



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 411 764 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 718/2001

(51) Int. Cl.⁷: **C09K 3/14**

(22) Anmeldetag: 04.05.2001

C04B 38/06, //C01F 7/02

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.2003

(45) Ausgabetag: 25.05.2004

(30) Priorität:
04.05.2000 US 564257 beansprucht.

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

(54) MIKROPORÖSE TONERDE - SCHLEIFKÖRNER

(57) Alpha-Tonerde-Schleifkörner, die sich besonders gut für Schleifanwendungen bei mittlerem bis niedrigem Druck eignen, wobei die Körner einheitlich verteilte Mikrohohlräume aufweisen.

AT 411 764 B

Die vorliegende Erfindung betrifft Schleifkörper, insbesondere Tonerde-Schleifkörper, welche unter Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens hergestellt sind.

Bei einem derartigen Verfahren wird ein Alpha-Tonerdevorläufer, u.zw. üblicherweise Boehmit, in ein wässriges Sol übergeführt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Keimmaterials, das die Temperatur, bei der Alpha-Tonerde nach Erhitzen gebildet wird, senken kann, oder von Modifiziermitteln. Das Sol wird dann üblicherweise unter Zugabe einer Säure gelieren gelassen, und das Gel wird dann zur Bildung von Alpha-Tonerde getrocknet und gebrannt. Vor dem Brennen kann das getrocknete Gel auf Schleifteilchengröße zerkleinert werden, da dieser Prozess weniger aufwendig ist als nach Beendigung der Alpha-Umwandlung. Gewünschtenfalls können Modifizierzusätze wie Yttererde und Metalloxide von seltenen Erden vor dem Brennen in das Sol oder in das getrocknete Gel eingearbeitet werden.

Mit solchen Verfahren werden Schleifkörper mit feinsten Kristallstrukturen hergestellt, und dies erweist sich als deutlicher Vorteil gegenüber Tonerde-Schleifkörpern, die durch ein Schmelzverfahren erzeugt werden. Es scheint, dass die Schleifkörper bei der Verwendung zerbrechen und feine Kristalle absplintern, wodurch eine frische Schneidfläche freigelegt wird. Im Gegensatz dazu sind Körner, die durch ein Schmelzverfahren hergestellt werden, von viel größeren Kristallen aufgebaut, und wenn ein solches Schleifkorn mit einem Werkstück in Kontakt kommt, werden die Schneidkanten auf dem Korn allmählich abgenützt, und seine Schneidleistung nimmt mit dem Abschleifvorgang ab. Dieses weniger wirksame Schleifen geht einher mit einem Reibungsanstieg und Wärmehaufbau, was schließlich zu einer Zerstörung der Oberfläche des Werkstücks führen kann. Die Lebensdauer des betreffenden Korns endet, wenn der Druck so groß ist, dass das Korn zur Gänze aus dem Verbund gerissen wird. Durch die Entfernung von Tonerde-Mikrokristallen aus dem Korn wird dieses Schleifproblem bei Sol-Gel-Tonerdeschleifkörpern erheblich verringert.

Dieser Erneuerungsprozess durch Mikrobruch setzt jedoch nur dann ein, wenn ein Schleifwerkzeug mit den Sol-Gel-Tonerde-Schleifkörpern unter mäßigen bis hohen Druckbedingungen bei einem Schleifvorgang verwendet wird. Bei niedrigeren Drücken kann es sein, dass diese für einen Mikrobruch nicht ausreichen und ein gewisses Abschleifen beobachtet wird. Es besteht daher der Bedarf, Schleifkörper bereitzustellen, mit denen bei mäßigen bis niedrigen Drücken ohne übermäßigen Kornverlust während des Vorgangs effizient geschliffen werden kann. Die vorliegende Erfindung sieht solche Schleifkörper vor, die sich bei jedem Schleifdruck mit Ausnahme von ganz hohen Drücken als zweckmäßig erwiesen haben. Das Verfahren zur Herstellung derselben ist einfach, wirtschaftlich und insofern äußerst vielseitig, als es auf sämtliche Schleifbedingungen, die in Frage kommen, abgestimmt werden kann.

