



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1996/10/15
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1997/04/24
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2004/10/05
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1998/04/08
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1996/001609
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1997/014759
(30) Priorité/Priority: 1995/10/16 (95/12316) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C09K 3/14
(72) Inventeur/Inventor:
ALARY, JEAN-ANDRE, FR
(73) Propriétaire/Owner:
PEM ABRASIFS REFRACTAIRES, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : GRAINS ABRASIFS A BASE D'ALUMINE ET PROCEDE DE PREPARATION DE CES GRAINS
(54) Title: ALUMINA-BASED ABRASIVE GRAINS AND METHOD FOR PREPARING SAME

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne des grains abrasifs à base d'alumine présentant une peau constituée d'un mélange d'hydrate d'alumine finement dispersé et de silicate de sodium. Elle concerne également un procédé de fabrication de tels grains consistant à: préparer un gel par mélange d'une solution de silicate de sodium et d'une solution colloïdale d'hydrate d'alumine en milieu acide, enrober les grains abrasifs à l'aide de ce gel en quantité comprise entre 0,1 et 5 % de leur poids, soumettre les grains enrobés à un séchage entre 100 et 500 ° C. Les grains selon l'invention sont utilisés dans la fabrication de toiles et papiers abrasifs ainsi que de meules.



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09K 3/14, C04B 35/11	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/14759 (43) Date de publication internationale: 24 avril 1997 (24.04.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01609 (22) Date de dépôt international: 15 octobre 1996 (15.10.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/12316 16 octobre 1995 (16.10.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): PECHINEY ELECTROMETALLURGIE [FR/FR]; Tour Manhattan, 6, place de l'Iris, La Défense 2, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): ALARY, Jean, André [FR/FR]; 73, rue de la Centrale, F-74190 Chedde (FR). (74) Mandataire: MOUGEOT, Jean-Claude; Péchiney, 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cédex 03 (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: ALUMINA-BASED ABRASIVE GRAINS AND METHOD FOR PREPARING SAME

