

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2630/86

(51) Int.Cl.⁵ : C09K 3/14

(22) Anmeldetag: 3.10.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1989

(45) Ausgabetag: 12. 2.1990

(56) Entgegenhaltungen:

EP-050195491 DE-PS0022420 EP-050171846 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).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES GESINTERTEN SCHLEIFMATERIALS AUF DER BASIS VON ALPHA-AL₂O₃

(57) Verfahren zur Herstellung eines Schleifmaterials auf der Basis von alpha-Al₂O₃, wobei ein hochdisperses alpha-Aluminiumoxidhydrat in eine verdünnte Säurelösung eingebracht wird, die entstandene Suspension in einem Dispergierapparat desagglomeriert und gegebenenfalls mit Zusätzen versetzt wird, die Suspension von groben Teilchen gegebenenfalls noch befreit wird und danach getrocknet und zerkleinert wird, wobei die Suspension zu Beginn zur Entfernung eingeschlossener Luft einer Vakuumentlüftung unterzogen wird und daß das getrocknete Material zuletzt bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1500 °C gesintert wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Schleifmaterials auf der Basis von Alpha- Al_2O_3 , wobei ein hochdisperses Alpha-Aluminiumoxidhydrat in eine verdünnte Säurelösung eingerührt wird, die entstandene Suspension in einem Dispergierapparat desagglomeriert und gegebenenfalls mit Zusätzen versetzt wird, die Suspension von groben Teilchen gegebenenfalls noch befreit wird und danach getrocknet und zerkleinert wird.

Aus der EP-B 0 024 099 ist ein Verfahren bekannt, mit dem ausgehend von Al-Monohydrat ein hochfeines Schleifpulver hergestellt wird. Die Korngröße liegt dabei unterhalb von 300 nm. Das Al-Monohydrat wird mit Wasser und Säure versetzt, dispergiert, gemahlen, getrocknet, gesiebt und schließlich gebrannt.

Auch durch das hochfeine Ausgangsmaterial kann eine gewisse Porosität des Endproduktes bei diesem Verfahren nicht verhindert werden. Eine solche Porosität mindert die Qualität des Schleifmaterials.

Neben diesem Verfahren sind mehrere andere Verfahren bekannt, die sich mit der Herstellung von Schleifmitteln auf Basis Alpha- Al_2O_3 durch Sintern befassen.

Als Rohstoffe für die Herstellung von gesinterten Schleifmaterialien können sowohl Bauxit und Tonerde als auch feindispere Aluminiumoxidmonohydrate verwendet werden.

So beschreibt die US-PS 4 314 827 ein mikrokristallines Schleifmaterial auf Basis Alpha- Al_2O_3 , das durch Trocknen und Sintern eines Aluminiumoxidhydratgels bei ca. 1400°C hergestellt wird. Danach ist jedoch zur Erreichung einer guten Schleifleistung ein weiterer Zusatz mindestens einer modifizierenden Komponente nötig. Als modifizierende Komponenten werden mindestens 10 % ZrO_2 und/oder HfO_2 und/oder mindestens 1 % eines Spinells aus Al_2O_3 mit Oxiden von Co, Ni, Zn oder Mg vorgeschlagen.