Die vorliegende Erfindung schafft Tonerdeschleifkörper mit einer Kristallgröße von weniger als 5 μm , bei denen im Wesentlichen die gesamte Tonerde in der Alpha-Form vorliegt und die eine Dichte von 3,6 bis 3,9 g/cm^3 aufweisen, wobei die Schleifkörper willkürlich verteilte, im Wesentlichen kugelförmige Hohlräume mit Durchmessern von 0,1 bis 5 μm aufweisen.

Auch wenn im Wesentlichen die gesamte Tonerde in der Alpha-Form vorliegt, schließt dies nicht aus, dass Tonerde auch in einer Form vorliegen kann, in der sie mit anderen Elementen kombiniert ist, wie einer Spinell- oder Magnetoplumbit-Struktur. Mit dieser Einschränkung soll ausgedrückt werden, dass im Wesentlichen keine Übergangsphasen-Tonerde im Korn vorhanden ist.

Die verhältnismäßig niedrige Dichte wird durch den Einschluss einer Mehrzahl von einheitlich verteilten Mikrohohlräumen in den Körnern erzielt, worunter Hohlräume verstanden werden, die einen Durchmesser von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 μm aufweisen und willkürlich über das Korn verstreut sind. Solche Mikrohohlräume befinden sich weitgehend im Inneren des Korns (auch wenn natürlich einige an der Oberfläche aufscheinen können) und ergeben daher eine Kornfülldichte von typischerweise nur 85 bis 95 % der theoretischen Dichte von Alpha-Tonerde (3,98 g/cm^3). Diese Mikrohohlräume bilden einen eingebauten Bruchweg, der das Korn brechen lässt, wenn niedrigere Drücke angewendet werden, sodass die Schneidflächen rascher regeneriert werden, ohne dass dies gleichzeitig zu einem unakzeptablen Kornverlust während des Schleifens führt.

Die Mikrohohlräume sind willkürlich über das Korn verstreut, und das bedeutet, dass sie nicht in irgendeinem regelmäßigen Muster verteilt sind, sondern im Allgemeinen in relativ gleicher Anzahl überall in den Körnern zu finden sind. Die Mikrohohlräume sind üblicherweise einzeln und im

Wesentlichen kugelförmig, doch kann es vorkommen, dass zwei oder mehr Mikrohohlräume nahe genug beieinander sind, um einen einzigen Hohlraum zu bilden. Die Anwesenheit solcher Mehrfachstrukturen fällt unter die Definition der vorliegenden Erfindung.

Die Hohlräume können durch Zugabe eines Materials zu einem Tonerdevorläufer-Sol in die Körner eingearbeitet werden, welches Material in dem aus dem Sol gebildeten getrockneten Gel einheitlich verteilt wird, das aber nach dem Brennen zur Bildung von Alpha-Tonerde-Schleifkörnern Hohlräume übrig lässt.

Bei einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von Alpha-Tonerde-Schleifkörnern mit Mikrohohlräumen wird ein wässriger Polymerlatex enthaltend Polymerteilchen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 5 μm zu einem Boehmit-Sol in einer Menge von 0,03 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der als Alpha-Tonerde gemessenen im Sol vorhandenen Tonerde, gegeben und das Sol dann zur Erzeugung der Alpha-Tonerde-Schleifkörner weiterverarbeitet. Wie oben ausgeführt, umfasst dieses Verfahren typischerweise zuerst die Gelatinierung des Sols, um die Verteilung der verschiedenen darin dispergierten Bestandteile wie Modifiziermittel und Keime zur Förderung der Umwandlung in die Alpha-Form zu fixieren. Das Gel wird dann getrocknet und gegebenenfalls durch die Einarbeitung weiterer Modifiziermittel mittels Imprägnierung weiter verändert und dann zur Herstellung der Alpha-Tonerde-Schleifkörner gebrannt.

