



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

(11) PI 0317694-0 B1



(22) Data de Depósito: 18/12/2003

(45) Data da Concessão: 25/08/2015
(RPI 2329)

(54) Título: GRÃOS ABRASIVOS DO TIPO ALUMINA - ZIRCÔNIA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE GRÃOS ABRASIVOS DO TIPO ALUMINA - ZIRCÔNIA, E UTILIZAÇÃO DE TAIS GRÃOS ABRASIVOS

(51) Int.Cl.: C09K3/14; C04B35/111; B24D3/14; C04B35/117; C04B35/107; C04B35/109; C04B35/581; C04B35/653; C01B21/082

(30) Prioridade Unionista: 23/12/2002 FR 02 16498

(73) Titular(es): Pem Abrasifs-Refractaires

(72) Inventor(es): Florence Peillon, Florent Bourlier

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**GRÃOS ABRASIVOS DO TIPO ALUMINA – ZIRCÔNIA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE GRÃOS ABRASIVOS DO TIPO ALUMINA – ZIRCÔNIA, E UTILIZAÇÃO DE TAIS GRÃOS ABRASIVOS**".

Domínio Técnico da Invenção

[001] A presente invenção refere-se ao domínio dos grãos abrasivos, à utilização de grãos abrasivos aglomerados para a fabricação de mós abrasivos destinados à retificação dos metais e ligas metálicas ou a esmerilhamento de precisão, à utilização de grãos abrasivos para a fabricação de telas e papéis abrasivos destinados ao polimento, e à utilização de grãos abrasivos para o polimento por projeção ou a fabricação de pasta de polir.

Estado da Técnica

[002] Os abrasivos eletrofundidos à base de alumina-zircônia são conhecidos já faz mais de quarenta anos e foram descritos notadamente em várias patentes da sociedade Norton. A patente US 3181939, depositada em 1962, descreve abrasivos eletrofundidos do tipo alumina-zircônia com teores em ZrO_2 compreendidos entre 10 e 60 %, e uma microestrutura que compreende um eutético alumina-zircônia e cristais de zircônia e de alumina α . A patente US 3891408, depositada em 1071, se refere a abrasivos eletrofundidos do tipo alumina-zircônia com um teor em ZrO_2 compreendido entre 35 e 50 %. A patente US 3993119 publicada em 1976 descreve uma máquina de vazamento de óxidos abrasivos fundidos que permite temperar energeticamente a massa fundida. A patente US 4457767 de 1984 protege abrasivos eletrofundidos de tipo alumina-zircônia com um teor em óxido de ítrio Y_2O_3 compreendido entre 0,1 e 2 %.

[003] Mais recentemente, a sociedade 3M Innovative Properties depositou os pedidos de patente:

[004] - WO 02/08143, que reivindica um grão abrasivo eletrofun-

dido caracterizado por uma fração volumétrica de pelo menos 20 %, constituída por uma mistura eutética formada entre por um lado ZrO_2 e por outro lado pelo menos dois constituintes, entre os quais Al_2O_3 e/ou compostos definidos de tipo Al_2O_3 , Y_2O_3 .

[005] - WO 02/08146, que reivindica um grão abrasivo eletrofundido de composição eutética na qual o eutético é formado entre por um lado ZrO_2 e por outro lado pelo menos dois constituintes entre os quais Al_2O_3 e/ou compostos de tipo Al_2O_3 -óxidos de terras-raras.

[006] O ponto comum entre esses pedidos de patentes é que os grãos abrasivos contêm sempre, de um modo ou de um outro, ou óxido de ítrio, ou pelo menos um óxido das terras-raras.

[007] O Traité de Chimie Minérale de Paul Pascal, Masson, 1962, já ensinava que ZrO_2 possui três variedades alotrópicas. A forma monoclinica estável em baixa temperatura se transforma a cerca de $1100^\circ C$ em zircônia quadrática, e depois em zircônia cúbica. A forma cúbica é meta-estável na temperatura ambiente e ela pode ser obtida por têmpera; certos elementos, sem outra precisão, estabilizam a forma cúbica.

