

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6892919号
(P6892919)

(45) 発行日 令和3年6月23日(2021.6.23)

(24) 登録日 令和3年6月1日(2021.6.1)

(51) Int.Cl.

F 1

C09K	3/14	(2006.01)	C09K	3/14	550D
B24B	37/00	(2012.01)	B24B	37/00	H
C04B	35/111	(2006.01)	C04B	35/111	500
B24D	3/00	(2006.01)	B24D	3/00	320A

B24D 3/00 (2006.01)

B24D 3/00 (2006.01)

請求項の数 14 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2019-520500 (P2019-520500)
 (86) (22) 出願日 平成29年6月15日 (2017.6.15)
 (65) 公表番号 特表2019-527288 (P2019-527288A)
 (43) 公表日 令和1年9月26日 (2019.9.26)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2017/051545
 (87) 國際公開番号 WO2017/220888
 (87) 國際公開日 平成29年12月28日 (2017.12.28)
 審査請求日 令和2年6月15日 (2020.6.15)
 (31) 優先権主張番号 1655796
 (32) 優先日 平成28年6月22日 (2016.6.22)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
フランス (FR)

(73) 特許権者 319006807
イメールテック ソシエテ パル アクシオン サンプリフィエ
フランス 75015 パリ ケドグ ルネル 43
(74) 代理人 100094569
弁理士 田中 伸一郎
(74) 代理人 100088694
弁理士 弟子丸 健
(74) 代理人 100103610
弁理士 ▲吉▼田 和彦
(74) 代理人 100084663
弁理士 稲田 篤
(74) 代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ボーキサイト中に存在する酸化物を主成分とした焼結研磨粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の酸化物による化学組成が、合計100%で以下の質量含有率範囲を含む焼結研磨粒子であって、

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 2.5 %	0 - 2 %	0.5 - 2.5 %	0.5 - 3 %	0.5 - 3 %	93 - 96.5 %

前記粒子の密度が少なくとも3.5 g / cm³であり、前記粒子が、結晶微粒子の平均サイズが2 μm未満である微細構造を示す粒子。

10

【請求項2】

結晶微粒子の平均サイズが0.5 ~ 1.5 μmである微細構造を示すことを特徴とする、請求項1に記載の焼結研磨粒子。

【請求項3】

化学組成が、合計100%で以下の質量含有率範囲を含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の焼結研磨粒子。

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 1.5 %	0.5 - 2 %	0.5 - 1.5 %	0.5 - 1.5 %	1.5 - 2.5 %	93.5 - 94.5 %

20

【請求項 4】

化学組成が、合計 100 % で以下の質量含有率を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の焼結研磨粒子。

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
1 %	1 %	1 %	1 %	2 %	94 %

【請求項 5】

化学組成が、合計 100 % で以下の質量含有率範囲を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の焼結研磨粒子。

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 1.5 %	0 - 0.1 %	0.5 - 1.5 %	1.5 - 2.5 %	0.5 - 1.5 %	94.5 - 95.5 %

【請求項 6】

化学組成が、合計 100 % で以下の質量含有率を有することを特徴とする、請求項 5 に記載の焼結研磨粒子。

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
1 %	0 %	1 %	2 %	1 %	95 %

10

20

【請求項 7】

好ましくは、直径 0.2 ~ 3 mm および長さ 0.5 ~ 10 mm の棒状に伸ばした形状で、20 μm から 10 mm の大きさを示すことを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の焼結研磨粒子。

【請求項 8】

以下の連続した工程、すなわち

a) 以下を含む粉末の、典型的には混合による、機械的に均質化された混合物、

a 1) 粒子が好ましくは 10 ~ 100 μm の平均粒径 (D₅₀ で表す) を有し、質量比 93 ~ 96.5 % で前記混合物に加えられるアルミナ粉末、

30

a 2) 質量比 0.5 ~ 2.5 % で前記混合物に加えられ、好ましくは粒子の D₅₀ が約 20 μm である酸化鉄 Fe₂O₃ 粉末、

a 3) 質量比 0.5 ~ 2.5 % で前記混合物に加えられ、好ましくは粒子の D₅₀ が 5 μm 未満である酸化カルシウム CaO 粉末、

a 4) 質量比 0.5 ~ 3 % で前記混合物に加えられ、好ましくは粒子の D₅₀ が 5 μm 未満である酸化マグネシウム MgO 粉末、

a 5) 質量比 0.5 ~ 3 % で前記混合物に加えられ、好ましくは粒子の D₅₀ が 2 μm 未満である酸化ケイ素 SiO₂ 粉末、及び

a 6) 質量比 0 ~ 2 % で前記混合物に加えられ、好ましくは粒子の D₅₀ が 5 μm 未満である酸化チタン TiO₂ 粉末、

40

b) 好ましくは 0.5 ~ 1.5 μm の D₅₀ の粒子を得るための、前記混合物の粉碎、

c) 未加工ペースト体を得るための、このようにして得られた粉末の加圧集積、

d) 所望のサイズの粒子を得るための、前記未加工ペースト体の乾燥および切断または破碎、

e) 1300 ~ 1700 の温度での焼成による前記粒子の焼結、および

f) 所望のサイズの粒子を得るための、前記粒子のふるい分け

を実施することを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の研磨粒子を製造する方法。

【請求項 9】

工程 c) の加圧集積が、直接押出成形による圧縮であり、ファイバを生成しこれを破碎

50

して、所定の断面および所定の長さの形状の未加工ペースト体を取得し得る、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 c) で、以下の工程、すなわち

c 1) ペーストを形成するためのレオロジー添加剤を含む溶剤、好ましくは無機充填剤のための 1 または複数のレオロジー剤を含む水の存在下での前記混合物の粉末の混合、および

c 2) 好ましくは無機混合物の粉末を 70 ~ 90 質量 % 含むペーストの連続的な糸状での押出成形

を実施する、請求項 8 または 9 に記載の方法。

10

【請求項 11】

工程 d) で、糸の乾燥と棒状に長さを調整する作業を同時に実施する、請求項 8 から 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 e) で、焼結温度が 1300 ~ 1500 であり、合計 100 % で以下の質量含有率範囲の以下の様々な酸化物の粉末から以下の化学組成の粒子を調製する、請求項 8 から 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 1.5 %	0.5 - 2 %	0.5 - 1.5 %	0.5 - 1.5 %	1.5 - 2.5 %	93.5 - 94.5 %

20

【請求項 13】

工程 e) で、焼結温度が 1500 ~ 1700 であり、合計 100 % で以下の質量含有率範囲の以下の様々な酸化物の粉末から以下の組成の粒子を調製する、請求項 8 から 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 1.5 %	0 - 0.1 %	0.5 - 1.5 %	1.5 - 2.5 %	0.5 - 1.5 %	94.5 - 95.5 %

30

【請求項 14】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の研磨粒子を含むことを特徴とする研磨製品、好ましくは砥石塊状研磨製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、研磨工具の製鍊に使用され、しばしば「砥粒」と呼ばれる、焼結研磨粒子の分野に関する。

本発明は、より具体的には、ボーキサイト中に天然の状態で存在する酸化物、すなわち、Fe₂O₃、TiO₂、SiO₂、MgO、およびCaOを添加したアルミナを高含有量で含む合成組成の焼結砥粒に関する。

本発明は、より具体的には、砥粒がレジンを主成分とする結合剤に分散した結合研磨製品、典型的には砥石の分野を対象とする。塗布される研磨剤は、典型的には基材（紙、布、ベルトなど）に付着させる研磨粉である。

本発明は、あらゆるタイプの研磨剤に適用されるが、より具体的には鋼スラブのスカーフィング、鋳放し材のバリ取り、あるいは金属の研削修正を目的とした砥石の実現に用いられるような結合研磨剤の製造を目的としている。

【背景技術】

【0002】

砥粒は、韌性すなわちソリディティなどの良好な機械的性質、および良好な研削能力を示さなくてはならない。

40

50

ソリディティは、機械的応力の作用下で「そのエッジを再生」可能な、断片を生成するために壊れる砥粒の性向を特徴づけるものである。検査対象製品は、検査する番手に応じて分級する。機械的応力（スチールボールを装入したポットの回転）を加えた後、試料はメッッシュがあらかじめ定められた複数のふるいカラムに従ってふるい分けされる。既知の方法では、特定の係数が回収された各画分に割り当てられ、これによって各画分について含有量の重心の平均（moyenne barycentrique）として表される（単位：%）ソリディティという観点から品質性能を分類できる。ソリディティが高いほど得られる値は100に近くなる。