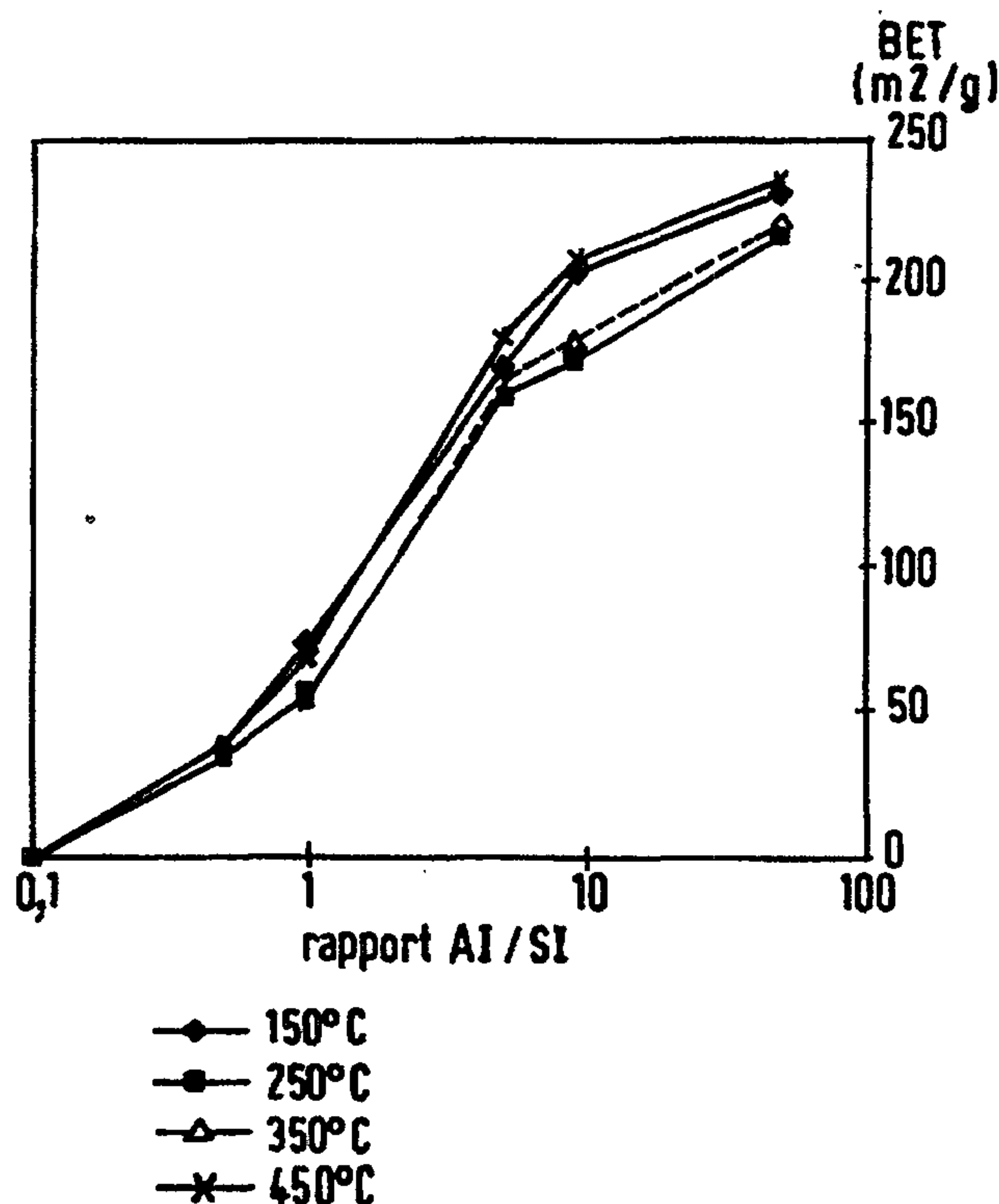
(54) Titre: GRAINS ABRASIFS A BASE D'ALUMINE ET PROCEDE DE PREPARATION DE CES GRAINS

(57) Abstract

Alumina-based abrasive grains with a skin consisting of a mixture of finely dispersed hydrated alumina and sodium silicate are disclosed. A method for making such grains, wherein a gel is prepared by mixing together a sodium silicate solution and a colloidal solution of hydrated alumina in an acidic medium, the abrasive grains are coated with the resulting gel in an amount of 0.1-5 % based on the weight thereof, and the coated grains are dried at 100-500 °C, is also disclosed. Said grains are useful for making abrasive cloths and papers as well as grinding wheels.

(57) Abrégé

L'invention concerne des grains abrasifs à base d'alumine présentant une peau constituée d'un mélange d'hydrate d'alumine finement dispersé et de silicate de sodium. Elle concerne également un procédé de fabrication de tels grains consistant à: préparer un gel par mélange d'une solution de silicate de sodium et d'une solution colloïdale d'hydrate d'alumine en milieu acide, enrober les grains abrasifs à l'aide de ce gel en quantité comprise entre 0,1 et 5 % de leur poids, soumettre les grains enrobés à un séchage entre 100 et 500 °C. Les grains selon l'invention sont utilisés dans la fabrication de toiles et papiers abrasifs ainsi que de meules.



GRAINS ABRASIFS A BASE D'ALUMINE
ET PROCEDE DE PREPARATION DE CES GRAINS

5

Domaine technique

L'invention concerne le domaine des grains abrasifs à base d'alumine, tels que des grains de corindon ou corindon-zircone
10 électrofondus ou de bauxite frittée, destinés aussi bien à la fabrication de toiles et papiers abrasifs que de meules.

Etat de la technique

15 La recherche de matériaux abrasifs de plus en plus performants a donné naissance, ces dernières années, à des produits haut de gamme issus des technologies céramiques les plus sophistiquées.

