

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6363227号  
(P6363227)

(45) 発行日 平成30年7月25日(2018.7.25)

(24) 登録日 平成30年7月6日(2018.7.6)

(51) Int.Cl.	F 1
C09K 3/14 (2006.01)	C09K 3/14 550D
B24D 3/00 (2006.01)	B24D 3/00 310D
C01F 7/02 (2006.01)	B24D 3/00 320A C01F 7/02 K

請求項の数 11 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-561742 (P2016-561742)
(86) (22) 出願日	平成27年4月10日 (2015.4.10)
(65) 公表番号	特表2017-519846 (P2017-519846A)
(43) 公表日	平成29年7月20日 (2017.7.20)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2015/057908
(87) 國際公開番号	W02015/158632
(87) 國際公開日	平成27年10月22日 (2015.10.22)
審査請求日	平成28年10月27日 (2016.10.27)
(31) 優先権主張番号	102014105600.0
(32) 優先日	平成26年4月17日 (2014.4.17)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)
(31) 優先権主張番号	102015103934.6
(32) 優先日	平成27年3月17日 (2015.3.17)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	514131294 センター フォア ア布拉シブズ アンド リフラクトリーズ リサーチ アンド ディベロップメント ツェー アー エア エア テー ゲゼルシャフト ミット ペシュレンクトル ハフツング オーストリア アー 9524 フィラッハ ザンクト マグダレン ゼーバッハ アレー 64
(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 幸喜
(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(74) 代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸化チタン及び／又は炭素を含む表面コーティングを有する電気溶融酸化アルミニウムに基づく  
砥粒

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸化チタン及び炭素を含む表面コーティングを有する電気溶融酸化アルミニウムに基づく  
砥粒であって、温度処理によって前記砥粒表面で形成された酸化チタン及び炭素粒子の  
化合物が、前記砥粒表面に堅固に連結されている砥粒において、

前記砥粒表面と、 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する前記酸化チタン及び炭素化合物との間に、追加の結合剤なしで直接的な堅固な結合が形成されていることを特徴とする砥粒  
。

## 【請求項 2】

前記表面に堅固に連結された前記酸化チタン及び炭素化合物が、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の  
平均粒径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の砥粒。

## 【請求項 3】

前記表面コーティングの質量百分率が、未処理砥粒の質量に基づいて、 $0.01 \sim 5\%$ で  
あることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の砥粒。

## 【請求項 4】

前記表面コーティングが、 $10 \mu\text{m}$ 未満の層厚さを有することを特徴とする請求項 1 ~ 3  
のいずれか 1 項に記載の砥粒。

## 【請求項 5】

前記酸化チタン及び炭素粒子が、前記砥粒表面上に $800$  超える温度で焼結されている  
ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の砥粒。

10

20

## 【請求項 6】

前記酸化チタン及び炭素粒子が、前記砥粒表面上に1000 超える温度で焼結されていることを特徴とする請求項 1 ~ 5のいずれか1項に記載の砥粒。

## 【請求項 7】

前記酸化チタン及び炭素粒子が、前記砥粒表面上に1250 超える温度で焼結されていることを特徴とする請求項 1 ~ 6のいずれか1項に記載の砥粒。

## 【請求項 8】

$TiO_2$ と炭素の混合物を用いる場合、焼結前に $TiO_2$ 対炭素の比が10:1 ~ 1:10であることを特徴とする請求項 1 ~ 7のいずれか1項に記載の砥粒。

## 【請求項 9】

酸化チタン及び炭素を含む表面コーティングを有する電気溶融酸化アルミニウムに基づく砥粒の調製方法であって、前記コーティングに応じて形成される酸化チタン及び炭素化合物が、前記砥粒表面に堅固に連結され、砥粒と、10nm ~ 10  $\mu m$ の平均粒径を有する酸化チタン及び炭素粒子との混合物を作製し、前記酸化チタン及び炭素粒子を、追加の結合剤なしで、800 超えの温度にて前記砥粒表面上に焼結されることを特徴とする方法。