【0003】

研磨特性では、ソリディティは硬度と区別される。非常に硬い粒がもろく、壊れることによって良い影響がある（例えば新しい鋭利なエッジの出現）こともあるが、悪い影響がある（研削能力の低下、仕上がりが悪くなる）こともある。これに対して、さほど硬くない粒がさほどもろくなく、結局「そのエッジを再生する」のにより適していることがある。

研削能力は研削角を保持する粒の性質であるが、新しい研削角を作りながら壊れる性質でもある。研削能力は、例えばG比 = 非研磨物の研削量 / 摩耗した研磨剤の量（または英語で「Q ratio」）を使って定量化できる、非研磨物の研削能力によって特徴づけられる。結合研磨剤の用途では、合金鋼スラブのスカーフィングなど一部の使用条件において、1000に達しうる周囲温度を伴う非常に強い圧力（極端な条件では55daN/cm²まで）下で、砥粒が結合研磨製品に約200～2000kg/時の研削能力を付与するよう求められることがある。

研磨製品の研削能力すなわちG比は、後述のように完全崩壊まで粒を壊すために必要なエネルギーを測定する圧縮試験と呼ばれる試験と相関関係がある。

【0004】

US9073177において、約80～89%のAl₂O₃、3～9%のTiO₂およびFe₂O₃、2.5～4%のSiO₂、ならびに0.1～1%のCaOおよびMgOで変動する組成を示し、晶子の平均サイズが0.01～1.2μm、空隙率が0～15%で、結晶微細構造が比較的細かい、天然のボーキサイトから焼結によって得られる砥粒が記載されている。実際は、US9073177において試料S1、S2、およびCS2として挙げられている（第10欄第12～17行参照）ように出願人（旧ALCAN）、またはCS1についてはTREIBACHER社（第9欄第29～31行参照）に由来する、天然のボーキサイトから得られるこれらの粒子には、均質な性能が得られない恐れがあるため、製造工程において常時調整を要する化学組成の変動という欠点がある。

【0005】

このような理由により、化学組成を制御可能で、これによって得られる砥粒の性能の安定性が確保される合成物質が求められている。しかし、上記の天然ボーキサイトと同じ化学組成の合成物質から粒子を再構成して得られる微細構造は、天然ボーキサイト（0.5μm）より大きい（すなわち1.5～2.5μm）が、後述する充分な研磨性能を示さない。

酸化物を添加した高アルミナ含有量の合成組成物を主成分とする砥粒組成物は、当業者に既知である。

砥粒は、場合によって、例えばコランダムのような電鋸砥粒から液体生成物を凝固して得られる塊状生成物からなる「ロック状」と呼ばれる生成物の粉碎、あるいは粉末の焼結、あるいは一般的にその後焼結を行う「ゾルゲル法」と呼ばれる方法によって得られる。

【0006】

既知の方法では、ソリディティ特性および研削能力は、主に高い密度の値、特に少なくとも3.5g/cm³の密度、および使用した方法のタイプ、特に焼結温度によって異なる晶子の微細構造サイズと相関関係があり、一般的に、密度が許す範囲で可能な限り細かい晶子サイズとする。すなわち、微細構造が過度に細かくなく、密度が不足しないかぎり、より頻繁かつ規則的に粒がより小さい断片に壊れるように、細かい微細構造が求められ

10

20

30

40

50

ている。

その後焼結を行う「ゾルゲル法」と呼ばれる方法によって、より小さなサイズ、典型的には $1 \mu\text{m}$ 未満、より一般的には $0.5 \mu\text{m}$ 未満の結晶粒子を伴う結晶微細構造を含み、良好な研削能力を示す砥粒が得られる。しかし、この方法は、より高価であり、より細かい、典型的には $5 \mu\text{m}$ 未満のサイズ（「ペーマイト」）のアルミナー水和物の使用を前提とする。

その後焼結を行うゾルゲル法は、特に例えば実現された粒が Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、および SiO_2 のみで構成され、 Al_2O_3 を97%超含む米国特許US5611829、US5645619、ならびに粒が主に MgO および CaO から構成され、 SiO_2 を含まないUS2013/0074418に記載の組成で使用されている。

10

【0007】

US2004/004990は、コランダムを使用する溶融方法（溶融アルミナ）によって得られる砥粒について記載している。ここではこのような溶融によって得られる研磨剤のタイプがより高い硬度ではあるが韌性すなわちソリディティのより低い研磨剤を対象としているため、さらに韌性を高めるため追加の最終熱処理を行っている。酸化物 CaO および Fe_2O_3 の存在は、ここで検討されることはない。

US7169198においては、特にD50が $0.5 \mu\text{m}$ の非常に細かい質のアルミナを98%超含む組成を用いた単純な焼結によって得られる砥粒を記載している。

様々な酸化物粉末の焼結によって得られる、酸化マグネシウムをもたない研磨粒子は、US8894730、US8882871、およびUS8900337に記載されている。これらの特許においては、粒の結晶微細構造中のクラック伝播を妨げるため、粒界で FeTiAlO_5 の特殊な結晶相を沈殿させ、砥粒のソリディティ／韌性を改良しようと試みている。しかし、US8900337の図2では、粒の微細構造は、少なくとも平均約 $5 \mu\text{m}$ のサイズの晶子を示していることが確認できる。大きな晶子、および粒界での FeTiAlO_5 の沈殿相によって、粒が頻繁または容易に壊れにくくなるが、より大きな断片の形で壊れるようになる。

20

【0008】

WO01/90030およびUS2004/259718は、特にUS2004/259718において、建材、ロックウールファイバ、もしくはセラミックファイバ、または製鉄および製鋼用のアルミドロスを主成分とする組成物の調製のための、耐火断熱材を記載している。これらの文献は、これらの文献において記載も提案もされていない大きさ、密度、および微細構造の特徴を必要とする研磨粒子を記載していない。

30

【発明の概要】

【0009】

本発明の目的は、溶融、または他の追加の最終熱処理を伴わない、および／または天然ボーキサイトから得られる粒に存在しない特殊な結晶相の生成を伴わず、標準的なコストの質のアルミナ（典型的には $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であるD50）、および天然ボーキサイト中に存在し特にソリディティおよび研削能力の観点から研磨に適した性能特性を示す酸化物を使用した、1回の焼結を含む方法によって、新たな合成組成から砥粒を得ることであった。

40

【0010】

そのために、本発明は、以下の酸化物による化学組成が、合計100%で以下の質量含有率幅を含む焼結研磨粒子を提示する。

【表1】

Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)
0.5 - 2.5	0 - 2	0.5 - 2.5	0.5 - 3	0.5 - 3	93 - 96.5

本発明によれば、焼結研磨粒子は、少なくとも 3.5 g/cm^3 、より具体的には $3.6 \sim 3.8 \text{ g/cm}^3$ の密度、および結晶微粒子の平均サイズが $2 \mu\text{m}$ 未満、より具体的

50

には0.5~1.5μmである微細構造を示す。

さらにより具体的には、本発明による焼結研磨粒子は、合計100%で以下の質量含有率幅を含む。

【表2】

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 2.5	0 - 2	0.5 - 1.5	0.5 - 2.5	0.5 - 2.5	93.5 - 96.5

特定の温度での焼結によって得られる上記の化学組成を示し、上記の密度および微細構造の特徴を示す粒子は、ソリディティ、圧縮耐性、および研磨試験（G比）について、より良好な、特に販売されている粒子と比較してより良好な特性を示した。

10

【0011】

第1の実施形態によれば、1300~1500の比較的低い焼結温度で得られる、本発明による焼結研磨粒子は、合計100%で以下の質量含有率幅を含む化学組成を示す。

【表3】

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 1.5	0.5 - 2	0.5 - 1.5	0.5 - 1.5	1.5 - 2.5	93.5 - 94.5

好ましくは、特にステンレス鋼の研磨に適した、この第1の実施形態による焼結研磨粒子は、合計100%で以下の質量含有率を含む化学組成を示す。

【表4】

20

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
1	1	1	1	2	94

【0012】

第2の実施形態によれば、1500~1700の比較的高い焼結温度で得られる、本発明による研磨粒子は、合計100%で以下の質量含有率幅を含む化学組成を示す。

【表5】

20

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 1.5	0 - 0.1	0.5 - 1.5	1.5 - 2.5	0.5 - 1.5	94.5 - 95.5

好ましくは、特にステンレス鋼、また同様に炭素鋼の研磨に適した、この第2の実施形態による焼結研磨粒子は、合計100%で以下の質量含有率を含む化学組成を示す。

【表6】

30

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
1	0	1	2	1	95

より具体的には、本発明による焼結研磨粒子は、好ましくは横断面直径が0.2~3mmおよび長さ0.5~10mmの小さな棒状に伸ばした状態で、20μmから10mmの大きさを示す。

