



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer:

389 882 B

(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1503/86

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C09K 3/14

(22) Anmeldetag: 3. 6.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1989

(45) Ausgabetag: 12. 2.1990

(56) Entgegenhaltungen:

DE-PS1041853 EP-PS0024099

(73) Patentinhaber:

TREIBACHER CHEMISCHE WERKE AKTIENGESELLSCHAFT  
A-9330 TREIBACH, KÄRNTEN (AT).

(72) Erfinder:

GOTTSCHAMEL GEORG DR.  
TREIBACH, KÄRNTEN (AT).  
JANZ PETER DR.  
KLAGENFURT, KÄRNTEN (AT).  
WINKLER HERWIG DR.  
KLAGENFURT, KÄRNTEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MIKROKRISTALLINEN SCHLEIFMATERIALS

(57) Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Schleifmaterials auf der Basis von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei dem ein Ausgangsgemisch mit Wasser und Säure versetzt, homogenisiert und die formbare Masse zerkleinert oder zu regelmäßigen Formkörpern verpreßt wird, wobei das Ausgangsgemisch aus calcinierter, wasserfreier Tonerde und 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 30%  $\alpha\text{-Al-Oxidmonohydrat}$  besteht und wobei die Korngrößen der calcinierten Tonerde und des  $\alpha\text{-Al-Oxidmonohydrats}$   $<2$  Mikrometer, vorzugsweise  $<1$  Mikrometer sind, und wobei zuletzt ein Sintervorgang bei einer Temperatur zwischen  $1300^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$  mit einer Dauer zwischen 5 min und 2 Stunden erfolgt, wodurch ein äußerst dichtes Schleifmaterial mit hoher Schleifleistung erreicht wird.

AT 389 882 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Schleifmaterials auf der Basis von Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei dem ein Ausgangsgemisch mit Wasser und Säure versetzt, homogenisiert, und die formbare Masse zerkleinert oder zu regelmäßigen Formkörpern verpreßt wird.

Aus der EP-B 0 024 099 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Schleifpulvers bekannt. Ausgehend von Al-Monohydrat wird hierbei ein hochfeines Schleifpulver hergestellt, wobei die Korngröße unterhalb von 300 nm liegt. Ausgangspunkt für das in diesem Vorhalt beschriebene Verfahren ist stets Alpha-Al-Monohydrat. Dieses wird mit Wasser und Säure versetzt, dispergiert, gemahlen, getrocknet, gesiebt und schließlich gebrannt.

Es hat sich herausgestellt, daß insbesondere die Härte eines solchen Schleifmaterials nicht für alle Anwendungsfälle ausreichend ist.

Weiters ist bekannt, daß zur Herstellung von gesinterten Schleifmaterialien verschiedene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Rohstoffe wie z. B. Tonerde oder Bauxit verwendet werden.

So beschreibt die DE-AS 14 71 331 ein Schleifkornmaterial, das durch Verdichten von zerkleinertem calciniertem Naturbauxit bei Drücken bis 70,3 N/mm<sup>2</sup> und anschließendem Sintern bei Temperaturen zwischen 1370° und 1570°C hergestellt wird. Der Großteil der Kristalle dieses Schleifkornmaterials weist eine Größe von 5 - 30 µm auf.

Die US PS 4,086,067 beschreibt ein poröses, gesintertes Schleifkorn, bei dem zur Erzielung einer definierten Porenradialverteilung und eines definierten Porenvolumens dem Aluminiumoxid vor dem Sintern Kunststoffpartikel, Korkpartikel u. a. zugesetzt werden.

Die US PS 4,252,544 beschreibt einen Sinterkorund mit einer Dichte von über 3,75 g/cm<sup>3</sup> und großer Härte. Dieses Material besteht aus einer Mischung von geschmolzenem oder calciniertem Aluminiumoxidpulver, wobei eine feine Fraktion mit < 1 µm und eine gröbere Fraktion mit einer Korngröße von 3 - 10 µm in Anwesenheit von Wasser und Bindemittel vermischt und geknetet und danach extrudiert wird; die Sinterung der getrockneten und geschnittenen Stücke erfolgt bei Temperaturen zwischen 1550° und 1650 °C.

