纳米陶瓷结合剂超硬磨具制备与性能的研究

1. 纳米陶瓷结合剂的特点

除具有常规传统陶瓷结合剂的优点之外，纳米陶瓷结合剂还具有如下独特的特点：

1.1 纳米陶瓷结合剂不仅可以用于超细 CBN 微粉砂轮的制造，解决常规陶瓷结合剂分布不均匀，对 CBN 磨料把持力小的问题，而且还可以解决粗颗粒 CBN 砂轮容易产生工具强度低和磨粒把持力不足问题。

1.2 纳米陶瓷结合剂引入纳米级的颗粒、片晶、晶须和纤维等第二相，不仅降低了 CBN 磨具的烧结温度，而且结合剂的韧性大大提高，有效解决了 CBN 磨料传统陶瓷结合剂界面应力问题，使得粗颗粒工具的强度大幅度提高。

1.3 纳米陶瓷结合剂比普通结合良剂具有更低的软化温度和更好的韧性。低的软化温度使得纳米陶瓷结合剂的烧结更加致密化，而好的韧性提高了纳米结合剂的拉应力承受极限。

2. 可控气孔低熔高强纳米陶瓷结合剂

在陶瓷结合剂工具中形成的气孔从结构方面来讲分为理想气孔和不理想气孔。不理想气孔形状为非圆形，呈尖角形状，同时气孔的尺寸分布不均匀，有太多的细小孔隙，这样的气孔不能起到容屑、排屑、贮存冷却液、润滑剂的作用，对结合剂强度损害很大。这样的气孔是由于采用了低的成型密度或加入了不合适的造孔剂而导致的。

而理想的气孔呈圆形，对结合剂强度的影响最小，并且气孔形状和尺寸均匀，使得气孔能最大效率地发挥容屑、排屑、贮存冷却液、润滑剂的作用。

具有可控气孔的低熔高强纳米陶瓷结合剂的烧结工艺和气孔结构特性及工业化应用效果：

(1)研制的纳米陶瓷结合剂分为致密型和均匀气孔型两大类：按照不同的应用需要，经过烧结之后，可以获得近于无气孔的致密制品和具有均匀分布的圆形气孔。

(2)在纳米陶瓷结合剂中引入造孔剂，可以获得孔径和数量可控的圆形气孔，并且可以在大范围调整气孔率，并且由于采用纳米原料制备的纳米结合剂具有良好的韧性，使得多孔结合剂仍然具有很高的强度和耐磨性，成功解决了气孔损害结合剂性能的问题，适合制备较大磨削接触面积的工具，如抛磨工具等，

已经在金刚石复合片磨削工具等场合得到了良好的工业化应用。

3. 低熔高强陶瓷结合剂粗粒度超硬工具

各类超硬工具是由结合剂和超硬磨料颗粒形成的复合材料。由于复合材料的基体与增强颗粒具有不同的热膨胀系数，所以容易在基体 – 颗粒界面产生应力，这是复合材料领域众所周知的问题。因此在材料设计方面，有意识调整和控制界面应力是获得复合材料良好性能的重要手段。

在超硬材料工具这种特殊的复合材料中，金刚石和立方氮化硼是强共价键结合的晶体，具有比金属、树脂和陶瓷结合剂低的热膨胀系数，故在烧结超硬工具冷却的过程中，超硬磨粒的收缩小于结合剂的收缩，在结合剂中产生拉应力。传统的超硬材料工具以金属和树脂结合剂为主，由于金属和树脂具有良好的塑性和韧性，产生的拉应力远小于其抗拉强度极限，并且通过一定的塑性变形可以缓解和松弛应力;但是，对于脆性的传统陶瓷结合剂来说，由于其抗拉强度比较小，没有塑性，内部分布的拉应力会对陶瓷待结合剂的强度造成严重损害，使结合剂与超硬磨粒界面