Ainsi les brevets EP 0168606, EP 0171034 et EP 0291029 de
20 NORTON, EP 0200487, EP 273569, EP 0373765 et EP 0471389 de 3M, EP 0263810 et EP 0368837 de TREIBACHER CHEMISCHE WERKE décrivent l'obtention d'abrasifs en alumine frittée polycristalline. Pour la plupart d'entre eux, ils sont obtenus en combinant les avantages des méthodes de synthèse issues des
25 techniques sol-gel, des techniques d'amorçage de cristallisation par ensemencement de fines particules de même nature que le matériau à réaliser, et de la réalisation de composites céramiques.

Les propriétés de ces matériaux sont proches de celles des
30 céramiques microcristallines à forte teneur en alumine, généralement plus de 95% quand il ne s'agit pas de composites à dispersoïdes de zircone ou de nitrure de titane. Leur microdureté et leur tenacité sont supérieures à celles des produits électrofondus et leur pouvoir abrasif est nettement
35 amélioré.

Toutefois, ces matériaux, qui utilisent des matières premières plus nobles et mettent en oeuvre des procédés de synthèse plus

sophistiqués, ont des coûts de revient nettement plus élevés que ceux des produits électrofondus.

Par ailleurs, la brevet EP 0304616 de LONZA décrit des grains abrasifs à base d'alumine traités superficiellement avec une substance hygroscopique et/ou hydrophile. Le but de ce traitement est d'améliorer la capacité des grains à monter dans le champ électrostatique utilisé pour orienter les grains au moment de leur dépôt sur une toile ou un papier préencollé. L'aptitude des grains à se déplacer dans le champ électrostatique, qu'on appelle "montée dans le champ", dépend alors de la quantité d'eau absorbée, qui dépend elle-même très largement des conditions climatiques, plus précisément du taux d'humidité de l'atmosphère prévalant au moment de l'opération de dépôt sur la toile ou le papier.

15

But de l'invention

L'invention a pour but d'obtenir, à partir de matériaux abrasifs traditionnels et de prix de revient modérés tels que le corindon brun ou blanc ou le corindon-zircone électrofondus, et la bauxite ou l'alumine frittées, des propriétés d'usage proches de celles des matériaux haut de gamme décrits ci-dessus, ainsi qu'une aptitude satisfaisante à monter dans le champ électrostatique quelles que soient les conditions climatiques du moment et du lieu dans le cas de la fabrication de toiles et papiers abrasifs.

25

Objet de l'invention

L'invention repose sur trois constatations faites par la demanderesse au cours de ses recherches:

- la première est qu'une montée dans le champ électrostatique rapide et indépendante du taux d'humidité de l'atmosphère peut être obtenue en utilisant un revêtement non pas hygroscopique ou hydrophile, mais un revêtement contenant de l'eau de constitution, c'est-à-dire dans lequel les molécules d'eau font partie intégrante de la composition

35

chimique du produit, par exemple sous forme d'hydrate, et qui soit insensible à l'eau, c'est à dire insoluble dans l'eau et inerte chimiquement vis-à-vis de l'eau, du moins dans les conditions normales.

10 - la seconde est que l'adhérence d'un matériau granulaire sur un support est étroitement liée à son état de surface, que le support soit organique, par exemple une résine sur une toile de papier, ou minéral, comme dans le cas d'une meule vitrifiée. Plus le matériau est rugueux, plus il offre de points d'ancrage au support auquel il est destiné. La propriété physique reliée à cette aptitude est la surface spécifique.

- la troisième est que cette adhérence dépend également de l'aptitude du matériau granulaire à réaliser une liaison chimique avec le support.