10

## 【請求項 10】

10nm ~ 50nmの平均粒径を有する高分散性酸化チタンを酸化チタン粒子として使用することを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

10nm ~ 50nmの平均粒径を有するカーボンブラックを炭素粒子として使用することを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、酸化チタン及び / 又は炭素を含む表面コーティングを有する電気溶融(electrofused)酸化アルミニウムに基づく砥粒(abrasive grain)に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

砥粒は、特に表面を機械加工するために遊離又は固定形で用いられる。固定形の場合、砥粒は、研磨ベルト、研磨紙、研削砥石又は他の固定研磨材の形態で用いられ、表面の機械加工効率は、砥粒自体の特性によって決まるのみならず、かなりの程度まで、それぞれの研磨材における砥粒の一体化のタイプ及び安定性にも左右される。そのため砥粒とバインダー相との間の結合面が特に重要である。前記結合面は、砥粒を結合から断ち切るのに必要な力を決定する。砥粒が硬くかつ安定であるほど、研削によって砥粒が結合から抜け出し易いので、結合面における結合及び接着力への要求が大きい。

30

砥粒の大部分は、特に溶融プロセスを用いて製造される砥粒は、相対的に滑らかな表面を有し、それは研磨材におけるそれらの一体化にとっては不利な効果を有し、大いに接着力に基づいている。この問題を解決するため、表面を粗くするか又は拡大し、ひいてはそれぞれ、一体化を改善するための多くの方法がこれまでに既に提案されている。

## 【0003】

40

U.S. 2,527,044 Aは、樹脂固定研磨材における埋め込みを改善するように、微粒子の金属酸化物粒子、例えば酸化鉄のコーティングを備えた溶融酸化アルミニウム砥粒を開示している。ガラス様バインダーによって砥粒の表面に金属酸化物粒子が付着している。

U.S. 2,541,658は、リン酸バインダー及び酸化鉄顔料を有する砥粒コーティングを開示している。

EP 0 014 236 A1は、酸化アルミニウムに基づく酸化チタン含有砥粒の処理を開示している。この砥粒の上にはセラミック密集体塊の層が融合している。その結果、砥粒の構造の変化に伴って、砥粒に含まれている酸化チタンの酸化が同時に起こる。

EP 0 080 604 B1によれば、摩耗活性微細粒を有するコーティングに応じて、微細粒子がガラスフリットによって摩耗活性物質と一緒に砥粒面に適用される。

50

DE 102 57 554 B4には、水性結合剤及び一般組成 $A_xB_yO_z$ の複雑な微粒子酸化物化合物のコーティングを備える砥粒が記載されている。

微細粒子を適用してバインダーを用いて砥粒表面に付着させることによって砥粒表面を拡大させる場合の上記方法の欠点は、研削作業中に高い応力及び強い加熱のため結合の安定性が低下すること及び砥粒が研磨材結合から抜け出すことである。

#### 【0004】

EP 0 346 832は、追加の結合剤なしで、高分散性親水性金属酸化物で被覆された被覆炭化ケイ素砥粒を開示している。従って高分散性親水性金属酸化物は、好ましくは乾燥状態で砥粒と混合され、その後に砥粒の表面に付着する。しかしながら、この場合はバインダーを放棄したけれども、粒子が物理的接着によってのみ表面に付着するという事実のため、研削作業中に研磨材における結合の安定性が低下し、砥粒が結合から抜け出す。

EP 0 652 918は、金属酸化物コーティングを含む砥粒を開示している。この特許では、酸化アルミニウム砥粒の前駆体が金属アルコキシドを含むコーティング組成物で被覆され、被覆粒子は熱処理を受け、その結果、粒子の表面に自生的に結合した酸化物コーティングが得られる。乾燥及びか焼後のベーマイト分散系からゾルゲル法により得られ、金属アルコキシドを含む溶液を用いて処理されるグリーンボディ(green body)を基礎粒子として使用する。このように処理されたグリーンボディが400 ~ 1000 の温度処理受けると、金属アルコキシドの金属酸化物への変化が起こり、この金属酸化物が基礎粒子の表面に自生的に結合する。引き続き被覆基礎粒子が1200 ~ 1650 の温度で焼結されると、酸化アルミニウム砥粒が得られる。この方法の欠点は、非常に複雑であり、さらにゾルゲル法によって得られる砥粒に限定されることである。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

