

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 82 09190**

- 
- ⑭ Procédé de fabrication d'abrasif et composition abrasive.
- ⑮ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 09 C 1/68.
- ⑯ Date de dépôt..... 26 mai 1982.
- ⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : US, 27 mai 1981, n° 267495, et 14 décembre 1981, n° 330123.

- ⑳ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 11 du 18-3-1983.

- 
- ㉑ Déposant : Société dite : KENNECOTT CORPORATION. — US.

- ㉒ Invention de : Alvin Phillip Gerck et Robert Jack Seider.

- ㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

- ㉔ Mandataire : Cabinet Simonnot,  
49, rue de Provence, 75442 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne des grains abrasifs et plus précisément des grains abrasifs de type fritté.

On a fabriqué de façon classique les grains abrasifs, notamment ceux qui contiennent des oxydes métalliques tels que l'alumine, par fusion de l'oxyde puis par broyage de l'oxyde fondu après refroidissement afin que les grains abrasifs soient formés. Plus récemment, on a fabriqué des grains abrasifs par frittage de l'oxyde métallique tel que l'alumine. Ces grains, bien qu'ils s'usent d'une manière raisonnable, n'ont cependant pas une résistance à l'usure aussi grande que souhaitable et en outre ils ne provoquent pas une découpe aussi rapide que souhaitable.

On sait que les matières céramiques qui peuvent être sous forme de produits abrasifs peuvent être préparées par liaison de particules d'oxyde céramique à l'aide d'un gel minéral colloïdal, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 455 358. On sait aussi que des dispersions colloïdales peuvent être gélifiées, séchées et calcinées afin qu'elles forment des matières céramiques poreuses comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 181 532.

On sait aussi qu'on peut fabriquer des sphères d'oxyde pur ou mélangé, formant une matière très fluide, par dispersion d'un hydrate d'un oxyde puis par formation d'un gel sous forme de sphères et par frittage, comme décrit dans l'article "Application of Sol-Gel Processes to Industrial Oxides", 13 janvier 1968, Chemistry and Industry.

On sait aussi depuis 1971 au moins, que de telles particules sous forme sphérique ou même sous forme angulaire peuvent être utilisées comme abrasifs. Ce phénomène a été décrit dans un rapport de The United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell, Angleterre, à Carborundum Company, Ltd, et il a été transmis ensuite à plusieurs personnes de la Société The Carborundum Company aux Etats-Unis d'Amérique.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 314 827

concernant une matière minérale abrasive à base d'oxyde d'alumine n'ayant pas subi de fusion a été délivré et concerne plus précisément sa fabrication et des produits abrasifs en contenant.

5                   Le brevet précité des Etats-Unis d'Amérique n° 4 314 827 indique de façon générale qu'un abrasif minéral ayant des cristallites orientées de façon aléatoire, avec des diamètres de l'ordre de 3 000 Å ou moins, peut être préparé par gélification d'une dispersion colloïdale  
10 ou d'un hydrosol d'alumine et d'un ingrédient modificateur, puis par cuisson du gel. La description montre clairement que la matière minérale doit être dépourvue de calcium et d'un métal alcalin (moins de 0,05 % en poids au total). Etant donné ce critère, des procédés complexes de purification  
15 doivent être utilisés lorsque du calcium et un métal alcalin sont présents, ce qui arrive fréquemment, dans l'alumine ou l'ingrédient modificateur. Par exemple, le calcium est actuellement présent dans les eaux disponibles industriellement et dans les ingrédients modificateurs  
20 contenant du magnésium à moins que des opérations coûteuses et complexes de purification soient utilisées pour l'extraction du calcium. De manière analogue, le sodium est habituellement présent dans de nombreuses alumines à moins qu'il en soit retiré au cours d'opérations supplémentaires  
25 de purification. Dans ce brevet, rien ne suggère l'utilisation d'un procédé qui pourrait être utilisé en présence de calcium ou d'un métal alcalin, et en fait aucun procédé n'est mis en oeuvre avec une teneur élevée en calcium ou en métal alcalin, et ne permet l'obtention des résultats  
30 voulus en présence de telles concentrations élevées de calcium ou d'un métal alcalin.

L'invention concerne un procédé de formation de particules céramiques à partir d'une dispersion gélifiée (sol gel) par séchage et frittage du gel. Les particules  
35 selon l'invention peuvent être utilisées pour de nombreuses applications convenables. Elles peuvent être utilisées notamment dans toutes les applications dans lesquelles une

bonne résistance à la chaleur, une bonne résistance mécanique, une bonne dureté, une bonne résistance à l'usure et une bonne inertie sont souhaitables. Par exemple, on peut les utiliser comme charges, dans des agrégats, dans des colonnes de distillation ou, étant donné la porosité superficielle de certaines des particules, comme supports de catalyseur. L'utilisation la plus courante de ces particules est le domaine des abrasifs. Ces particules sont donc appelées "abrasifs" dans la suite du présent mémoire, mais il faut noter que les expressions "particule abrasive" ou "grain abrasif" désignent des particules indépendamment de l'application finale prévue.

Bien que le produit sous forme de grains abrasifs formé par mise en oeuvre de l'invention contienne habituellement plus de 0,05 % en poids de sodium et de calcium au total, il est nettement supérieur à l'abrasif classique d'alumine fondue. La teneur en sodium et en calcium peut être élevée dans les grains, grâce au chauffage rapide du sol gel séché dans une plage de températures bien déterminée comprise entre moins de 800°C environ et plus de 1200°C environ. Les grains sont alors frittés à une température supérieure à 1200°C.

Le procédé le plus avantageux comprend la préparation d'une dispersion contenant environ 2 à 60 % en poids de monohydrate d'oxyde d'aluminium, un adjuvant de frittage contenant un métal, à l'état dissous ou dispersé, avec un rapport atomique du métal à l'aluminium compris entre 1/2 et 1/35 et de préférence entre 1/7 et 1/25, et environ 0,05 à 1,8 % de sodium et de calcium en poids, par rapport aux matières solides contenant un métal, dispersées et dissoutes dans la dispersion.

