕強度」は、図 3 に示す素球強度試験装置を使用して測定される。すなわち治具 10, 10 間に直列に試験球としての球状の耐摩耗性部材 8 を配置した状態で、クロスヘッドスピードを 3 mm/min 以下で荷重 P を負荷し、10 秒以上保持した後に除荷する。そして試験球に割れが発生しない最大荷重から 2 球圧砕強度を算出できる。本試験を実施した現品 2 球のうち 1 球を前述のビッカース硬度および破壊靱性値の測定に供する。

[0023] 上記耐摩耗性部材において、耐摩耗性部材を構成する窒化けい素結晶粒子の最大長径は 40 μm 以下であることが必要である。

[0024] また、前記耐摩耗性部材を構成する窒化けい素結晶粒子のアスペクト比の平均値である平均アスペクト比は 2 以上であることが好ましい。平均アスペクト比が 2 以上であれば、摩耗特性が優れた部材が得られる。なお上記アスペクト比の上限は 10 以下が好ましい。

- [0025] 本発明の耐摩耗性部材は例えば略板状の耐摩耗性部材であり、図1に示すような転がり摩耗試験装置に装着し、前記略板状の耐摩耗性部材の上面に設けた直径40mmの軌道上に直径が9.35mmである3個のS U J 2 製転動球を配置し、この転動球に5.9 G P a の最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200 r p m の条件下で回転させたときに、前記略板状の耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの回転数で定義される転がり寿命が 2×10^7 回以上であることが好ましい。
- [0026] また、前記耐摩耗性部材は例えば球状であり、直径が20mm以上であることが好ましい。20mm以上の直径を有する大型の球体（体積：4187 mm³以上）である場合に、特に耐摩耗性部材としての耐久性が良好になる。
- [0027] さらに、前記耐摩耗性部材を研磨加工し、直径9.35mmの球状体を作製したものを、図1に示すような転がり摩耗試験装置に装着し、S U J 2 製鋼板の上面に設定された直径40mmの軌道上に前記球状の耐摩耗性部材を3個配置し、この球状の耐摩耗性部材に5.9 G P a の最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200 r p m の条件下で回転させたときに、前記球状の耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの時間で定義される転がり寿命が100時間以上であることが好ましい。
- [0028] 本発明に係る耐摩耗性機器は、複数個の耐摩耗性部材を具備する耐摩耗性機器であって、上記耐摩耗性部材が本発明に係る耐摩耗性部材であることを特徴とするものである。
- [0029] 本発明の耐摩耗性部材の製造方法は、体積が4000 mm³以上である窒化けい素焼結体から成る耐摩耗性部材の製造方法であって、F e 成分の含有量がF e 元素換算で10~3500 p p m かつC a 成分の含有量がC a 元素換算で10~1000 p p m である窒化けい素原料粉末と、焼結助剤粉末としての希土類元素成分を希土類元素換算で1~5質量%と、A l 元素成分をA l 元素換算で1~6質量%とを混合する原料混合粉末調製工程と、前記原料混合粉末を成形し、成形体を調製する成形体調製工程と、前記成形体を焼結温度1600~1950℃で焼結するにあたり、温度1400℃から最高焼

結温度までの昇温速度を $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以下とし、最高焼結温度での保持時間を4時間以上とすることにより、相対密度が80~98%になるように焼結する1次焼結体調製工程と、1次焼結体を相対密度が98%超になるよう焼結する2次焼結体調製工程とを備えることを特徴とする。

- [0030] 上記耐摩耗性部材の製造方法において、上記温度 1400°C から最高焼結温度までの昇温速度の下限は $5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以上が好ましい。これ以上遅いと製造管理が困難になる。特に $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以下の緩速度でゆっくり昇温することによって、体積が 4000mm^3 以上である大型の焼結体中の気孔を効果的に減らすことが可能になる。
- [0031] なお、上記温度 1400°C から最高焼結温度までの昇温度プロファイルは多段階の階段状にしてもよい。要は平均昇温速度が $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以下であればよい。
- [0032] また上記最高焼結温度での保持時間は、焼結体の体積が $4000\sim 70000\text{mm}^3$ の範囲では4~10時間が好ましい。また焼結体の体積が 70000mm^3 を超える場合は10~20時間が好ましい。さらに、焼結体の昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以下が好ましい。上記保持時間で処理することにより、大型の成形体であっても、緻密度をさらに上げて空孔の低減消滅を期すことができる。
- [0033] さらに、上記耐摩耗性部材の製造方法において、前記2次焼結体調製工程は1次焼結体調製工程の最高焼結温度の80%以上100%以下の温度で熱間静水圧プレス（HIP）法により実施することが好ましい。上記温度範囲における熱間静水圧プレス処理により、焼結体の緻密度を効果的に高めることができる。
- [0034] また、上記耐摩耗性部材の製造方法において、前記1次焼結体調製工程は、温度 1400°C から最高焼結温度までの昇温時間を10時間以上とすることが好ましい。昇温時間を10時間以上とすることにより、不純物の揮散や空孔部の緻密化が円滑に進行する。
- [0035] さらに、上記耐摩耗性部材の製造方法において、前記2次焼結体調製工程

の後に、焼結体の表面粗さ（Ra）を $0.5\mu\text{m}$ 以下にする研磨工程を具備することが好ましい。この研磨工程を実施することにより、焼結体の割れや亀裂の起点となる欠陥を効果的に除去することが可能になり、研磨後の製品不良率を1%以下にすることが可能になる。

[0036] 本発明によれば、窒化けい素を主成分とするセラミックス焼結体から成る耐摩耗性部材において、Fe成分の含有量が10ppm以上3500ppm以下かつCa成分の含有量が10ppm以上1000ppm以下であって、硬度および破壊靱性値のばらつきが±10%以内に抑制された、安価かつ信頼性に優れた耐摩耗性部材を提供することができる。また、本発明によれば、このような耐摩耗性部材を用いて耐摩耗性機器を構成することで、安価かつ信頼性に優れた耐摩耗性機器を提供することができる。

[0037] さらに、本発明によれば、窒化けい素原料粉末および焼結助剤粉末を含有し、Feの含有量が10ppm以上3500ppm以下かつCaの含有量が10ppm以上1000ppm以下である原料混合粉末を成形して成形体とした後、前記成形体を相対密度が80%以上98%以下となるように1次焼結した時の体積が 4000mm^3 以上ある1次焼結体を、さらに相対密度が98%超となるように2次焼結することにより、Fe成分の含有量が10ppm以上3500ppm以下かつCa成分の含有量が10ppm以上1000ppm以下であって、硬度および破壊靱性値のばらつきが±10%以内に抑制された耐摩耗性部材を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1] 転がり寿命特性を測定するためのスラスト型転がり摩耗試験装置の構成を示す断面図である。

[図2] 耐摩耗性部材のビッカース硬度および破壊靱性値を測定する箇所を示す断面図であり、(a)は球状の耐摩耗性部材の場合を示し、(b)は矩形状の耐摩耗性部材の場合を示す。

[図3] 球状の耐摩耗性部材の強度を測定するための2球強度試験装置の構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0039] 以下、本発明に係る耐摩耗性部材の実施形態について説明する。
- [0040] 本発明の耐摩耗性部材は、窒化けい素を主成分とする体積が 4000mm^3 以上であるセラミックス焼結体から成る耐摩耗性部材であって、Fe成分の含有量が 10ppm 以上 3500ppm 以下かつCa成分の含有量が 10ppm 以上 1000ppm 以下であって、硬度および破壊靱性値のばらつきが $\pm 10\%$ 以内であることを特徴とするものである。
- [0041] 耐摩耗性部材におけるFe成分またはCa成分の含有量が上記範囲を超える場合には、破壊の起点となる脆弱な凝集部が発生し、硬度や破壊靱性値等の特性が低下し易くなる。このため、耐摩耗性部材を製造するための表面加工時や、耐摩耗性部材としての実際の使用時に剥離や割れ等が発生しやすくなる。一方、Fe成分またはCa成分の含有量が上記範囲未満の場合には、耐摩耗性部材を製造するための窒化けい素原料粉末として高純度のものを使用しなければならず、原料コストが高くなり経済的に不利となる。
- [0042] すなわち、本発明では不純物であるFe成分やCa成分の含有量を上記範囲内とすることにより、例えば金属Siを直接的に窒化する直接窒化法によって製造されるFe成分やCa成分等の不純物含有量が比較的多い安価な窒化けい素原料粉末を使用することができ、耐摩耗性部材の製造コストを低減することができる。
- [0043] また、本発明では、不純物であるFe成分やCa成分の含有量が多いにも関わらず、硬度および破壊靱性値のばらつきが $\pm 10\%$ 以内に抑制されているため、長期間に亘って使用した場合においても剥離や割れが発生するものが少なく信頼性に優れた耐摩耗性部材が得られる。
- [0044] また、本発明の耐摩耗性部材は、ビッカース硬度(Hv)が 1380 以上であり、破壊靱性値が $5.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上と優れた特性を有するものである。このような高硬度またはおよび高破壊靱性値の耐摩耗性部材において、焼結時間(昇温時間及び最高温度保持時間)を 24 時間以上にすることにより、各特性のばらつきを抑制することができるのである。