Die EP-OS-0 152 768 beschreibt ein Schleifmaterial, welches durch Sintern eines Aluminiumoxidhydratgels hergestellt wird, wobei feinste Alpha-Aluminiumoxidteilchen als Keimbildner vorhanden sind, um die Umwandlungstemperatur des Gamma- Al_2O_3 aus dem Gel in die Alpha- Al_2O_3 Form herauszusetzen. Zusätze von Si, Cr, Mg und Zr in Form ihrer Oxide können als Kristallwachstumshemmer dem Gel zugesetzt werden. Dennoch treten in diesem Material neben den submikronen Kristalliten noch Kristallite bis zu einer Größe von 8 μ auf (abhängig von den Sinterbedingungen). Diese großen Kristallite sind sicherlich auf die im getrockneten Produkt enthaltenen Alpha- Al_2O_3 Partikel (Keimbildner) zurückzuführen, da selbst bei größter Sorgfalt neben den Submikron-Kristalliten auch größere Alpha- Al_2O_3 Partikel vorhanden sind. Aber auch die kleinsten dieser Alpha- Al_2O_3 Partikel sind größer als die erst ab ca. 1000°C aus dem Gel entstehenden Alpha- Al_2O_3 Keime, wodurch ein ungleichmäßiges Kristallitenwachstum begünstigt wird.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Herstellung eines gesinterten Schleifmaterials auf der Basis von Alpha- Al_2O_3 , das darin besteht, daß ein hochdisperses Alpha-Aluminiumoxidhydrat in eine verdünnte Säurelösung eingerührt wird, die entstandene Suspension zur Entfernung eingeschlossener Luftblasen einer Vakuumentlüftung unterzogen wird, danach die entlüftete Suspension in einem Dispergierapparat desagglomeriert und dabei gegebenenfalls mit Zusätzen versetzt wird, die erhaltene Suspension gegebenenfalls von groben Teilchen befreit, danach getrocknet, zerkleinert und anschließend bei Temperaturen zwischen 1000° und 1500°C gesintert wird.

Überraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß die mikrokristalline Struktur, verbunden mit hoher Dichte und Reinheit des Aluminiumoxids durch geeignete Desagglomeration des feindispersen Alpha-Aluminiumoxidhydrats auch ohne hohen Spinellgehalt oder Vorhandensein von Alpha- Al_2O_3 im getrockneten Produkt erreicht werden kann. Die Umwandlung in Alpha- Al_2O_3 beginnt dabei schon unter 1000°C. Damit ist bei einer festgesetzten Sintertemperatur die Differenz zur Umwandlungstemperatur größer. Das führt zur Bildung einer größeren Anzahl von Alpha- Al_2O_3 -Keimen, wodurch eine bessere Gleichmäßigkeit der mikrokristallinen Struktur auch bei längeren Sinterzeiten erreicht wird. Als vorteilhaft erwies sich weiters ein geringer Zusatz aus der Gruppe der Elemente Mg, Ca, Co, Ni, Cr, Fe, Si, Ti, Zn, Mn und Zr in Form ihrer Salze, die beim Sintern in Oxide übergeführt werden. Dieser Zusatz erfolgte im Dispergierapparat und lag bei einer Menge von maximal 0,2 Gew.-%, vorzugsweise < 0,1 Gew.-% (berechnet als Oxid im Endprodukt). Diese Zusätze verringern bekannterweise das ungleichmäßige und starke Kristallwachstum beim Sintern.

Die Desagglomeration der suspendierten Teilchen durchläuft ein Maximum in Abhängigkeit vom Verhältnis Schergeschwindigkeit : Durchfluß. Bei zu niedriger Schergeschwindigkeit reicht die Energie nicht aus, bei zu hoher Schergeschwindigkeit kommt es bereits zu Reagglomeration. Dieses Optimum der Schergeschwindigkeit muß für das Desagglomeriergerät experimentiell ermittelt werden.

Zur Abtrennung größerer noch vorhandener oder gebildeter Agglomerate wird diese Suspension gegebenenfalls einer Zentrifugierung unterworfen.

Überraschenderweise wurde weiters auch festgestellt, daß durch eine Entfernung der eingeschlossenen Luftblasen in der Suspension vor der Desagglomeration eine weitere Verbesserung des Produktes erzielt werden konnte. Dies ist darauf zurückzuführen, daß feinzerteilte Luftblasen die Porosität des Endproduktes erhöhen und damit die Dichte und Härte negativ beeinflussen. Poren, die größer als 0,4 μm sind, können durch Sintern nicht mehr entfernt werden. Die größeren Poren wachsen nämlich während des Sintervorgangs auf Kosten der kleineren