【0013】

40

本発明はまた、以下の連続した工程を実施することを特徴とする、本発明による研磨粒子の製造方法を提示する。

a) 以下を含む粉末の、典型的には混合による、機械的に均質化された混合物、

a 1) 粒子が好ましくは10~100μmの平均粒径（D50で表す）を有し、質量比9.3~9.6.5%で混合物に加えられるアルミナ粉末、

a 2) 質量比0.5~2.5%で混合物に加えられ、好ましくは粒子のD50が約20μmである酸化鉄Fe2O3粉末、

a 3) 質量比0.5~2.5%で混合物に加えられ、好ましくは粒子のD50が5μm未満である酸化カルシウムCaO粉末、

a 4) 質量比0.5~3%で混合物に加えられ、好ましくは粒子のD50が5μm未満

50

である酸化マグネシウムMgO粉末、

a 5) 質量比0.5~3%で混合物に加えられ、好ましくは粒子のD50が2μm未満である酸化ケイ素SiO₂粉末、および

a 6) 質量比0~2%で混合物に加えられ、好ましくは粒子のD50が5μm未満である酸化チタンTiO₂粉末、

b) 好ましくは0.5~1.5μmのD50の粒子を得るための、混合物の粉碎、

c) 未加工ペースト体を得るための、このようにして得られた粉末の加圧集積、

d) 所望のサイズの粒子を得るための、未加工ペースト体の乾燥および切断または破碎、

e) 1300~1700℃の温度での焼成による前記粒子の焼結、および

f) 好ましくは、横断面直径0.2~3mmおよび長さ0.5~10mmの所望のサイズの粒子を得るための、粒子のふるい分け。 10

【0014】

より具体的には、工程c)の加圧結合は、ファイバを生成しこれを破碎して所定の断面および所定の長さの形状の未加工ペースト体を得る、直接押出成形による圧縮である。

さらにより具体的には、工程c)では、以下の工程を実施する。

c 1) ペーストを形成するためのレオロジー添加剤、好ましくは無機充填剤として1または複数のレオロジー剤を含む水を含む溶剤の存在下での混合粉末の攪拌、および

c 2) 好ましくは無機混合粉末を70~90質量%含むペーストの連続的な糸状での押出成形。 20

【0015】

水性媒体で無機充填剤として用いられるレオロジー剤は、分散剤、潤滑剤、および/または結合剤でありうる。これらの薬剤としては、より具体的には、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、リグニンスルホネート、ポリアクリレート、グリセリン、グリセロール、ステアリン酸アンモニウム、ステアリン酸、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、デンプン、粘土、ポリカーボネートが挙げられる。

さらにより具体的には、工程d)で、糸の乾燥と小さな棒状に長さを調整する作業を同時に実施する。

さらにより具体的には、工程e)で、温度上昇、焼結温度の保持、ついで冷却を含む完全なサイクルが、低温から低温に戻るまで30~120分、典型的には60分である。

さらにより具体的には、工程e)で、連続的に機能する回転炉を用いる。 30

【0016】

第1の実施形態において、工程e)で、焼結温度は1300~1500℃、特に1400℃であり、合計100%で以下の様々な酸化物粉末の以下の質量含有率幅から以下の化学組成の粒子を調製する。

【表7】

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 1.5	0.5 - 2	0.5 - 1.5	0.5 - 1.5	1.5 - 2.5	93.5 - 94.5

【0017】

第2の実施形態において、工程e)で、焼結温度は1500~1700℃、特に1600℃であり、合計100%で以下の様々な酸化物粉末の以下の質量含有率幅から以下の化学組成の粒子を調製する。 40

【表8】

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.5 - 1.5	0 - 0.1	0.5 - 1.5	1.5 - 2.5	0.5 - 1.5	94.5 - 95.5

【0018】

本発明はまた、本発明による研磨粒子を含むことを特徴とする研磨製品、特に研磨紙、研磨布などの研磨布紙と呼ばれる製品、または好ましくは特に鋼スラブのスカーフィングを目的とする砥石などの結合研磨製品を提示する。 50

上記の組成において、CaOおよびMgOについては、所望のCaOおよびMgO量を得るために割合を調整し、それぞれCaCO₃およびMgCO₃のカーボネート粉末から出発しうる。

本発明の他の特徴および利点は、以下の付属の図面を参考として例を挙げながら非限定的に行われる、以下の実施例の詳細な説明を読むことにより明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】異なる組成No.1aから4bについて粒が崩壊するために必要な圧縮エネルギー-E(mJ)に応じたG比の変化を示すグラフで、x座標のGとy座標のEは組成No.i(i=1aから4b)についての相対値 $G_i = g_i / g_{1a}$ と $E_i = e_i / e_{1a}$ である。 10

【図1A】後述の任意のレベル1～5の結晶サイズを表す。

【図1B】後述の任意のレベル1～5の結晶サイズを表す。

【図1C】後述の任意のレベル1～5の結晶サイズを表す。

【図1D】後述の任意のレベル1～5の結晶サイズを表す。

【図1E】後述の任意のレベル1～5の結晶サイズを表す。

【図2A】密度(「D」(g/m³))に応じた微細構造(「M」)の変化を示すグラフである。

【図2B】密度(「D」(g/m³))に応じた微細構造(「M」)の変化を示すグラフである。

【図2C】密度(「D」(g/m³))に応じた微細構造(「M」)の変化を示すグラフである。 20

【図3A】ソリディティ(「S」)に応じた微細構造の変化を示すグラフである。

【図3B】ソリディティ(「S」)に応じた微細構造の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

A) 研磨粒子または砥粒の製造方法

後述で検査する合成焼結ボーキサイト型砥粒の製造方法は以下の工程を含む。

A.1) バイヤー法と呼ばれる方法によって天然ボーキサイトから得られるアルミナ粉末、および合計100%に対する割合が表Iに示され、これに続く表IIに商品名、サブライヤー、D50値が説明される、様々な金属酸化物粉末を含む混合物の実現。CaOおよびMgOについては、所望のCaOおよびMgO量を得るために割合を調整し、それぞれCaCO₃およびMgCO₃のカーボネート粉末から出発しうる。 30

【表9】

表I

Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0 - 7.5	0 - 7.5	0 - 2.5	0 - 2.5	0 - 3	80 - 98.5

【表10】

表II

Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Hématite	Rutile R320	CaCO ₃ Mikhart 2	MgCO ₃ CarboMag	Sipermat 320 DS	AR12
Arcelor Mital (F R)	Sachtleben Che mie GmbH (DE)	S.A. Provençal (FR))	Brenntag (FR)	Sobotram (F R)	Alteo Garda nne (FR)
20 µm	3 µm	3 µm	3 µm	0.5 µm	45 - 70 µm

【0021】

A.2) 粉末混合物は、D50の平均サイズが0.5～1.5 µm、好ましくは1 µm 50

未満、D₉₀が15μm未満、好ましくは6～10μmの粒子の混合物が得られるように機械的に均質化する（スチールボールミル）。

D₅₀=粒子の50%がこの値未満の粒径である粒径。

D₉₀=粒子の90%がこの値未満の粒径である粒径。

【0022】

例として、本発明による好ましい2つの例について、D₅₀およびD₉₀の値を表I I Iに示す。

- 組成G: CaO 1% + TiO₂ 1% + MgO 1% + Fe₂O₃ 1% + SiO₂ 2% + Al₂O₃ 9.4%。

- 組成W: CaO 1% + TiO₂ 0% + MgO 2% + Fe₂O₃ 1% + SiO₂ 1% + Al₂O₃ 9.5%。 10

【表11】

表III

組成 (No)	平均D50 (μm)	平均D90 (μm)
G	0.9	8.4
W	0.8	8.7

【0023】

A.3) 未加工体を得るため、次に押出成形されるペーストの実現。 20

【0024】

前の工程で得られた粉末（アルミナと、ボーキサイト中に天然の状態で存在する他の酸化物の混合物）、および混合粉末の質量に対して25～40質量%の割合でレオロジー添加剤を含む溶剤を、ペーストを形成するために攪拌装置に導入する。