[0045] さらにビッカース硬度を1430以上とし、破壊靱性値を $6.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上としたとしても各特性のばらつきを抑制することができる。

[0046] なお、ビッカース硬度あるいは破壊靱性値のばらつきは、以下のようにして算出されるものである。まず、原料組成、製造条件等を略同様として製造された複数の耐摩耗性部材について、ビッカース硬度あるいは破壊靱性値を測定して平均値を算出する。また、複数の測定値の中で上記平均値から数値的に最も遠いもの（離れているもの）を「最遠値」とする。そして、求めた平均値、最遠値を下記の（2）式に代入してばらつきを算出する。

[0047] ばらつき [%] = [(平均値 - 最遠値) / 平均値] × 100 …… (2)

なお、平均値を算出するための測定は、通常、原料組成、製造条件等を略同様として製造された複数の耐摩耗性部材の中から選択される任意の10個について行えばよい。

[0048] また、ビッカース硬度は、日本工業規格（JIS R1610）に準じた方法によって測定した。さらに、破壊靱性値は日本工業規格（JIS R1607）に規定するIF法によって測定し、新原の式に基づいて算出した。

[0049] 新原の式は、破壊靱性 $= 0.0114 E^{0.4} P^{0.6} a^{-0.7} (C/a - 1)^{-0.5}$ 、式中、Pは荷重（kgf）、Eはヤング率（kgf/mm²）、Cは圧痕の中心点から亀裂の長さ（mm）、aは圧痕の対角線長の1/2（mm）である。

[0050] 本発明の耐摩耗性部材における窒化けい素結晶粒子の長径は40μm以下であることが必要である。言い換えれば、耐摩耗性部材中に長径が40μmを超える窒化けい素結晶粒子が存在していないことが好ましい。耐摩耗性部材中に長径が40μmを超えるような粗大な窒化けい素結晶粒子が存在する場合、この粗大な窒化けい素結晶粒子が破壊の起点として作用するために破壊靱性値が大きく低下し、機械的強度も低下するために好ましくない。

[0051] なお、窒化けい素結晶粒子の長径は、耐摩耗性部材を切断し、鏡面加工した面をエッチングし粒界成分を除去した面の任意の部分における単位面積（

100 μm \times 100 μm) を走査型電子顕微鏡 (SEM) により倍率5000倍以上で写真撮影し、当該写真上において観察される窒化けい素結晶粒子の長径である。従って、本発明では、当該写真上において長径が40 μm を超えるような窒化けい素結晶粒子が観察されなければよい。

[0052] また、本発明の耐摩耗性部材において、窒化けい素結晶粒子のアスペクト比の平均である平均アスペクト比が2以上であることが好ましい。この平均アスペクト比が2未満である場合、耐摩耗性部材の微細構造が、窒化けい素結晶粒子が複雑に入り組んだ構造とならないため、耐摩耗性部材の機械的強度等が不足し易くなる。

[0053] なお、窒化けい素結晶粒子のアスペクト比 (=長径/短径) は、前記した観察方法と同様に、耐摩耗性部材を切断し、鏡面加工した面をエッチングし粒界成分を除去した面について走査型電子顕微鏡により写真撮影し、当該写真上において観察される窒化けい素結晶粒子の長径と短径とから得られるものである。また、平均アスペクト比は、当該写真上の単位面積 (100 μm \times 100 μm) における全ての窒化けい素結晶粒子について上記したようにしてアスペクト比を求め、それらを平均して得られるものである。なお上記平均アスペクト比の上限は10以下が好ましい。

[0054] 本発明の耐摩耗性部材は、その形状が略板状である場合に、試験面表面は鏡面に研磨加工を施し、この略板状の耐摩耗性部材の上面に設けた直径40 mmの軌道上に直径が9.35 mmである3個のグレード5以上の表面状態であるSUJ2製転動球を配置し、この転動球に5.9 GPaの最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200 rpmの条件下で回転させたときに、この略板状の耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの回転数で定義される転がり寿命が 2×10^7 回以上であることが好ましい。本発明の耐摩耗部材は、例えば転がり寿命が上記したように 2×10^7 回以上となるものであり、従来よりも長い転がり寿命を有するものである。

[0055] 本発明の耐摩耗性部材は、上記したように板状のものとして用いられる他に、例えば軸受に用いられる転動球 (ベアリングボール) のように球状のも

のとしても用いられる。本発明の耐摩耗性部材を転動球として用いる場合、その外径は必ずしも限定されるものではないが、例えば直径20mm以上のものとして好適に用いられる。また、直径25mm以上、さらには30mm以上とすれば、従来の製造法による耐摩耗性部材に比べて転がり寿命等の特性を顕著に向上させることができる。また、比較的直径の大きなものとする事で、従来のイミド熱分解法によって合成される高価な窒化けい素原料粉末を用いて製造されたものと比べ、価格の相違（低減化）がより顕著となる。

- [0056] 本発明で調製した、体積が4000mm³以上の耐摩耗性部材を直径9.35mmの球状に加工し、試験面表面は鏡面に研磨加工を施したS U J 2 製鋼板の上面に設定された直径40mmの軌道上にグレード5以上の表面状態である球状の耐摩耗性部材を3個配置し、この球状の耐摩耗性部材に5.9GPaの最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、この球状の耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの時間で定義される転がり寿命が100時間以上となることが好ましい。本発明の耐摩耗部材は、例えば転がり寿命が上記したように100時間以上となるものであり、従来よりも長い転がり寿命を有するものである。
- [0057] このような本発明の耐摩耗性部材は、軸受を構成する転動球等の他、例えば切削工具、圧延治具、弁のチェックボール、エンジン部品、各種治工具、各種レール、各種ローラ等、耐摩耗性を要求される様々な用途の構成部材として用いることができる。
- [0058] 本発明の耐摩耗性機器は、上記したような耐摩耗性部材を有するものであり、特に上記したような耐摩耗性部材を複数個具備するものである。本発明の耐摩耗性機器は、具体的には例えば耐摩耗性部材を転動球として用いた軸受あるいはこのような軸受を具備する機器である。このような耐摩耗性機器においては、耐摩耗性部材の硬度および破壊靱性値のばらつきが±10%以内に抑制されていることにより、短期間で剥離や割れ等の損傷が発生するものが少なく、長期に亘って振動等の発生が抑制され、信頼性に優れたものと

なる。また、本発明の耐摩耗性機器では、耐摩耗性部材として上記したようなFe成分およびCa成分の含有量が多い比較的安価な原材料を用いることが可能となり、耐摩耗性機器の価格も比較的安価なものとする事ができる。