Le pourcentage pondéral du calcium ajouté à celui du sodium est de préférence inférieur à 0,6 et très avantageusement inférieur à 0,15. Le pourcentage pondéral du calcium peut être compris entre 0 et 1,8 % environ et celui du sodium entre 0 et 0,4 % environ. Le pourcentage pondéral du calcium est de préférence compris entre 0 et

0,6 % environ et avantageusement entre 0 et 0,15 % environ, et le pourcentage pondéral du sodium est de préférence compris entre environ 0 et 0,25 % et de préférence entre 0 et 0,1 %.

5                   Après préparation de la dispersion, elle est gé-  
lifiée et séchée à une température inférieure à la tempé-  
rature de moussage du gel afin que l'eau libre soit chassée.  
Tout procédé convenable de séchage connu des hommes du mé-  
tier convient à cet effet. Le terme "séchage" utilisé dans  
10 le présent mémoire désigne une déshydratation par tout  
procédé, y compris l'extraction par un solvant. Le solide  
séché est alors broyé afin qu'il forme des grains. Ceux-ci  
sont habituellement chauffés entre environ 500 et 800°C.  
Les grains sont alors rapidement chauffés à plus de 1200°C  
15 environ, en moins de 10 et de préférence en moins de 5 min.  
Les grains continuent alors à être chauffés à une tempéra-  
ture de frittage comprise entre environ 1200 et 1650°C, pen-  
dant un temps suffisant de frittage pour que les grains  
soient frittés jusqu'à une masse volumique correspondant à  
20 85 % environ de la masse volumique théorique, une partie  
au moins du chauffage à la température de frittage ayant  
lieu de préférence au-delà de 1300°C.

Les grains résultants sont sous forme d'un  
abrasif à base de gel sol fritté, ayant une combinaison de  
25 résistance à l'usure et de vitesse de découpe entretenue  
qui est nettement meilleure que celle des grains connus  
d'alumine fondue et qui est comparable à celle des grains  
abrasifs de gel sol fritté connus qui nécessitent une très  
faible quantité de sodium et de calcium (moins de 0,05 %  
30 en poids environ) décrits dans le brevet des Etats-Unis  
d'Amérique précité n° 4 314 827. L'expression "nettement  
meilleure" indique que les performances relatives de coupe  
sont au moins 1,5 fois meilleures et habituellement au  
moins deux fois meilleures.

35                   L'invention concerne aussi des objets abrasifs  
liés, revêtus et non tissés contenant les grains selon  
l'invention. Par exemple, non seulement les abrasifs revêtus

fabriqués à partir des grains abrasifs selon l'invention conservent une vitesse élevée de coupe jusqu'à l'usure des grains portés par le support mais encore la quantité totale de matière découpée par l'objet abrasif est supérieure à celle de la plupart des grains connus.

Selon l'invention, les grains sont préparés à partir d'une dispersion liquide (de préférence dans de l'eau) contenant environ 2 à 60 % et habituellement environ 10 à 40 % en poids de monohydrate d'oxyde d'alumine (AlOOH), un adjuvant de frittage contenant un métal, sous forme dissoute, avec un rapport atomique du métal de l'adjuvant de frittage de l'aluminium compris entre 1/2 et 1/35, et au maximum 1,8 % et habituellement 0,05 à 1,8 % de métaux alcalins combinés (notamment de sodium) et de calcium, par rapport au poids des matières solides dispersées et dissoutes dans la dispersion.

La somme des pourcentages pondéraux du calcium et du sodium est de préférence inférieure à 0,6 % et très avantageusement à 0,15 %. Le pourcentage pondéral de calcium peut être compris entre 0 et 1,8 % et celui du sodium entre 0 et 0,4 %. Le pourcentage pondéral du calcium est de préférence compris entre 0 et 0,6 % environ et très avantageusement entre 0 et 0,15 % environ, et le pourcentage pondéral du sodium est de préférence compris entre 0 et 0,25 % et très avantageusement entre 0 et 0,1 %.

La quantité de monohydrate d'oxyde d'aluminium dans la dispersion est habituellement comprise entre environ 10 et 40 % et de préférence entre environ 15 et 35 % du poids de la dispersion. L'expression "monohydrate d'oxyde d'aluminium" utilisée dans le présent mémoire désigne les hydrates d'oxyde d'aluminium ayant la formule stoechiométrique  $1/2 (Al_2O_3 \cdot xH_2O)$  dans laquelle x est compris entre 0,5 et 3. Le monohydrate d'oxyde d'aluminium est aussi connu sous le nom de "boehmite". Le monohydrate d'oxyde d'aluminium comprend aussi, dans le cadre de l'invention, la pseudo-boehmite.

En général, toutes les matières solides de la

dispersion sont de préférence dissoutes ou sous forme colloïdale. La dispersion est formée par un dispositif convenable qui peut être simplement le mélange du monohydrate d'oxyde d'aluminium avec de l'eau. Le liquide est presque toujours l'eau mais il peut s'agir de tout liquide tel que notamment un alcool de faible poids moléculaire. Tout appareil convenable peut être utilisé, notamment les mélangeurs à gradient de vitesse élevée ou faible. Des adjuvants dispersants tels qu'un acide sont souvent utilisés.

10 Par exemple, 0,02 à 0,25 mole et de préférence 0,05 à 0,15 mole environ de  $\text{HNO}_3$  ou d'un autre acide minéral volatil par mole de monohydrate d'oxyde d'aluminium favorise beaucoup la dispersion. L'expression "acide minéral volatil" désigne un acide qui s'évapore en se séparant de la dispersion, du gel ou du gel séché à une température inférieure à la température de frittage ou dans tous les résidus ou bien s'évapore ou bien forme une partie d'un oxyde dans le grain terminé. Des exemples de tels acides sont les acides nitrique, chlorhydrique, acétique et formique.

20 Les matières solides contenues dans la dispersion terminée peuvent contenir jusqu'à 50 % en poids d'ingrédients supplémentaires autres que le monohydrate d'oxyde d'aluminium, de préférence des composés tels que la silice, la magnésie, l'oxyde de chrome et le bioxyde de titane sous forme colloïdale ou dissoute, ou des précurseurs de tels composés sous forme colloïdale ou dissoute.