L'invention a ainsi pour objet des grains abrasifs à base d'alumine tels que des grains de corindon ou de corindon-zircone électrofondus et de bauxite ou d'alumine frittées, présentant une peau constituée essentiellement d'un mélange d'hydrate d'alumine finement dispersé (5 à 95% en poids) et de silicate de sodium (5 à 95% en poids). Cette peau représente
20 de préférence 0,1 à 5% en poids du grain. Par finement dispersé, on entend issu d'une solution colloïdale.

Le grain revêtu présente une surface spécifique multipliée par un facteur compris entre 5 et 100 par rapport à celle des grains non revêtus, ce facteur multiplicatif étant d'autant plus grand que la granulométrie du grain à revêtir est grossière.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de tels grains consistant à:

- 30 - préparer un gel constitué d'un mélange d'hydrate d'alumine colloïdal et de silicate de sodium en milieu aqueux légèrement acide,
- à enrober les grains à l'aide de ce gel en quantité comprise entre 0,1 et 5% du poids du grain,

- à sécher les grains enrobés à une température comprise entre 100 et 500°C.

L'hydrate d'alumine utilisé est de préférence le monohydrate sous forme de boehmite. La solution acide utilisée pour la préparation du gel est, de préférence, une solution contenant de 0,5 à 30% en poids d'acide nitrique, acétique ou perchlorique.

Brève description des Figures

La figure 1 représente l'évolution de la surface spécifique BET d'un gel en fonction de sa composition, représentée par le rapport Al/Si, et ce, pour des températures de séchage comprises entre 150°C et 450°C pendant 30 mn.

Description de l'invention

Le procédé selon l'invention consiste d'abord à préparer un mélange d'une solution commerciale de silicate de sodium avec une solution colloïdale d'hydrate d'alumine dispersible dans une solution aqueuse faiblement acide. L'hydrate d'alumine est de préférence un monohydrate sous la forme cristallographique de boehmite. L'acide doit être en mesure de peptiser l'hydrate d'alumine; c'est le cas, en particulier, pour les acides acétique, perchlorique et nitrique. La concentration de la solution aqueuse d'acide doit rester faible, entre 0,5 et 30% en poids, et, de préférence, entre 1,5 et 5%.