[0059] 次に、本発明の耐摩耗性部材の製造方法について説明する。

[0060] 本発明の耐摩耗性部材の製造方法は、窒化けい素を主成分とするセラミックス焼結体からなる耐摩耗性部材の製造方法であって、窒化けい素原料粉末および焼結助剤粉末を含有し、Fe成分の含有量が10ppm以上3500ppm以下かつCa成分の含有量が10ppm以上、1000ppm以下である原料混合粉末を成形して成形体とした後、前記成形体を相対密度が80%以上98%以下となるように、前記成形体を焼結温度1600~1950℃で焼結するにあたり、温度1400℃から最高焼結温度までの昇温速度を20℃/h以下とし、最高焼結温度での保持時間を4時間以上とすることにより、つまり合計焼結時間（昇温時間+最高温度保持時間）が24時間以上になるように1次焼結を実施することにより、相対密度が80~95%になるように焼結して体積が4000mm³以上ある1次焼結体を調製する1次焼結体調製工程と、得られた体積が4000mm³以上である1次焼結体を、さらに相対密度が98%超となるように2次焼結する2次焼結体調製工程とを備えることを特徴とするものである。

[0061] このような2次焼結を行うと1次焼結で生じた内部空孔が2次焼結時に埋められ、外部からは検出できない内在する空孔を除去することができる。従って、得られた2次焼結体を研磨加工することにより製品表面となった焼結体内部に発生した空孔（ポイド）に起因する不良率が1%以下となる。

[0062] 本発明方法では、従来の1次焼結および2次焼結を行う製造方法に比べ、1次焼結では相対密度が80%以上98%以下と低めになるように1次焼結しておき、2次焼結で相対密度が98%超となるように緻密化焼結（2次焼結）を行うことにより、原料混合粉末中のFe成分およびCa成分の含有量が比較的多い場合であっても、硬度および破壊靱性値に優れ、かつ、そのば

らつきも±10%以内に抑制された耐摩耗性部材を容易に製造することができる。

- [0063] 耐摩耗性部材を製造するために用いられる窒化けい素原料粉末としては、例えばFe成分の含有量が10ppm以上3500ppm以下程度かつCa成分の含有量が10ppm以上1000ppm以下程度であるものが好適に用いられる。Fe成分およびCa成分の含有量がこのような範囲内にある窒化けい素原料粉末としては、例えば金属窒化法により製造される安価な窒化けい素原料粉末が好適に採用できる。
- [0064] 窒化けい素原料粉末としては、焼結性、曲げ強度および破壊靱性値等を考慮して、酸素含有量が1.5質量%以下、より好ましくは0.9~1.2質量%である α 相型窒化けい素を好ましくは80質量%以上、より好ましくは90~97質量%含有し、平均粒径が好ましくは1.2 μ m以下、より好ましくは0.6~1.0 μ mである原料粉末が好適に使用される。
- [0065] ここで、窒化けい素原料粉末としては α 相型のものと β 相型のものとが知られているが、 β 相型の窒化けい素原料粉末は焼結体とした場合に強度が不足し易い傾向があり、 α 相型の窒化けい素原料粉末はアスペクト比が高い窒化けい素結晶粒子が複雑に入り組んだ高強度の焼結体が得られる。
- [0066] α 相型および β 相型の窒化けい素原料粉末の合計量中、この α 相型の窒化けい素原料粉末の配合量を80質量%以上とすることで、耐摩耗性部材の曲げ強度、破壊靱性値および転がり寿命を向上させることができる。一方、焼結性を考慮して、 α 相型窒化けい素原料粉末の配合量は97質量%までの範囲とすることが好ましい。 α 相型窒化けい素原料粉末の配合量はより好ましくは90~95質量%の範囲である。
- [0067] なお、上記 α 相型窒化けい素原料粉末は、焼結後においては長結晶粒が複雑に入り組んだ β 相型窒化けい素結晶粒子に変換される。この窒化けい素結晶粒子の β 化率は95%以上であることが必要である。この窒化けい素結晶粒子の β 化率が95%未満である場合には、耐摩耗性部材の曲げ強度および破壊靱性値が低下し耐久性が劣る。

- [0068] また、窒化けい素原料粉末としては、特に平均粒径が $0.8\ \mu\text{m}$ 以下の微細な原料粉末を使用することにより、少量の焼結助剤であっても気孔率が1%以下の緻密な焼結体を形成することが可能となるため好ましい。この焼結体の気孔率はアルキメデス法により容易に計測できる。
- [0069] 窒化けい素原料粉末には、希土類元素を添加することが必要であり、この希土類元素としてはY、Ho、Er、Yb、La、Sc、Pr、Ce、Nd、Dy、Sm、Gd等から選択される少なくとも1種を添加することが好ましい。これらは、窒化けい素原料粉末と反応して液相を生成し、焼結促進剤として機能するものである。
- [0070] 上記希土類元素の添加量は、窒化けい素原料粉末その他焼結助剤等からなる原料混合粉末（以下、単に原料混合粉末と呼ぶ。）の全体中、元素換算で1質量%以上5質量%以下となるように調整することが好ましい。添加量が1質量%未満の場合は、耐摩耗性部材の緻密化あるいは高強度化が不十分となり、特に希土類元素がランタノイド系元素のように原子量が高い元素の場合には、強度の低い耐摩耗性部材となりやすい。一方、添加量が5質量%を超える過量となると、過量の粒界相が生成し、気孔の発生が増加し、また強度が低下するおそれがある。
- [0071] さらに、窒化けい素原料粉末には、アルミニウム成分を添加することが必要であり、このアルミニウム成分は酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）や窒化アルミニウム（ AlN ）として添加することが好ましい。また、これらアルミニウム成分の合計した添加量は、原料混合粉末の全体中、Al元素換算で1質量%以上、6質量%以下の範囲とすることが好ましい。
- [0072] 酸化アルミニウムは希土類元素の焼結促進剤の機能を促進し、低温での緻密化を可能にし、結晶組織において粒成長を制御する機能を果たし、耐摩耗性部材の曲げ強度や破壊靱性値等を向上させる。
- [0073] 酸化アルミニウムは、原料混合粉末の全体中、4質量%以下の範囲で添加されることが好ましい。酸化アルミニウムの添加量が4質量%を超える過量となる場合には、酸素含有量の上昇が起こり、これによる粒界相中の成分分

布のむらが発生し耐摩耗性部材の転がり寿命が低下するため好ましくない。また、酸化アルミニウムの添加量が2質量%未満の場合は添加効果が不充分であるため、酸化アルミニウムの添加量は2質量%以上とすることが好ましい。酸化アルミニウムの添加量は、上記したような観点から、より好ましくは2質量%以上、3.5質量%以下の範囲である。

[0074] 一方、窒化アルミニウムは焼結過程における窒化けい素成分の蒸発等を抑制するとともに、希土類元素の焼結促進剤としての機能をさらに向上させる役目を果たすものであり、原料混合粉末の全体中、3質量%以下の範囲で添加することが好ましい。窒化アルミニウムの添加量が3質量%を超えるように過量となると、耐摩耗性部材の機械的強度や転がり寿命特性が低下するため好ましくない。また、窒化アルミニウムの添加量が1質量%未満となると、上記機能が不十分となるおそれがあるため、窒化アルミニウムの添加量は、原料混合粉末の全体中、1質量%以上とすることが好ましい。

[0075] なお、前記窒化けい素原料粉末と共に、2~4質量%の酸化アルミニウムと1~3質量%の窒化アルミニウムとを共に添加すると耐摩耗性部材の機械的特性をより効果的に高めることができるが、両者の合計量が過大になると、耐摩耗性部材としての転がり寿命特性が低下するため、原料混合粉末の全体中、アルミニウム成分の合計した含有量は酸化物換算で6質量%以下とすることが好ましい。

[0076] さらに、窒化けい素原料粉末には、Ti、Hf、Zr、W、Mo、Ta、Nb、Crの酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硼化物から成る群から選択される少なくとも1種の化合物を添加することが好ましい。これらの化合物は、上記の希土類酸化物等の焼結促進剤としての機能を促進するとともに、結晶組織において分散強化の機能を果し、耐摩耗性部材の機械的強度や転がり寿命を向上させるものである。これらの中でも、特にTi、Mo、Hf化合物が好ましいものとして挙げられる。

[0077] これらTi等の化合物の添加量は、原料混合粉末の全体中、元素換算で0.1質量%未満では添加効果が不十分である一方、5質量%を超える過量と

なる場合には耐摩耗性部材の機械的強度や転がり寿命の低下が起こるため、添加量は0.1質量%以上、5質量%以下とすることが好ましく、特に0.5質量%以上2質量%以下とすることが好ましい。