Aufgabe der Erfindung ist weiters ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Schleifmaterials.

Üerraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß die Verwendung eines hochdispersen Alpha-Aluminiumoxidmonohydrats als Zusatz zu Tonerde ein Schleifmaterial ermöglicht, das sich durch sehr hohe Dichte und Zähigkeit auszeichnet und dessen Einzelkörner eine härtere Oberfläche aufweisen als im Handel befindliche vergleichbare Schleifmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieses Schleifmaterials besteht nun darin, daß man eine Mischung aus calcinierter, feingemahlener Tonerde und 1 - 60 Gew.-% eines hochdispersen Alpha-Aluminiumoxidmonohydrats gegebenenfalls mit Zusätzen eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Mg, Si, Ti, Zr, Cr, Ni, Ce, Fe, Mn, herstellt, diese Mischung mit Wasser und Säure versetzt, homogenisiert, die formbare Masse zerkleinert oder zu regelmäßigen Formkörpern verpreßt und anschließend bei Temperaturen zwischen 1300° und 1700 °C während einer Zeit von 5 Minuten bis 2 Stunden sintert.

Bei Verwendung von calcinierter Tonerde und hochdisperssem Alpha-Aluminiumoxidhydrat mit einer Korngröße < 2 µm, vorzugsweise < 1 µm ist gewährleistet, daß das Endprodukt eine Kristallitengröße von weniger als 4 µm aufweist.

Als hochdisperse Alpha-Aluminiumoxidhydrate können im Handel befindliche Pseudoböhmite verwendet werden, die Alpha-Aluminiumoxidmonohydrate mit einer Reinheit von über 99 % und einer spezifischen Oberfläche zwischen 180 und 290 m<sup>2</sup>/g sind.

Weiters wurde festgestellt, daß bereits geringe Zusätze eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Mg, Si, Ti, Zr, Cr, Ni, Ce, Fe und Mn die Leistung des Schleifmaterials noch weiter verbessern können. Diese Zusätze liegen in der Größenordnung bis max. 1 Gew.-%, gerechnet als Oxid bezogen auf den Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt. Dies läßt sich dadurch erklären, daß durch diese Zusätze das Kristallwachstum während des Sintervorgangs stark eingeschränkt wird und somit ein äußerst mikrokristallines Gefüge erreicht wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß zum Verpressen der formbaren Masse keinerlei zusätzliche Bindemittel benötigt werden, die dann beim Sintern die Dichte infolge erhöhter Porenbildung negativ beeinflussen könnten.

Sind die Ausgangsmaterialien (calcinierter Tonerde und Alpha-Aluminiumoxidmonohydrat) in genügender Feinheit nicht verfügbar, so werden diese Materialien nach bekannten Zerkleinerungsverfahren einer Mahlung mit dem Ziel unterzogen, daß die Korngröße der aluminiumoxidhaltigen Materialien 2 µm, vorzugsweise 1 µm nicht überschreitet. Vorteilhaft ist eine Naßmahlung in einer Schwingmühle oder Kugelmühle mit Tonerdekugeln als Mahlkörper. In jedem Falle ist jedoch bei Einsatz des hochdispersen Al-Oxidmonohydrats der Zusatz von Säure notwendig, da dadurch eine Agglomeration des Al-Oxidmonohydrats verhindert bzw. bei mechanischer Einwirkung eine Desagglomeration des hochdispersen Materials bewirkt wird.