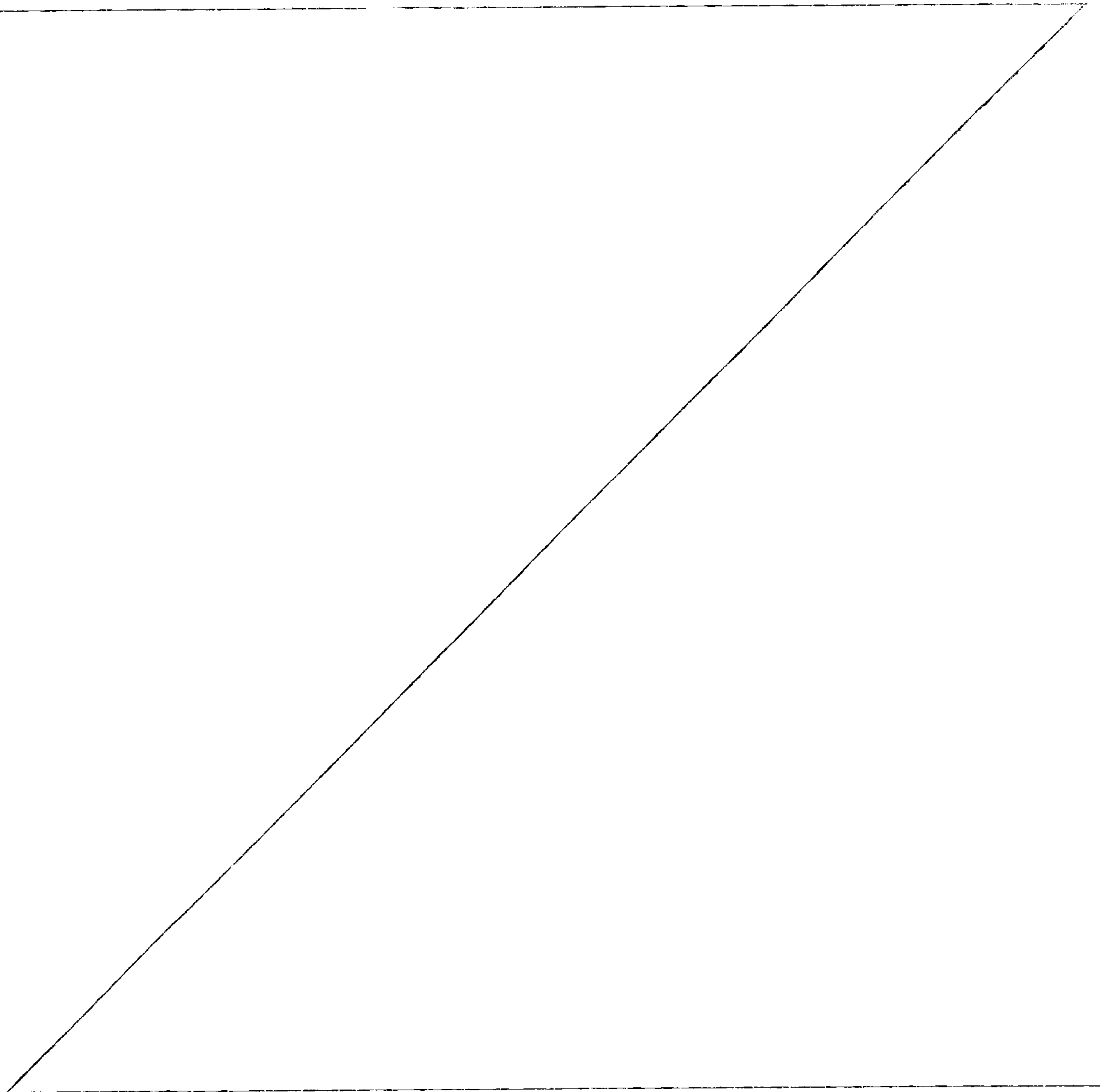
Après agitation pendant quelques minutes, la solution colloïdale d'alumine se stabilise et peut être mélangée à la solution de silicate pour obtenir le gel d'enrobage des grains.

L'enrobage se fait dans un mélangeur de poudres minérales, par exemple un tambour rotatif du type de ceux utilisés pour la préparation du béton. On procède ensuite au séchage, qui peut se faire en continu sur un tapis roulant à la sortie du mélangeur.

4a

La surface spécifique du grain enrobé dépend d'une part de la composition du mélange silicate-alumine et d'autre part de la température de séchage. On a représenté à la figure 1, pour des températures de séchage comprises entre 150 et 450°C pendant 30 mn, l'évolution de la surface spécifique BET du gel en fonction de sa composition, représentée par le rapport Al/Si.

On constate qu'avec une solution contenant de l'ordre de 10% de silicate et de 90% d'hydrate d'alumine, il est possible, même à une température de séchage de 150°C, d'obtenir des surfaces spécifiques élevées, supérieures à 200 m²/g. Ce



résultat est intéressant, car l'utilisation d'une température de séchage faible permet d'économiser l'énergie et réduire le coût de fabrication. On peut d'autre part ajuster la composition du mélange en fonction des propriétés recherchées dans l'application visée.

Dans tous les cas, on obtient, par le procédé selon l'invention, une augmentation d'au moins 5 fois de la surface spécifique par rapport aux grains non enrobés, et, dans de nombreux cas, de plus de 50 fois.