处易产生微裂纹，甚至烧结块碎裂造成工具废品。因此研究结合剂磨料界面应力分布规律，缓解或消除界面应力，对陶瓷结合剂超硬磨具的大范围应用具有举足轻重的意义。

为改善传统陶瓷结合剂的抗拉性能，减轻颗粒结合剂界面应力及避免高温对超硬磨料利的损害，本文将纳米技术引入到陶瓷结合剂中，在陶瓷结合剂基体中引入纳米级的颗粒、片晶、晶须和纤维等第二相，开发研制出一种新型纳米陶瓷结合剂，降低超硬磨具的烧结温度，缓解磨料传统陶瓷结合剂界面应力问题。

通过研究得出如下结论：

(1)随着超硬磨粒颗粒变粗，结合剂金刚石界面积累的拉应力增大，试样抗折强度下降。

(2)纳米陶瓷结合剂与传统陶瓷结合剂相比，在相同的实验条件下具有较小的界面结合应力，进而提高了试样的抗折强度。

(3)工业化应用的实践证明，采用纳米陶瓷结合剂可以大幅度提高制品强度、韧性和耐磨性，实验结果的稳定性和重现性良好，成功获得了工业化应用。

4. 纳米陶瓷结合剂的增强增韧机理

纳米陶瓷由于晶粒的细化、晶界数量会极大增加，同时纳米陶瓷的气孔和缺陷尺寸减小到一定尺寸就不会影响材料的宏观强度，结果可使材料的强度、韧性显著增加。有关纳米陶瓷复合材料的增韧强化机理目前不很清楚，说法不一，归纳起来大致有以下几种：

第一种是细化理论，这理论认为纳米相的引入能抑制基体晶粒的异常长大，使基体结构均匀细化，是 纳米陶瓷复合材料强度韧性提高的一个原因。

第二是穿晶理论，该理论认为基体颗粒以纳米颗粒为核发生致密化而将纳米颗粒包裹在基体晶粒内部，因此在纳米复合材料中存在晶内型结构，而纳米复合材料性能的提高与晶内型结构的形成及由此产生的次界面效应有关。晶内型结构能减弱主界面的作用，诱发穿晶断裂，使材料断裂时产生穿晶断裂而不是沿晶断裂。

第三种是钉扎理论，该理论认为存在于基体晶界的纳米颗粒产生钉扎效应，从而限制晶界滑移和孔穴、蠕变的发生。氧化物陶瓷高温强度衰减主要是由于晶界的滑移、孔穴的形成和扩散蠕变造成的，因此钉扎效应是纳米颗粒改善氧化物高温强度的主要原因。

5. 调制技术对多组分陶瓷结合剂结构和性能的影响

陶瓷结合剂广泛应用于超硬磨具制造。传统工艺可采用化学试剂直配法和高温熔融法制备得到结合剂粉体。化学试剂直配法操作简单，不需要特殊设备，耗能少，但所得到结合剂组分不易混合均匀，烧结性和试样强度较差。

高温熔融法是将试剂直配后所得粉料混合物在高温炉内进行熔制，一般需要 1200—1500℃的高温，保温 1—2h 或更长时间，以使玻璃各组分熔制均匀。该方法耗能高，需要相应的高温设备，但所得结合剂组分均匀，容易烧结，对应试样强度高。

高分子网络凝胶法(polyacylamide-gelmethod，简称 P-G 法)是一种制备超细粉体甚至是纳米粉体的新方法。它利用水溶性丙稀酰胺单体，N、N- 亚甲基双丙稀酰胺网络剂与可溶性无机盐形成水溶液，在过硫酸铵的引发下发生聚合反应，形成高分子网络，通过水浴形成凝胶，使无机盐水溶液均匀地分散在其中，由于凝胶过程中所形成的高分子网络的阻碍作用，使粒子在溶液中的移动受到限制，在干燥和烧结过程中，粒子接触和聚集的机会减少，可以减小团聚的产生而获得颗粒尺寸小、分散均匀的超细粉体材料。