[0078] また、窒化けい素原料粉末には、炭化けい素（SiC）を添加してもよい。炭化けい素（SiC）は結晶組織において単独に粒子分散し、耐摩耗性部材の転がり寿命特性を顕著に改善させるものである。炭化けい素を添加する場合には、原料混合粉末の全体中、2質量%未満では添加効果が不十分である一方、7質量%を超える過量となる場合には緻密化が不十分になり、耐摩耗性部材の曲げ強度の低下が起こるため、添加量は2質量%以上、7質量%以下の範囲とすることが好ましい。なお、炭化けい素には α 型と β 型があるが、双方とも同一の作用効果を発揮するため、いずれを添加してもよい。

[0079] 本発明に係る耐摩耗性部材は、例えば以下のような工程を経て製造される。すなわち、上記したような窒化けい素原料粉末に、希土類元素からなる焼結助剤、酸化アルミニウムや窒化アルミニウム等のアルミニウム成分、必要に応じてTi等の化合物、炭化けい素を混合して原料混合粉末を調製する。さらに、この原料混合粉末に有機バインダ成分を添加して造粒粉末とする。

[0080] この際、原料混合粉末中のFe成分の含有量を10ppm以上3500ppm以下とし、かつCa成分の含有量を10ppm以上1000ppm以下とする。原料混合粉末中のFe成分およびCa成分の含有量を上記範囲内とすることは、例えばFe成分およびCa成分の含有量が所定の範囲内に調整された、金属窒化法により製造された窒化けい素原料粉末を用いることにより達成できる。なお、通常、希土類酸化物、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、Ti等の化合物、炭化けい素等の焼結助剤粉末にはFe成分およびCa成分は含まれていないまたは含まれていても微量のため、原料混合粉末中のFe成分およびCa成分の含有量は窒化けい素原料粉末に含まれるFe成分およびCa成分の含有量によって調整することができる。

[0081] 次に得られた造粒粉末を成形して所定形状の成形体を得る。造粒粉末の成形法としては、汎用の金型プレス法やCIP（冷間静水圧プレス）法等が適

用できる。上記金型プレス法やCIP成形法で成形体を形成する場合において、特に焼結後において気孔が発生し難い粒界相を形成するためには、上記成形時の成形圧力を120MPa以上に設定することが好ましい。

[0082] この成形圧力が120MPa未満である場合には、主として粒界相を構成する成分となる希土類元素化合物が凝集した箇所が形成されやすい上に、十分に緻密な成形体となり得ず、クラックの発生が多い耐摩耗性部材となりやすい。

[0083] 一方、成形圧力を200MPaを超えるように過大にした場合、成形型の耐久性が低下してしまうので、必ずしも製造性が良いとは言えない。そのため、上記成形圧力は120~200MPaの範囲が好ましい。また、200MPaを超えると成形体が固くなりすぎ、内部の気泡が抜け難くなり、高密度の焼結体が得られ難くなる。

[0084] 上記成形操作に引き続いて、成形体を非酸化性雰囲気中で温度600~800°C、または空気中で温度400~500°Cで1~2時間加熱して、予め添加していた有機バインダ成分を十分に除去し、脱脂する。

[0085] 次に脱脂処理された成形体を窒素ガス等の不活性ガスを充填した非酸化性雰囲気中で、相対密度が80%以上98%以下となるように、焼結時間（昇温時間+最高温度保持時間）を24時間以上かけて1次焼結を実施した後に、さらに、非酸化性雰囲気中で、相対密度が98%超となるように2次焼結して窒化けい素焼結体（耐摩耗性部材）とする。なお、焼結体の相対密度は、窒化けい素焼結体の理論密度に対するアルキメデス法により測定された実密度の比率（%）である。

[0086] 理論密度の求め方としては、次のような方法で簡易的に求めることができる。例えば、理化学辞典等には理論密度として窒化けい素は3.185g/cm³、酸化イットリウム（Y₂O₃）は5.03g/cm³、酸化アルミニウム（Al₂O₃）は4.0g/cm³、酸化マグネシウム（MgO）は3.58g/cm³と記載されている。添加する焼結助剤の質量比に応じて、（窒化けい素の質量×理論密度+酸化イットリウムの質量×理論密度+…）=窒化け

い素焼結体の理論密度として算出しても良い。

- [0087] 例えば、窒化ケイ素 92 質量%、酸化イットリウム 5 質量%、酸化アルミニウム 3 質量%のとき、(窒化ケイ素の質量 $0.92 \times 3.185 +$ 酸化イットリウムの質量 $0.05 \times 5.03 +$ 酸化アルミニウムの質量 $0.03 \times 4.0 = 3.3017 \text{ g/cm}^3$ が当該窒化けい素焼結体の理論密度となる。
- [0088] 本発明では、上記したように、1次焼結工程の段階では従来の製造方法に比べて低い相対密度 80%以上 98%以下に焼結させておき、その後の2次焼結工程の段階で主として相対密度を上げるように焼結を行うことで、窒化けい素焼結体(耐摩耗性部材)の硬度および破壊靱性値のばらつきを±10%以内に抑制することができる。1次焼結後の体積を 4000 mm^3 以上と大型化した場合においても、硬度および破壊靱性値が全体に亘って均一であり、割れが少ない耐久性に優れた耐摩耗性部材が得られる。
- [0089] また、ビッカース硬度が 1380 以上であり、破壊靱性値が $5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、さらには硬度が 1430 以上、破壊靱性値が $6.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である優れた特性を得ることができる。
- [0090] すなわち、1次焼結工程で相対密度を 80%未満あるいは 98%超とすると、その後の2次焼結工程で相対密度を 98%超としたとしても、窒化けい素焼結体(耐摩耗性部材)のビッカース硬度および破壊靱性値のばらつきを±10%以内に抑制することが困難になる。耐摩耗性部材のビッカース硬度および破壊靱性値のばらつきを±10%以内により、体積を 4000 mm^3 以上と大型化した場合においても、耐摩耗特性にむら無く耐久性に優れた部材が得られる。
- [0091] 本発明では、上記したような2次焼結工程を終了した段階での窒化けい素焼結体の密度を高密度とし、またビッカース硬度および破壊靱性値のばらつきを±10%以内に抑制する観点から、1次焼結工程の段階での密度を 85%~95%とすることがより好ましい。
- [0092] 1次焼結工程後において体積が 4000 mm^3 以上である焼結体の相対密度を 80%以上 98%以下とするには、例えば成形体の昇温速度を $150^\circ\text{C}/$

h以下に調整して1700～1900℃の最高焼結温度まで昇温し、更に最高温度保持時間を2～10時間、より好ましくは昇温速度は同じにして、1750～1825℃の最高焼結温度まで昇温し、最高焼結温度での保持時間を2～8時間とする常圧焼結または加圧焼結を行えばよい。

[0093] 1次焼結工程の最高焼結温度および保持時間が上記温度範囲の下限未満あるいは上記時間範囲の下限未満であると、1次焼結工程を終了した段階での密度を80%以上とすることが困難となる。また、1次焼結工程での最高焼結温度が上記温度範囲の上限を超えるか、焼結時間が上記時間範囲の上限を超えるような場合、1次焼結工程で焼結が進みすぎ、密度が98%を超えてしまうおそれがある。

[0094] また、2次焼結工程は、例えば1600～1900℃の温度で、70MPa以上、好ましくは100MPa以上の加圧力を1次焼結体に作用させた状態で、0.5～2時間の熱間静水圧プレス（HIP）処理を実施することが好ましい。2次焼結工程の焼結温度が上記温度範囲の下限未満あるいは加圧力が上記加圧力未満または焼結時間が上記時間範囲の下限未満の場合、2次焼結工程を終了した段階での窒化けい素焼結体（二次焼結体）の密度が98%超と高密度にならない恐れがある。また硬度や破壊靱性値のばらつきを±10%以内に抑制することが困難となる恐れがある。一方、上記温度範囲の上限を超えるような温度で焼結を行った場合、窒化けい素成分の蒸発、分解等のおそれがあり、また焼結時間が上記時間範囲の上限を超えるような場合、密度はそれ以上向上せず効果が飽和すると共に、製造時間の増大にも繋がるため好ましくない。

