



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 091 B**

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 791/2002

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C09K 3/14**

(22) Anmeldetag: 23.05.2002

B02C 17/18, //C01F 7/02

(42) Beginn der Patentdauer: 15.02.2004

(45) Ausgabetag: 27.09.2004

(30) Priorität:

01.06.2001 US 873171 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

JP 4066118A JP 10101329A US 5185299A  
EP 294208A2 WO 96/32226A2

(73) Patentinhaber:

SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS,  
INC.  
01615 WORCESTER (US).

(54) VERFAHREN ZUM MAHLEN VON ALPHA-ALUMINIUMOXID IN EINER KUGELMÜHLE MITTELS  
ALPHA-ALUMINIUMOXIDTEILCHEN ALS MAHLKÖRPER

(57) Durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellte  
 $\alpha$ -Aluminiumoxid-Mahlkörper weisen eine verbesserte  
Nützlichkeit beim Mahlen von Aluminiumoxidmaterialien in  
einer Kugelmühle auf.

**AT 412 091 B**

Die vorliegende Erfindung betrifft Mahlkörper zur Verwendung in Mühlen für die Zerkleinerung von festen Materialien, typischerweise Keramikmaterialien. Zu derartigen Mühlen gehören solche, bei denen Dreh- oder Trommelzylinder mit Mahlkörpern und dem zu zerkleinernden Material beladen werden und der häufige Kontakt zwischen den Mahlkörpern und dem Material die Zerkleinerung bewirkt. Aus Gründen der einfacheren Bezugnahme werden im Folgenden alle derartigen Mühlen als "Kugelmühle" bezeichnet.

Es sind mehrere Arten von Kugelmühlen, die nach diesem allgemeinen Prinzip arbeiten, im Handel erhältlich. Manche sind vertikal ausgerichtet und können mit Rührern ausgestattet sein, andere wiederum liegen mit der Zylinderachse horizontal. Alle sind jedoch so konzipiert, dass sie einen häufigen Zerkleinerungskontakt zwischen den Mahlkörpern und dem Material bewirken.

Bei dieser Vorgangsweise spielen die Mahlkörper eine bedeutende Rolle, und typischerweise werden heutzutage vier verschiedene Arten von Mahlkörpern gewerblich genutzt. Alle werden sie jedoch herkömmlich in Form von kurzen Zylindern von etwa 1 cm Länge mit einem Durchmesser von 1 cm eingesetzt, auch wenn größere und kleinere Körper zur Verwendung in Mühlen erhältlich sind, welche größer oder kleiner als herkömmliche Mühlen sind, und andere Formen als zylindrische, nämlich beispielsweise Kugeln, verwendet werden können.