好ましくは、用いられる溶剤は水である。複数のタイプのレオロジー添加剤が用いられる。

- 無機充填用の分散剤、リグニンスルホネート、またはポリエチレングリコール、エチレングリコール、魚油、ポリカーボネート、ポリアクリレートなど他の化合物、

- 無機充填用の結合剤、メチルセルロース、またはポリビニルアルコール、粘土、デンプン、乳化アクリレートなど他の化合物、 30

- 潤滑剤、グリセリン、またはグリセロール、ステアリン酸、ステアリン酸アンモニウムなど他の化合物。

【0025】

A.4) 次に、得られたペーストは圧縮され、ついで未加工体を得るために押出成形される。押出成形中の圧力は、良質な未加工体を得るために測定し制御する。押出機の押出成形圧力は、無機混合粉末の70～90質量%を含むペーストを得るために、50～150bar、好ましくは80～120barである。

未加工体は、0.5～4mmの所望の番手に応じて変動する直径の円形断面の、長いフィラメントである。

【0026】

A.5) 以下を目的とする、未加工ペースト体の乾燥および長さの調整。 40

- 所望の長さの粗粒を得ること、および

- 焼結前に、粒の欠陥の原因となり、焼結後の研磨特性に影響しうる残留水を除去すること。

A.6) 粗粒の焼結。

粗粒は、次に、連続的に機能する回転炉内で焼結される。焼結温度は、1300～1700、好ましくは1400～1600である。完全なサイクル（加熱・焼結温度の保持・冷却）は、30～120分、典型的には低温から低温に戻るまで60分である。

A.7) 所望の粒径の粒を得るための、焼結粒のふるい分け。

試料は、最小サイズ（粒径）が、2つのふるいのメッシュ開口部の直径に対応する、そ 50

それぞれ粒のサイズの 2 つの限界をもつ 2 つのふるいの間でのふるい分けによって得られる幅に含まれる、粒の選択によって所望のサイズに分級される。

実際には、予想される用途によって、粒径 0 . 2 ~ 3 mm の粒を選択する。

得られた砥粒は、後述の実施方法に従い、密度、ソリディティ、微細構造、および圧力耐性によって特徴づけられる。

【 0 0 2 7 】

B) 粒の特徴測定実施方法

B . 1) ソリディティ（番手 12 の粒の例）

試料は、2 つのふるい（1 . 7 および 2 mm のメッシュ開口部）の間のふるい分けにより 1 . 7 および 2 mm である粒の選択によって分級される。 10

試料は、機械的応力、典型的にはスチールボールで満たしたポットの回転によって粉碎される。用いられるふるいカラムは、そのメッシュ開口部によって決定される次のふるいを含む。 1 mm 、 0 . 5 mm 、 0 . 25 mm 、および 0 . 125 mm 。

粒径に応じて、以下の各サイズ分類に相当する粉末の画分を回収する。

c 1 : D > 1 mm

c 2 : 1 mm > D > 0 . 5 mm

c 3 : 0 . 5 mm > D > 0 . 25 mm

c 4 : 0 . 25 mm > D > 0 . 125 mm

c 5 : 0 . 125 mm > D

サイズ分類 i で回収した粉末の画分の相対質量（すなわち、（画分 i の質量） / （検査前の試料の初期質量）の比）を T i で表すと、ソリディティは以下の関係で表される。 20

$$\text{ソリディティ} = 4 \times T_1 + 2 \times T_2 + 1 \times T_3 + 0 . 5 \times T_4 + 0 . 25 \times T_5$$

指数 100 に初期粉末が対応するように、前述の値を荷重係数の合計で割る。この式から、最後のふるい（この場合 D < 0 . 125 mm ）を通過する粒が多いほど得られる値が小さくなることが分かる。対応する研磨剤は、多く壊れ、微細粒を多く生成し、その結果、より小さいソリディティの値が得られた。

【 0 0 2 8 】

B . 2) 粒の結晶微細構造

走査型電子顕微鏡（SEM）で粒の微細構造を観察するためには、試料のセラモグラフィ調製を要する。試料の調製は、以下の 4 工程で行われる。 30

1) 接着剤を使って金属端子に試料を単層で固定する、

2) 回転バフ、および 200 μm から 15 μm に粒度が減少していく炭化ケイ素 SiC 製円盤で、粒を芯部まで研磨する。表面の洗浄は各研磨工程の間に、水、ついでエタノールで行われる。最後に、「鏡面」様の外観の表面を得るために、15 μm から 1 μm の粒度のダイヤモンドペーストで被覆したフェルトで最終研磨が行われる、

3) 固定用接着剤を除去する、

4) 粒の結晶構造を調べられるように、焼結温度よりも低い温度の熱処理によって表面が現れるようにする。

このようにして調製された粒の微細構造は、×30000 の最大倍率をもつ 2 次電子モードの走査型電子顕微鏡 SEM (Jeol JSM 5510) を使って観察する。次に、画像は、分析する粒と同じ表面をもつ円の直径を表す同等の円の直径を表示する画像処理ソフトで分析する。 40

【 0 0 2 9 】

図 1 A から図 1 E は、以下に説明する任意のレベル 1 ~ 5 の結晶サイズを示している。

図 1 A 、レベル 1 : 約 0 . 5 μm (0 . 3 ~ 0 . 6 μm)

図 1 B 、レベル 2 : 約 1 . 0 μm (0 . 6 ~ 1 . 3 μm)

図 1 C 、レベル 3 : 約 1 . 5 μm (1 . 3 ~ 1 . 8 μm)

図 1 D 、レベル 4 : 約 2 . 0 μm (1 . 8 ~ 2 . 5 μm)

図 1 E 、レベル 5 : > 2 . 5 μm

【 0 0 3 0 】

B . 3) 密度

ピクノメータ法による密度は、粒の骨格密度とほとんど変わらない。これによって、粒の骨格の密度を算定することができる。これは、いわゆる「開」気孔、すなわちクラックおよび表面の細孔として現われる、アクセス可能な細孔のみを考慮する。この密度では、アクセスできない、粒子内または粒子間の空隙として現われるいわゆる「閉」気孔を測定することはできない。

ピクノメータ法による密度の測定方法は、あらかじめ計量し水を満たしたガラス容器に粒 25 g を導入し、質量の差を測定することからなる。すなわち質量（水 + 粒） - 質量（水）。

この単位容積あたりの質量から、粒のピクノメータ法による密度が得られる。ピクノメータ法による密度は g / cm^3 で表す。 10

【 0 0 3 1 】

B . 4) 圧縮耐性

圧縮モジュールを備えた機械プレス Instrument を使って、粒をテーブルと可動式のクロスヘッドの間に垂直に配置し、圧縮試験を行う。クロスヘッドは 0.03 mm / 分の下降速度で粒に徐々に負荷をかけていく。負荷およびクロスヘッドの移動は試験中を通じて測定され、粒の大きさから、試料に付加された応力およびその変形を算出できる。圧縮試験は、30 個の粒について行われる。

負荷 - 移動曲線は、常に負荷の段階的な増加（材料の弾性変形）から始まり、粒が壊れ始めるまで行う。これは、このとき、負荷の低下として表れる。試料が完全に壊れるとき、負荷は 0 に減少する。このとき、試料が耐えうる最大負荷は、試料の圧縮耐性の最大応力に相当する。 20

【 0 0 3 2 】

しかし、試料が部分的にしか壊れず（はがれ落ちる）、充分な完全さを保持し、試験を継続できる場合がある。この場合、最初の負荷の低下の後に負荷を再度増加する。このはがれ落ちる機序は、0 の負荷として表れる粒の完全な崩壊まで複数回反復される。負荷 - 移動曲線下の面積によって、粒を完全に壊すために必要なエネルギーを算出することができる。

このはがれ落ちる現象は、砥石で粒が受ける現象を表わしている。圧縮耐性エネルギーは研磨製品における粒の性能の良い指標である。 30

【 0 0 3 3 】

B . 5) G 比

検査される組成の試料用に、有機レジンを含む砥石を製造する。研磨試験の前に、砥石とステンレス鋼スラブを計量する。研磨試験は、所定の固定された時間で行う。試験後、砥石と鋼スラブを再度計量する。G 比は、研削された鋼の質量と砥石の摩耗との比に相当する。研削した鋼の量が多く、砥石の摩耗が抑えられるほど、G 比は高くなる。

【 0 0 3 4 】

C) 検査された化学組成の例

C . 1) 天然ボーキサイトと合成ボーキサイトの比較

ボーキサイトの焼結粒を製造するために用いられる天然ボーキサイトの化学組成は、典型的には $\text{CaO} 1\%$ 、 $\text{TiO}_2 4\%$ 、 $\text{MgO} 0.2\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 3.5\%$ 、 $\text{SiO}_2 3\%$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3 8.8.3\%$ である。この化学組成は合成によって再現された。これら 2 つの原料（天然ボーキサイトおよび合成ボーキサイト）を使った粒が実現され、1300、1400、および 1500 という 3 つの焼結温度で焼結された。 40