Durch den Brennprozess werden die Latexteilchen ausgebrannt, wodurch Mikrohohlräume entstehen, die etwas kleiner sein können als die ursprünglichen Latexteilchen, u.zw. in Folge des Sinterns während des Brennens, durch das Hohlräume in den Zwischenräumen innerhalb der Kristallstruktur eher vermieden werden. Es ist daher wichtig, dann mit dem Sintern aufzuhören, wenn die gewünschte Dichte erreicht ist.

Im Prinzip können die Mikrohohlräume auch durch Einarbeitung von Hohlkugeln wie Flugascheteilchen oder auch natürlich vorkommenden Organismen wie Hefen oder Lykopodiumpulver gebildet werden. Dabei ist es jedoch wesentlich, dass diese innerhalb des oben spezifizierten Größenbereichs liegen und ohne weiteres im Sol fein verteilt werden können, ohne zu klumpen. Es können zwar mineralische Hohlteilchen wie beispielsweise Flugascheteilchen verwendet werden, doch ist es im Allgemeinen schwierig, Teilchen mit dem entsprechend feinen Durchmesser zu erhalten.

Die bevorzugte Form der Ausbildung der Mikrohohlräume besteht, wie oben angeführt, in der Einarbeitung eines Polymerlatex. Das Polymer kann zur Gänze polymerisiert oder ein flüssiges Oligomer sein, mit der Maßgabe, dass dieses Oligomer seine Teilchengestalt nicht verliert, wenn es mit der Dispersion des Alpha-Tonerdevorläufers vermischt wird. In Frage kommende Polymere sind im Allgemeinen Thermoplasten (auch wenn stattdessen geeignete in Wärme aushärtende Harze verwendet werden können) und schließen beispielsweise Polystyrol, Polybutadien, Fluorpolymere, Polyvinylchlorid und Acrylatpolymere und -Copolymere mit ein.

Es ist auch möglich, ein pulverförmiges Material wie ein Carbonat einzuarbeiten, das sich bei Erhitzen zersetzt und ein Gas liefert, das den Hohlraum in der Struktur erzeugt. Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist Magnesiumcarbonat, das sich zersetzt und dabei Kohlendioxid mit 350 °C abgibt, was höher ist als die Temperatur, bei der das Gel getrocknet wird. Es ist auch wasserunlöslich und dispergiert ohne weiteres in einem wässrigen Medium wie einem Boehmit-Sol. Beim Brennen kann das restliche MgO durch die Ausbildung eines Spinells mit Tonerde als Pinning-Mittel wirken, das die Aufrechterhaltung der niedrigen Kristalldimensionen unterstützt. Andere Salze, die nicht auf Carbonate beschränkt sein müssen, sondern auch organische Säuresalze und wasserunlösliche zersetzbare Salze mit umfassen können, sind beispielsweise Nitrate und Acetate.

Die Alpha-Tonerdevorläufer-Dispersion kann auch Teilchen aus einem Material enthalten, das als Keimbildner bei der Umwandlung der Intermediärverbindung in die Alpha-Form von Tonerde wirkt. Typischerweise umfasst dieser Keimbildner Alpha-Tonerdeteilchen mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 1,0 μm . Es können jedoch auch andere kristalline Materialien verwendet werden, die die gleiche Struktur wie Alpha-Tonerde haben und Gitterparameter aufweisen, die nahe an jene von Alpha-Tonerde herankommen (wie Alpha-Eisen(III)-oxid oder eine Substanz, die beim Brennen eine solche Verbindung bildet). Diese bewirken, dass die Temperatur bei der Umwandlung in die Alpha-Form abgesenkt und die Größe der gebildeten Tonerdekristalle reduziert wird.