[008] As patentes citadas mais acima indicam sempre como meio de preparação do produto o vazamento do produto fundido, seguido por uma têmpera enérgica, método que tende a estabilizar a forma cúbica meta-estável; a experiência mostra no entanto que a eficácia dessa têmpera permanece bastante limitada, daí o interesse da patente US 4457767 que ensina que o óxido de ítrio estabiliza a fase cúbica de ZrO_2 . O pedido WO 02/08146 deixa pensar que outros elementos estabilizantes existem no grupo dos metais das terras-raras.

[009] Por outro lado a patente EP 0509940 da requerente descreve uma ampla gama de produtos eletrofundidos para aplicações de abrasivos ou de refratários, constituídos por um ou por vários oxinitretos de elementos metálicos na lista dos quais se encontram o alumínio

e o zircônio; mas nenhum exemplo cita o caso de oxinitretos de alumínio e de zircônio nem de oxinitreto duplo de alumínio e de zircônio.

Objetivo da Invenção

[0010] A invenção tem como objetivo fornecer grãos abrasivos destinados a ser aplicados sobre suportes de telas ou papéis, ou aglomerados em mós, ou em projeção ou em pasta de polimento, e que apresentam, em relação aos abrasivos coríndon-zircônia da técnica anterior com teor equivalente em zircônia, uma tenacidade melhorada e desempenhos em usinagem maiores.

Objeto da Invenção

[0011] A invenção tem como objeto grãos abrasivos de tipo alumina-zircônia que contêm em peso mais de 50 % de mistura eutética alumina-zircônia e que também contêm de 0,3 a 3 %, e de preferência de 0,3 a 1 % de nitrogênio, e que os cristais de zircônia estão a mais de 75 % sob a forma cúbica.

[0012] O teor em alumínio metálico é inferior a 0,1 %, e de preferência a 0,01 %, e o teor em nitreto de alumínio inferior a 0,1 %, e de preferência a 0,01 %.

[0013] A invenção também tem como objeto um processo de fabricação de grãos abrasivos desse tipo por fusão no forno elétrico de arco de uma carga constituída por alumina e por badeleita, adicionando-se a essa carga um material nitretado constituído por nitreto de alumínio e/ou por um ou vários oxinitretos de alumínio.

[0014] Ela também tem como objeto um processo de preparação de grãos abrasivos que compreende a preparação de uma mistura de pós de nitreto de alumínio e/ou de oxinitreto $Al_xO_yN_z$, de alumina e de zircônia, a sinterização reagente dessa mistura a uma temperatura compreendida entre 1500°C e 1600°C, e o resfriamento rápido dos grãos sinterizados entre 1100°C e a temperatura ambiente.

Descrição da Invenção

[0015] Dentro do domínio bastante amplo das composições de abrasivos descritas na patente EP 0509940, a requerente colocou em evidência que os produtos à base de oxinitretos de alumínio e de zircônio apresentam desempenhos superiores ao mesmo tempo aos desempenhos da técnica anterior de tipo coríndon-zircônia e de tipo oxinitreto de alumínio, tal como o AION.

[0016] Os produtos de acordo com a invenção contêm óxidos, nitretos e oxinitretos de alumínio e de zircônio, e nem sempre é fácil medir o teor respectivo de cada um desses compostos. Em contrapartida, mede-se facilmente os teores elementares em alumínio, zircônio e nitrogênio. Por essa razão, recorre-se à noção de "teor equivalente" considerando-se arbitrariamente o produto como uma mistura de Al_2O_3 , de ZrO_2 e de AlN . O teor equivalente em AlN é aquele para o qual qualquer nitrogênio estaria sob a forma de AlN , o teor equivalente em ZrO_2 é aquele para o qual todo o zircônio estaria sob a forma de ZrO_2 , e o teor equivalente em Al_2O_3 é aquele para o qual o alumínio estaria sob a forma de Al_2O_3 , exceto o alumínio que corresponde ao teor equivalente em AlN .

[0017] Um outro interesse dessa noção de teor equivalente é de comparar o produto com os abrasivos coríndon-zircônia da técnica anterior.

[0018] Os produtos de acordo com a invenção são grãos abrasivos do tipo alumina-zircônia com um teor equivalente em ZrO_2 entre 21 e 44 %, um teor equivalente em Al_2O_3 entre 57 e 80 % e um teor em nitrogênio compreendido entre 0,3 e 3 %, e de preferência entre 0,3 e 1 %. A estrutura dos mesmos é, para mais de 50 % em peso, uma mistura eutética de cristais de alumina α e de zircônia. Os cristais de zircônia são a mais de 75 % de forma cúbica, o resto sendo de forma monoclinica. O nitrogênio está presente nos grãos abrasivos em uma maior quantidade sob a forma de nitreto de zircônio, o nitrogênio res-

tante que não está presente nos grãos abrasivos sob a forma de nitreto de zircônio está presente nos grãos abrasivos a mais de 90 %, sob a forma de oxinitreto de alumínio.