Poren. Diese großen Poren können dann nur mehr durch extrem hohe Sintertemperaturen entfernt werden. Um daher niedrige Sintertemperaturen zu gewährleisten, muß eine Vakuumentlüftung so durchgeführt werden, daß alle Lufteinschlüsse, die bei Trocknung und Sinterung Hohlräume hinterlassen, entfernt werden. Die Aufsteiggeschwindigkeit der Bläschen ist bei kleinen Durchmessern gering, sie steigt mit dem Quadrat des Bläschendurchmessers in der Dispersion an. Beispielsweise dauert es bei einer Flüssigkeitshöhe von 150 mm bei 0,4 bar mehr als 2 Stunden, um eine weitgehend von eingeschlossenen Luftblasen freie, sinterfähige Suspension zu erhalten. Daraus errechnet sich, daß alle Lufteinschlüsse über 7 µm Durchmesser entfernt werden müssen. Um dies in möglichst kurzer Zeit durchzuführen, ist eine geringe Schichtdicke erforderlich. Die Versuche werden mit der Vakuumentlüftungsanlage Typ VE/FRYMA durchgeführt. Die Suspension, die Lufteinschlüsse enthält, wird dabei durch eine spezielle Vorrichtung in einer Vakuumkammer in dünner Schicht verteilt, sodaß die Lufteinschlüsse expandieren und aufplatzen. Eine Verweilzeit von weniger als 1 Minute reicht bei 0,1 bar in einer Schichtdicke von 1 mm aus, um die Lufteinschlüsse zu entfernen.

Als hochdisperse Alpha-Aluminiumoxidhydrate können die im Handel befindlichen Pseudoböhmite mit einem Reinheitsgrad von über 99 % und einer spezifischen Oberfläche zwischen 180 und 290 m²/g verwendet werden. Der Feststoffgehalt der Suspension lag zwischen 5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-%. Als Peptisatorsäure können Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure Verwendung finden.

Der während des Desagglomerierens in den Dispergierapparat gegebenenfalls zugeführte Zusatz aus der Gruppe der Elemente Mg, Ca, Co, Ni, Cr, Fe, Ti, Si, Zn, Mn und Zr erfolgt in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze, die nach dem Sintern in Form ihrer Oxide vorliegen. Die Zusätze erfolgen in einer Menge von max. 0,2 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,1 Gew.-%, berechnet als Oxid im Endprodukt. Am günstigsten erwiesen sich die Salze der entsprechenden vorgelegten Säurelösung.

Die aus dem Dispergierapparat aufgefangene Suspension wird anschließend in geeigneten Trockenvorrichtungen, wie beispielsweise in einem Heißlufttrockenschrank mehrere Stunden lang bei Temperaturen zwischen 80 und 120°C getrocknet.

Das getrocknete Material wird anschließend einer Zerkleinerung unterzogen und danach in einem Ofen bei Temperaturen zwischen 1000° und 1500°C einige Zeit gesintert. Die Sinterzeit ist bei höherer Temperatur geringer als bei tiefer Temperatur und liegt zwischen einigen Minuten und 2 Stunden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schleifmaterialien wurden dann zu Schleifbändern und Schleifscheiben verarbeitet und in einer vergleichenden Prüfsérie gegen Kohlenstoffstahl C 45 wurde die Leistungsfähigkeit dieses Materials ermittelt. Dabei wurde die Abtragsleistung im Vergleich zu Elektroschmelzkorund (= 100 %) ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle angeführt und zeigen deutlich die hervorragenden Schleifleistungen der erfindungsgemäß hergestellten Materialien.

