烧结温度对玻璃/金属复合结合剂金刚 石磨具磨削性能的影响

宋冬冬¹,万 隆¹,刘小磐¹,胡伟达²,谢德 t^{1}

(1. 湖南大学,湖南 长沙 410082)(2. 湖南工业大学,湖南 株洲 412007)

摘 要:在不同温度下,采用热压烧结法制备了含 3% (质量分数,下同) Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-Li₂O 脆性玻璃结合剂的 玻璃/金属复合结合剂金刚石磨具,通过扫描电子显微镜、能谱仪、X 射线衍射仪、XPS、洛氏硬度计、抗折强度试验 机、气动圆度测试仪等研究了烧结温度对复合结合剂微观结构、力学及磨削性能的影响。结果表明:随着烧结温度提高,玻璃相发生球形一椭球形一长条状一片层状的形状变化。烧结温度为 850 ℃时,金属与玻璃间出现 10~20 nm FeAl₂O₄过渡层,强化了两者界面结合,复合结合剂抗折强度达到最大值 826 MPa,硬度为 94 HRB。烧结温度为 900 ℃ 时,脆性 FeAl₂O₄过渡层增厚导致抗折强度下降。烧结温度为 850 ℃时,金属结合剂磨具与添加 3%玻璃结合剂的金刚 石磨具相比,加工气缸圆度和直线度平均值分别由 3.1 μm 和 2.5 μm 降低至 2.7 μm 和 2.1 μm。 关键词:玻璃/金属复合结合剂;烧结温度;界面结构;抗折强度;圆度;直线度 中图法分类号: TG74⁺3 文献标识码:A 文章编号: 1002-185X(2017)04-1054-07

金属结合剂金刚石磨具因金属胎体高致密度和强 塑性而耐磨性较高,导致当金刚石磨损后很难从胎体中 自动脱落,出刃困难,自锐性差,使用过程中需要经常 修整磨具,严重制约了金属结合剂金刚石磨具的应用^[1-5]。 如何提高金属结合剂金刚石磨具的自锐性是近年来金 刚石工具制造领域的研究热点。目前,常用的方法有两 种,一种是通过适当调节胎体成分,使胎体中生成硬脆 相,来提高金属结合剂磨具的自锐性,如在 Cu 基结合 剂中提高 Sn 的含量^[1],但 Sn 的增加会产生大量脆性相, 明显降低磨具抗折强度和寿命;另一种是向金属结合剂 中加入造孔剂^[2,3],但这会在结合剂桥上引入大气孔, 大幅度降低结合剂对金刚石的把持力,甚至会影响磨具 工作速度和安全性。因而开发一种既能提高金属结合剂 磨具自锐性同时又能保证磨具强度的工艺方法,对于开 发高性能金属结合剂金刚石磨具具有重要意义。

Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-Li₂O 玻璃是目前常用的金 刚石磨具陶瓷结合剂,相关研究表明该结合剂在烧结温 度下能与金刚石产生良好的润湿⁽⁶⁾,同时玻璃中的 Al₂O₃在高温下有可能与Fe基金属产生化学键合^[7],因 此从理论上讲,在Fe基金属结合剂中加入少量的 Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-Li₂O 玻璃,一方面脆性玻璃相 的加入能够提高结合剂的脆性^[8];另一方面玻璃相能与 金属结合剂和金刚石产生良好的界面结合,不会大幅度 降低结合剂的强度和对金刚石的把持力。但是目前鲜有 该方面的研究报道。

本研究是向 Fe 基金属结合剂金刚石磨具中添加 3%(质量分数,下同)Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-Li₂O 玻 璃,采用热压烧结法制备玻璃/金属复合结合剂试样及 复合结合剂金刚石磨具,研究烧结温度对复合结合剂试 样微观结构、相组成、界面结构、硬度、抗折强度以及 对金刚石磨具磨削性能的影响,为提高金属结合剂金刚 石磨具的自锐性的研究探讨一条新思路。

1 实 验

采用天津市福晨化学试剂厂生产的气雾化 Fe 粉、 广东光华化学厂有限公司电解 Cu、Ni、Sn 粉,平均 粒径均≤43 μm,金刚石磨粒为长沙矿冶研究院超硬 材料厂生产,平均粒径为 62 μm。Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-Li₂O 玻璃结合剂化学配方如表 1,物理性能如 表 2。

将 Fe、Cu、Ni、Sn 粉和 Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-Li₂O 玻璃粉按 54:23:14:6:3(质量分数)在三维混料