L'adjuvant de frittage contenant un métal, sous forme dissoute ou dispersée, est ajouté à la dispersion avec un rapport atomique du métal à l'aluminium compris entre 1/2 et 1/35 et de préférence entre 1/7 et 1/25. L'adjuvant de frittage est un oxyde métallique ou un précurseur d'un oxyde métallique, c'est-à-dire un composé qui forme un oxyde métallique par séchage, calcination ou frittage, sous une forme soluble ou qui peut être dispersée.

35 En général, l'adjuvant de frittage est habituellement un précurseur d'oxyde magnésium, d'oxyde de zinc, d'oxyde de cobalt ou d'oxyde de nickel et, lorsqu'il est sous forme

liquide dans de l'eau, il constitue un composé hydrosoluble ou qui peut être dispersé dans l'eau de magnésium, de zinc, de nickel ou de cobalt. Des exemples particuliers de tels précurseurs sont les nitrates et les chlorures de ces  
5 métaux. Les nitrates de ces métaux et notamment du magnésium sont particulièrement avantageux. L'adjuvant de frittage peut être préparé in situ, par exemple par addition d'oxyde ou d'hydroxyde de magnésium à une solution aqueuse d'un acide minéral tel que les acides chlorhydriques ou  
10 nitriques, afin qu'un sel hydrosoluble du magnésium se forme. L'adjuvant de frittage est habituellement un sel hydrosoluble mais il peut s'agir d'une base hydrosoluble.

Le sodium et le calcium présents dans la dispersion se forment habituellement de façon naturelle à partir  
15 des impuretés à base de calcium des autres ingrédients de la dispersion. La source habituelle du sodium est l'alumine. La source habituelle du calcium est constituée par les impuretés de l'adjuvant de frittage contenant du magnésium ou de l'eau. Les termes "calcium" et "sodium" désignent dans  
20 le présent mémoire le calcium et le sodium liés chimiquement et qui, étant donné la nature électropositive du calcium et du sodium, sont presque toujours sous forme d'ions calcium ou sodium, c'est-à-dire d'ions calcium ou sodium libres ou du sodium ou du calcium fixé par des liaisons  
25 ioniques.

Selon le procédé de l'invention, des quantités relativement élevées de calcium et de sodium peuvent être tolérées dans la dispersion si bien que des opérations complexes et coûteuses de purification sont superflues.  
30 Selon l'invention, 1,8 % environ de sodium et de calcium en combinaison peut être présent au maximum dans la dispersion, et les grains abrasifs terminés obtenus ont de meilleures propriétés que les grains traditionnels d'alumine fondue. De préférence, la quantité combinée de sodium  
35 et de calcium présente ne dépasse pas 0,6 %. Les pourcentages de sodium et de calcium indiqués précédemment sont des pourcentages pondéraux par rapport aux matières solides

contenant les métaux, sous forme dispersée ou dissoute dans la dispersion. Les pourcentages sont pratiquement les mêmes que ceux des abrasifs terminés.

Après préparation de la dispersion, elle subit  
5 une gélification. L'addition de l'adjuvant de frittage contenant un métal, dissous ou dispersé, de préférence de nitrate de magnésium, dans la dispersion provoque habituellement la gélification de la dispersion. Si la teneur en  
10 matières solides de la dispersion est très faible, le liquide peut ou bien s'évaporer afin que la dispersion se gélifie ou un autre procédé de gélification peut devoir être utilisé, c'est-à-dire l'addition d'un agent gélifiant.

Lorsque la dispersion s'est gélifiée, elle subit un séchage à une température inférieure à la température  
15 de moussage du gel afin que l'eau libre s'évapore. Les termes "séchage" et "séchage" utilisés dans le présent mémoire indiquent qu'au moins 90 % de l'eau libre (non liée) sont chassés et permettent la formation d'une matière solide. La "température de moussage" est la température à  
20 laquelle le gel forme une mousse ou une écume à la pression appliquée au gel. Le séchage peut être réalisé par tout dispositif connu des hommes du métier. Lors de l'utilisation d'un chauffage, la température de séchage est habituellement comprise entre environ 80 et 120°C. La durée  
25 du séchage dépend de la quantité d'eau ou d'un autre liquide présent, de la pression de la séchage ainsi que de la température de séchage. Le temps de séchage est habituellement compris entre environ 1 et 72 heures à la pression atmosphérique. Le gel séché résultant est habituellement une matière  
30 solide translucide, c'est-à-dire une matière solide à travers laquelle la lumière passe sous forme diffuse, mais cette caractéristique n'est pas indispensable.

Lorsque la matière solide est sèche, elle est broyée ou concassée de toute manière convenable à l'aide  
35 d'un broyeur à boulets ou d'un broyeur à marteaux afin que des grains ou particules se forment. Tout procédé convenable de réduction de dimension de la matière solide peut être

utilisé, et l'expression "broyeur" recouvre tous ces procédés.

Après le broyage, les grains sont habituellement chauffés à une température comprise entre environ 500 et 5 800°C, jusqu'à ce que pratiquement toute l'eau soit chassée et jusqu'à ce que les tous les constituants des grains soient sous forme d'une céramique (habituellement des oxydes métalliques) ou sous forme vapeur. Lorsque les grains atteignent une température comprise entre environ 250 et 10 300°C, les résidus acides sont chassés. Entre 250 et 800°C environ et habituellement entre 300 et 600°C environ, pratiquement toute l'eau est habituellement chassée. Le terme "pratiquement" indique dans le présent mémoire que toute l'eau libre et plus de 90 % de l'eau liée sont chassées. 15 Le temps de calcination nécessaire pour que pratiquement toute l'eau soit chassée est habituellement compris entre environ 5 et 20 min.

Après séchage et après calcination, les grains sont rapidement chauffés à plus de 1200°C environ. Le terme 20 "rapidement" indique que le chauffage est suffisamment rapide pour qu'il permette la formation d'un abrasif ayant une bonne vitesse de coupe et une bonne résistance à l'usure. Le chauffage rapide s'effectue en général en moins de 10 min et de préférence en moins de 5 min et très avantageusement en moins d'une minute. Ce chauffage rapide permet la formation de grains abrasifs excellents à partir 25 d'une dispersion gélifiée (gel sol) contenant des quantités relativement élevées de calcium et de sodium. Tout dispositif ou procédé convenable de séchage rapide des grains 30 peut être utilisé, par exemple l'injection des grains sous une forme autre qu'en vrac, c'est-à-dire séparément, dans un four préchauffé à plus de 1200°C et de préférence à plus de 1300°C.