[0095] 以上のように、本発明の製造方法によれば、Fe成分の含有量が10ppm以上3500ppm以下であり、かつCa成分の含有量が10ppm以上1000ppm以下となるような原料混合粉末を用いて、硬度および破壊靱性値のばらつきが±10%以内に抑制された窒化けい素焼結体（耐摩耗性部材）を製造することができる。

[0096] また、本発明の製造方法によれば、例えば窒化けい素結晶粒子の最大長径

が $40\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が2以上である窒化けい素焼結体（耐摩耗性部材）を製造することができる。

- [0097] さらに、本発明の製造方法によれば、耐摩耗性部材が板状である場合について、図1に示す摩耗試験装置を用い所定の操作によって定義される転がり寿命が 2×10^7 回以上であるものを製造することができ、また耐摩耗性部材が球状である場合について、所定の操作によって定義される転がり寿命が100時間以上であるものを製造することができる。

実施例

- [0098] 以下、本発明について下記実施例を参照して詳細に説明する。

- [0099] （実施例1～12および比較例1～4）

金属窒化法により製造され、表1に示すようにFe成分およびCa成分の含有量が異なる複数種類の窒化けい素原料粉末を用意した。これらの窒化けい素原料粉末に、焼結助剤粉末として Y_2O_3 粉末、 Al_2O_3 粉末、AlN粉末および TiO_2 粉末を配合して、表1に示すようなFe成分含有量およびCa成分含有量の原料混合粉末を用意した。

- [0100] なお、窒化けい素原料粉末および焼結助剤粉末としては、平均粒径が 0.3 以上、 $1.5\mu\text{m}$ 以下のものを用いた。また、この原料混合粉末における Y_2O_3 の含有量は3重量%、 Al_2O_3 の含有量は3重量%、AlNの含有量は2重量%、 TiO_2 の含有量は1重量%であり、残部が窒化けい素原料粉末である。なお、窒化けい素原料粉末以外の粉末、すなわち焼結助剤粉末である Y_2O_3 粉末、 Al_2O_3 粉末、AlN粉末および TiO_2 粉末にはいずれもFe成分およびCa成分は含まれておらず、原料混合粉末中のFe成分およびCa成分はいずれも窒化けい素原料粉末に含有されていたFe成分およびCa成分に由来するものである。

- [0101] この原料混合粉末をエチルアルコール中で粉碎媒体として窒化けい素製ボールを用いて48時間湿式粉碎した後、乾燥した。さらに、この湿式粉碎された原料混合粉末に有機バイндаを添加し、調合造粒粉末とした。

- [0102] また、組成を表1に示したのものに変えた点以外は実施例1と同様の方法に

て調合造粒粉末を得たものを実施例 8 ~ 12 として用意した。

[0103] [表1]

試料No.	原料混合粉末		窒化けい素 原料粉末 含有量	焼結助剤粉末含有量
	Fe含有量 (ppm)	Ca含有量 (ppm)		
実施例1	10	10	残部	Y2O3(3重量%) Al2O3(3重量%) AlN(2重量%) TiO2(1重量%)
実施例2	100	50		
実施例3	1000	100		
実施例4	2000	500		
実施例5	3500	1000		
実施例6	100	100		Y2O3(3重量%) Al2O3(2重量%) AlN(2重量%) HfO2(2重量%) Mo2C(0.5重量%)、SiC(4重量%)
実施例7	200	100		
実施例8	100	50		
実施例9	1000	100		
実施例10	2000	500		Y2O3(5重量%) Al2O3(4.5重量%) AlN(1重量%) TiO2(3重量%)
実施例11	1000	100		
実施例12	1000	100		Y2O3(4重量%) Al2O3(3重量%) AlN(1.5重量%) HfO2(2.5重量%) Mo2C(1.5重量%)、SiC(5.5重量%)
比較例1	100	50		
比較例2	2000	500		
比較例3	100	50	Y2O3(3重量%) Al2O3(3重量%) AlN(2重量%) TiO2(1重量%)	
比較例4	2000	500		

[0104] 次に、最終的に得られる焼結体の体積が 4 5 0 0 mm³ になるように、各調合造粒粉末を秤量した。この各調合造粒粉末を 1 5 0 MP a の成形圧力でプレス成形して、複数の成形体を製作した。この成形体を 4 5 0 °C の空気気流中において 4 時間脱脂した後、0. 7 MP a の窒素ガス雰囲気中で、表 2 に示すような 1 0 0 °C / h 以下の昇温速度で成形体を最高温度まで加熱し、最高温度での保持時間を表 2 に示す値に設定して 1 次焼結工程を実施した。さらに同表 2 に示す最高温度および保持時間で 2 次焼結工程を実施することにより、各窒化けい素焼結体から成る耐摩耗性部材を製造した。ここで、上記 2 次焼結工程はいずれも窒素ガス雰囲気中で 1 0 0 MP a の加圧力を負荷する熱間静水圧プレス (HIP) によって行った。

[0105] そして 1 次焼結工程後の焼結体密度 (相対密度) および 2 次焼結工程後の焼結体密度 (相対密度) を測定すると共に、2 次焼結工程後の焼結体に対して、その表面粗さ (Ra) が 0. 0 1 μm となるように研磨加工を実施し直径が 5 μm 以上のポイドが発生している部材を不良品として、その発生割合

を不良率として測定した。各測定結果を下記表 2 に示す。

[0106] 焼結体内部に発生したポイド（ポア）の有無は、焼結体表面を研磨して観察したときに初めて確認できる。

[0107] なお、各焼結体密度（相対密度）（%）は、窒化けい素焼結体の理論密度に対するアルキメデス法により測定される実密度の比（%）で示した。

[0108] [表2]

試料No.	一次焼結				二次焼結 (HIP)			研磨後の不良率 (%)
	1400℃からの昇温速度 (°C/h)	最高温度 (°C)	保持時間 (h)	焼結体密度 (相対密度) (%)	最高温度 (°C)	保持時間 (h)	焼結体密度 (相対密度) (%)	
実施例1	20	1750	6	92	1700	1	99.96	0.6
実施例2	20	1775	8	95	1700	2	99.98	0.5
実施例3	15	1800	6	93	1750	1	99.95	0.5
実施例4	15	1825	6	98	1800	1	99.96	0.6
実施例5	10	1850	8	98	1800	2	99.99	0.6
実施例6	10	1775	6	97	1750	1	99.97	0.5
実施例7	10	1800	6	98	1750	2	99.98	0.5
実施例8	15	1750	6	95	1700	1	99.95	0.6
実施例9	10	1775	6	93	1700	1	99.97	0.6
実施例10	8	1800	6	92	1700	1	99.96	0.6
実施例11	10	1725	6	95	1700	1	99.96	0.5
実施例12	10	1725	6	95	1700	1	99.97	0.6
比較例1	50	1775	3	85	1700	1	99.50	2.3
比較例2	50	1825	4	78	1800	1	99.38	3.2
比較例3	100	1775	3	83	1750	2	99.99	5.5
比較例4	100	1825	6	75	1825	2	99.99	6.1

※研磨加工後の不良率はRa0.01 μmに加工した際の不良の発生した比率を測定。

焼結体内部にポアがあるか無いかは研磨したときに初めて分かる。本発明は体積4000mm³以上の大型の耐摩耗性部材を対象としているため歩留まりが向上することは工業的意味合いは非常に大きい。

[0109] 上記表 2 に示す結果から明らかなように、1次焼結工程において、成形体を1400℃から最高焼結温度まで加熱する昇温速度20℃/h以下に設定し、さらに所定条件で2次焼結工程を実施した各実施例に係る窒化けい素焼結体では、研磨加工を実施した場合においてもポイドの発生が極めて少なく、不良率は1%以下になることが判明した。

[0110] 一方、1次焼結工程における成形体の昇温速度が大きい各比較例に係る焼結体から成る耐摩耗性部材においては、実施例と同じ2次焼結工程を実施してもポイドの発生量が多く不良率が増加した。

[0111] 次に、製造された各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材について、以下のようにしてビッカース硬度、破壊靱性値のそれぞれについて平均値、ばらつきを求めると共に、転がり寿命の測定を行った。