Nach der Naßmahlung wird die gemahlene saure Tonerde-Aluminiumoxidhydrat-Suspension, gegebenenfalls mit Zusätzen eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Mg, Si, Ti, Zr, Cr, Ni, Ce, Fe und Mn, aus der Mahlvorrichtung gegossen und soweit entwässert, daß eine formbare Masse entsteht, die dann zerkleinert oder zu regelmäßigen geometrischen Formkörpern verpreßt wird.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man auf Grund des Zusatzes des dispergierbaren Alpha-Al-Oxidmonohydrats eine formbare Masse, die ohne Zusatz eines weiteren organischen oder anorganischen Binders verpreßbar ist und auch nach dem Sintern sehr große Härte und Festigkeit aufweist.

- 5 Die Grünkornbildung wird vorzugsweise durch Pressen oder Extrudieren der formbaren Masse durch eine Matrize ausgeführt, um Stränge von gleichmäßigem Querschnitt zu formen, die anschließend in Teile bestimmter Länge geschnitten werden.

- 10 Das Grünkorn wird danach getrocknet und gesintert. Die Sinterung wird in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 1300 und 1700 °C, vorzugsweise zwischen 1350 und 1550 °C durchgeführt. Die Sinterzeit variiert in Abhängigkeit von der Temperatur, der Art des Sinterofens und vor allem von der Zusammensetzung des Grünkorns und liegt im Bereich von 5 Minuten bis 2 Stunden. Als Sinteröfen sind sowohl Drehrohröfen wie auch Pendelöfen und Durchstoßöfen zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Schleifmaterials geeignet. Die erhaltenen Schleifkörnungen weisen eine Dichte von mehr als 95 % der theoretischen Dichte auf und haben u. a. auf Grund der niedrigen Sintertemperatur ein mikrokristallines Gefüge, wobei die Kristallitengröße der Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalliten 4 µm nicht überschreitet.

- 15 Bei einem Anteil von über 60 Gew.-% an dispergierbarem Al-Oxidmonohydrat zeigt das Material beim Trocknen und Sintern starke Schrumpfung, die Kornausbeute und die Wirtschaftlichkeit dieses Materials wird dadurch negativ beeinflusst.

- 20 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schleifmaterialien wurden zu Schleifscheiben verarbeitet und einer vergleichenden Testserie gegen Rostfreistahl unterzogen. Es wurde das Abtragsverhältnis, d. i. Materialabtrag/Scheibenverschleiß (= 100 % für Elektroschmelzkorund) bestimmt. Dabei ergaben sich für das erfindungsgemäße Schleifmaterial deutlich höhere Werte im Vergleich zu handelsüblichen Schleifmaterialien in Grobschleifscheiben. Diese Werte sind in der Tabelle angeführt.

#### Beispiel 1

- 25 Eine Mischung aus 67,5 Gew.-% Tonerde (Korngröße < 1 µm), 6,75 Gew.-% Pseudoböhmit (Korngröße < 1 µm), 24,2 Gew.-% Wasser, 1,1 Gew.-% HNO<sub>3</sub> (65 %-ig) und 0,27 Gew.-% Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden in einem Duplex-Knetter ca. 1 Stunde homogenisiert und danach stranggepreßt. Der Preßdruck betrug 50 - 90 bar, der Matrizendurchmesser war 2 mm. Die Stränge wurden dann in ca. 4 mm lange Stücke geschnitten, getrocknet und bei 1450 °C 1 Stunde gesintert. Die Dichte des gesinterten Materials betrug 3,82 g/cm<sup>3</sup>. Die auf dem Rasterelektronenmikroskop ermittelte Kristallitengröße des Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lag unter 3 µm.

Dieses Material wurde danach zu Schleifscheiben verarbeitet und das Abtragsverhältnis im Vergleich zu Elektroschmelzkorund gegenüber Rostfreistahl bestimmt. Der Wert lag bei 295 %.