この結果として、特に溶融プロセスによって製造される砥粒のための、最新技術に比べて利点を有するコーティングの必要性が未だにある。

従って、本発明の目的は、拡大表面を備える電気溶融酸化アルミニウムに基づく被覆砥粒であって、強力な機械的及び熱的応力を受けてさえ研磨材に良くかつ永久的に一体化可能であり、ひいては最新技術の上記欠点を有しない砥粒を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

この目的は、酸化チタン及び/又は炭素を含む表面コーティングを有する電気溶融酸化アルミニウムに基づく砥粒であって、温度処理によって砥粒表面に形成される酸化チタン及び/又は炭素粒子の化合物が砥粒表面に堅固に連結されている砥粒を用いて解決される。従って、追加の結合剤なしで、砥粒表面と、10nm ~ 10 μmの平均粒径を有する酸化チタン及び/又は炭素化合物との間の反応性焼結によって直接的な堅固な結合が形成される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0007】

【図1】2質量%のTiO<sub>2</sub>で被覆された砥粒の表面を2.000倍の倍率で示す画像である。

【図2】1質量%の炭素で被覆された砥粒の表面を2.000倍の倍率で示す画像である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0008】

電気溶融酸化アルミニウムに基づく砥粒の表面構造を改善する可能性を検索すると、微粒子の反応性酸化チタンによるコーティング及びその後の温度処理に応じて、追加の結合剤なしで、砥粒表面と、10nm ~ 10 μmの平均粒径を有する酸化チタン化合物との間に直接的な堅固な結合が形成される場合に、そのような砥粒が得られることが分かった。

コーティングに特に良く適した基材は、Evonikにより商品名Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25で提供され、平均主粒径が21nmである発熱性酸化チタンである。さらなる試験は、主粒子の平均径が好ましくは10nm ~ 1 μm、さらに好ましくは10nm ~ 100nmである、かなり粗いTiO<sub>2</sub>粒子をそれに応じて採用した反応条件下でうまく使用できることをも示した。

10

20

30

40

50

被覆砥粒の光学的分析によって、表面に結合した粒子の分布が相対的に不均一であり、酸化チタン化合物の集中が特に縁、凹所及び割れ目に見られることが分かった。その結果、砥粒の表面に形成される酸化チタン化合物の粒径が相対的に粗く、不均一であり、これは温度処理中に不規則な結晶成長が起こるという事実に起因する可能性が最も高いことも明らかになった。

砥粒縁におけるコーティング粒子のこれらの集中及び砥粒表面の欠陥のため、個々の被覆粒を用いて安定性分析を行なったところ、酸化チタンを用いて被覆及び焼結された砥粒は、非被覆砥粒に比べて粒子韌性が増すことが分かった。

ボールミル内で粉碎することによる微粒分解を介して砥粒の粒子韌性を決定した。これは12個の鋼球(直径15mm、質量330～332g)を詰めたボールミル内で毎分188回転にて所定時間10gのコランダム(対応グリットサイズの)を粉碎する。粉碎砥粒を引き続きふるい分け機(Haver Bocker EML 200)で5分間、対応グリットサイズに合わせて規定される、下部ふるいより2階級微細な対応微細ふるいによってふるい分け、微細フラクションを量り分ける。MKZ値は下式から得られる。

【0009】

【数1】

$$MKZ(\%) = \frac{\text{ふるい通過微細ふるい}}{\text{総質量}} \times 100$$

【0010】

この試験の状況では、同時に還元型酸化チタン化合物を形成することによって個々の砥粒の物理的特性をさらに改善できるように、酸化チタンと炭素の混合物をも用いた。その結果、驚くべきことに、被覆砥粒は、一方で、優れた安定性値を含し、他方で、部分的のみならず、完全に酸化チタンを炭素と置き換えたときにも良い研削効率が得られることを明らかにすることが分かった。