Ein Schlüsselement bei der Auswahl der zu verwendenden Mahlkörper ist das Material, aus dem sie hergestellt sind. Wie oben ausgeführt, werden üblicherweise vier verschiedene Materialien verwendet: Stahl, reines  $\alpha$ -Aluminiumoxid, 84%-iges  $\alpha$ -Aluminiumoxid und Zirkon, das unter Verwendung von zum Beispiel Yttriumoxid oder einem anderen bekannten Stabilisierungszusatz in tetragonaler Form stabilisiert werden kann. Jedes Material hat vor allem aufgrund seiner Eigenschaften sein spezielles Anwendungsgebiet, auf dem es am häufigsten eingesetzt wird. Jedes Material bringt aber auch Probleme mit sich, die es für die eine oder andere Anwendung ungeeignet machen. Maßgeblich hierfür ist in erster Linie die beabsichtigte Verwendung des zerkleinerten Materials und seine Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen der Zusammensetzung oder Abweichungen von der gewünschten Teilchengrößenverteilung des zerkleinerten Produkts. Klarerweise führt eine Zerkleinerung unter Verwendung von Mahlkörpern selbstverständlich nicht nur zu einem Bruch des in Zerkleinerung befindlichen Materials, sondern zu einem gewissen Grad auch zum Bruch der Mahlkörper selbst. Somit enthält dann das Endprodukt Splitter, die nicht nur vom zerkleinerten Material stammen, sondern auch von den Mahlkörpern, was Probleme mit sich bringen kann. Stahl beispielsweise kann dort nicht verwendet werden, wo Metallsplitter die pulverige Eigenschaft stören würden und nicht leicht abgetrennt werden können. Zirkon ist sehr zäh und erfährt kaum einen Schwund durch Abrieb, ist aber im Allgemeinen nicht wirkungsvoll beim Mahlen von Aluminiumoxid, wo typischerweise Aluminiumoxidkörper verwendet werden, weil das abgeriebene Material im Großen und Ganzen dasselbe ist wie das zu zerkleinernde Material. Mahlkörper aus Aluminiumoxid werden durch Sintern von feinem Aluminiumoxidpulver unter hohen Druck- und Temperaturbedingungen hergestellt. Solche Produkte haben im Wesentlichen null Porosität und theoretische Dichte und sind sehr wirkungsvoll bei der Zerkleinerung von Aluminiumoxid, wo sie den Vorteil haben, dass sie chemisch identisch mit dem zu zerkleinernden Material sind. Bei hochreinem Aluminiumoxid (93%+) kommt es jedoch durch den Bruch von Mahlkörpern während des Gebrauchs zur Bildung von Teilchen inakzeptabler Größe, wenn Aluminiumoxidpulver im Bereich von Mikrometern oder noch feiner erzeugt werden soll. Andererseits führt bei Aluminiumoxid geringerer Reinheit ein Bruch der Mahlkörper, sofern dieser überhaupt stattfindet, zur Bildung von Mikrochips, die größtenteils mit dem gewünschten Endprodukt vereinbar sind. Solche Schleifkörper enthalten jedoch eine nicht unbedeutende Menge an Siliziumoxid, was bei manchen Anwendungen eine inakzeptable Verunreinigung darstellen kann. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidpartikeln sind beispielsweise aus der JP 10101329, der US 5 185 299 A oder der EP 294 208 A2 bekannt geworden.

Es besteht daher ein erheblicher Bedarf an Schleifkörpern, die zur Verwendung bei der Zerkleinerung von Aluminiumoxid geeignet sind und, wenn überhaupt, in annehmbare Splitter zerbrechen und im Wesentlichen keine Verunreinigungen enthalten.

Die vorliegende Erfindung stellt Mahlkörper zur Verfügung, die im Wesentlichen aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid bestehen, das durch ein Sol-Gel-Verfahren mittels Impfung hergestellt wird.

Durch ein Sol-Gel-Verfahren mittels Impfung hergestelltes Aluminiumoxid zeichnet sich durch eine gleichmäßige Kristallstruktur aus, in der die Kristalle einen durchschnittlichen Durchmesser

von höchstens etwa 2 µm haben. Der durchschnittliche Durchmesser ist jener, der unter Verwendung der berichtigten Linienschnittmethode gemessen wird, bei der diagonale Linien quer über einen glatten Querschnitt eines SEM-Mikrographs gezogen werden und die Gesamtlänge der Linien durch die Anzahl der Kristalle dividiert wird, die von den Linien geschnitten werden, und das Ergebnis mit 1,5 multipliziert wird, um den echten durchschnittlichen Durchmesser der Kristalle zu erhalten. Erfindungsgemäß bevorzugte Mahlkörper haben α-Aluminiumoxidkristalle mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1 µm oder weniger, z.B. 0,1 µm bis 1 µm.

Das Sol-Gel-Verfahren wird typischerweise mit einem Boehmit-Sol eingeleitet, welches dann mit einem Material geimpft wird, das die Bildung von α-Aluminiumoxid begünstigt, wenn es auf eine ausreichend hohe Temperatur erhitzt wird. Geeignete Materialien sind üblicherweise strukturgleich mit α-Aluminiumoxid und haben auch ganz ähnliche Gitterabmessungen. Das nahe liegende und am häufigsten verwendete derartige Impfmateriel ist natürlich α-Aluminiumoxid selbst in Form feiner Teilchen submikroskopischer Größe. Das Sol mit dem darin gleichmäßig dispergierten Impfmateriel wird dann gelieren gelassen und getrocknet und gebrannt, um das Wasser zu entfernen und eine intermediäre Vorläuferform von α-Aluminiumoxid zu erzeugen, bevor letzteres zur Herstellung von α-Aluminiumoxid gesintert wird.