采用三种不同的调制技术制备了相同配方的多组分陶瓷结合剂，对比考察了不同调制技术对陶瓷结合剂烧结温度、微观结构和机械性能的影响。

表 3 为采用三种不同调制技术制得的陶瓷结合剂样条的有关性能测试结果。

表 3 样品性能指标

方法\指标	吸水率%	气孔率 5	体积密度 g/cm3	表观抗折强度/MPa	折合抗折壳强度/MPa
直配法	18.74	30.56	1.63	17.92	25.81
熔融法	0.89	1.90	2.14	36.03	36.73
3P-G 法	20.06	31.84	1.59	33.75	49.44

产生这种结果的原因是：试剂直配法所得结合剂中含有不同的化合物，在烧结过程中发生一系列复杂的物理化学变化，会产生分解、熔融和烧结，质点的扩散迁移受很多因素的影响，难以在较短的时间内达到均化分布状态，因此，试样中残留有较多孔隙以及未完全玻化的结合剂组元。

熔融法陶瓷样品是由完全玻璃态的结合剂烧结而得，在烧结过程中，结合剂黏度小，容易填充结合剂颗粒间的孔隙，因此得到了接近完全致密的烧结体。

P-G 法制备的粉末在煅烧时形成的产物是非常蓬松的物质，而且通常会含有一定量的未完全分解的高分子组分，在烧结过程中，随着液相的不断形成，原来残余的高分子物质燃烧变成气体，被液相封闭而形成气孔，因此，该样品的气孔率较高。但由于高分子网络凝胶法制备的工艺特点，结合剂的各种组分可以达到分子(或离子)状态的均匀混合，因此，其结合剂桥均匀纯净，所以其表观抗折强度较高。

从试样断口向的微观形貌可以看出，三种不同调制技术所得试样均含有一定量的气孔，但气孔的形状、大小和分布却各有特点。其中，试剂直配法所得试样中的气孔形状不规则，某些区域出现了不均匀结构，这可能与各种化学试剂组分分布不均匀以及在烧结过程中反应不完全有很大关系，而且气孔大小也不均匀，存在较多的微小气泡;高温熔融法所得到的试样断口中时最为致密，气孔形状比较圆滑，基本接近球形，气孔较少，而且气孔大小也比较均匀;P-G 法所得试样气孔最多，形状近球形，但结合剂桥均匀圆润，分布理想。试样断口的微观形貌与表 3 各项性能指标吻合得很好。

对比三种不同的结合剂调制工艺技术，P-G 法具有试剂直配法和高温熔融法所不具备的优势：结合剂组织均匀;结合剂桥圆润、强度高，气孔形状、大小及分布较理想，是一种比较理想的制备多组分结合剂的工艺技术。

6. 存在问题及对策

与传统的陶瓷结合剂相比，尽管的纳米陶瓷结合剂具有强度高、韧性好、烧结温度低等优点，但由于共其粒度较小、比表面积大，在 CBN 砂轮制造过程中还存在一些问题，具体表现在以下几方面：

6.1 由于纳米陶瓷结合剂的细粒度及极大表面积，外观膨松，密度较低，这可能对磨具的成型带来一定困难。因此必须用适当的压制工艺，获得较高的毛坯密度，从而提高烧结强度，减少烧成收缩。

6.2 纳米陶瓷结合剂单组份粉体制备比较容易，但问题是在后续球磨混合的过程中如何保证其分散性良好且均匀分布。为了解决这一问题，可以采用溶胶凝胶法制备多元的混合氧化物陶瓷粉体，实现其分子级别的均匀混合，除此之外，还可以结合凝胶注模成型工艺原理，通过球磨后高分子网络固化而得到均匀分散的纳米陶瓷结合剂。

6.3 由于纳米颗粒的活性较高，烧结过程中易出现晶粒的异常长大且难以致密等缺点。因此，要获得真正意义上的纳米陶瓷结构材料并不容易。为了解决这一问题，可以采用新型的低温快速烧结工艺，如 SPS 等，同时探寻加入抑制纳米颗粒异常长大的微量添加剂等。

6.4 与传统陶瓷结合剂相比，对纳米陶瓷结合剂中孔的结构(如形状、含量和大小)和其性能之间的关系缺乏系统深入研究。因此，应加强纳米陶瓷结合剂中气孔的尺寸和含量对其性能影响规律的研究。