異なって被覆された砥粒及び非被覆砥粒を用いて800～1400の温度で焼結試験を行なった。その結果、一般的に焼結温度の上昇に伴って粒子韌性が増すことが明白になった。さらに、酸化チタン及び/又は炭素で被覆された電気溶融酸化アルミニウムに基づく全ての砥粒の粒子韌性は、非被覆砥粒に比べて、それぞれのコーティングに関する特徴的温度に応じて不均衡に増すことが分かった。この特徴的温度は、全ての場合に800、大部分はそれぞれ、1000及び1250を超える。その結果、酸化チタン及び/又は炭素粒子は800を超える、好ましくは1000を超える、さらに好ましくは1250を超える温度で焼結される。

【0011】

表面コーティングの質量百分率は、未処理砥粒の質量に基づいて、有利には0.01～5質量%であり、従って本発明の好ましい実施形態は、1～2質量%の表面コーティングを含む。その結果、表面コーティングの層厚さは、好ましくは10μm未満である。

酸化チタンと炭素の混合物を使用する場合、TiO<sub>2</sub>対炭素の比が、焼結前に10:1～1:10の範囲であるのが有利であることも分かった。

下表1においては、溶融酸化アルミニウムに基づく砥粒用に選択したいいくつかのコーティングを微粒分解によって特徴づける。

試験には、FEPAに従うグリットサイズF46の商品名SCT SKでImerys Fused Mineralsにより販売されている単結晶性酸化アルミニウムを用いた。10nm～50nmの平均粒径を有する高分散性酸化チタン並びにやはり10nm～50nmの平均粒径を有するカーボンブラックをコーティング用の基礎材料として使用した。分析の状況においては、それぞれ21nm及び24nmの平均粒径を有するEvonikによるAeroxide TiO<sub>2</sub> P25及びIMCD Deutschland GmbH & Co. KGによるCarbon Black Raven PFEBを使用した。焼結は、空気の存在下で、それぞれ、1200及び1350で行なった。

【0012】

砥粒: 単結晶性酸化アルミニウムSCTS		グリットサイズ: F46 (FEPA)		
例	コーティング(wt. %)		MKZ (%)	
	TiO <sub>2</sub>	C	1200°C	1350°C
1(比較)	—	—	6.0	5.7
2	0.5	—	5.7	5.3
3	1.0	—	4.8	4.3
4	2.0	—	4.2	3.8
5	—	0.5	5.5	5.1
6	—	1.0	4.9	4.2
7	—	2.0	4.9	4.4
8	0.75	0.25	4.8	4.3
9	0.50	0.50	4.6	4.5
10	0.25	0.75	5.0	4.4

## 【0013】

ふるい通過(=摩耗)を量り分けてMKZ値を決定するという事実のため、これは上表について粒子韌性が高いほど、MKZ値が小さいことを意味する。

## 【0014】

## 研削試験

研削粒子に関するMKZ値のプラスの効果をも検証するため、1350°で処理した例1~10について追加の研削試験を行なった。

このために、寸法125×1.2×22.23mmの薄い切断砥石(cut-off wheels)を作製し、これを用いて種々のワークピースをカットした。砥石を調整するため最初に3回のプレカットを行ない、その後に各砥石を用いて全部で24回のカットを行なった。研削効率は砥石径の減少(砥石摩耗)によって決定した。ここでは、研削効率の程度として砥石摩耗及び切断面積についていわゆるGレシオを決定した。種々のワークピース及び材料についての研削結果を下表2~4に要約する。

## 【0015】

表2

研削盤：FEIN WS14			
電力：1.2kW			
速度：8.800rpm			
カット数：24			
ワークピース：アングル(30/30/3mm)			
材料：ST 37			
研磨材：切断砥石(cut-off wheel) (125×1.2×22.23mm)			
砥粒：SCTSK F46			
例	摩耗	Gレシオ	研削効率
1(比較)	6.4mm	3.53	100%
2	4.6mm	4.87	138%
3	4.8mm	4.66	132%
4	4.3mm	5.19	147%
5	6.2mm	3.62	103%
6	5.6mm	3.99	113%
7	5.3mm	4.26	121%
8	4.2mm	5.35	152%
9	4.6mm	4.91	139%
10	5.5mm	4.05	122%