Der Alpha-Tonerdevorläufer selbst ist vorzugsweise Boehmit, da dieses gut bekannt dafür ist, ein beständiges Sol zu bilden, das leicht gelieren kann, beispielsweise bei Zugabe einer Säure,

sodass sich eine Dispersion von hohlraumbildenden Teilchen im Sol nach der Gelatinierung stabilisieren kann, um die Einheitlichkeit der Dispersion über die gesamte Verfahrensbilanz beizubehalten.

Die Bildung von Schleifkörnern aus der Tonerdedispersion kann mittels jeder herkömmlichen Methode erfolgen. Das getrocknete Gel kann beispielsweise auf den gewünschten Korngrößenbereich zerkleinert werden, bevor das getrocknete Gel gebrannt wird. Das ist erheblich einfacher als die Zerkleinerung des gebrannten Materials nach Beginn der Umwandlung in die Alpha-Form und Sinterung, obwohl beide Optionen möglich sind. Es ist weiters möglich, dem Gel durch Extrudieren oder Formen Gestalt zu geben, in der es dann zur Umwandlung in die Alpha-Form gebrannt wird. Das hat zur Folge, dass stabförmige Teilchen entstehen, die deutliche Vorteile bei mehreren Anwendungen bringen. Das teilweise getrocknete Gel kann auch sehr raschen Temperaturanstiegen ausgesetzt werden, damit sich das Wasser in den Körnern verflüchtigt, was eine explosionsartige Zerkleinerung bewirkt. Dieser Vorgang führt zu Körnern mit einer deutlich dünnen (oder länglichen) Gestalt, deren Eigenschaften recht vorteilhaft sind. Alle diese Kornbildungsvorgänge sollen von dem Ausdruck Schleifkörner "bilden" mit umfasst sein.

Die Erfindung wird nunmehr unter besondere Bezugnahme auf die folgenden Beispiele näher beschrieben, die zur Illustration angeführt sind und den Rahmen der Erfindung in keiner Weise einschränken sollen. Diese Beispiele zeigen die günstige Wirkung auf die Schleifleistung, die die Einarbeitung einer kleineren Menge eines Polymerlatex im Zuge eines Sol-Gel-Verfahrens zur Herstellung von Tonerde-Schleifkörnern zur Folge hat.

Beispiel 1

Durch Zugabe von 2.400 g Boehmit, erhalten bei Condea unter dem Markennamen Dispural[®], zu 10 l entionisiertem Wasser wurde eine Stammgelzubereitung hergestellt. Die Mischung wurde 10 min lang unter Verwendung eines Labor-Blitzmischers gerührt, und dann wurden 286,82 g ionenausgetauschte Alpha-Tonerdekeime zugesetzt, danach wurde fünf Minuten weitergerührt. Die Mischung wurde durch Zugabe von 178,75 g 70 %iger Salpetersäure, verdünnt in 7142,57 g entionisiertem Wasser, gelieren gelassen und weitere 10 min gerührt, bevor sie 24 h stehen gelassen wurde. Das Gel wurde danach dekantiert und als "Stammgel" für die Verwendung in allen folgenden Versuchen zur Seite gestellt.

Durch Zugabe von 1,5 g eines Polystyrolatex mit 10 % Feststoffanteil zu 99 g entionisiertem Wasser wurde eine Latexdispersion hergestellt. Der Polystyrolatex enthielt 0,6 µm große Polystyrolteilchen und wurde von Sigma Chemicals unter dem Handelsnamen "LB-6" erhalten. Diese Latexdispersion wurde zu 420 g Stammgel gegeben, und die Mischung wurde mit einem Labor-Blitzmischer vorsichtig gerührt, um den Einschluss von Luftblasen zu vermeiden. Ionenaustauschkugeln (40 g HCR-W2 H+ 16-40 Mesh der Firma DOWEX), die zuvor zweimal mit entionisiertem Wasser gewaschen worden waren, wurden 5 min lang in das Gel eingerührt, bevor sie mit Hilfe eines 80-Mesh-Siebs entfernt wurden. Dieser Ionenaustauschvorgang wurde vor der Zugabe von 6 g 70 %iger Salpetersäure, verdünnt mit 20 g entionisiertem Wasser, zum Gel wiederholt, und es wurde 5 min lang gemischt.