[0019] Experimentalmente, é constatado que a presença de nitreto de zircônio no produto é acompanhada de um aumento grande da parte relativa da forma cúbica na zircônia contida. O nitreto de zircônio é um produto perfeitamente estável em contato com a água e com ácidos, o que não é absolutamente o caso do nitreto de alumínio, o que faz dele um agente estabilizador excelente.

[0020] Esses produtos podem ser obtidos por fusão no forno elétrico de arco de uma carga constituída de alumina, de zircônia, por exemplo sob a forma de badeleíta, e de um composto nitretado à base de nitreto e/ou de oxinitreto de alumínio. O nitreto e/ou os oxinitretos de alumínio reagem com a zircônia no decorrer da fusão para formar nitreto de zircônio.

[0021] A massa fundida é vazada e solidificada rapidamente por qualquer meio conhecido pelo profissional para provocar uma têmpera eficaz; por ocasião de seus testes, a requerente empregou a técnica descrita na patente US 3993119, mas com material de vazamento fixo levando-se em consideração o tamanho dos testes. O vazamento é feito sobre um suporte frio, cuja massa é pelo menos igual a duas vezes a massa da massa fundida, e a uma temperatura antes de vazamento que se situa entre 50°C e 350°C.

[0022] Se é utilizado como composto nitretado um produto preparado por nitretação direta de acordo com a patente EP 0494129 da requerente, e que contém nitreto e oxinitreto de alumínio, obtém-se um produto no qual o teor em nitreto de alumínio livre é baixo, tipicamente inferior a 0,1 %. Além disso, por ataque ligeiramente ácido, com uma lavagem final dos grãos com uma solução de pH compreendido entre 2 e 7, é possível, sem prejudicar a resistência mecânica do material,

descer esse teor a menos de 0,01 %. O mesmo acontece para o alumínio metálico.

[0023] O material nitretado pode ser preparado por nitretação de uma carga constituída por uma mistura de alumina e de alumínio em pó.

[0024] Também é possível preparar grãos abrasivos de acordo com a invenção por sinterização reagente a partir de uma mistura de pós de alumina, de zircônia, de nitreto e/ou de oxinitreto de alumínio. A sinterização é efetuada a uma temperatura compreendida entre 1500 e 1600°C, seguida de um resfriamento rápido dos grãos a partir de 1100°C.

[0025] Obtém-se com os grãos abrasivos de acordo com a invenção propriedades mecânicas excepcionais, notadamente uma dureza Knoop igual ou superior a 19 GPa, e mesmo a 20 Gpa, e compreendida entre 19 e 21 Gpa, uma tenacidade de pelo menos $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com muita freqüência superior a $2,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, e desempenhos em teste de usinagem de 70 % mais elevados do que aqueles de um abrasivo coríndon-zircônia clássico com mesmo teor em zircônia.

Exemplos

Métodos de análises e de controle

[0026] O teor em nitrogênio foi medido em amostras de 5 mg pesados com uma precisão de cerca de 0,1 mg, por combustão em um analisador de gás LECO TC 436, e análise por condutividade térmica do gás obtido. Em cada amostra, o resultado indicado é a média de cinco medições.

Exemplo 1

[0027] Foram misturados 2500 kg de alumina Bayer em pó de granulometria inferior a 100 μm com 1000 kg de alumínio em pó de granulometria inferior a 1,2 mm. Essa mistura foi colocada em um forno estanque, desgaseificado sob vácuo, e depois aquecido sob uma pressão de

nitrogênio de 1 atm.

[0028] A nitreção começou a cerca de 700°C, e foi mantida a pressão de nitrogênio para favorecer a subida em temperatura da carga. A reação exotérmica permitiu atingir cerca de 1750°C no final da operação.

[0029] Depois de resfriamento, foi recuperada no final da operação uma massa de oxinitreto de alumínio de 4010 kg, porosa, homogênea, mecanicamente pouco sólida.