Das α-Aluminiumoxid kann geringe Mengen von modifizierenden Keramikoxiden entweder als Zusatz zum Gel oder durch Infiltration des α-Aluminiumoxid-Vorläufers unter Verwendung eines Vorläufers des Keramikoxids enthalten, während sich das Zwischenprodukt nach wie vor im porösen Zustand befindet. Die Menge an solchen modifizierenden Keramikoxiden im fertigen Aluminiumoxid kann bis zu 5 Gew.% betragen, ohne dass von einem im Wesentlichen α-Aluminiumoxid-Charakter der Mahlkörper abgegangen wird.

Das Sintern eines derartigen Impf-Sol-Gel-Aluminiumoxids auf eine im Wesentlichen theoretische Dichte liefert α-Aluminiumoxid mit einer Vickers-Härte von mindestens 20 GPa und vorzugsweise 21 GPa (gemessen unter einer 500-g-Last) und erfolgt bei einer Umwandlungstemperatur von mindestens etwa 100°C oder mehr unterhalb der Umwandlungstemperatur in Abwesenheit einer Impfung. Da höhere Temperaturen das Kristallwachstum fördern, erweist es sich als möglich, derartig hohe Dichten und Härten zu erzielen, ohne dass dabei die feine, gleichmäßige mikrokristalline Struktur des Aluminiumoxids verloren geht.

Die herkömmliche Gestalt der Mahlkörper ist, wie oben angedeutet, zylindrisch, und diese kann sehr leicht durch Extrusion des beimpften Sol-Gels und Schneiden des Extrudats in Teilchen entsprechender Größe vor dem Trocknen und Brennen zur Herstellung der α-Aluminiumoxidform gewährleistet werden.

Bemerkenswerterweise wurde jedoch gefunden, dass es nicht wesentlich ist, diese Form zur Herstellung der Mahlkörper anzunehmen. Zwar sind zylindrische Mahlkörper wirkungsvoll, doch gilt dies auch für eine kugelförmige oder willkürliche Gestalt. Teilchen irgendeiner Gestalt sind nämlich gleich wirksam oder sogar wirksamer beim Verkleinern als zylindrische Körper, insbesondere nachdem sie vorbehandelt wurden, u.zw. unter anderem mit Hilfe einer Trommelmühle zur Entfernung eines Teils der vielen Kanten und Ecken.

Beimpftes Sol-Gel-Aluminiumoxid wird sehr häufig zur Herstellung von Schleifsand verwendet. Beim industriellen Verfahren zur Herstellung von derartigem Schleifsand wird das getrocknete, gebrannte Vorläufermaterial zerkleinert, um willkürliche Formen zu erzeugen, die dann zwecks Umwandlung in Aluminiumoxid gesintert werden. Dadurch entsteht ein weiterer Bereich von Teilchengrößen, die dann unter Verwendung von Sieben mit zunehmend feinerer Maschenweite sortiert werden. Sand, der durch ein Sieb fällt, aber in den nächst feineren Siebmaschen hängen bleibt, wird nach der Sandgröße entsprechend dem Sieb charakterisiert, auf dem er zurückgehalten wird. Es wurde gefunden, dass Schleifsandteilchen mit Sandgröße 46 oder gröber, wie beispielsweise 35, 24, 20, 16 oder 14, als Mahlkörper für Aluminiumoxid sehr leistungsfähig sind. Theoretisch könnten jedoch auch viel feinere Sandgrößen wie Staub mit einer Sandgröße von nur 50 bei bestimmten Anwendungen eingesetzt werden.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mahlkörper wird durch das folgende Beispiel veranschaulicht, das den hohen Wirkungsgrad einer unter Verwendung der erfindungsgemäß Mahlkörper erzielten Zerkleinerung belegt.