L'étape de calcination peut être éliminée, les 35 grains étant à la plage chauffée rapidement à plus de 1200°C environ après séchage. Ce procédé particulier est particulièrement avantageux pour la fabrication de certains

types d'abrasifs.

Lorsque les grains ont été rapidement chauffés à plus de 1200°C, ils continuent à être chauffés à une température de frittage comprise entre environ 1200 et 5 1650°C et de préférence entre environ 1250 et 1500°C pendant un temps suffisant de frittage pour que les grains soient frittés jusqu'à une masse volumique dépassant 85 % environ de la masse volumique théorique. Lorsque l'abrasif est essentiellement formé d'oxyde d'aluminium avec environ 10 6 % d'oxyde magnésium par rapport au poids d'oxyde d'aluminium, la masse volumique voulue est supérieure à 3,3 g/cm<sup>3</sup> environ. Une partie au moins du chauffage a lieu habituellement à plus de 1300°C. Le temps suffisant de 15 frittage des grains dépend de la température de frittage et il est habituellement compris entre environ 5 et 30 min mais il peut être inférieur à 5 min environ, par exemple compris entre environ 1 et 5 min.

Lorsqu'on observe des coupes minces et polies des grains frittés fabriqués selon l'invention au micros- 20 cope optique par transmission avec des grandissements d'environ 500 ou 700 entre polariseurs croisés, on constate que la microstructure de la matière ayant une composition nominale d'alumine avec 6 % d'oxyde de magnésium, comporte des zones ayant un diamètre nominal compris entre environ 25 5 000 et 200 000 Å qui provoquent une extinction comme un tout lors d'une rotation de l'échantillon. On pense que l'extinction est due dans ce cas à la phase biréfringente d'alumine alpha qui est prédominante. On pense que, pour ces zones provoquent une extinction comme un tout, elles 30 doivent ou bien être sous forme de grains continus d'alumine alpha ou bien sous forme de zones de grains d'alumine plus petits orientés d'une manière non aléatoire. Si les grains d'alumine alpha ou bien ont un diamètre compris entre 5 000 et 200 000 Å ou bien ont des diamètres bien plus pe- 35 tits mais ont une orientation qui n'est pas aléatoire, le pourcentage pondéral du calcium et du sodium en combinaison dans les grains peut être inférieur à 0,05 %.

La microstructure des grains d'alumine selon l'invention diffère beaucoup de celle des grains normaux d'alumine frittée ou fondue de composition analogue par le degré d'homogénéité de la répartition de l'adjuvant de frittage sous forme d'un oxyde métallique. Lors d'une cuisson d'une matière préalablement calcinée, on pense qu'une répartition homogène au point de vue atomique de la magnésie dans l'alumine gamma se transforme en un mélange microscopiquement homogène et intime d'alumine et de spinelle.

Le frittage normal des grains abrasifs comprend la consolidation soit par un mécanisme de diffusion de cristaux préexistants d'alumine alpha soit par un mécanisme de densification en phase liquide. Le frittage des abrasifs de gel sol peut comprendre une transformation polymorphe par déplacement d'alumine gamma en alumine alpha et en spinelle, impliquant une diffusion minimale. Cette transformation originale provoque normalement une réduction très nette de la température de frittage.

L'invention concerne aussi des objets abrasifs liés, revêtus et non tissés contenant les grains abrasifs selon l'invention. En général, les grains abrasifs selon l'invention peuvent être considérés comme des grains abrasifs frittés contenant de l'alumine, un oxyde métallique qui favorise le frittage et au maximum 1,8 % environ et habituellement de 0,05 à 1,8 % environ et de préférence à 0,6 % environ, très avantageusement au maximum 0,15 % en poids de calcium et de sodium au total.

Comme décrit précédemment, les grains frittés préparés par le procédé de l'invention ont d'excellentes caractéristiques de résistance à l'usure et en outre conservent une vitesse élevée de coupe et enlève des quantités plus importantes d'acier au carbone que la plupart des grains connus. Les grains connus ayant des concentrations élevées de sodium et de calcium ne présentent pas une combinaison de vitesse de coupe et de résistance à l'usure aussi favorable que les meilleurs grains abrasifs

réalisés selon l'invention.

Comme décrit précédemment, l'abrasif de gel sol fritté selon l'invention a des caractéristiques relatives de coupe sous forme de disques revêtus usinant de l'acier  
5 au carbone, qui sont meilleures que celles des abrasifs d'alumine fondue. Les abrasifs de gel sol avantageux selon l'invention ont une telle vitesse de coupe qui est au moins égale au double et habituellement au moins égale à trois ou quatre fois celle des abrasifs classiques d'alumine  
10 fondue. Les caractéristiques de coupe relative sont déterminées comme décrit dans les exemples qui suivent.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif et non limitatif.

EXEMPLE 1 - technique antérieure

15 On prépare des grains abrasifs de gel sol à teneur élevée en calcium pratiquement par mise en oeuvre d'un procédé de type connu selon lequel un gel sol à teneur élevée de calcium et séché est lentement chauffé d'une manière pratiquement uniforme de la température ambiante à  
20 1370°C. En particulier, on disperse 10 199 grammes de boehmite "Dispural" de Condea Chemie dans 77,6 litres d'eau, et on ajoute 473 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentré afin de former un sol (solution colloïdale). On mélange alors au sol 73,9 g d'isopropoxyde de titane IV dispersé dans 450 cm<sup>3</sup>  
25 d'isopropanol et 36,5 g de "Nalcoage" 1034 de Nalco-Chemical qui est une dispersion de silice colloïdale.

On dissout 3162 g de nitrate de magnésium dans 7,57 litres d'eau et on ajoute la solution formée au sol, sous agitation. La gélification s'effectue presque immédia-  
30 tement. L'agitation est poursuivie pendant 5 min environ.