收稿日期: 2016-04-24

基金项目:国家自然科学基金(51375157)

作者简介: 宋冬冬, 男, 1986 年生, 博士生, 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082, 电话: 0731-88823540, E-mail: 289379923@qq.com

表 1 玻璃结合剂化学成分							
Table 1	ble 1 Chemical composition of glass bond (mol%)						
SiO ₂	Al_2O_3	B_2O_3	Na ₂ O	Li ₂ O			
58~62	5~8	18~21	6~8	3~6			

表 2 玻璃结合剂性能 Table 2 Characteristics of glass bond

Average particle size/µm	$T_{\rm g}/{ m ^{\circ}C}$	$T_{\rm f}/{ m ^{\circ}C}$	Coefficient of expansion/K ⁻¹	Hardness/ HRB	Bending strength/MPa
0.5	670	770	6.14×10 ⁻⁶	83	106.75

机中混合 3 h, 装入石墨模具中, 在 SM3 型热压烧结 机上进行烧结, 压力 20 MPa, 升温速率 113 ℃/min, 升到保温温度保温 4 min,随炉冷却,制得尺寸为 40 mm×5 mm×5 mm 复合结合剂试样。然后将浓度 50% (0.44 g/cm³,质量分数为 6%)的金刚石加入到混合 好的混合粉末中继续混合 1 h,按上述装模热压步骤 制得尺寸为 35 mm×12 mm×40 mm(外径×内径× 轴长)金刚石磨具。

采用 Quanta-200 型环境扫描电子显微镜附带 EDAX/TSL 型能谱仪和 JSM-6700F 型场发射扫描电 子显微镜附带 EDAX 型能谱仪分析试样断口、界面形 貌和成分,采用 Siemens-5000 型 X 射线衍射仪(Cu Ka 辐射线, λ=0.1541 nm,工作电压 35 kV,工作电流 30 mA)进行物相分析,采用 K-Alpha 1063 型 X 射线光 电子能谱分析仪(X 射线源为 Al Kα,实验真空度 10⁻⁷ Pa)进行化学价态分析,采用 DKZ-5000 型电动抗折 试验机检测试样抗弯强度,采用 HR150DT 型洛氏硬 度计检测试样表面硬度,采用 NETZSCH~DIL402PC 热膨胀系数测试仪测定玻璃(10 mm×5 mm×5 mm, 3 ℃/min,氮气)线膨胀系数。气缸加工使用 M2110 磨床,磨具速度 60 m/s,工件转速 1500 r/min,轴向 进给量为 3 mm/min,磨削量为 0.2~0.4 mm。气缸圆度 和直线度采用 RA-120 气动圆度测试仪检测。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对复合结合剂微观结构及物相组成的影响

图1为不同烧结温度下玻璃/金属复合结合剂抛光 后微观结构图。不同烧结温度下试样均由黑色相和灰 白色相组成,黑色相均弥散分布于灰白色相中。750 ℃ 试样的 EDS 数据表明,灰白色相主要含 Fe、Cu、Ni、 Sn,与金属结合剂成分接近,黑色相主要含 Si、Al、 Na、O、Fe,与玻璃结合剂成分接近,因此可以推测 灰白色相是金属相,黑色相是玻璃相。当烧结温度为 750 ℃时, 玻璃相因未达到软化点 T_f=770 ℃, 在热 压烧结过程中玻璃结合剂以硬质颗粒存在,因弹性模 量较大而不发生变形呈球状,尺寸为 0.1~0.6 µm;烧 结温度为800℃时,温度略高于玻璃相软化点,但此 时玻璃相黏度较大, 仅发生微小变形呈椭球状, 且椭 球长轴方向垂直于压力方向;烧结温度为850℃时, 温度大幅度高于玻璃相软化点, 玻璃相黏度较小易发 生变形,呈长轴方向垂直于加压方向的长条状,长度 为 0.2~1 µm; 烧结温度为 900 ℃时, 玻璃相呈现向片 层状变化的趋势。

图 2 为不同烧结温度下玻璃/金属复合结合剂 XRD 图谱。由图可见,750 ℃时出现 Fe、(Fe, Ni) 固 溶体和 Cu₄₁Sn₁₁ 金属相衍射峰,26°左右出现的馒头峰 说明非晶态玻璃相的存在^[9]。800 ℃时试样物相基本 没有变化。850 ℃时出现较弱的 FeAl₂O₄ 衍射峰。 900 ℃时 FeAl₂O₄ 衍射峰略微增强且更尖锐^[10,11],说 明 FeAl₂O₄ 结晶度提高。