#### Beispiel 2

- 35 15 kg eines Tonerdehydrats, das bei 1200 °C calciniert wurde (Korngröße < 30 µm), wurde mit 15 l Wasser in einer Kugelmühle mit Al-Oxidkugeln als Mahlkörper 48 Stunden gemahlen. Die Korngröße des Tonerdehydrats nach der Mahlung war < 2 µm. Anschließend wurden der wäßrigen Tonerdesuspension 1,5 kg des dispergierbaren Alpha-Aluminiumoxidhydrats (Pseudoböhmit; Teilchengröße 75 % < 45 µm) und 300 g 65 %-iger Salpetersäure sowie 103 g Magnesiumnitrat hexahydrat zugesetzt und weitere 2 Stunden gemahlen. Die so hergestellte Suspension wurde dann soweit entwässert, bis eine teigige Konsistenz erhalten wurde. Mit einem Laborextruder mit Einzugswalze wurde anschließend das Material durch eine Matrize gepreßt und mittels Kopfgranulieranlage zu Grünkorn geschnitten, das eine mittlere Länge von 2,5 - 4,4 mm und einen Durchmesser von 2,2 mm aufwies. Das Grünkorn wurde in Keramikassen geschichtet und in einem elektrischen Widerstandsofen in Luftatmosphäre bei 1500 °C 1,5 Stunden gesintert. Das gesinterte Material hatte einen mittleren Durchmesser von 1,7 mm und eine mittlere Länge von etwa 3,3 mm. Die Dichte des Schleifkorns betrug 3,80 g/cm<sup>3</sup>, die Koop-Härte 2100 kg/mm<sup>2</sup>, die Kristallitengröße war < 4 µm.

In der Schleifscheibe erbrachte dieses Mat. ein Abtragsverhältnis im Vergleich zu Elektrokorn von 260 %.

#### Beispiel 3

- 50 Eine Suspension von bei 1200 °C calciniertem Tonerdehydrat (Korngröße < 30 µm) in Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 1 wurde in einer Rührwerkskugelmühle, die mit Polyurethan ausgekleidet war, 6 Stunden gemahlen. Die Feinheit des gemahlenen Materials betrug < 1 µm. Nach Zugabe von 50 Gew.-% Alpha-Aluminiumoxidmonohydrat (bezogen auf die Suspension) und 0,64 Gew.-% Magnesiumnitrat hexahydrat (bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt) wurde die Mischung einer weiteren Kugelmühlenmahlung für 1 Std. unterzogen.
- 55 Anschließend wurde wie in Beispiel 2 beschrieben ein Grünkorn bereitet, das einer Sinterung bei 1450 °C für 1 Stunde unterworfen wurde. Das gesinterte Korn hatte eine Dichte von 3,88 g/cm<sup>3</sup>, die Kristallitengröße lag unter 2 µm. Die Abtragsleistung dieses Schleifkorns in der Schleifscheibe betrug 310 % bezogen auf Elektroschmelzkorund.

Beispiel 4

10 kg calciniertes Tonerdehydrat wurde mit 10 l Wasser in einer Kugelmühle mit Al-Oxidkugeln 36 Stunden lang gemahlen. Die Ausgangsfeinheit war  $< 30 \mu\text{m}$ , die Endfeinheit  $< 2 \mu\text{m}$ . Nach Zusatz von 1,0 kg dispergierbarem Alpha-Al-Oxidmonohydrat und 200 g Salpetersäure (65 %-ig) wurde die Suspension weitere 3 Stunden gemahlen. Anschließend wurde das Material in einer 5 - 10 cm dicken Schicht auf Tassen bei  $80^\circ\text{C}$  entwässert und zu harten, spröden Platten getrocknet. Diese wurden in einer Hammermühle zu Körnern zerkleinert, in einer Siebmaschine vorklassiert und der anfallende Feinanteil in den Prozeß rückgeführt. Die grünen Körner wurden dann in einem elektrischen Widerstandsofen bei  $1500^\circ\text{C}$  2 Stunden gesintert. Die Dichte des gesinterten Korns betrug  $3,79 \text{ g/cm}^3$ , die Kristallitengröße lag unter  $4 \mu\text{m}$ . Die Abtragsleistung dieses Materials in der Schleifscheibe betrug 260 % bezogen auf Elektroschmelzkorund.