[0112] なお上記ビッカース硬度の測定はJ I S - R - 1 6 1 0に準じた方法により行った。また、ビッカース硬度の平均値は、各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材 1 0 個の測定値を平均することにより求めた。さらに、ビッカース硬度のばらつきは、上記 1 0 個の測定値の中で上記平均値から数値的に最も遠いもの（離れているもの）を「最遠値」とし、上記平均値、上記最遠値を下記の（3）式に代入して求めた。

$$\text{ばらつき} [\%] = \left(\frac{\text{平均値} - \text{最遠値}}{\text{平均値}} \right) \times 100 \quad \dots\dots (3)$$

破壊靱性値の測定はJ I S - R - 1 6 0 7に記載されたI F法に準じて行う新原の式により求めた。また、破壊靱性値の平均値およびばらつきは上記ビッカース硬度の平均値およびばらつきと同様にして求めた。

[0113] 転がり寿命の測定は、図 1 に示すスラスト型転がり摩耗試験装置 1 を使用して行った。スラスト型転がり摩耗試験装置 1 は、装置本体 2 内に配置された板状部材 3 と、この板状部材 3 上面に配置された 3 個の転動球 4 と、この転動球 4 の上部に配置されたガイド板 5 と、このガイド板 5 に接続された駆動回転軸 6 と、上記転動球 4 の配置間隔を規制する保持器 7 とを備えて構成されている。装置本体 2 内には、転動部を潤滑するための潤滑油 8 が充填されている。

[0114] 本測定では、このようなスラスト型転がり摩耗試験装置 1 における板状部材 3 として、各実施例および比較例の耐摩耗性部材を縦 7 0 m m × 横 7 0 m m × 厚さ 3 m m に加工したものをを用いた。このときの板状部材 3 （耐摩耗性部材）の表面粗さ R a は 0 . 0 1 μ m とした。また、このようなスラスト型転がり摩耗試験装置 1 における転動球 4 として、S U J 2 製の直径 9 . 3 5 m m の球体を用いた。

[0115] そして、このようなスラスト型転がり摩耗試験装置において、S U J 2 製の転動球 4 に 5 . 9 G P a の最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数 1 2 0 0 r p m で回転させ、耐摩耗性部材からなる板状部材 3 の表面が剥離するまでの回転数を測定した。なお、本測定においては 3 × 1

0⁷回を上限として測定した。

[0116] [表3]

試料No.	ビッカース硬度 (HV)		破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})		転がり寿命 (板状部材)	気孔率(%)	粒界相成分の凝集径 (μm)
	平均値	ばらつき	平均値	ばらつき			
実施例1	1470	±1%	6.3	±1%	3×10 ⁷ 回	0.1	5.1
実施例2	1470	±3%	6.3	±1%	3×10 ⁷ 回	0.3	3.9
実施例3	1460	±5%	6.3	±3%	3×10 ⁷ 回	0.5	7.3
実施例4	1440	±8%	6.2	±3%	3×10 ⁷ 回	0.4	9.5
実施例5	1440	±8%	6.2	±5%	3×10 ⁷ 回	0.8	12.3
実施例6	1450	±2%	6.3	±3%	3×10 ⁷ 回	0.6	6.3
実施例7	1450	±2%	6.1	±6%	3×10 ⁷ 回	0.7	17.4
実施例8	1470	±1%	6.3	±1%	3×10 ⁷ 回	0.1	5.0
実施例9	1470	±3%	6.3	±1%	3×10 ⁷ 回	0.3	4.2
実施例10	1460	±5%	6.3	±3%	3×10 ⁷ 回	0.4	7.1
実施例11	1460	±3%	6.2	±3%	3×10 ⁷ 回	0.3	3.8
実施例12	1460	±3%	6.3	±3%	3×10 ⁷ 回	0.3	4.1
比較例1	1480	±13%	6.2	±5%	3×10 ⁷ 回	1.2	21.2
比較例2	1450	±16%	6	±9%	3×10 ⁷ 回	1.5	23.3
比較例3	1430	±14%	5.7	±15%	1.5×10 ⁷ 回	1.8	25.6
比較例4	1410	±18%	5.5	±17%	1×10 ⁷ 回	2	28.0

[0117] 上記表3に示す結果から明らかなように、相対密度が80%以上98%以下となるように1次焼結工程を行い、さらに相対密度が98%超となるように2次焼結工程を行った実施例1～12の大型の耐摩耗性部材はビッカース硬度および破壊靱性値のいずれもばらつきが±10%以内となっていることが認められた。また、実施例1～7の耐摩耗性部材はいずれも転がり寿命が2×10⁷回を超え、転がり寿命にも優れていることが確認できた。

[0118] 次に、上記のように製造された各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材について、窒化けい素結晶粒子の長径の最大値を測定すると共に、窒化けい素結晶粒子の平均アスペクト比を算出した。

[0119] 窒化けい素結晶粒子の長径の最大値は以下の手順で測定した。すなわち、耐摩耗性部材を切断し、切断面の任意の単位面積(100μm×100μm)を走査型電子顕微鏡(SEM)により倍率5000倍以上で写真撮影し、この写真上において長径が最大となる窒化けい素結晶粒子の長径を測定し、これを長径の最大値とした。また、平均アスペクト比は、上記写真上の単位面積における全ての窒化けい素結晶粒子の長径と短径との比率からアスペク

ト比を求め、それらを平均することにより算出した。さらに、X線回折装置（XRD）を使用して窒化けい素結晶粒子の β 化率を測定した。また、結晶組織の研磨面で観察されるポイドの最大径を測定した。測定結果を下記表4に示す。

[0120] [表4]

試料No.	窒化けい素結晶粒子の長径の最大値 (μm)	平均アスペクト比	β 化率 (%)	ポイド最大径 (μm)	長柱状粒の長手方向の径が $3\mu\text{m}$ 以上の割合 (%)
実施例1	16	5	98	2	5
実施例2	20	5	100	1	6
実施例3	20	7	99	2	6
実施例4	23	7	97	2	7
実施例5	26	7	98	1	7
実施例6	30	9	99	1	8
実施例7	20	4	99	2	6
実施例8	20	5	99	1	5
実施例9	20	7	98	2	6
実施例10	23	7	97	2	7
実施例11	21	6	99	1	7
実施例12	22	6	99	2	6
比較例1	25	8	93	5	4
比較例2	40	8	91	8	4
比較例3	13	8	88	9	3
比較例4	13	8	85	11	3

[0121] 表4に示す結果から明らかなように、相対密度が80%以上98%以下となるように1次焼結工程を実施し、さらに相対密度が98%超となるように2次焼結工程を実施した実施例1～7に係る耐摩耗性部材については、窒化けい素結晶粒子の長径の最大値が $40\mu\text{m}$ 以下であり、長径が $40\mu\text{m}$ を超えるような粗大な窒化けい素結晶粒子は発生していないことが認められた。また、実施例1～12の耐摩耗性部材については窒化けい素結晶粒子の平均アスペクト比がいずれも2以上となっており、窒化けい素結晶粒子が複雑に入り組んだ微細構造となっていることが認められた。

[0122] (実施例13～16および比較例5～8)

研磨加工前の焼結体の体積が表5に示す値となるように原料混合粉末を秤量した点以外は、実施例2および比較例1、3の耐摩耗性部材と同様の組成および製造条件で処理して表5に示すような実施例13～16および比較例5～8に係る大直径の窒化けい素焼結体を作製した。得られた各窒化けい素

焼結体から耐摩耗性部材の一種としての転動球（ベアリングボール）を製造した。得られた耐摩耗性部材としての転動球の製造歩留りを評価すると共に、各転動球の転がり寿命を測定した。

[0123] 上記製造歩留りは、各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材としての、大直径の窒化けい素焼結体の表面粗さ R_a を $0.01 \mu m$ まで研磨加工して転動球とする際の剥離や割れの発生を観察することにより評価した。すなわち、製造歩留りの評価は、各実施例および比較例として、それぞれ転動球を 3000 個製造し、この製造された転動球の総数に対する剥離や割れの発生が認められなかった転動球の個数の比率（%）で表わした。