粒の特徴は、微細構造が上記に説明した任意のレベル 1 ~ 5 で表されている、下記の表 A に示されている。

【表12】

表A

焼結温度	粒の特徴	原料	
		天然 ボーキサイト	合成 ボーキサイト
1300°C	密度(g/cm ³)	3.71	3.74
	微細構造	1	3
	ソリディティ	62	49
1400°C	密度(g/cm ³)	3.64	3.85
	微細構造	3	4
	ソリディティ	84	59
1500°C	密度(g/cm ³)	実施せず	3.86
	微細構造		5
	ソリディティ		60

10

【0035】

C.2) 圧縮 - G 比(すなわち「Q ratio」)の関係

図1のグラフは、焼結砥粒の様々な化学組成について、圧縮試験から得られた、このタイプの砥粒を完全に崩壊させるために必要なエネルギーに応じたG比の変化を表している(グラフに示されたエネルギーは30個の粒の平均に相当することを、ここで再確認しておく)。エネルギー値は、標準試料として用いられる組成No.1aの試料と比較して相対的に表される。

20

【0036】

有機レジン砥石は、以下の表B.1に詳述する8つの試料について製造された。

【表13】

表B.1

組成番号	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	焼結温度
1a	1	4	0.2	3.5	3	88.3	T1
1b	1	4	0.2	3.5	3	88.3	T2
2a	0.5	0.5	0.2	0	0.4	98.4	T'1
2b	0.5	0.5	0.2	0	2.0	98.4	T'2
3a	1	1	1	1	2	94	T1'
3b	1	1	1	1	2	94	T2'
4a	1	0	2	1	1	95	T1"
4b	1	0	2	1	1	95	T2"

30

検査された様々な化学組成について、圧縮で測定されたエネルギーが最小になると、G比が顕著に増加する。

40

【0037】

下記の表B.2は、砥粒の各タイプについて、砥粒を製造するために用いられた原料、および粒の特徴、すなわち密度、微細構造(略して「micro」)、およびソリディティを示している。

【表14】

表B.2

組成番号	原料	Micro (微細構造)	密度 (g/cm ³)	ソリディティ
1a	天然ボーキサイト	1	3.65	71
1b	天然ボーキサイトと同じ組成の合成ボーキサイト	4	3.72	55
2a	合成組成	3	3.70	50
2b	(Al ₂ O ₃ = 98%)	3	3.62	57
3a	合成組成	1	3.71	53
3b	(Al ₂ O ₃ = 94%)	4	3.78	70
4a	合成組成	3	3.68	69
4b	(Al ₂ O ₃ = 95%)	2	3.71	53

【0038】

組成No. 1aの試料は、天然ボーキサイトから製造された砥粒である。このボーキサイトの典型的な化学組成は、CaO 1%、TiO₂ 4%、MgO 0.2%、Fe₂O₃ 3.5%、SiO₂ 3%、およびAl₂O₃ 88.3%である。この化学組成は、合成によって再現され、これが組成No. 1bの試料である。天然ボーキサイトの化学組成を合成によって再現しても、同じG比も同じエネルギーも得ることはできない。これは、これら2つのタイプの粒が同じ特徴、すなわち密度、微細構造、およびソリディティをもたないため、驚くべきことではないと考えられる。

【0039】

用いられる原料に応じた粒の特徴に関するこの差をよりよく理解するために、これら2つの原料（天然および同じ化学組成の合成ボーキサイト）で粒を実現し、1300、1400、および1500 の3つの焼結温度で焼結した。粒の特徴は、上記の表Aに示されている。天然のボーキサイトでは、約1300 の焼結温度のとき、組成No. 1aの試料の密度 - 微細構造 - ソリディティはバランスの良い状態に達した。1400 では、ソリディティが大幅に向かうが、微細構造が過度に大きくなり始める。2つの原料で実現された粒の特徴を比較すると、天然ボーキサイトの化学組成を再現した合成ボーキサイトにおいては、調べた温度範囲で、密度 - 微細構造 - ソリディティが同じようなバランスの良い状態に達し得ないことが示されている。すなわち、合成組成では、ソリディティが明らかに低く、非常に粗い微細構造になる。

【0040】

合成原料から、天然ボーキサイトを使って製造されたものに近い、とりわけ圧縮エネルギーを減量できる、砥粒の特徴を得ようと試みるため、異なる3つの化学組成をもつ（ボーキサイト中に天然の状態で存在する様々な酸化物を添加したアルミナ）が、より高いアルミナ含有量（94 ~ 98%）をもつ粒を製造した。これらの粒は、その都度1400 ~ 1600 の2つの異なる温度で焼結し（T1 / T2、T1' / T2'など）し、これは図1のグラフおよび表B. 1 および表B. 2 の試料2a - 2b、3a - 3b、および4a - 4bに相当する。

第1の合成組成物（組成No. 2aおよび2bの試料）については、微細構造は組成No. 1bの試料よりも細かいが、ソリディティは同程度である。最も低いエネルギーをもつこの化学組成の試料（組成No. 2aの試料）では、天然ボーキサイトの組成を再現した合成試料（組成No. 1bの試料）よりも3倍高く、天然ボーキサイトで実現した試料（組成No. 1aの試料）よりも1.7倍高いG比が得られる。天然ボーキサイトで製造した粒の場合にすでにみられたように、微細構造を縮小することは、実践で使用される粒の性能に直接的なプラスの影響を与える。

【0041】

最小の圧縮エネルギーの第2の化学組成の試料（組成No. 3aの試料）については、

10

20

30

40

50

微細構造は組成 No. 1 b の試料よりも非常に細かいが（かつ組成 No. 1 a の試料と同等である）、組成 No. 1 b の試料と同レベルのソリディティである。この試料では、組成 No. 1 b の試料より 3.5 倍高く、組成 No. 1 a の試料より 2 倍高い G 比が得られる。これらの結果から、この微細構造が G 比および圧縮エネルギーに対し、非常に優れた影響を及ぼすことが認められる。

最小の圧縮エネルギーの組成 No. 4 a の試料については、微細構造は組成 No. 3 a よりも細かくはないが、組成 No. 1 b の試料よりは細かい。これに対して、ソリディティのレベルはこれら 2 つの試料よりも高く、組成 No. 1 a の試料に匹敵する。この組成 No. 4 a の試料では、組成 No. 1 b の試料より 3 倍高く、組成 No. 1 a の試料より 1.7 倍高い G 比が得られる。この組成 No. 4 a の試料では、圧縮エネルギーがより高いにもかかわらず、組成 No. 2 a の試料と同レベルの性能が得られる。このことから、特に微細構造のサイズを縮小して圧縮エネルギーをさらに抑えられれば、この組成 No. 4 a の潜在的な利点に期待できる。10

これらの例は、圧縮エネルギーと G 比との間の直接的な関係を明らかにしている。化学組成に応じて、圧縮エネルギーと G 比との相関は、ほぼ同じ勾配をもつが、高アルミナ含有量の合成化学組成については右にずれる傾向がある（図 1）。つまり、圧縮エネルギーの最小化によって G 比が上昇することは明らかである。粒の特徴は直接圧縮エネルギーに影響を与える。

【0042】

したがって、本発明の目的は、可能なかぎり小さい圧縮エネルギーが得られる 1 または複数の化学組成（および焼結温度）を特定することにある。このために、密度 - 微細構造 - ソリディティのバランスの最適化を求めていく。図 1 のグラフの枠 a は、目指す範囲（最良の G 比に相当する最小のエネルギー）を示している。この枠内の粒（組成 No. 2 a および 3 a）の特徴の分析によって、密度、微細構造、およびソリディティについて対象となる標的を選択することができる。20

基準 1：可能なかぎり細かく、任意のレベルによる 3 のサイズを超えない、好ましくは 1 ~ 2 の微細構造。

基準 2：3.5 g / cm³ 超、好ましくは 3.7 ~ 3.8 g / cm³ の十分な密度。

基準 3：4.5 超、好ましくは 5.5 超の十分なソリディティ。

【0043】

これらの基準の間には相関がある。すなわち、高温で焼結した粒は、一般的に高い密度およびソリディティをもつが、その代わりに微細構造が非常に粗くなる。逆に、低温で焼結した粒は、細かい微細構造をもつが、密度および / またはソリディティが過度に低く、十分な機械的耐性をもたない。したがって、目的は、これらの特徴全体が最良のバランスに達する、特定の焼結温度と組み合わせた 1 または複数の化学組成を見いだすことにある。30