On place alors le gel dans des plateaux de matière plastique, sur une hauteur d'environ 10 cm. On place les plateaux dans un séchoir chauffé à la vapeur d'eau afin que le gel sèche, l'opération prenant 60 h envi-  
35 ron.

On fait passer le gel sec dans un concasseur à rouleaux afin de le réduire à des granulés de dimension

inférieure à 0,595 mm. On sépare par tamisage une fraction de dimension comprise entre 297 et 595 microns.

On place les granulés secs dans des cassettes revêtues d'oxyde d'aluminium et on les place dans un four. 5 On porte celui-ci à 1370°C sur une période de 6 h et on le maintient 30 min à cette température. On éteint alors le four et on le laisse refroidir. Les grains cuits résultants sont poreux et, à l'analyse, on constate qu'ils ont une teneur en calcium de 0,14 % en poids. La masse volumique est inférieure à 85 % de sa valeur théorique. 10

On classe les granulés frittés en fonction de leur dimension, sur un appareil classique de tamisage afin que la granulométrie corresponde à la norme ANSI 74.18-1977 correspondant à des grains de 0,508 mm.

15 On prépare une matière abrasive à un seul revêtement par dépôt électrostatique de ces grains sur un support de fibres vulcanisées.

Les fibres choisies sont des fibres vulcanisées de 0,76 mm de qualité abrasive, ayant une masse nominale 20 de 0,99 kg/m<sup>2</sup>.

On prépare un mélange adhésif de support comprenant une résine phénolique liquide du commerce du type à un seul composant ayant un rapport formaldéhyde/phénol d'environ 1/1 et du calcaire broyé ayant une dimension 25 particulaire moyenne comprise entre 15 et 25 microns, avec une proportion pondérale nette du mélange de 1/1.

On chauffe alors ce mélange de liants à 32°C et on l'applique au rouleau sur le support de fibres. On applique ainsi environ 0,21 kg/m<sup>2</sup> d'adhésif.

30 On projette électrostatiquement l'abrasif de 0,508 mm sur les fibres portant le mélange adhésif, à raison de 0,56 kg/m<sup>2</sup> de grains, à l'aide d'un appareillage classique de fabrication de papier d'émeri.

On chauffe alors le support abrasif revêtu 35 d'adhésif à 80°C pendant une heure et 93°C pendant deux heures dans le ratelier de fabrication. Après séchage, on applique une couche d'apprêt par application classique au

rouleau, à raison d'environ  $0,31 \text{ kg/m}^2$ . Le mélange d'apprêt a le même rapport 1/1 de résine phénolique et de charge. Cependant, on utilise de la cryolite synthétique non tamponnée ayant une dimension particulière moyenne de 25 microns comme charge. Le séchage et le durcissement sont réalisés par chauffage de la matière revêtues pendant 1 heure à  $66^\circ\text{C}$ , 4 heures à  $80^\circ\text{C}$  et 16 heures à  $107^\circ\text{C}$ .

Après durcissement, la matière est humidifiée de manière classique à une teneur en humidité inférieure à 8 % en poids. On lui fait alors subir une flexion uniforme et on la découpe au poinçon sous forme de disques de 178 mm de diamètre. On détermine sur une meuleuse pneumatique classique à disque, à l'aide d'acier laminé à froid de type 1018 formant une pièce les propriétés de ces disques et on les compare à un disque témoin formé et manipulé exactement de la même manière mais ayant des grains abrasifs d'alumine fondue. Au cours de l'essai, on place le disque abrasif sur la meuleuse de manière classique et on place une pièce de  $2,54 \times 5,08 \times 27,94 \text{ mm}$  de manière qu'elle soit au contact du disque du côté plat de 2,54 mm, avec une inclinaison de  $10$  à  $15^\circ$ . On fait passer le disque alternativement le long de la pièce.

Le disque abrasif tourne à une vitesse nominale de 5400 tr/h dans cet essai, sur un support de caoutchouc dur de 17,8 cm de diamètre. On exerce sur la pièce une force d'avance exercée passivement de 36 N. Les essais sont effectués pendant 30 s et on mesure et enregistre ensuite la quantité de matière retirée de la barre (comparaison du poids avant et après meulage). On poursuit cette séquence jusqu'à ce que la matière retirée mesurée soit inférieure ou égale à 5 g par intervalle de meulage. La matière totale retirée de cette manière correspondant aux disques essayés est comparée à la matière totale retirée par le disque témoin (caractéristiques relatives de coupe).

L'abrasif de gel sol chauffé lentement à teneur élevée en calcium (0,14 % en poids) correspondant pratiquement à un abrasif connu, n'a des caractéristiques de coupe

qui ne sont égales qu'à 97 % de celles des grains abrasifs classiques et peu coûteux d'alumine fondue.

#### EXEMPLE 2

On répète pratiquement l'exemple 1 mais, au lieu  
5 de chauffer lentement les granulés secs de cet exemple, on les calcine à 550°C pendant 30 min environ et on les introduit ensuite dans un four rotatif à tube à 1390°C afin qu'ils soient chauffés à plus de 1200°C selon l'invention. Les granulés (grains) sont chauffés à 1390°C en  
10 10 min environ et restent à 1390°C pendant 30 min environ afin que les grains soient frittés. Les autres différences avec l'exemple 1 sont mineures. Les grains résultants frittés sont analysés. L'analyse des grains frittés résultants montre que leur teneur en calcium est de 0,11 % en  
15 poids et que leur masse volumique dépasse 3,3 (plus de 85 % de la valeur théorique). Après les essais indiqués dans l'exemple 1, on constate que les disques ont des caractéristiques de coupe relatives égales à 395 % de celles des grains abrasifs d'alumine fondue. En d'autres  
20 termes, les grains selon l'invention ont des caractéristiques de coupe 3,95 fois supérieures à celles des grains d'alumine fondue.

#### EXEMPLE 3

On répète pratiquement l'exemple 2 mais on  
25 calcine les grains séchés à 600°C au lieu de 550°C. Les grains terminés une teneur en calcium de 0,12 % en poids et une masse volumique supérieure à 85 % de la valeur théorique. Les caractéristiques de coupe relatives sont 4,39 fois supérieures à celles de grains d'alumine fondue.