Tabelle: Abtragsverhältnis

Elektroschmelzkorund	100 %
Zirkonkorund	209 %
Sinterkorund n. DE OS 1 471 331	126 %
Sinterkorund nach US PS 4,252,544	252 %
erfindungsgemäßer Sinterkorund	
nach Beispiel 1	295 %
nach Beispiel 2	260 %
nach Beispiel 3	310 %
nach Beispiel 4	260 %

**PATENTANSPRÜCHE**

1. Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Schleifmaterials auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei dem ein Ausgangsgemisch mit Wasser und Säure versetzt, homogenisiert, und die formbare Masse zerkleinert oder zu regelmäßigen Formkörpern verpreßt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ausgangsgemisch aus calcinierter, wasserfreier Tonerde und 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.% Alpha-Al-Oxidmonohydrat besteht, wobei die Korngrößen der calcinierten Tonerde und des Alpha-Al-Oxidmonohydrats  $< 2 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $< 1 \mu\text{m}$  sind, und wobei zuletzt ein Sintervorgang bei einer Temperatur zwischen  $1300^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$  mit einer Dauer zwischen 5 min und 2 Stunden erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ausgangsgemisch mit Zusätzen versehen wird, die eines oder mehrere Elemente der Gruppe Mg, Si, Ti, Zr, Cr, Ni, Ce, Fe, Mn enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusätze eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Mg, Ti, Si, Zr, Cr, Ni, Ce, Fe, Mn max. 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, in Form ihrer Oxide bezogen auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Endproduktes betragen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch den Säurezusatz die Mischung einen pH-Wert zwischen 2 und 3 aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Salpetersäure zur Einstellung des pH-Wertes verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zerkleinerte oder zu regelmäßigen Formkörpern verpreßte Produkt bei Temperaturen zwischen  $1350^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$  während 5 Minuten bis 2 Stunden gesintert wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines Schleifmaterials auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Gemisch aus calcinierter Tonerde und 1-60 Gew.-%, vorzugsweise 2-30 Gew.% eines hochdispersen Alpha-Al-Oxidmonohydrats, gegebenenfalls mit Zusätzen eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Mg, Si, Ti, Zr, Cr, Ni, Ce, Fe, Mn in Wasser suspendiert wird, die Suspension durch Säurezusatz auf

einen pH-Wert zwischen 2-3 eingestellt und so lange gemahlen wird, bis die Korngröße  $< 2 \mu$ , vorzugsweise  $< 1 \mu$  beträgt, danach die Suspension zu formbarer Konsistenz entwässert, dieses Material zerkleinert oder zu regelmäßigen geometrischen Formkörpern verpreßt und während 5 Minuten bis 2 Stunden bei Temperaturen zwischen  $1300^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $1350^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$  gesintert wird.

5

8. Verfahren zur Herstellung eines Schleifmaterials auf der Basis von  $\text{Alpha-Al}_2\text{O}_3$ , wobei calcinierte Tonerde in Wasser suspendiert und so lange gemahlen wird, bis die Korngröße  $< 2 \mu$ , vorzugsweise  $< 1 \mu$  beträgt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man danach soviel hochdisperses Alpha-Aluminiumoxidhydrat zusetzt, daß dessen Anteil in der Mischung in Tonerde 1-60 Gew.-%, vorzugsweise 2-30 Gew.-% beträgt, gegebenenfalls eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Mg, Si, Ti, Zr, Cr, Ni, Ce, Fe, Mn zusetzt, danach soviel Säure zugibt, daß der pH-Wert der Suspension zwischen 2 und 3 liegt, diese Mischung max. 3 Stunden weitermahlt, die Suspension danach bis zu formbarer Konsistenz entwässert, dieses Material zerkleinert oder zu regelmäßigen geometrischen Formkörpern verpreßt und während 5 Minuten bis 2 Stunden bei Temperaturen zwischen  $1300^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $1350^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$  sintert.

10

15