10

20

## 【0016】

上表2に要約した研削試験系列の場合、寸法30×30×3mmの構造用鋼ST37アングルを全部で24回カットし、その後に切断砥石の摩耗を測定した。

被覆砥粒を備える全ての切断砥石は、非被覆参照砥粒(例1)を備える切断砥石より少ない摩耗、ひいては良い研削効率を示す。

砥粒については、 $TiO_2$ のみで被覆されている2質量%の $TiO_2$ (例4)で最良結果が得られるけれども、0.5質量%の $TiO_2$ (例2)及び1.0質量%の $TiO_2$ (例3)による結果を考慮すると、コーティング部分が増すにつれて研削力も上昇するという明白な傾向を導き出すことはできない。炭素のみで被覆された砥粒を備える切断砥石(例5～7)は、前述の切断砥石よりかなり摩耗する。0.5質量%の炭素で被覆された砥粒の結果は、非被覆参照砥粒の結果よりずっと良くない。驚くべきことに0.25質量%の炭素と0.75質量%の $TiO_2$ の混合物を砥粒のコーティングに用いた場合(例8)の切断砥石の結果は良い。

2mmの厚さ及び20mmの直径を有するステンレス鋼(V2A)のチューブをカットする場合の試験系列を下表3に要約する。通常のように、砥石摩耗により研削効率を決定した。全体として、全ての研削結果は、構造用鋼の場合よりかなり劣る。全体として、炭素のみで被覆された砥粒を備える切断砥石の結果は最悪であった(例5～7)。この場合もやはり、0.25質量%の炭素と0.75質量%の $TiO_2$ の混合物で被覆された砥粒(例8)を備える切断砥石は、1質量%及び2質量%の $TiO_2$ のみで被覆された砥粒と共に非常に良い結果を示す。

30

40

## 【0017】

表3

研削盤:FEIN WS14			
電力: 1.2kW			
速度: 8.800rpm			
カット数: 24			
ワーカピース: チューブ(20/2mm)			
材料: V2A(1.4301)			
研磨材: 切断砥石(125×1.2×22.23mm)			
砥粒: SCTSK F46			
例	摩耗	G因子	研削効率
1(比較)	2.98mm	4.33	100%
2	2.60mm	4.97	114%
3	2.34mm	5.52	127%
4	2.36mm	5.47	126%
5	2.72mm	4.88	113%
6	2.58mm	5.00	115%
7	2.57mm	5.02	116%
8	2.31mm	5.59	127%
9	2.63mm	4.91	113%
10	2.79mm	4.63	106%

10

20

30

## 【0018】

下表4に要約する最後の試験系列では、ねずみ鉄(grey cast iron)(GG25)の20mm棒を機械加工した。

全体として、この材料の場合もやはり非被覆砥粒を備える切断砥石に比べて大きい研削力増加に達した。この場合もやはり例4(2%のTiO<sub>2</sub>)及び例8(0.25%の炭素、0.75%のTiO<sub>2</sub>)で最良の結果が得られた。この試験系列の場合、例2~4の結果は、TiO<sub>2</sub>含量の増加に伴った研削効率の上昇を確認するように見える。しかしながら、この傾向はそれほど顕著ではないので、高価な原材料である発熱性TiO<sub>2</sub>の使用を2倍にすることが実際の適用の場合に経済的に正当化されるかどうかは疑問の余地がある。