[0030] A operação foi refeita três vezes para finalmente dispor de um lote de 16100 kg de produto que foi triturado a uma granulometria inferior a 10 mm, e depois amostrado e analisado; o resultado da análise deu um teor em AIN equivalente de 35,6 %.

Exemplo 2

[0031] Foram preparados 400 kg de uma mistura constituída por 30 kg do produto obtido no exemplo N° 1, 100kg de badeleíta a 95 % de ZrO₂ e 270 kg de alumina Bayer.

[0032] Essa carga foi fundida em um forno de arco de fusão de 100 kW; a massa fundida foi vazada em uma lingoteira constituída por doze placas verticais feitas de ferro fundido (0,8 m x 0,8 m x 0,05 m) separadas de 0,025 m. A massa vazada foi de 390 kg; a análise desse produto deu:

Teor em AIN equivalente	:	2,3 %
Teor em Zr expresso em ZrO ₂	:	23,6 %
Teor em Al expresso em Al ₂ O ₃	:	73,7 %

[0033] O exame da estrutura do produto mostrou a existência de duas fases majoritárias: a alumina α e a zircônia cúbica, e duas fases minoritárias: o nitreto de zircônio e a zircônia monoclinica. A análise química deu por outro lado um teor em AIN livre no produto de 0,07 %.

[0034] Os resultados de medição da dureza e da tenacidade foram levados para a tabela 1 onde figuram também os resultados relativos

aos produtos próximos:

Tabela 1

	Dureza Kno- op	Dureza Vic- kers	Tenacidade
Produto do exemplo 2	19,9 GPa	18,9 GPa	2,8 MPa.m ^{1/2}
Coríndon-Zircônia a 25 % de ZrO ₂ de acordo com a técnica anterior	18,7 GPa	17,9 GPa	2,1 MPa.m ^{1/2}
Coríndon branco	20,3 GPa	20 GPa	2,0 MPa.m ^{1/2}

[0035] É constatado que os grãos de acordo com a invenção apresentam, em relação aos grãos feitos de coríndon-zircônia de mesmo teor em zircônia, uma dureza um pouco maior e uma tenacidade muito superior.

Exemplo 3

[0036] Um lote de grãos abrasivos F80 (de acordo com a norma FEPA) foi preparado a partir do produto preparado no exemplo 2 e testado em esmerilhamento de acordo com o procedimento seguinte:

[0037] Uma monocamada de grãos é fixada sobre a parte lateral de um tambor metálico com diâmetro de 160 mm com o auxílio de uma resina acrílica termo endurecível. O teste de esmerilhamento consiste em atacar uma barra de aço inoxidável 18-8 de seção 12 mm x 12 mm empurrada perpendicularmente com uma força de 85 Newton, contra a face lateral do tambor acionado a 6000 rotações/minuto. A duração da operação é de três vezes um minuto.

[0038] A massa da barra de aço inoxidável é controlada depois de um minuto, dois minutos e três minutos para avaliar a perda de massa. As retiradas de aço obtidas em gramas por minuto foram levadas para a tabela 2 na qual figuram também os resultados desse teste obtidos com outros produtos em grãos F80:

Tabela 2

Produto	Fornecedor	Massa retirada minuto por minuto		
		1	2	3
Coríndon Zircônia a 25 % de ZRO ₂	A requerente	11,0	7,5	6,8
Coríndon Zircônia a 25 % de ZRO ₂	Produto concorrente	10,8	7,9	7,7
Produto do exemplo 2	A requerente	19,6	16,5	14,9

[0039] É constatado que os grãos de acordo com a invenção apresentam desempenhos abrasivos nitidamente superiores aos desempenhos abrasivos dos grãos de coríndon-zircônia com mesmo teor em zircônia.

REIVINDICAÇÕES

1. Grãos abrasivos de tipo alumina-zircônia que contêm em peso mais de 50 % de mistura eutética alumina-zircônia, caracterizados pelo fato de que eles contêm de 0,3 a 3 % de nitrogênio e que os cristais de zircônia estão a mais de 75 % sob a forma cúbica.

2. Grãos abrasivos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que o nitrogênio está presente nos grãos abrasivos em uma maior quantidade sob a forma de nitreto de zircônio.