【0044】

このために、各酸化物の好ましい濃度幅を見出すことを目的として、最初に、密度 - 微細構造のバランスを研究した。次に、十分な密度および細かい微細構造が得られた化学組成について、実践で最も性能の高い砥粒が得られる合成ボーキサイトの化学組成を厳選するため、ソリディティを特定した。40

したがって、実践で良好な研削能力を得るため、ソリディティが可能なかぎり高く、少なくともこれが天然ボーキサイトと等しい粒を追求する。

【0045】

C. 3) 密度 - 微細構造のバランス

上記の表 I の組成の範囲内において、極めて多くの組成を検査した。

例として、特に以下の表 C. 1 の組成を検査した。

【表15】

表C.1

CaO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0	7.5	0	7.5	0	85
1.25	3.75	1.25	3.75	0	90
2.5	7.5	0	0	0	90
2.5	7.5	2.5	7.5	0	80
0	0	0	7.5	0	92.5
1.25	0	0	7.5	0	91.25
2.5	7.5	0	7.5	0	82.5
0	7.5	2.5	0	0	90
2.5	0	0	0	0	97.5
1.25	0	2.5	7.5	0	88.75
2.5	0	2.5	7.5	0	87.5
1.25	7.5	0	7.5	0	83.75
0	7.5	2.5	7.5	0	82.5
1.25	7.5	2.5	0	0	88.75
1.25	0	2.5	0	0	96.25
0	0	0	0	0	100
2.5	0	0	7.5	0	90
0	7.5	0	0	0	92.5
1.25	7.5	2.5	7.5	0	81.25
0	0	2.5	7.5	0	90
0	0	2.5	0	0	97.5
2.5	0	2.5	0	0	95
2.5	7.5	2.5	0	0	87.5
1.25	0	0	0	0	98.75
1.25	7.5	0	0	0	91.25
0	1	0.5	0	0	98.5
0	2	1	0	0	97
0	0	0.5	1	0	98.5
0	0	1	2	0	97
0	1	0.5	0	2	96.5
0	2	1	0	2	95
0	2	2	0	2	94
1	1	1	1	1	95
1	1	1	1	2	94
0	2	2	2	0	94
2	2	0	2	0	94
1	1	1	2	1	94
2	0	2	0	2	94

10

20

30

40

0	2	0	2	2	94
0	2	2	0	2	94
0	0	0	2	0	98
1	1	0	1	1	96
1	2	1	1	1	94
0	1	1	1	1	96
2	2	2	2	2	90
2	0	0	2	2	94
2	0	0	0	0	98
1	1	2	1	1	94
0	2	0	0	0	98
1	1	1	1	0	96
0	0	0	0	2	98
1	1	1	0	1	96
2	2	2	0	0	94
1	0	1	1	1	96
0	0	2	0	0	98
2	0	2	2	0	94
0	0	2	2	2	94
2	1	1	1	1	94
2	2	0	0	2	94
0	1	2	0	2	95
0	0	2	1	2	95

10

20

【0046】

下記に説明するように、合成ボーキサイトの様々な化学組成に対応する最良の結果が提示されており、ここで各酸化物 (Fe_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CaO 、および MgO) は下記の表C.2に示されるように変動し、表C.4の1400および1600で実施した好ましい組成に対する焼結に対する密度および微細構造のデータを付している。

30

【表16】

表C.2

酸化物	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3
(%)	0.5 - 2.5	0.5 - 2.5	0 - 2	0.5 - 2.5	0.5 - 1.5	93.5 - 96.5

【0047】

100% Al_2O_3 の標準組成（「組成Ref」）、すなわちアルミナのみの化学組成（ SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、および CaO を含まない）が検査されたが、望ましい密度 - 微細構造バランスの粒は得られなかった。すなわち、焼結温度1400では密度が十分ではなく、1600では微細構造が過度に粗い（表C.3）。したがって、目的に到達するためにはアルミナに他の酸化物を添加する必要がある。

40

【0048】

別々に異なる酸化物が加えられた。例として、以下の表C.3の組成A、B、C、D、およびEについて、すべての酸化物は、2%の1つの酸化物を除いて、0%に等しい（ Al_2O_3 は常に98%）。1400では、 TiO_2 2%の組成Eを除くといずれの化学組成も十分な密度に達しなかったが、組成Eは過度に高い微細構造をもつ。1600では、これらすべての組成について、微細構造が過度に高い。これらの組成を1400での組成Refと比較すると、以下に気づく。

- TiO_2 の添加によって、顕著に密度が増加する (+ 0.7 g / cm³) が、微細構造も大幅に増加する（任意のレベルで2から4になる：+ 2）。

50

- SiO_2 の添加によって、密度が増加し (+ 0.2 g / cm³)、微細構造が減少する (- 1)。

- MgO および CaO の添加によって、わずかに密度が減少し (- 0.1 g / cm³)、わずかに微細構造が増加する (+ 1)。

- Fe_2O_3 の添加によって、わずかに密度が増加し (+ 0.1 g / cm³)、微細構造も同様である (+ 1)。

【0049】

組成 F については、すべての酸化物が 1 % に等しい (Al_2O_3 95 %)。ボーキサイト中に天然の状態で存在するすべての酸化物の 1 % 程度での組み合わせにより、1400 では、求める密度 - 微細構造のバランスが得られる。したがって、求める目的を達成する各酸化物の最適な濃度幅を見出すために、複数の酸化物を組み合わせ、同時に混合物中のそれらの濃度を変化させて、粒の特性に与えるこれらの影響をみるとことには意味がある。

【表17】

表C.3

組成番号	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	1400°C		1600°C	
							密度 (g/cm ³)	微細構造	密度 (g/cm ³)	微細構造
Ref	0	0	0	0	0	100	2.78	2	3.64	4
A	0	0	0	2	0	98	2.82	3	3.87	4
B	2	0	0	0	0	98	2.69	3	3.31	4
C	0	0	2	0	0	98	2.70	3	3.72	4
D	0	0	0	0	2	98	2.98	1	3.91	4
E	0	2	0	0	0	98	3.47	4	3.84	5
F	1	1	1	1	1	95	3.53	2	3.91	5

【0050】

下記の表 C . 4 は、各酸化物 (Fe_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CaO 、および MgO) が、0 ~ 2 % の間で変動する様々な合成ボーキサイトの化学組成と、1400 および 1600 で実施された 2 つの焼結に対応する密度および微細構造のデータを示している。

図 2 A、図 2 B、および図 2 C の 3 つのグラフは、18種の各化学組成について、(1400 および 1600 で実施された 2 つの焼結に対応する) 密度に応じた微細構造の変化を示している。枠 b は対象となる標的、すなわち密度 > 3.5 g / cm³ および任意のレベルで 3 を超えない微細構造を表している。

H、I、Q、S、およびUの5つの化学組成は、図 2 A 枠 b 内に位置しない密度 - 微細構造のバランスをもつ。これらの化学組成は、求める密度および微細構造がその焼結温度を問わず得られないため、除外した。その共通点は、 SiO_2 がないことである。これによって、優先基準は、求める合成ボーキサイトの組成に SiO_2 が存在することとなる。

【0051】

化学組成 P および R の密度に応じた微細構造の変化は、図 2 B に示されているように非常に限定的な温度範囲についてのみ枠 b 内を通過する。化学組成 P および R は、狭い温度範囲内で非常に精確な焼結温度の制御を要するため、あまり有利ではない。これらの組成 P および R は、 Fe_2O_3 をもたない。したがって、 Fe_2O_3 がないことは、 SiO_2 がないことと同様に、求める密度 - 微細構造のバランスの獲得に不利であると考えられる。さらに、目的を達成している残りの組成 F、G、J、K、L、M、N、O、T、V、および W をみると、いずれも 1 ~ 2 % の Fe_2O_3 をもつ。

【0052】

この段階で明らかになった化学組成の 2 つの基準は、 SiO_2 および Fe_2O_3 の存在である。1 ~ 2 % のこれら 2 つの各酸化物をもつすべての化学組成で、十分な密度および細かい微細構造の粒が得られる。したがって、これら 2 つの酸化物 (SiO_2 および Fe_2O_3)

10

20

30

40

50

₃) の変動幅は、0.5~2.5%で固定される。

他の3つの酸化物に関しては、それぞれ0~2%の変動で良好な密度・微細構造のバランスが得られることが分かる。ただし、化学組成F、G、J、K、L、M、N、O、T、V、およびWをより詳しく検査すれば、いくつかの好ましい範囲を特定できる可能性はある。