#### EXEMPLE 4

On répète pratiquement l'exemple 2, mais on prépare le nitrate de magnésium utilisé par dissolution de  
720 g d'hydroxyde de magnésium dans 6,28 litres d'eau contenant 1660 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentré. La solution  
35 résultante est alors ajoutée dans le sol sous agitation. Comme dans l'exemple 2, la gélification est immédiate et l'agitation est poursuivie 5 min.

Les grains résultants ont une teneur en calcium de près de 0,08 % en poids, une masse volumique dépassant 85 % de la valeur théorique et des caractéristiques de coupe de l'ordre de 4,5 fois celles de l'alumine fondue.

5 En outre, les grains résultants ont des caractéristiques de coupe 2,4 fois environ supérieures à celles des grains du commerce de zircone et d'alumine fondue ayant subi un refroidissement rapide, et les caractéristiques de coupe sont comparables à celles d'un grain contenant de l'alumine  
10 formée à partir d'un gel sol fritté à faible teneur en calcium, préalablement revêtu sur un disque du commerce, les grains étant analogues à ceux qui ont une faible teneur en calcium et en sodium et qui sont décrits dans le brevet précité des Etats-Unis d'Amérique n° 4 314 827.

15 EXEMPLE 5

On prépare des grains abrasifs de gel sol à teneur élevée en calcium et en sodium pratiquement comme dans l'exemple 2. En particulier, on disperse 20 559 g de boehmite "Dispural" de Conden Chemie dans 126,8 litres  
20 d'eau et on ajoute alors à la dispersion 1250 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentré de qualité technique, dilué par 7,65 litres d'eau afin de former un sol (solution colloïdale).

On dissout 6341 g de nitrate de magnésium dans 15,1 litre d'eau et on ajoute la solution résultante au sol  
25 sous agitation. La gélification est presque immédiate. On poursuit l'agitation pendant 5 min environ.

On place alors le gel dans des plateaux de matière plastique sur une hauteur comprise entre 2,5 et 3,75 cm. On place les plateaux dans un séchoir électrique  
30 afin de sécher le gel, l'opération prenant 48 heures environ.

On fait passer le gel sec dans un broyeur à rouleaux afin qu'il soit sous forme de granulés de dimension inférieure à 0,841 mm. On sépare par tamisage une fraction  
35 de dimension comprise entre 297 et 841 microns.

On calcine alors les granulés à 550°C pendant 30 min environ puis on les fait cuire rapidement dans un

four rotatif à tube tournant de 1,2 tour par minute à 1395°C environ afin qu'ils soient rapidement chauffés à plus de 1200°C selon l'invention. Les granulés (grains) sont alors chauffés à 1390°C pendant 10 min supplémentaires. Les grains résultants ont une teneur en calcium d'environ 0,07 % en poids et une teneur en sodium de 0,015 % en poids. La masse volumique dépasse 85 % de la valeur théorique.

Les granulés frittés sont alors classés en fonction de leur dimension avec un appareil classique de tamisage afin qu'ils correspondent à la norme ANSI 74.18-1977 pour les grains de 0,706 mm.

On prépare une matière abrasive à une seule couche par revêtement électrostatique des grains de 0,706 mm sur un support de fibres vulcanisées.

Les fibres choisies sont des fibres vulcanisées de 0,76 mm de qualité abrasive, ayant une masse nominale de 0,99 kg/m<sup>2</sup>.

On prépare alors un mélange adhésif à l'aide de résine phénolique liquide du commerce à un seul composant ayant un rapport formaldéhyde/phénol d'environ 1/1 et de calcaire broyé de dimension particulière moyenne comprise entre 17 et 25 microns, avec un rapport pondéral résultant de 1/1.

On chauffe alors le mélange à 32°C et on l'applique au rouleau sur le support de fibres. On applique environ 10,4 kg/m<sup>2</sup> d'adhésif.

On projette alors électrostatiquement les abrasifs de 0,706 mm avec un appareil classique de fabrication de papier d'émeri, sur des fibres portant le mélange adhésif à raison de 0,92 kg/m<sup>2</sup> de grains.

Le support revêtu de l'adhésif et de l'abrasif est alors chauffé à 80°C pendant 1 heure et à 93°C pendant 2 heures dans le ratelier de fabrication. Après séchage, on applique une couche d'apprêt par revêtement classique au rouleau à raison d'environ 0,34 kg/m<sup>2</sup>. Le mélange est formé de la même matière à base de résine phénolique et

de charge ayant le rapport 1/1. Le séchage et le durcissement sont obtenus par chauffage de la matière revêtue pendant 1 heure à 66°C, 4 heures à 80°C et 16 heures à 107°C.

5           Après durcissement, la matière est humidifiée de manière classique afin qu'elle ait une teneur en humidité inférieure à 8 % en poids. On lui fait alors subir une flexion uniforme et une découpe sous forme de disques de 17,9 cm de diamètre. On évalue alors les propriétés  
10 de cinq de ces disques sur une meuleuse pneumatique classique à disque, avec une pièce d'acier trempé et recuit 4140 (ayant une dureté Brinell de 285 à 320) et on compare les propriétés à celles d'un disque témoin utilisé et manipulé de la même manière mais dont les grains abrasifs  
15 sont formés d'alumine fondue. Pendant l'essai, on place le disque abrasif sur la meuleuse de manière classique et on dispose une pièce de 2,54 x 5,08 x 27,94 mm de manière qu'elle soit au contact du disque sur le côté plat de 2,54 mm avec une inclinaison de 10 à 15°. Le disque  
20 passe alternativement le long de la pièce.

Pendant l'essai, le disque tourne à 5400 tr/min (valeur nominale) et est supporté par un support de caoutchouc dur de 17,8 cm de diamètre. La force d'avance exercée passivement est de 36 N. L'essai dure 30 secondes et la  
25 matière retirée de la barre est mesurée (comparaison du poids avant et après meulage) et enregistrée. La séquence est poursuivie jusqu'à ce que la quantité de matière retirée et mesurée soit inférieure ou égale à 5 g par intervalle de meulage. La quantité totale retirée de cette ma-  
30 nière par le disque est comparée à la quantité totale retirée par le disque témoin (caractéristiques de coupe relatives).