图 3 为不同烧结温度下玻璃/金属界面结构图。 800℃时界面清晰平直,界面处未产生过渡层,两相因 膨胀系数差异较大(金属结合剂膨胀系数为 14.37× 10⁻⁶℃⁻¹,玻璃膨胀系数为 6.14×10⁻⁶℃⁻¹),冷却后界 面出现明显裂纹(图 3a)。850 ℃时,两相间出现 10~20 nm 灰色过渡层,界面处无裂纹,为强界面结合。当烧



图 1 不同烧结温度下玻璃/金属复合结合剂抛光后的表面形貌

Fig.1 SEM images of composite bond sintered at different temperatures after polishing: (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c) 850 °C, and (d) 900 °C



图 2 不同烧结温度下玻璃/金属复合结合剂 XRD 图谱 Fig.2 XRD patterns of composite bond sintered at different

temperatures

结温度为 900 ℃时, FeAl₂O₄ 过渡层明显增厚至 40~50 nm, 界面结合良好。850 ℃过渡层 EDS 点分析表明 元素原子分数比为 Fe:Al:O =15:28:57, 与 FeAl₂O₄ 各元素原子分数比接近, 且界面 EDS 线扫描

表明过渡层富集 Fe、Al 和 O 元素,三者质量分数接近,大体符合 FeAl₂O₄中原子质量分数比。结合 XRD 分析确定过渡层为 FeAl₂O₄。

图 4 为不同烧结温度下玻璃/金属复合结合剂 Fe 元素的 XPS 图谱。XPS 分析表明,两个试样在 706.6 和 711.4 eV 处均存在峰值,分别对应单质 Fe 的 Fe 2p_{3/2} 和 Fe₂O₃ 的 Fe 2p_{3/2},而 850 和 900 ℃烧结试样在 708.6 eV 处的衍射峰对应 FeAl₂O₄中的 Fe 2p_{3/2}^[12]。XPS 分 析结果说明,FeAl₂O₄ 含量由 800 ℃时的 0%增加到 850 ℃时的 3.8%,900 ℃时进一步增加到 6.5%。此 结果与 XRD、EDS 分析结果一致。

文献[11]认为 FeAl₂O₄ 是通过如下反应产生:

$$Fe+1/2O_2 \rightarrow FeO$$
 (1)

$$FeO+Al_2O_3 \rightarrow FeO \cdot Al_2O_3$$
(2)

烧结温度为 850 ℃时, 黏度较低的玻璃相对金属 相形成良好的润湿, 为原子间相互扩散提供良好条件, Fe 与玻璃相中自由氧发生反应生成 FeO, FeO 与玻璃 相中的 Al₂O₃ 反应生成 FeAl₂O₄, 随着烧结温度升高到 900 ℃, 原子间扩散加快, 生成了更多的 FeAl₂O₄。



图 3 不同烧结温度下玻璃/金属界面结构

Fig.3 Interface structure of composite bond sintered at different temperatures: (a) 800 °C, (b) 850 °C, and (c) 900 °C; (d) EDS line scanning of interface of composite bond sintered at 850 °C







2.2 烧结温度对复合结合剂力学性能的影响

图5为不同烧结温度下金属结合剂和玻璃/金属复 合结合剂的硬度、抗折强度折线图。硬质玻璃相的弥 散强化使复合结合剂硬度略高于金属结合剂。脆性玻 璃相加入导致复合结合剂抗折强度明显低于金属结合 剂,但依然处于较高强度。随着烧结温度提高,复合 结合剂硬度变化不大,而抗折强度先上升后下降, 850℃复合结合剂硬度和抗折强度分别达到最大值: 94 HRB 和 826 MPa。

图 6 为不同烧结温度下试样 SEM 断口。当烧结温 度在 750 和 800 ℃时,两相膨胀系数差异较大导致两 相界面存在较大残余热应力,冷却后造成两相间存在 明显裂纹^[13],进而造成大量玻璃相与金属相脱离的现 象(图 6a 和 6b)。在图 3a 中也能观察到两相间明显 的裂纹,因此试样抗折强度较低。