Das Gel wurde dann bei 100°C in einem Trockenschrank getrocknet, auf -18 Mesh zerkleinert und in einem Drehofen bei 1250°C gebrannt, wobei die Verweilzeit in der heißen Zone 10 Minuten betrug.

Die so hergestellten Schleifkörner hatten eine Kristallgröße von etwa 0,1 µm, wie mit dem unkorrigierten Achsenabschnittsverfahren gemessen wurde. Die Körner wiesen eine Dichte von 3,85 g/cm³ auf, und ein Schliffbild, betrachtet unter dem Lichtmikroskop, zeigte Mikrohohlräume innerhalb des Kornes.

Ein Kontrollkorn, das genau wie oben beschrieben, doch ohne Latexzugabe hergestellt wurde, hatte eine Dichte von 3,88 g/cm³ und eine Kristallgröße von etwa 0,1 µm. Es waren keine Mikrohohlräume zu sehen.

Aus der Kontrolle und dem erfindungsgemäßen Produkt wurden Schleifkörner ausgewählt. Jedes Korn hatte eine Größe von -30+35 Mesh. Diese wurden jeweils einem Einpunkt-Ritztest unterzogen. Bei diesem Test wird das Korn unter Verwendung eines phenolischen Harzklebers auf einer Radnabe aus Stahl mit einem Durchmesser von 305 mm angebracht. Ein Teststück aus 52100-Stahl wurde mit dem Rad in Kontakt gebracht, als sich dieses mit etwa 1600 U/min drehte.

Die Einstechtiefe des Kornes wurde mit 10 µm festgesetzt und die Oberfläche wurde zur Temperatursteuerung mit einem wässrigen Kühlmittel benetzt. Nach jedem Durchlauf wurde das Werkstück seitlich mit einem Index versehen, damit ein frisches Stück Stahl berührt wird. Pro Korn erfolgten insgesamt fünf Durchläufe. Nach dem Test wurde das Werkstück unter einem Zygo-Profilastabschnittgerät beobachtet, um die Querschnittsfläche jeder Ritze zu messen. Messungen wurden zu Beginn des Tests und in Schleifintervallen während des Tests durchgeführt. Das "Abnutzungsverhältnis" wird bestimmt, indem die gemessene Querschnittsfläche der Ritze durch die entsprechende Querschnittsfläche beim ersten Durchlauf dividiert wird.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 gezeigt, woraus deutlich zu sehen ist, dass das erfindungsgemäße Korn ein beständig höheres Abnutzungsverhältnis aufwies als das ohne Latexmodifikation hergestellte Korn.

Beispiel 2

Durch Mischen von 3.200 g Disperal®-Boehmit, erhältlich bei Condea, in 10.571,43 g entionisiertem Wasser wurde unter 10-minütigem Rühren und unter Verwendung eines Labor-Blitzmixers ein Stammgel hergestellt. Dieses wurde dann mit 228,57 g 70 %iger Salpetersäure, verdünnt in 18 l entionisiertem Wasser, unter Mischen während weiterer 10 Minuten vereinigt. Dieses Gel wurde mit 3000 U/min 1 Stunde lang zentrifugiert und der flüssige Überstand wurde mit 850 g einer ionenaustauschten Dispersion von Alpha-Tonerde-Keimen mit 4 % Feststoffgehalt vereinigt, und das Ganze wurde weitere 5 min lang gemischt.

Zu 5 kg der obigen Gelmischung wurden 15 g eines Polystyrolatex mit 10 % Feststoffanteil gegeben, der ähnlich dem in Beispiel 1 verwendeten war, was Herkunft und Gehalt betrifft, mit Ausnahme der Teilchengröße von 1,1 µm, verdünnt mit 200 g entionisiertem Wasser, und der Latex war 1 min lang mit Ultraschall behandelt worden. Die Mischung, die 0,3 % der Polymerteilchen enthielt, wurde einem doppelten Ionenaustauschverfahren wie in Beispiel 1 unterzogen.