【0053】

図2Cは、最も細かい微細構造が得られる化学組成を示している。図2Cでは、6つの化学組成、すなわちF、G、J、M、T、およびWで任意のレベルに基づく1または2の細かい微細構造が得られる。これらの組成は、すべて1%のCaOおよび1%のMgOをもつ(MgO 2%の組成W以外)。制御した量のFe₂O₃(1%)、SiO₂(1~2%)¹⁰、およびTiO₂(0~2%)を伴う、粒子成長に強く影響することで知られるこれら2つの酸化物の配合によって、十分な密度(>3.5 g/cm³)および細かい微細構造(天然ボーキサイトで得られるものに匹敵する)をもつ粒が得られる。微細構造3の他の組成、すなわちK、L、N、O、およびVは、CaO、あるいはMgOをもつが、両方同時にはもない。

1400では、組成TおよびWのみがサイズ1の微細構造をもつ。その化学組成は、TiO₂0%、CaO 1%、Fe₂O₃ 1%、SiO₂ 1%という複数の共通点をもつ。組成Tより高い密度をもつ組成Wは2%のMgOをもち、一方組成Tはこれが1%である。

【0054】

2つの化学組成GおよびMでは、高い密度(および微細構造<3)が得られる。これら2つの化学組成GおよびMは、1400では、微細構造2と3.8 g/cm³の密度をもつ。これら2つの組成GおよびMは、1%のFe₂O₃、1%のMgO、1%のCaOをもつ。唯一の違いは、組成Gが2%のSiO₂、組成Mが2%のTiO₂をもつということである。この組成のタイプ(1%のFe₂O₃、CaO、およびMgO)については、2%のSiO₂の代わりに2%のTiO₂を添加しても、密度も微細構造も変わらない。²⁰

化学組成Wのみが1400~1600で枠b内にある。これは、0%のTiO₂、1%のCaO、1%のFe₂O₃、1%のSiO₂、および2%のMgOをもつ。

【0055】

したがって、TiO₂、CaO、およびMgOの好ましい含有量は、以下のとおりである。³⁰

- 0~1%のTiO₂。この酸化物によって、表Aの組成Eのように、顕著に密度が増加するが、同様に微細構造も大幅に増加する。これを制限するため、TiO₂の添加は最大1.5%とする。さらに密度を増加させるためにはむしろSiO₂を用いるが、これはこの酸化物が微細構造をほとんど変化させず、さらには減少させるためである(cf.組成D)。さらに、1600に達する広い温度範囲について求める標的内で密度・微細構造のバランスが得られる化学組成を求めるのであれば(cf.組成W)、これ以上TiO₂を添加しないことが好ましい。

- CaO 1%あるいは実践では0.5~1.5%のCaO、およびMgO 1~2%あるいは実践では0.5~2.5%のMgO。最も細かい微細構造が得られる化学組成(密度>3.5 g/cm³で)は、すべて1%のCaOをもつ。この酸化物の作用を最適にするためには、1~2%のMgOと組み合わせなければならない。⁴⁰

【0056】

表C.4中のすべての例は、94~96のAl₂O₃含有量をもつ。したがって、実践での変動幅は、93.5~96.5%に固定される。

【表18】

表C.4

組成番号	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	1400°C		1600°C	
							密度 (g/cm ³)	微細構造	密度 (g/cm ³)	微細構造
F	1	1	1	1	1	95	3.53	2	3.91	5
G	1	1	1	1	2	94	3.78	2	3.88	5
H	0	2	2	2	0	94	2.95	3	3.79	5
I	2	2	0	2	0	94	3.59	4	3.88	5
J	1	1	1	2	1	94	3.62	2	3.93	5
K	0	2	0	2	2	94	3.76	3	3.93	5
L	1	1	0	1	1	96	3.87	3	3.93	5
M	1	2	1	1	1	94	3.80	2	3.93	4
N	0	1	1	1	1	96	3.88	3	3.92	5
O	2	0	0	2	2	94	3.84	3	3.92	5
P	1	1	2	0	1	94	3.27	2	3.92	4
Q	1	1	1	1	0	96	2.29	3	3.63	4
R	1	1	1	0	1	96	3.34	2	3.92	4
S	2	2	2	0	0	94	2.11	1	3.23	4
T	1	0	1	1	1	96	3.47	1	3.90	4
U	2	0	2	2	0	94	2.51	1	3.27	4
V	0	0	2	2	2	94	3.67	3	3.94	4
W	1	0	2	1	1	95	3.69	1	3.68	3

【0057】

C.4) 密度 - 微細構造 - ソリディティのバランス

下記の表Dは、各酸化物 (Fe₂O₃、SiO₂、TiO₂、CaO、およびMgO) が0~2%の間で変動する様々な合成ボーキサイトの化学組成と、1400および1600で実施された2つの焼結に対応する密度、微細構造、およびソリディティのデータを示している。

【0058】

図3Aおよび図3Bの2つのグラフは、18種の各化学組成について、(1400および1600で実施された2つの焼結に対応する)ソリディティに応じた微細構造の変化を示している。枠cは、対象となる標的、すなわち任意のレベルで3を超えない微細構造、およびソリディティ > 45を表している。

10

20

30

【表19】

表D

組成番号	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	1400°C			1600°C		
							密度 (g/cm ³)	微細構造	ソリディティ	密度 (g/cm ³)	微細構造	ソリディティ
F	1	1	1	1	1	95	3.53	2	45	3.91	5	57
G	1	1	1	1	2	94	3.78	2	56	3.88	5	62
H	0	2	2	2	0	94	2.95	3	25	3.79	5	43
I	2	2	0	2	0	94	3.59	4	33	3.88	5	45
J	1	1	1	2	1	94	3.62	2	46	3.93	5	52
K	0	2	0	2	2	94	3.76	3	48	3.93	5	59
L	1	1	0	1	1	96	3.87	3	50	3.93	5	56
M	1	2	1	1	1	94	3.80	2	49	3.93	34	64
N	0	1	1	1	1	96	3.88	3	40	3.92	5	49
O	2	0	0	2	2	94	3.84	3	53	3.92	5	59
P	1	1	2	0	1	94	3.27	2	43	3.92	4	52
Q	1	1	1	1	0	96	2.29	3	30	3.63	4	49
R	1	1	1	0	1	96	3.34	2	44	3.92	4	55
S	2	2	2	0	0	94	2.11	1	38	3.23	4	46
T	1	0	1	1	1	96	3.47	1	43	3.90	4	60
U	2	0	2	2	0	94	2.51	1	35	3.27	4	43
V	0	0	2	2	2	94	3.67	3	45	3.94	4	51
W	1	0	2	1	1	95	3.69	1	45	3.78	3	65

【0059】

1) 1400 でのソリディティの分析

SiO₂をもたない化学組成H、I、Q、S、およびUは、適切なソリディティをもつことができない(<40)。前述でみたように、これらの試料は、そのほとんどが非常に低い密度をもち、これによって十分な機械的耐性をもつことができない。これは、最小限の密度を獲得することが、砥粒の満たすべき第一の基準であることを意味する。これらの試料の密度、微細構造、およびソリディティの分析から確認されるのは、良好なバランスを得るためにSiO₂を入れる必要があることである。この酸化物は、密度、微細構造、およびソリディティを満たすために最も重要なものの1つである。

【0060】

最もSiO₂含有量の多い(2%)化学組成G、K、O、およびVは、ソリディティ>45を示す。組成GおよびOのように、CaOももつ場合は、ソリディティがさらに高く>50となる。この酸化物をSiO₂と組み合わせると、顕著にソリディティが上昇する。逆に、1%のSiO₂、TiO₂、MgO、Fe₂O₃をもつがCaOをもたない組成Nは、より低いソリディティをもつことが分かる(ソリディティ<40をもつSiO₂のない組成を考慮しない場合)。

酸化鉄は、ソリディティに対し限定的ではあるがプラスの影響を及ぼす。それぞれ0および1%のFe₂O₃をもつ化学組成RおよびFの比較では、1ポイントのみのソリディティの増加という結果となった。増加は、Fe₂O₃が1から2%になっても同一である(化学組成FおよびJ)。様々な例の密度・微細構造の組み合わせの分析は、Fe₂O₃を入れる利点を示しており、これはソリディティを考慮すれば確認される。最も高いソリディティをもつ組成、すなわち組成G、L、およびOは、1~2%のFe₂O₃をもつ。