L'abrasif de gel sol chauffé rapidement à teneur élevée en calcium et en sodium (0,07 % en poids au total)  
35 donne une coupe moyenne de 612 g (presque 7 fois celle de l'alumine fondue normale). Les résultats figurent dans le tableau qui suit.

EXEMPLES 6 A 19

On suit le procédé de l'exemple 5, mais on ajoute diverses quantités connues de calcium et de sodium à la dispersion avant addition de nitrate de magnésium.

5 On ajoute ces métaux sous forme de solutions de nitrate de sodium et de calcium. La solution de nitrate de sodium contient  $0,54 \text{ g/cm}^3$  de  $\text{NaNO}_3$  équivalant à  $0,2 \text{ g/cm}^3$  de  $\text{Na}_2\text{O}$ , et la solution de nitrate de calcium contient  $0,58 \text{ g/cm}^3$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  équivalant à  $0,2 \text{ g/cm}^3$  de  $\text{CaO}$ . Les

10 résultats figurent dans le tableau. Le sodium et le calcium des grains sont analysés par spectroscopie d'émission. Les faibles variations entre la quantité ajoutée et la quantité réelle dans les grains sont sans doute dues au calcium supplémentaire présent dans le nitrate de magnésium et

15 dans l'eau, et la faible variation entre le sodium ajouté et le sodium réellement présent dans les grains est due sans doute aux impuretés des ingrédients des grains, notamment à l'eau, et à une certaine vaporisation du sodium pendant la calcination et le frittage.

20 Le tableau donne aussi à titre comparatif la quantité moyenne enlevée par des grains classiques d'alumine fondue.

TABLEAU

	Exemple	$\text{Ca}^{++}$ $\text{cm}^3$	$\text{Na}^+$ $\text{cm}^3$	% Ca dans les grains	% Na dans les grains	Coupe moyenne g
	5	0	0	0,06	0,01	612,0
	6	24,9	0	0,08	0,02	644,8
	7	0	83	0,06	0,06	504,8
	8	83	0	0,13	0,01	494,6
30	9	0	166	0,06	0,12	437,6
	10	24,9	83	0,08	0,07	424,0
	11	166	0	0,18	0,04	424,0
	12	83	166	0,13	0,13	383,2
	13	373,5	0	0,33	0,02	369,8
	14	166	166	0,18	0,12	326,4
35	15	166	270	0,19	0,21	275,4
	16	0	270	0,06	0,18	270,0
	17	83	270	0,13	0,20	242,4
	18	0	481,5	0,06	0,27	197,2
	19	373,5	481,5	0,36	0,36	185,4
	alumine					88,2

EXEMPLE 20

On répète les exemples 7, 11 et 15 mais on cuit lentement les grains d'une manière analogue à celle de l'exemple 1. En particulier, les grains sont cuits lentement dans un four fixe de la température ambiante à 1500°C pendant une période de 16 heures et sont maintenus ensuite 30 min à 1500°C. Les abrasifs résultants ont de si mauvaises propriétés qu'on ne peut même pas obtenir leurs caractéristiques de coupe.

Les exemples qui précèdent montrent clairement l'excellence des caractéristiques de coupe des grains abrasifs de gel sol à teneur élevée en calcium et en sodium fabriqués selon l'invention et montrent que, lorsque le chauffage rapide du gel sol séché à teneur élevée en calcium et en sodium à la température de frittage est supprimé, comme dans les procédés connus, les grains résultants ont de mauvaises caractéristiques.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de grains abrasifs, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 a) la préparation d'une dispersion contenant environ 2 à 60 % en poids de monohydrate d'oxyde d'aluminium, un adjuvant dissous de frittage contenant un métal dans un rapport atomique du métal de l'adjuvant de frittage à l'aluminium du monohydrate d'oxyde d'aluminium compris entre 1/2 et 1/35, et environ 0,05 à 1,8 % en poids de  
10 sodium et de calcium au total par rapport au poids des matières solides dispersées et dissoutes contenant un métal présent dans la dispersion, le pourcentage pondéral de calcium étant compris entre 0 et 1,8 % environ et celui du sodium étant compris entre 0 et 0,4 % environ,  
15 b) la gélification de la dispersion,  
c) le séchage de la dispersion gélifiée à une température inférieure à la température de moussage du gel afin que l'eau libre s'évapore,  
d) le broyage de la matière solide séchée afin  
20 que des grains soient formés,  
e) la calcination des grains,  
f) le chauffage rapide des grains à plus de 1200°C environ en moins de 10 min, et  
g) la poursuite du chauffage de grains à une tem-  
25 pérature de frittage comprise entre environ 1200 et 1650°C pendant un temps suffisant de frittage pour que les grains soient frittés à une masse volumique supérieure à 85 % environ de la masse volumique théorique.

2. Procédé de fabrication de grains abrasifs, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 30 a) la préparation d'une dispersion contenant environ 2 à 60 % en poids de monohydrate d'oxyde d'aluminium, un adjuvant dissous de frittage contenant un métal avec un rapport atomique du métal de l'adjuvant de frittage à l'aluminium du monohydrate d'oxyde d'aluminium compris entre  
35 1/2 et 1/35, et 0,05 à 1,8 % en poids environ de sodium et de calcium par rapport au poids des matières solides

dispersées et dissoutes contenant un métal dans la dispersion, le pourcentage pondéral du calcium étant compris entre 0 et 1,8 % environ et celui du sodium entre 0 et 0,4 % environ,