[0124] 一方、耐摩耗性部材としての転動球の転がり寿命は、前述した図 1 に示すスラスト型転がり摩耗試験装置 1 を用いて測定した。なお、前述した転がり寿命の測定方法では、図 1 に示される板状部材 2 を耐摩耗性部材から成るものとする一方、転動鋼球 3 を S U J 2 から成るものとしたが、本測定ではこれとは反対に、板状部材を S U J 2 から成る軸受鋼板 9 する一方、転動ボール 8 を実施例 13 ~ 16 および比較例 5 ~ 8 の耐摩耗性部材から加工により直径 $9.35 mm$ に作製した転動球（表面粗さ $R_a 0.01 \mu m$ ）とした。

[0125] また、本測定では、スラスト型転がり摩耗試験装置 1 の耐摩耗性部材からなる転動ボール 8 に $5.9 GPa$ の最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数 $1200 rpm$ で回転させ、耐摩耗性部材からなる転動ボール 8 の表面が剥離するまでの時間を測定した。なお、本測定においては、最長 450 時間を上限として測定した。上記測定結果を下記表 5 に示す。

[0126] [表5]

試料No.	転動球の組成・製造条件	球体の体積 (mm^3)	転動球の転がり寿命	転動球作製時の歩留り (%)
実施例13	実施例2	4000	450H以上	99
実施例14	実施例2	15000	450H以上	97
実施例15	実施例2	30000	450H以上	97
実施例16	実施例2	70000	450H以上	96
比較例5	比較例1	5000	200H	94
比較例6	比較例1	7000	130~200H	90
比較例7	比較例3	5000	200H	94
比較例8	比較例3	7000	130~200H	80

- [0127] 上記表5に示す結果から明らかなように、実施例2の耐摩耗性部材と同様の組成・製造条件によって得られる実施例13～16の耐摩耗性部材である転動球は、製造時（加工時）の歩留りが高くなることが認められた。この理由は、実施例2の耐摩耗性部材と同様にビッカース硬度や靱性値が高くなり、それらのばらつきも小さくなるためであると考えられる。
- [0128] 一方、比較例1、3の耐摩耗性部材と同様の組成・製造条件によって得られる比較例5～8の耐摩耗性部材である転動球は直径が比較的小さな場合は、製造時（加工時）の歩留りが高いものの、直径が20mm（体積：約4190mm³）以上と大きくなると製造時（加工時）の歩留りが大きく低下することが認められた。
- [0129] 従って、本発明の耐摩耗性部材は、直径20mm以上、さらには直径25mm以上の中大型転動球に好適であることが判明した。また、実施例13～16の転動球の転がり寿命は、いずれも少なくとも400時間以上であり、過酷な使用条件化において十分な耐久性を有することが確認できた。
- [0130] 以上説明のように、本実施例によれば、窒化けい素を主成分とするセラミックス焼結体から成る耐摩耗性部材において、Fe成分の含有量が10ppm以上3500ppm以下かつCa成分の含有量が10ppm以上1000ppm以下であって、硬度および破壊靱性値のばらつきが±10%以内に抑制された、安価かつ信頼性に優れた耐摩耗性部材を提供することができる。特に体積が4000mm³以上の大型の耐摩耗性部材とした場合においても、特性のばらつきが少ないために製造歩留りを大幅に向上させることができ、工業的効果が極めて大きい。また、本実施例によれば、上記のような耐摩耗性部材を用いて耐摩耗性機器を構成することにより、安価かつ信頼性に優れた耐摩耗性機器を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 体積が 4000mm^3 以上である窒化けい素焼結体から成る耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体は、希土類元素成分を希土類元素換算で1～5質量%、Al元素成分をAl元素換算で1～6質量%、Fe元素成分をFe元素換算で $10\sim 3500\text{ppm}$ 、Ca元素成分をCa元素換算で $10\sim 1000\text{ppm}$ を含有し、窒化けい素結晶粒子の β 化率が95%以上であり、窒化けい素結晶粒子の最大長径が $40\mu\text{m}$ 以下であると共に、窒化けい素焼結体の内部のビッカース硬度および破壊靱性値のばらつきが $\pm 10\%$ 以内であることを特徴とする耐摩耗性部材。
- [請求項2] 前記窒化けい素焼結体がTi, Zr, Hf, W, Mo, Ta, Nb及びCrから成る群より選択される少なくとも1種類の元素を0.1～5重量%含有することを特徴とする請求項1記載の耐摩耗性部材。
- [請求項3] 前記耐摩耗性部材の内部の破壊靱性値が $5.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の耐摩耗性部材。
- [請求項4] 前記耐摩耗性部材の内部のビッカース硬度が1380以上であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の耐摩耗性部材。
- [請求項5] 前記窒化けい素焼結体の気孔率が1%以下であり、ポイドの最大径が $3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の耐摩耗性部材。
- [請求項6] 前記粒界相成分の凝集径が $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の耐摩耗性部材。
- [請求項7] 前記耐摩耗性部材を構成する窒化けい素結晶粒子のアスペクト比の平均値である平均アスペクト比が2以上であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の耐摩耗性部材。
- [請求項8] 前記窒化けい素焼結体は、窒化けい素結晶粒子のうち長柱状粒の長手方向の径が $3\mu\text{m}$ 以上の長柱状粒が全体の結晶粒子数の5%以上存在

することを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の耐摩耗性部材。

[請求項9] 耐摩耗性部材が、切削工具、軸受の転動体、弁部材、圧延治具の少なくとも 1 種の構成材であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の耐摩耗性部材。

[請求項10] 前記耐摩耗性部材は、直径が 20 mm 以上の球体であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の耐摩耗性部材。

[請求項11] 前記耐摩耗性部材は 0.5 μ m 以下の表面粗さ (Ra) を有することを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の耐摩耗性部材。

[請求項12] 前記窒化けい素焼結体の 2 球圧碎強度が 100 N/mm² 以上であることを特徴とする請求項 10 または 11 記載の耐摩耗性部材。

[請求項13] 請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の耐摩耗性部材を複数個具備することを特徴とする耐摩耗性機器。

[請求項14] 体積が 4000 mm³ 以上である窒化けい素焼結体から成る耐摩耗性部材の製造方法であって、

Fe 成分の含有量が Fe 元素換算で 10~3500 ppm かつ Ca 成分の含有量が Ca 元素換算で 10~1000 ppm である窒化けい素原料粉末と、焼結助剤粉末としての希土類元素成分を希土類元素換算で 1~5 質量%と、Al 元素成分を Al 元素換算で 1~6 質量%とを混合する原料混合粉末調製工程と、

前記原料混合粉末を成形し、成形体を調製する成形体調製工程と、
前記成形体を焼結温度 1600~1950°C で焼結するにあたり、温度 1400°C から最高焼結温度までの昇温速度を 20°C/h 以下とし、最高焼結温度での保持時間を 4 時間以上とすることにより、相対密度が 80~98% になるように焼結する 1 次焼結体調製工程と、