当烧结温度在 850 ℃时,薄过渡层 FeAl₂O₄的出 现使两相界面变得不清晰,同时缓解了金属和玻璃两 相间较大残余热应力^[7,11],因此图 6c 中两相间无裂纹, 界面结合良好(图 3b 也表明了两相良好的界面结合), 金属和玻璃两相脱离也明显减少,玻璃相自身脆性断 裂和金属相沿晶断裂增加,因此试样抗折强度明显提 高。文献[7]认为 FeAl₂O₄能明显提高金属与陶瓷间界 面结合强度。纯金属结合剂试样断口出现冰糖块状的 沿晶断裂和穿晶断裂(图 6e),因此抗折强度较高。

当烧结温度在 900 ℃时,过度的界面反应导致较 厚过渡层的出现(图 3c),文献[14]认为 FeAl₂O₄ 是一 种脆性相,其出现增加了脆性相体积分数,试样脆性 断裂增加,因此造成抗折强度明显下降。

2.3 添加 3% 玻璃结合剂对金刚石磨具磨削性能的影响

图7为玻璃/金属复合结合剂金刚石磨具和金属结 合剂金刚石磨具在一个修整周期内加工 50 件气缸的 圆度和直线度折线图。在加工前 20 件时,两种磨具加 工的气缸圆度和直线度均保持较好。随着加工件数增 加,圆度和直线度逐渐增大,但复合结合剂金刚石磨 具加工的圆度和直线度增加更平缓,即圆度和直线度 保持较金属结合剂磨具加工的气缸更好。在一个修整 周期内,复合结合剂金刚石磨具加工气缸的圆度和直 线度平均值 2.7 和 2.1 μm 低于金属结合剂磨具的 3.1 和 2.5 μm。



图5 不同烧结温度下金属结合剂和玻璃/金属复合结合剂的硬度、抗折强度曲线



Fig.5 Hardness (a) and bending strength (b) of metal and composite bond sintered at different temperatures

图 6 不同烧结温度下玻璃/金属复合结合剂和纯金属结合剂的断口形貌

Fig.6 Fracture surface morphologies of composite (a~d) and metal (e) bond sintered at different temperatures: (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c, e) 850 °C, and (d) 900 °C



图 7 玻璃/金属复合结合剂和金属结合剂金刚石磨具加工 50 件气缸圆度和直线度公差图

Fig.7 Roundness (a) and straightness (b) of 50 cylinders ground by metal and composite bond diamond wheels

图 8 为 2 种磨具加工第 50 件气缸的圆度和直线度 图。由图中可知,复合结合剂金刚石磨具加工第 50 件气缸的圆度和直线度分别为 2.6 和 2.1 μm,大幅度 低于金属结合剂磨具的 3.8 和 3.3 μm。同时,由图 9 两 种磨具加工后气缸表面 SEM 图可知:金属结合剂金刚 石磨具加工第 50 件气缸表面存在明显的异常宽大磨 削沟槽和工件在强应力作用下产生的塑性隆起(图 9a),而复合结合剂金刚石磨具加工气缸表面磨削纹路 更为均匀细密,更为平滑(图 9b)。

图 10 为 2 种磨具加工第 50 件气缸后磨具磨削面 SEM 图。金属结合剂磨具由于金属结合剂较难磨损, 造成大面积破碎或被磨平而失去磨削作用的金刚石不 能及时脱落,新金刚石不易露出,磨具整体出刃高度 较低,自锐性差(图 10a),这时磨具对气缸壁摩擦起 挤压作用,对气缸磨削不均匀,造成气缸圆度和直线 度较大,因此气缸表面出现较深沟槽。脆性玻璃相的 加入使得胎体更易磨损,失去磨削作用的金刚石及时 脱落,新金刚石不断露出,因此复合结合剂磨具加工 第 50 件气缸后,磨具整体出刃高度较高,自锐性良好 (图 10b),进而保证了磨具对气缸的均匀磨削,明显 降低了气缸圆度和直线度,气缸表面更平滑。



图 8 玻璃/金属复合结合剂和金属结合剂金刚石磨具加工第 50 件气缸圆度和直线度公差图

Fig.8 Roundness (a, c) and straightness (b, d) of the fiftieth cylinder ground by composite (a, b) and metal (c, d) bond diamond wheels



- 图 9 金属结合剂和玻璃/金属复合结合剂金刚石磨具加工的第 50 件气缸表面 SEM 照片
- Fig.9 SEM images of the fiftieth cylinder surface ground by metal (a) and composite (b) bond diamond wheels