【0061】

MgOはソリディティを低下させる傾向がある。それぞれ0および1%MgOをもつ組成LおよびFの比較は、5ポイントのソリディティの低下を示している。これに対して、他の酸化物の配合、すなわちCaO 1%、TiO₂ 0%、Fe₂O₃ 1%、およびSiO₂ 1%(化学組成TおよびW)では、MgO濃度を1から2%に引き上げることによって、ソリディティを2ポイント上げることができる。したがって、いくつかの化学組成(例えば組成TおよびW)では、この酸化物MgOはソリディティを下げる作用はないと考えら

10

20

30

40

50

れる。

酸化チタンは、ソリディティを上昇させる。これは、この酸化物の存在が所定の温度で高い密度を得やすくすることと関係する。 TiO_2 濃度がそれぞれ0から1、次いで2%になる化学組成T、F、およびMのソリディティは、2ポイント(TiO_2 0から1%へ)および4ポイント(TiO_2 1から2%へ)上昇する。

【0062】

2) 1600 でのソリディティの分析

この温度では、 SiO_2 をもたない化学組成を除いて、他のすべての化学組成で十分なソリディティ(>45)が得られ、目的を達成している。これは、おそらくこの焼結温度で得られる非常に高い密度に関係している。粒は高温で焼結され、これによって大きな機械的耐性が与えられる。

これに対して、組成Wを除くと、前記組成は過度に粗い微細構造をもつ。化学組成W(他の各酸化物が1%)における、 TiO_2 がなく、多量のMgOが組み合わさった状態は、より高温で焼結が行われる場合、最良の組成であると考えられる。

最良の化学組成(枠c内)は、G、M、T、およびWである。これらは、CaO 1%、 Fe_2O_3 1%、 TiO_2 0~2%、MgO 1~2%、 SiO_2 1~2%、および94~96%の Al_2O_3 をもつ。

10

【図1】

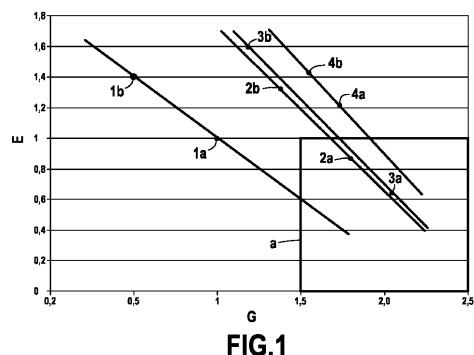


FIG.1

【図1A】

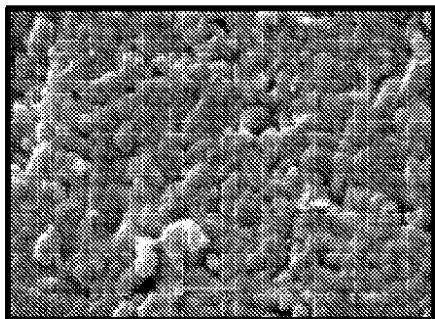


FIG.1A

【図1B】

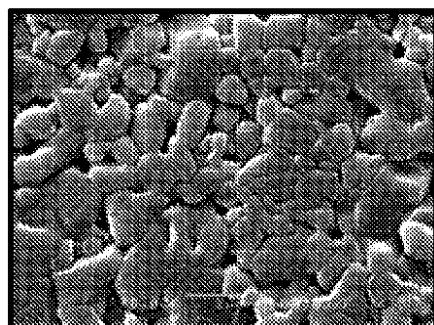
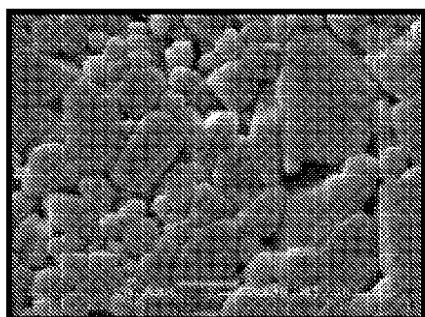
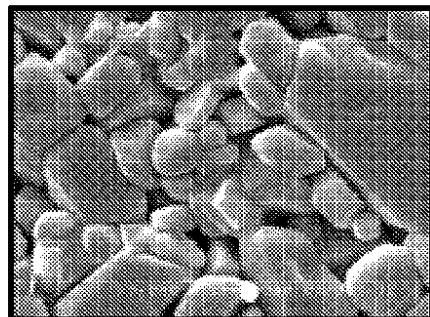


FIG.1B

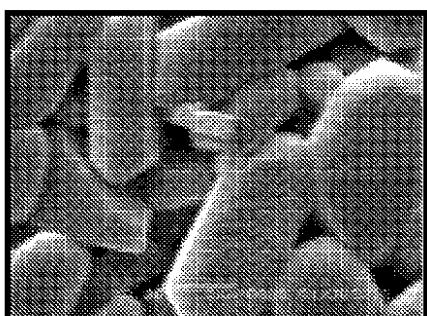
【図1C】

**FIG.1C**

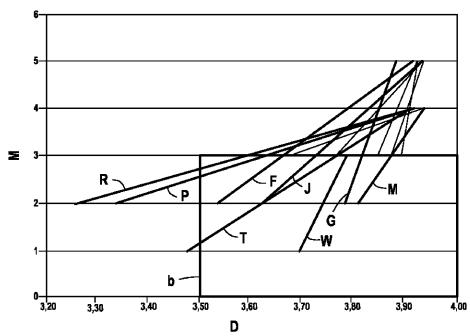
【図1D】

**FIG.1D**

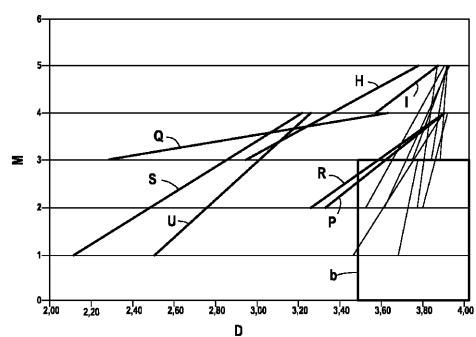
【図1E】

**FIG.1E**

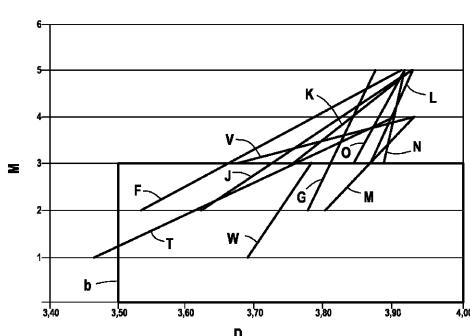
【図2B】

**FIG.2B**

【図2A】

**FIG.2A**

【図2C】

**FIG.2C**

【図3A】

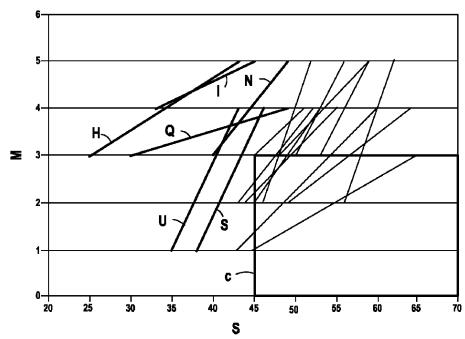


FIG.3A

【図3B】

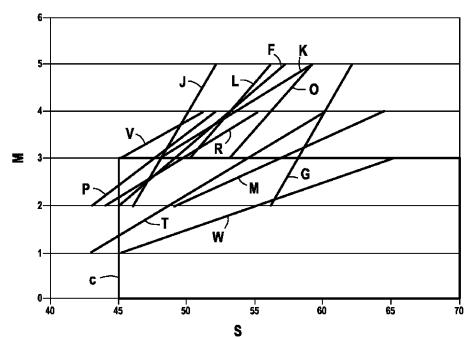


FIG.3B

フロントページの続き

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
(74)代理人 100162422
弁理士 志村 将
(72)発明者 デュモン ダヴィド
フランス 13120 ガルダンヌ ロティスマン ラ ピネード デュ クラウ 57
(72)発明者 ベルザティ セゴレーヌ
フランス 13770 ヴネル ブラース ド レグリース レ ジスナール 2

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0259718(US, A1)
米国特許第09073177(US, B2)
国際公開第2016/008970(WO, A1)
国際公開第2012/060211(WO, A1)
特表2003-510417(JP, A)
特開平03-234785(JP, A)
特表2005-518474(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/14
C09G 1/02
C04B 35/00 - 35/047
C04B 35/053 - 35/106
C04B 35/109 - 35/22
C04B 35/45 - 35/457
C04B 35/547 - 35/553
B24D 3/00 - 99/00
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)