10 Les grains abrasifs selon l'invention peuvent être utilisés pour la fabrication de toiles ou papiers abrasifs. Ils sont alors déposés sur le support préencollé à l'aide du champ électrostatique généré par deux plaques conductrices entre lesquelles est appliquée une tension électrique élevée, de
15 l'ordre de 40 kV. Les grains abrasifs montent vers l'une des plaques électriques en rencontrant sur leur chemin le support préencollé qu'on y a placé. La surface spécifique élevée des grains selon l'invention, permettant vraisemblablement l'accrochage d'un plus grand nombre de charges
20 électrostatiques par un effet analogue à l'effet de pointes, conduit à une montée dans le champ plus rapide, en particulier lorsque le taux d'humidité relative de l'atmosphère devient trop faible (par exemple $< 30\%$) ou que les grains sont trop gros ou trop petits. On obtient par ailleurs une bonne
25 résistance à l'arrachement des grains, du fait que leur peau a une grande surface spécifique et, dans le cas de l'hydrate d'alumine, qu'elle est de même nature chimique que le reste du grain.

Les grains selon l'invention peuvent également servir à la
30 fabrication de meules abrasives par incorporation dans une résine. Ces meules présentent, en particulier à chaud, des propriétés mécaniques et abrasives nettement améliorées par rapport aux meules réalisées à partir de grains non enrobés, ce qui les rend particulièrement aptes à des applications
35 telles que le décriquage des aciers en sidérurgie.

Exemples

On a approvisionné une solution A de silicate de sodium à 28,1% de silice, commercialisée par RHONE-POULENC sous la référence "Silicate de sodium liquide 16N34".

- 5 On a préparé d'autre part une solution B par dispersion, dans une solution dans l'eau de 2% en poids d'acide nitrique PROLABO "Rectapur*" de densité 1,40, de monohydrate d'alumine dispersible DISPERAL* commercialisée par la société CONDEA CHIMIE. On obtient ainsi, après agitation d'une dizaine de 10 minutes, une solution colloïdale d'alumine à 30% en poids, dont la stabilité à température ambiante est au moins de 8 h.

Exemple 1

- 15 On a préparé un mélange C par addition de 18% (en poids) de solution A à 82% de solution B.

On a traité avec ce mélange C des grains de corindon brun SE154 de PECHINEY ELECTROMETALLURGIE de granulométrie moyenne P50, P100 et P800 selon la nomenclature de la Fédération 20 Européenne des producteurs d'abrasifs (FEPA), et des grains de corindon blanc de granulométrie moyenne P80, en utilisant une quantité de 10 kg par tonne de grains abrasifs. L'enrobage a été effectué dans un appareil du type bétonnière pendant une durée de 20 mn, et le séchage à 150°C dans un séchoir continu 25 à tapis réglé à un débit de 500 kg/h.

On a comparé les surfaces spécifiques BET en m²/g des grains non traités et traités. Les résultats sont les suivants:

grains	non traités	traités
30 corindon brun P50	< 0,03	2,30
P100	< 0,03	1,60
P800	0,60	2,92
corindon blanc P80	< 0,03	1,70

35

On constate que la surface spécifique est multipliée par 5 pour la plus petite granulométrie et par plus de 50 dans les

* (marques de commerce)

autres cas.

Pour caractériser l'aptitude à monter dans le champ électrostatique lors de la fabrication de toiles et papiers abrasifs, on a mesuré le temps nécessaire pour déplacer 2,5 g de grains abrasifs dans un champ électrostatique obtenu par l'application d'une tension électrique de 40kV entre 2 électrodes distantes de 10 cm l'une de l'autre et placées dans une enceinte à hygrométrie contrôlée, respectivement à 20% et 60% d'humidité relative.

10 Les résultats sont les suivants:

montée dans le champ à: 20% HR		60% HR			
	Traités	Non traités	Traités	Non traités	
15	P50	6,7 s	11,5 s	6,2 s	10,5 s
	P100	3,7 s	9,1 s	3,9 s	6,7 s
	P800	9,8 s	impossible	10,2 s	impossible
	P80	4,2 s	13,1 s	3,4 s	3,9 s

Il apparaît clairement que l'augmentation de la surface spécifique des grains traités selon l'invention améliore nettement leur aptitude à monter dans le champ électrostatique, et que cette amélioration devient pratiquement indépendante du taux d'humidité de l'atmosphère.