- 图 10 金属结合剂和玻璃/金属复合结合剂金刚石磨具加工第 50 件气缸后磨具磨削面 SEM 照片
- Fig.10 SEM images of the surface of metal (a) and composite (b) bond diamond wheels after grinding the fiftieth cylinder

3 结 论

1) 添加 3%玻璃结合剂的复合结合剂在不同烧结 温度下玻璃相弥散分布在胎体中,随烧结温度上升, 玻璃相发生球形一椭球形一长条状一片层状的形状变 化。850 ℃时出现 10~20 nm 过渡层 FeAl₂O₄,随烧结 温度提高,过渡层增厚至 40~50 nm。

2) 烧结温度上升,复合结合剂试样因硬质玻璃相 的弥散强化而使其硬度较金属结合剂略微增加,其抗 折强度则先上升后降低。850 ℃时薄层 FeAl₂O₄出现 提高了金属/玻璃两相的结合强度,因此抗折强度达到 最大值 826 MPa,硬度为 94 HRB。900 ℃时,大量脆 性 FeAl₂O₄ 相的出现导致抗折强度下降。

3)烧结温度为 850 ℃时,脆性玻璃结合剂的加入提高了金刚石磨具自锐性,与金属结合剂磨具相比,加工气缸的圆度和直线度平均值分别降低至 2.7 μm和 2.1 μm。

参考文献 References

- [1] Han P, Xiao F R, Zou W J et al. Mater Design[J], 2014, 53: 38
- [2] Ding W F, Xu J H, Chen Z Z et al. Int J Adv Manuf Tech[J], 2013, 67(5): 1309
- [3] Tanaka T. Japan Soc Precis Eng[J], 1992, 26(1): 27
- [4] Artini C, Muolo M L, Passerone A. J Mater Sci[J], 2012, 47(7): 3252
- [5] Lee M T, Chung C Y, Yen S C et al. Diam Relat Mater[J], 2014, 44: 95
- [6] Wang P F, Li Z H, Zhu Y M. J Non-Cryst Solids[J], 2008, 354(26): 3019
- [7] Pepper S V. J Appl Phys[J], 1976, 47(3): 801
- [8] Krstic V V, Nicholson P S, Hoagland R G. J Am Ceram Soc[J], 1981, 64(9): 499
- [9] Singh K, Gupta N, Pandey O P. J Mater Sci[J], 2007, 42(15):
 6426
- [10] Kidambi P R, Cleeton J P E, Scott S A et al. Energ Fuel[J], 2012, 26(1): 603
- [11] Schicker S, Erny T, Garcia D E et al. J Eur Ceram Soc[J], 1999, 19(13-14): 2455
- [12] Chen S J, Chen Y, Tang Y J et al. J Cent South Univ[J], 2013, 20(4): 845
- [13] Lu Jinbin(卢金斌), Xu Jiuhua(徐九华). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 642
- [14] De Bruin H J, Moodie A F, Warble C E. J Mater Sci[J], 1972, 7: 909

Effect of Sintering Temperature on Grinding Performance of Glass/Metal Composite Bond Diamond Wheel

Song Dongdong¹, Wan Long¹, Liu Xiaopan¹, Hu Weida², Xie Delong¹

(1. Hunan University, Changsha 410082, China)

(2. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The metal bond diamond wheels with 3 wt% brittle Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-Li₂O glass bond addition were fabricated by a hot pressed sintering technique at different sintering temperatures. The effects of different sintering temperatures on the microstructure, interface structure, hardness and the bending strength of glass/metal composite bond were investigated by the methods of scan-electroscope, energy spectrum analysis, X-diffraction analysis, XPS analysis, rockwell hardness test and three-point bending test. Meanwhile, the grinding performance of cylinder of the diamond wheels was also studied. The results show that a transformation occurs from spherical, elliptic, strip to lamellar with the increase of sintering temperature. At 850 °C, a thin 10~20 nm FeAl₂O₄ transition layer is formed and it enhances the interfacial adhesion toughness between metal and ceramic phase, and the bending strength of the composite bond. When the sintering temperature is 850 °C, comparing with that of metal bond diamond wheel, the average value of the roundness and straightness of the cylinder ground by the composite bond diamond wheel declines from 3.1 µm to 2.7 µm and from 2.5 µm to 2.1 µm, respectively.

Key words: glass/metal composite bond; sintering temperature; interface structure; bending strength; roundness; straightness

Corresponding author: Wan Long, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Technology, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China, Tel: 0086-731-88823540, E-mail: wanlong1799@163.com