#### Beispiel 1

Als zu mahlendes Rohmaterial wurde handelsübliches  $\alpha$ -Aluminiumoxid (15,8 kg) der Firma Alcoa Company verwendet. Dieses Aluminiumoxid, das eine spezifische Oberfläche (gemessen nach dem BET-Verfahren) von  $6 \text{ m}^2/\text{mg}$  aufwies (was einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa  $1 \text{ }\mu\text{m}$  entspricht), wurde in eine Kugelmühle der Firma Netzsch Inc. aus Exton, PA, mit der Bezeichnung "Labstar LMZ-10" ® gegeben. Diese Mühle besitzt eine Auskleidung aus Polyurethan, um die Verunreinigung des erhaltenen Pulvers zu vermeiden. Beimpfter Sol-Gel-Aluminiumoxid-Schleifsand willkürlicher Gestalt, erhältlich bei der Firma Saint-Gobain Ceramics and Plastics Inc. als 46A-Sand (0,27-0,8 mm), "SG"-Schleifkorn (12% des chargierten Gesamtvolumens), wurden als Mahlkörper verwendet, und es wurde entionisiertes Wasser (69,5% des chargierten Gesamtvolumens) zugegeben, um eine Gesamtcharge von 40,82 Litern mit einem Feststoffgehalt von 30,5 Gew.% zu erhalten. Dann wurde mit dem Mahlen begonnen.

Von Zeit zu Zeit wurden mehr Mahlkörper zugegeben, um den Anteil an Mahlkörpern konstant zu halten. Während einer Mahldauer von 21 Stunden mussten insgesamt nur 3,7 kg zugegeben werden, um die Mahlkörper auf einem konstanten Niveau zu halten. Die automatische Füllsteuerung an der Mühle wurde zur Aufrechterhaltung einer maximalen zugeführten Leistung in Einklang mit einer ausreichend niedrigen Temperatur verwendet, um Schäden an der Polyurethan-Auskleidung zu vermeiden.

Es wurde ein  $\alpha$ -Aluminiumoxidpulver mit einer Oberfläche von über  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  in nicht ganz 1200 Minuten erhalten.

Beim Mahlen desselben Aluminiumoxids in einer herkömmlichen Sweco®-Schwingmühle unter Verwendung von herkömmlichen Aluminiumoxid-Mahlkörpern mit einer Größe von 1,17 cm wurde dieser Zerkleinerungsgrad hingegen erst nach etwa 6 Tagen erreicht. Während 75 kg Aluminiumoxidpulver chargiert wurden, machte das Produkt 120 kg Aluminiumoxidpulver aus, was darauf hinwies, dass ein signifikanter Verlust an Mahlkörpern durch Abrieb stattgefunden hatte. Das Endprodukt enthielt somit sämtliche in etwa 45 kg Mahlkörpern vorhandene Verunreinigungen sowie das zerkleinerte Produkt aus dem ursprünglich chargierten Aluminiumoxidpulver.

Zur Bestimmung der Brüchigkeit der Mahlkörper wurde eine Charge von 90% der oben beschriebenen und verwendeten Mahlkörper in einer Labstar-Trinex®-Mühle der Firma Netzsch Inc. bearbeitet, wobei nur Wasser zugegeben wurde. Der Arbeitsgang dauerte zwei Stunden, und danach betrug der Gewichtsverlust an Mahlkörpern nur 3,9%, was sehr günstig im Vergleich zu herkömmlichen Mahlkörpern ist, die auf dieselbe Weise getestet wurden. Die Teilchen, die den Verlust von 3,9 Gew.% ausmachten, hatten alle submikroskopische Größe, so dass klar war, dass es zu keiner wesentlichen Grobzersplitterung der Mahlkörper gekommen war.

Aus Obigem geht klar hervor, dass die Verwendung von beimpften Sol-Gel-Aluminiumoxid-Mahlkörpern in einer Kugelmühle eine äußerst wirksame und vorteilhafte Mahlmöglichkeit darstellt.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Mahlen von  $\alpha$ -Aluminiumoxidpulver in einer Kugelmühle, welches die Verwendung von Teilchen aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid als Mahlkörper umfasst, wobei die als Mahlkörper verwendeten  $\alpha$ -Aluminiumoxidteilchen durch ein Sol-Gel-Verfahren mittels Impfung hergestellt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Mahlkörper Teilchen aus Aluminiumoxid sind, das im Wesentlichen aus  $\alpha$ -Aluminiumoxidkristallen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von weniger als  $1 \text{ }\mu\text{m}$  besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Mahlkörper  $\alpha$ -Aluminiumoxidteilchen willkürlicher Gestalt sind.

#### KEINE ZEICHNUNG