25 Exemple 2

On a préparé un mélange C par addition de 2,4 kg (soit 30%) de solution A et 5,6 kg (soit 70%) de solution B. Ces 8 kg de mélange C ont été mélangés à 1 t de grains de bauxite frittée SO 200 G 20 de PECHINEY ELECTROMETALLURGIE, de diamètre compris entre 0,9 et 1,1 mm et de longueur telle que 85% des grains ont un rapport longueur sur diamètre compris entre 2,5 et 1.

Après agitation de 20 mn, les grains enrobés sont séchés à la température de 250°C par passage dans un séchoir à tapis réglé à un débit de 500 kg/h.

On a réalisé 2 séries de meules résinoïdes de 610 mm de

diamètre et pesant 63 kg, chargées l'une avec 50% en poids de grains non traités, l'autre avec la même proportion de grains traités.

Pour évaluer leur résistance mécanique à température ambiante et à chaud (après 30 mn à 250°C), on a réalisé une série d'éprouvettes de 120 mm de longueur et de 10 mm d'épaisseur, soumises à un test de traction à l'aide d'une machine de traction INSTRON INSTRUMENTS, pour mesurer la résistance à la rupture R et le module d'élasticité.

10 Les résultats sont les suivants:

	grains	20°C		250°C	
		nus	traités	nus	traités
15	R (MPa)	70,3	82,8	43,4	46,2
	E (GPa)	42,0	44,9	19,0	24,0

On constate une amélioration générale pour les grains traités, en particulier une augmentation de 25% du module d'élasticité à chaud.

Pour évaluer l'influence du traitement des grains sur les propriétés abrasives de ces meules utilisées pour le décriquage des aciers, on a réalisé des essais de meulage à froid sur un acier inoxydable ferritique à 17% de chrome, et à chaud sur un acier inoxydable austénitique à 18% de chrome et 10% de nickel, dans les conditions suivantes:

- pression sur la meule: 1 tonne
- angle de meulage: 70°
- vitesse de meulage: 80 m/s.

30 Les résultats sont les suivants en kg de métal enlevés par meule

	ferritique	austénitique
grains non traités	1100	2500
35 grains traités	1500	2800

On constate une amélioration significative du rendement de la

meule utilisant les grains enrobés, d'autant plus nette que la température de travail est élevée.

5

10

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Grain abrasif à base d'alumine, caractérisé en ce qu'il présente une peau, représentant de 0,1 à 5% en poids du grain, constituée essentiellement d'un mélange d'hydrate d'alumine issu d'une solution colloïdale pour 5 à 95% de son poids, et de silicate de sodium, pour 5 à 95% de son poids.
2. Grain abrasif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est en corindon brun ou blanc électrofondu.
3. Grain abrasif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est en bauxite ou alumine frittée.
4. Toile ou papier abrasif réalisé par dépôt de grains selon l'une des revendications 1 à 3 sur une toile ou un papier préencollé.
5. Meule abrasive réalisée par incorporation de grains selon l'une des revendications 1 à 3 dans une résine.
6. Procédé de traitement de grains abrasifs consistant à:
 - préparer un gel par mélange d'une solution de silicate de sodium et d'une solution colloïdale d'hydrate d'alumine en milieu acide,
 - enrober les grains abrasifs à l'aide de ce gel en quantité comprise entre 0,1 et 5% de leur poids,
 - soumettre les grains enrobés à un séchage entre 100 et 500°C.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'hydrate d'alumine est un monohydrate sous forme de boehmite.
8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7,

caractérisé en ce que la solution acide contient de 0,5 à 30% en poids d'acide nitrique, acétique ou perchlorique.

5

10

15

20

25

30

35

1/1