3. Grãos abrasivos de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizados pelo fato de que o teor em alumínio metal é inferior a 0,1 % em peso, e que o teor em nitreto de alumínio livre AlN é inferior a 0,1 %.

4. Grãos abrasivos de acordo com a reivindicação 3, caracterizados pelo fato de que o teor em alumínio metal é inferior a 0,01 %, e o teor em nitreto de alumínio livre AlN é inferior a 0,01 %.

5. Grãos abrasivos de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizados pelo fato de que o nitrogênio restante que não está presente nos grãos abrasivos sob a forma de nitreto de zircônio está presente nos grãos abrasivos a mais de 90 %, sob a forma de oxinitreto de alumínio.

6. Grãos abrasivos de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizados pelo fato de que o teor em nitrogênio se situa entre 0,3 e 1 %.

7. Grãos abrasivos de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizados pelo fato de que os grãos abrasivos incluem teores totais em zircônio e em alumínio sob a forma de óxidos, de nitretos ou de oxinitretos, expressos sob a forma de teores equivalentes em óxidos, que se situam para ZrO_2 entre 21 e 44 %, e para Al_2O_3 entre 57 e 80 %.

8. Grãos abrasivos de acordo com uma das reivindicações

1 a 7, caracterizados pelo fato de que eles apresentam uma dureza Knoop compreendida entre 19 e 21 Gpa, e uma tenacidade igual ou superior a $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

9. Processo de preparação de grãos abrasivos como definidos em uma das reivindicações 1 a 8, por fusão no forno elétrico de arco de uma carga constituída por alumina e por badeleíta, caracterizado pelo fato de que adiciona-se a essa carga um material nitretado constituído por nitreto de alumínio e/ou por um ou vários oxinitretos de alumínio.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o material nitretado é preparado por nitretação de uma carga constituída por uma mistura de alumina e de alumínio em pó.

11. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o nitreto e/ou os oxinitretos de alumínio reagem com a zircônia no decorrer da fusão para formar nitreto de zircônio.

12. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo fato de que a massa fundida no forno elétrico é vazada e solidificada rapidamente sobre um suporte frio.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a massa do suporte frio é pelo menos igual a duas vezes a massa da massa fundida, e que sua temperatura antes de vazamento se situa entre 50°C e 350°C .

14. Processo de preparação de grãos abrasivos como definidos em uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de compreender a preparação de uma mistura de pós de nitreto de alumínio AlN e/ou de oxinitreto $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$, de alumina e de zircônia, a sinterização reagente dessa mistura a uma temperatura compreendida entre 1500°C e 1600°C , e o resfriamento rápido dos grãos sinterizados

entre 1100°C e a temperatura ambiente.

15. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 14, caracterizado pelo fato de que ele compreende uma lavagem final dos grãos com uma solução de pH compreendido entre 2 e 7.

16. Utilização de grãos abrasivos caracterizada pelo fato de ser uma utilização de grãos abrasivos como definidos em uma das reivindicações 1 a 8 para a fabricação de mós abrasivos destinados à retificação dos metais e ligas metálicas ou a esmerilhamento de precisão.

17. Utilização de grãos abrasivos caracterizada pelo fato de ser uma utilização de grãos abrasivos como definidos em uma das reivindicações 1 a 8 para a fabricação de telas e papéis abrasivos destinados ao polimento.

18. Utilização de grãos abrasivos caracterizada pelo fato de ser uma utilização de grãos abrasivos como definidos em uma das reivindicações 1 a 8 para o polimento por projeção ou a fabricação de pasta de polir.

RESUMO

Patente de Invenção: **"GRÃOS ABRASIVOS DO TIPO ALUMINA – ZIRCÔNIA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE GRÃOS ABRASIVOS DO TIPO ALUMINA – ZIRCÔNIA, E UTILIZAÇÃO DE TAIS GRÃOS ABRASIVOS"**.

A presente invenção refere-se a grãos abrasivos de tipo alumina-zircônia que contêm em peso mais de 50 % de mistura eutética alumina-zircônia, que contêm de 0,3 a 3 % de nitrogênio, e em quais os cristais de zircônia estão a mais de 75 % sob a forma cúbica. A invenção refere-se também a um processo de fabricação de tais grãos abrasivos e à utilização de tais grãos abrasivos para a fabricação de mós abrasivos, de telas e papéis abrasivos, e para o polimento por projeção ou a fabricação de pasta de polir.