1 次焼結体を相対密度が 98% 超になるよう焼結する 2 次焼結体調製工程と、

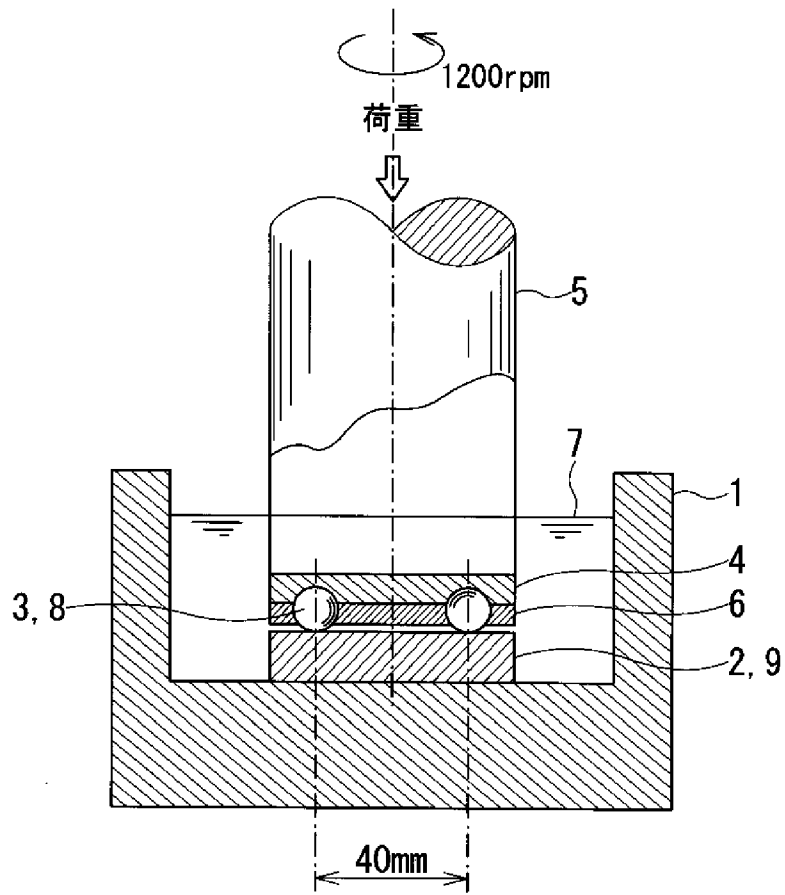
を備えることを特徴とする耐摩耗性部材の製造方法。

[請求項15] 前記2次焼結体調製工程は1次焼結体調製工程の最高焼結温度の80%以上100%以下の温度で熱間静水圧プレス（HIP）法により実施することを特徴とする請求項14記載の耐摩耗性部材の製造方法。

[請求項16] 前記1次焼結体調製工程は、温度1400℃から最高焼結温度までの昇温時間を10時間以上とすることを特徴とする請求項14または請求項15に記載の耐摩耗性部材の製造方法。

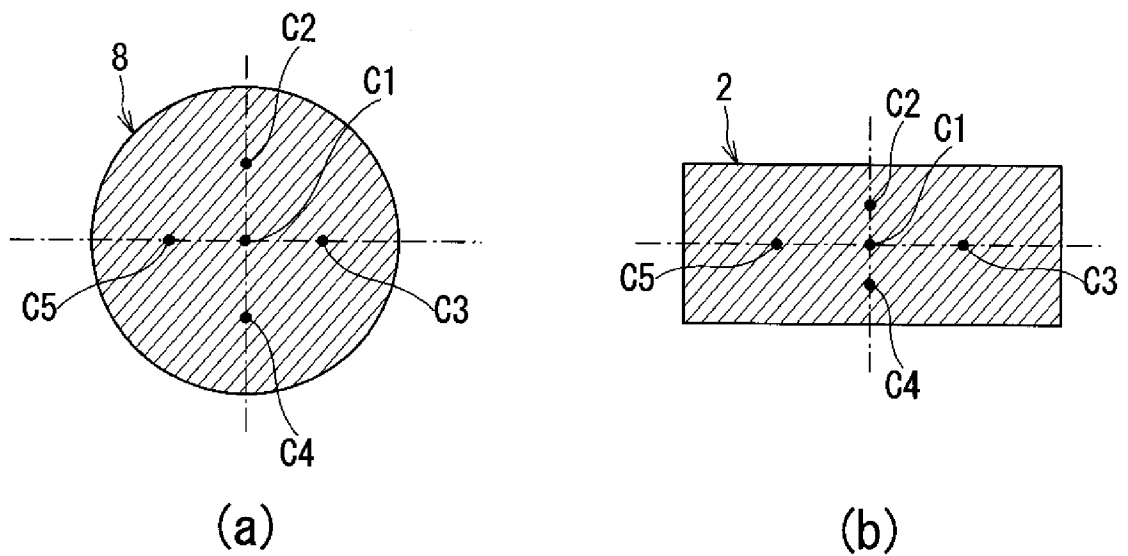
[請求項17] 2次焼結体調製工程の後に、焼結体の表面粗さ（Ra）を0.5μm以下にする研磨工程を具備することを特徴とする請求項14ないし16のいずれか1項に記載の耐摩耗性部材の製造方法。

[図1]

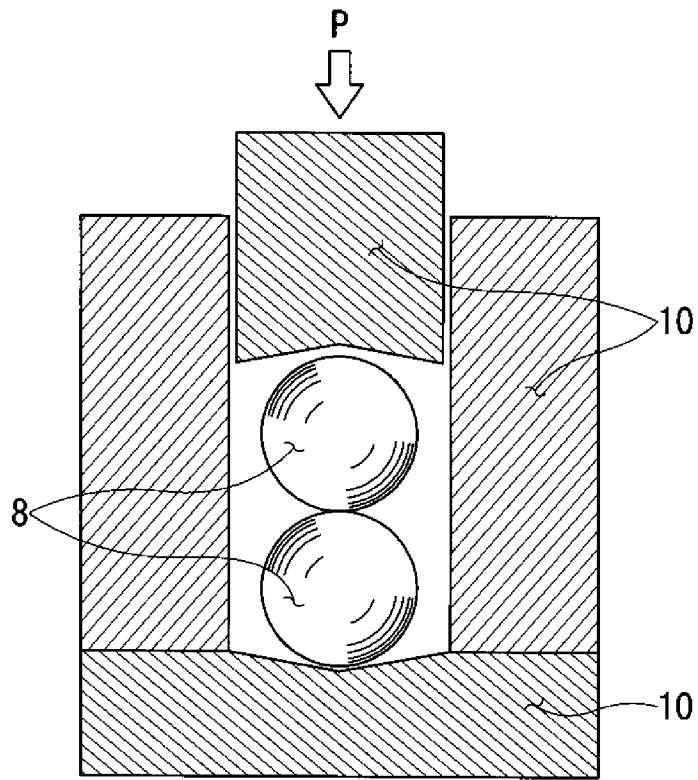


スラスト型転がり磨耗試験装置

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/057277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/584 (2006.01) i, B23B27/14 (2006.01) i, C04B35/593 (2006.01) i, F16C33/32 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B35/56-35/599

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-326875 A (Toshiba Corp.), 12 November, 2002 (12.11.02), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0091], [0092], [0107], [0108]; example 2B on the table 2 & US 2002/0136908 A1 & EP 1223150 A2	1-17
Y	WO 2008/032427 A1 (Toshiba Corp.), 20 March, 2008 (20.03.08), Par. Nos. [0007], [0026]; table 1 (Family: none)	1-17
Y	JP 04-187566 A (Riken Corp.), 06 July, 1992 (06.07.92), Page 3, upper right column, lines 7 to 12; table 1 (Family: none)	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search 19 May, 2009 (19.05.09)	Date of mailing of the international search report 02 June, 2009 (02.06.09)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/057277

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-290709 A (Nippon Steel Corp.), 26 October, 2006 (26.10.06), Par. Nos. [0031], [0032] (Family: none)	1-17
Y	JP 05-170547 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 July, 1993 (09.07.93), Par. No. [0011] (Family: none)	1-17
Y	JP 64-014176 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 18 January, 1989 (18.01.89), Page 6, upper right column, line 19 to lower right column, line 3 (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C04B35/584(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, C04B35/593(2006.01)i, F16C33/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C04B35/56-35/599

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-326875 A (株式会社東芝) 2002.11.12, 請求項1, 【0001】, 【0091】, 【0092】, 【0107】, 【0108】, 表2の実施例2B & US 2002/0136908 A1 & EP 1223150 A2	1-17
Y	WO 2008/032427 A1 (株式会社東芝) 2008.03.20, 【0007】, 【0026】, 表1 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 04-187566 A (株式会社リケン) 1992.07.06, 第3頁右上欄第7行-第12行, 第1表 (ファミリーなし)	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日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
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19.05.2009	国際調査報告の発送日 02.06.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 押見 幸雄 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-290709 A (新日本製鐵株式会社) 2006. 10. 26, 【0031】, 【0032】 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 05-170547 A (電気化学工業株式会社) 1993. 07. 09, 【0011】 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 64-014176 A (日本軽金属株式会社) 1989. 01. 18, 第6頁右上欄 第19行-同頁右下欄第3行目 (ファミリーなし)	1-17