Diese Mischung wurde dann mit 28 g 70 %iger Salpetersäure, verdünnt mit 250 g entionisiertem Wasser, behandelt und 5 min lang gemischt. Dieses Gel wurde dann bei 110 °C getrocknet, in einem Braun-Walzenbrecher mit einem Spalt von 1,07 mm zerkleinert und in einem Drehofen gebrannt, wobei der heißeste Bereich 1210 °C aufwies und sich die Körner 10 min lang in der heißen Zone aufhielten.

Die erhaltenen Körner hatten eine Dichte von 3,85 g/cm³ und eine Kristallgröße von etwa 0,1 µm. Körner, die auf genau die gleiche Weise, aber ohne Zugabe von Latex hergestellt worden waren, hatten eine ähnliche Kristallgröße, aber eine Dichte von 3,89 g/cm³. Erfindungsgemäße Körner und konventionelle Körner, die auf die gleiche Weise ohne Zugabe von Latex hergestellt worden waren, wurden dem gleichen Test wie in Beispiel 1 unterzogen, mit der Ausnahme, dass 80 Kornproben für den Test ausgewählt wurden und das Werkstück M7-Stahl war. Die erzielten Ergebnisse zeigten, dass die erfindungsgemäßen Körner nach Abschluss des Tests ein Abnutzungsverhältnis aufwiesen, das um 162 % höher als jenes von herkömmlichen Körnern war.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Alpha-Tonerde-Schleifkörner mit einer Kristallgröße von weniger als 5 µm, dadurch gekennzeichnet, dass im Wesentlichen die gesamte Tonerde in der Alpha-Form vorliegt und dass die Schleifkörner eine Dichte von 3,6 bis 3,9 g/cm³ aufweisen, wobei die Schleifkörner willkürlich verteilte, im Wesentlichen kugelförmige Hohlräume mit Durchmessern von 0,1 bis 5 µm aufweisen.
2. Alpha-Tonerde-Schleifkörner nach Anspruch 1, worin die Mikrohohlräume Durchmesser von 0,5 bis 2 µm aufweisen.
3. Verfahren zur Herstellung von Alpha-Tonerde-Schleifkörnern, welches folgende Schritte umfasst:
 - a) Bilden einer wässrigen Dispersion eines Alpha-Tonerdevorläufers;
 - b) einheitliches Verteilen von hohlraumbildenden Teilchen innerhalb der Dispersion; Trocknen und Brennen der einheitlichen Dispersion zwecks Ausbrennens jeglichen organischen Materials und Überführens des Alpha-Tonerdevorläufers in Alpha-Tonerde mit

einheitlich verteilten Mikrohohlräumen, die Durchmesser von 0,1 bis 5 µm aufweisen; und
c) Bilden von Schleifkörnern im gewünschten Größenbereich.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin die Kornbildung durchgeführt wird, bevor der Alpha-Tonerdevorläufer zur Bildung von Alphanerde gebrannt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, worin die hohlraumbildenden Teilchen aus einem Polymerlatex sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, worin das Polymer ein Kohlenwasserstoff-Polymer ist.
7. Verfahren nach Anspruch 4, worin die hohlraumbildenden Teilchen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus organischen Feststoffen, anorganischen Hohlteilchen und festen anorganischen Teilchen, die sich bei Erhitzen auf Temperaturen, bei denen Alpha-Tonerde gebildet wird, zersetzen, um Gase abzugeben.
8. Verfahren nach Anspruch 3, worin der Alpha-Tonerdevorläufer weitere Keimteilchen enthält, die bei der Umwandlung in die Alpha-Form unterstützend wirken.
9. Verfahren nach Anspruch 3, worin der Alpha-Tonerdevorläufer Boehmit ist.

HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN

FIG. 1.