## 【0019】

表4

研削盤：FEIN WS14			
電力：1.2kW			
速度：8.800rpm			
カット数：24			
ワーカピース：棒(20mm)			
材料：ねずみ鉄(GG25)			
研削手段：切断砥石(125×1.2×22.23mm)			
砥粒：SCTSK F46			
例	摩耗	Gレシオ	研削効率
1(比較)	0.42mm	97.08	100%
2	0.37mm	109.21	112%
3	0.32mm	127.42	131%
4	0.29mm	140.60	145%
5	0.39mm	104.55	108%
6	0.31mm	131.53	135%
7	0.36mm	113.26	116%
8	0.28mm	145.62	150%
9	0.35mm	116.50	120%
10	0.39mm	104.55	108%

10

20

## 【0020】

走査型電子顕微鏡で撮った同封画像は、種々のコーティング粒子の使用に応じて多かれ少なかれ高度に明白な研削力の増加について真実味のある解釈を提供する。

従って図1は、2質量%のTiO<sub>2</sub>で被覆された砥粒の表面を2.000倍の倍率で示し、この画像には相対的に粗く、大部分は細長いTiO<sub>2</sub>結晶又はチタン酸アルミニウム結晶が見え、一部の粒子は10 μmを超えて長手方向に伸長している。これに関連して、化合物の化学的及び結晶学的組成を詳細に調査しなかったことに留意すべきである。しかしながら、全体として、平均粒径は0.01 μm～10 μmの範囲、好ましくは1 μm～10 μmの範囲にある。10～50nmの平均粒径を有する発熱性TiO<sub>2</sub>を基礎材料として用いたので、温度処理中に非常に不規則な結晶成長も起こってしまった。表面自体は、表面に堅固に連結された粒子のため、それに対応して被覆された砥粒の、研磨材の結合剤マトリックスへの優れた一体化を期待することができ、これは研削試験を用いて確認されている。さらに、図1においては、TiO<sub>2</sub>含有粒子による表面コーティングは相対的に高密度であることが分かり、表面にTiO<sub>2</sub>が少ない被覆砥粒も良い研削効率を示すという事実に対する解釈を提供する。

30

## 【0021】

図2は、1質量%の炭素で被覆された砥粒の表面をもやはり2.000倍の倍率で示す。TiO<sub>2</sub>結晶とは対照的に、炭素含有粒子は非晶質構造を示し、この場合には10 μm超えの直径を有するいくつかのクラスターが存在する。系Al、C、O、及びN内でどの程度まで焼結-溶融粒子が炭化物、オキシ炭化物又は他の混合結晶であるかは最終的に明らかにできなかった。この場合も平均粒径は0.01～10 μmの範囲内にある。炭素含有粒子の非晶質の円形状は、対応して処理された砥粒の結合剤マトリックスへの一体化が、砥粒が結合剤マトリックス内に固定されることによって角及び縁を形成している、表面にTiO<sub>2</sub>含有粒子を有する砥粒の一体化ほど堅固でないことを示唆している。

40

【図1】

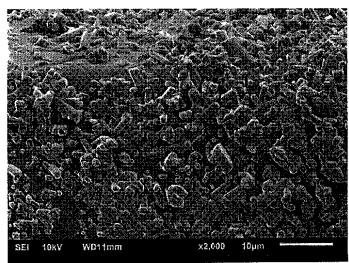


FIG. 1

【図2】

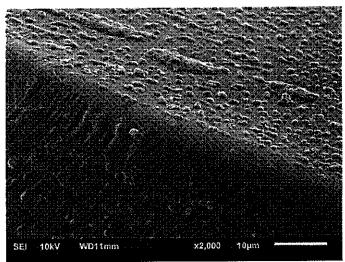


FIG. 2

---

フロントページの続き

(74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤  
(74)代理人 100093300  
弁理士 浅井 賢治  
(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  
(72)発明者 フックス トーマス  
ドイツ連邦共和国 7 9 7 3 0 ムルク レーダーガッセ 2 4

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特開平07-096164 (JP, A)  
特開昭52-147393 (JP, A)  
特表2000-501135 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K	3 / 1 4
B 2 4 D	3 / 0 0 - 9 9 / 0 0
C 0 1 F	1 / 0 0 - 1 7 / 0 0
C 0 9 C	1 / 0 0 - 3 / 1 2
C 0 9 D	1 5 / 0 0 - 1 7 / 0 0