Die Erfindung soll nun an Hand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

In eine Lösung von 39,5 kg Wasser und 440 g konzentrierte Salpetersäure wurden kontinuierlich 10 kg Alpha-Aluminiumoxidmonohydratpulver der Marke Disperal® eingeführt. Die Suspension wurde dann in der Laborvakuumentlüftungsanlage vom Typ LVE/A/FRYMA bei 100 mbar entlüftet und anschließend durch das schnellaufende Dispergiergerät mit zwei Zuflußöffnungen gepumpt. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 3 l/h und die Drehzahl des Rotors lag bei ca. 15.000 U/min. Die zweite Zuflußöffnung des Dispergiergerätes blieb verschlossen. Die desagglomerierte Suspension wurde dann in Polyäthylentassen in einer ca. 5 cm dicken Schicht aufgefangen und anschließend in einem Heißlufttrockenschrank bei 80°C Lufttemperatur in 36 Stunden zu harten, spröden Platten getrocknet. Die getrockneten Platten wurden in einer Mühle zu durchscheinenden Körnern zerkleinert und in einer Siebmaschine vorklassiert. Das anfallende Unterkorn konnte erneut zur Suspensionsherstellung verwendet werden. Die grünen Körner wurden dann in einem elektrischen Widerstandsofen während 7 Stunden auf 1400°C aufgeheizt und bei dieser Tempertur ca. 2 Stunden gesintert. Die Dichte des gesinterten Materials betrug 98,1 % der theoretischen Dichte, die Kristallitengröße lag unter 2 µm.

Beispiel 2

Die Zubereitung und Entlüftung der Dispersion erfolgte wie in Beispiel 1 ausgeführt. Im Dispergiergerät wurde dieser Dispersion jedoch durch die zweite Zuflußöffnung eine Lösung von 6,3 g/l Magnesiumnitrat mit einer Geschwindigkeit von 270 ml/h zugeführt. Die aufgefangene Suspension wurde dann wie in Beispiel 1 weiterbehandelt. Das gesinterte Endprodukt enthielt 0,05 Gew.-% MgO und hatte eine Dichte von 99,0 % der theoret. Dichte. Die Kristallitengröße lag unter 1 µm.

Vergleichsbeispiel

Die Herstellung des Materials erfolgte wie im Beispiel 2 ausgeführt mit einer Ausnahme, nämlich daß die Suspension keiner Vakuumentlüftung unterzogen wurde. Nach dem Sintern ergab sich für dieses Material eine Dichte von 75 % der theoret. Dichte.

Tabelle

Schleiftestergebnisse

5

	Material	Fiberscheibe	Abtragsleistung (%) Band
10	Elektroschmelzkorund	100	100
	Zr-Schmelzkorund	220	310
	Beispiel 1	290	360
	Beispiel 2	330	400
	Vergleichsbeispiel	90	95

15

PATENTANSPRÜCHE

20

25 1. Verfahren zur Herstellung eines Schleifmaterials auf der Basis von Alpha-Al₂O₃, wobei ein hochdisperses Alpha-Aluminiumoxidhydrat in eine verdünnte Säurelösung eingerührt wird, die entstandene Suspension in einem Dispergierapparat desagglomeriert und gegebenenfalls mit Zusätzen versetzt wird, die Suspension von groben Teilchen gegebenenfalls noch befreit wird und danach getrocknet und zerkleinert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Suspension zu Beginn zur Entfernung eingeschlossener Luft einer Vakuumentlüftung unterzogen wird und daß das getrocknete Material zuletzt bei Temperatur zwischen 1000°C und 1500°C gesintert wird.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Feststoffgehalt der Suspension zwischen 5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-% liegt.

35

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die verdünnte Säurelösung aus Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure besteht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vakuumentlüftung in dünner Schicht bei einem Druck < 0,2 bar durchgeführt wird.

40

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusätze aus der Gruppe der Elemente Mg, Ca, Co, Ni, Cr, Fe, Ti, Si, Zn, Mn und Zr gewählt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusätze in einer Menge von max. 0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% (bezogen als Oxid im Endprodukt) erfolgen.

45

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Magnesiumnitrat, Magnesiumchlorid oder Magnesiumacetat verwendet wird.

50

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abtrennung der groben Teilchen durch Zentrifugieren erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das getrocknete und zerkleinerte Produkt bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1500°C, vorzugsweise zwischen 1300°C und 1450°C während 10 Minuten bis 2 Stunden gesintert wird.

55