- 5                   b) la gélification de la dispersion,  
                  c) le séchage de la dispersion gélifiée à une température inférieure à la température de moussage du gel afin que l'eau libre s'évapore,  
                  d) le broyage de la matière solide séchée afin  
10 que des grains se forment,  
                  e) le chauffage rapide des grains à plus de 1200°C environ en moins de 10 min, et  
                  f) la poursuite du chauffage des grains à une température de frittage comprise entre environ 1200 et  
15 1650°C pendant un temps suffisant au frittage des grains à une masse volumique supérieure à 85 % environ de la masse volumique théorique.
3.                Procédé de fabrication d'abrasifs ayant des grains d'alumine alpha dont le diamètre est compris entre environ  
20 5000 et 200 000 Å, caractérisé en ce qu'il comprend :
- a) la préparation d'une dispersion contenant environ 2 à 60 % en poids de monohydrate d'oxyde d'aluminium, un adjuvant dissous de frittage contenant un métal avec un rapport atomique du métal de l'adjuvant à l'aluminium  
25 du monohydrate d'oxyde d'aluminium compris entre 1/2 et 1/35, et au maximum 1,8 % en poids environ de sodium et de calcium au total par rapport au poids des matières solides dispersées et dissoutes contenant un métal dans la dispersion, le pourcentage pondéral du calcium étant compris  
30 entre 0 et 1,8 % environ et celui du sodium entre 0 et 0,4 % environ,  
                  b) la gélification de la dispersion,  
                  c) le séchage de la dispersion gélifiée à une température inférieure à la température de moussage du gel  
35 afin que l'eau libre s'évapore,  
                  d) le broyage du solide séché afin que des grains se forment,

e) le chauffage rapide des grains à plus de 1200°C environ en moins de 10 min, et

f) la poursuite du chauffage des grains à une température de frittage comprise entre environ 1200 et 5 1650°C pendant un temps suffisant pour que les grains soient frittés à une masse volumique supérieure à 85 % environ de la masse volumique théorique.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend, avant le chauffage rapide, la calcina- 10 tion des grains.

5. Procédé de fabrication d'abrasifs ayant des grains d'alumine alpha orientés de manière non aléatoire, caractérisé en ce qu'il comprend :

a) la préparation d'une dispersion contenant 15 environ 2 à 60 % en poids de monohydrate d'oxyde d'aluminium, un adjuvant dissous de frittage contenant un métal avec un rapport atomique du métal de l'adjuvant à l'aluminium du monohydrate d'oxyde d'aluminium compris entre 1/2 et 1/35, et au maximum 1,8 % en poids environ de sodium et 20 de calcium au total, par rapport au poids des matières solides dispersées et dissoutes et contenant un métal dans la dispersion, le pourcentage pondéral du calcium étant compris entre 0 et 1,8 % environ et celui du sodium entre 0 et 0,4 % environ,

25 b) la gélification de la dispersion,

c) le séchage de la dispersion gélifiée à une température inférieure à la température de moussage du gel afin que l'eau libre s'évapore,

30 d) le broyage de la matière solide séchée afin que des grains se forment,

e) le chauffage rapide des grains à plus de 1200°C environ en moins de 10 min, et

f) la poursuite du chauffage des grains à une température de frittage comprise entre environ 1200 et 35 1650°C pendant un temps suffisant pour que les grains soient frittés à une masse volumique supérieure à 85 % environ de la masse volumique théorique.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend, avant le chauffage rapide, la calcination des grains.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'adjuvant de frittage est un composé hydrosoluble du magnésium, du zinc, du nickel ou du cobalt.

8. Composition de grains abrasifs frittés, caractérisée en ce qu'elle est fabriquée par mise en oeuvre d'un procédé qui comprend :

a) la préparation d'une dispersion contenant environ 2 à 60 % en poids de monohydrate d'oxyde d'aluminium, un adjuvant dissous de frittage contenant un métal avec un rapport atomique du métal de l'adjuvant à l'aluminium du monohydrate d'oxyde d'aluminium compris entre 1/2 et 1/35, et 0,05 à 1,8 % en poids environ de sodium et de calcium au total par rapport au poids des matières solides dispersées et dissoutes contenant un métal dans la dispersion, le pourcentage pondéral du calcium étant compris entre 0 et 1,8 % environ et celui du sodium entre 0 et 0,4 % environ,

b) la gélification de la dispersion,

c) le séchage de la dispersion gélifiée à une température inférieure à la température de moussage du gel afin que l'eau libre s'évapore,

d) le broyage de la matière solide séchée afin que des grains soient formés,

e) la calcination des grains,

f) le chauffage rapide des grains à plus de 1200°C environ en moins de 10 min, et

g) la poursuite du chauffage des grains à une température de frittage comprise entre environ 1200 et 1650°C, pendant un temps suffisant pour que les grains soient frittés à une masse volumique supérieure à 85 % environ de la masse volumique théorique.

9. Composition de grains abrasifs frittés, caractérisée en ce qu'elle est fabriquée par mise en oeuvre d'un

procédé qui comprend :

- a) la préparation d'une dispersion contenant environ 2 à 60 % en poids de monohydrate d'oxyde d'aluminium, un adjuvant dissous de frittage contenant un métal  
5 avec un rapport atomique du métal de l'adjuvant à l'aluminium du monohydrate d'oxyde d'aluminium compris entre 1/2 et 1/35, et environ 0,05 à 1,8 % en poids de sodium et de calcium au total, par rapport au poids des matières solides dispersées et dissoutes et contenant un métal  
10 dans la dispersion, le pourcentage pondéral du calcium étant compris entre 0 et 1,8 % environ et celui du sodium entre 0 et 0,4 % environ,
  - b) la gélification de la dispersion,
  - c) le séchage de la dispersion gélifiée à une  
15 température inférieure à la température de moussage du gel afin que l'eau libre s'évapore,
  - d) le broyage de la matière solide séchée afin que des grains soient formés,
  - e) le chauffage rapide des grains à plus de  
20 1200°C environ en moins de 10 min, et
  - f) la poursuite du chauffage des grains à une température de frittage comprise entre environ 1200 et 1650°C pendant un temps suffisant pour que les grains soient frittés à une masse volumique supérieure à 85 % environ de  
25 la masse volumique théorique.
10. Grains abrasifs, caractérisés en ce qu'ils contiennent de l'alumine, un oxyde métallique et au maximum 1,8 % en poids environ de sodium et de calcium au total, le pourcentage pondéral de calcium étant compris entre  
30 0 et 1,8 % environ et celui du sodium entre 0 et 0,4 % environ.

CABINET SIMONNOT  
Mandataire

