



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107443262 A

(43)申请公布日 2017.12.08

(21)申请号 201710630956.3

G01N 1/28(2006.01)

(22)申请日 2017.07.28

(71)申请人 国机精工有限公司

地址 450000 河南省郑州市新材料产业园
区科学大道121号

申请人 郑州磨料磨具磨削研究所有限公司

(72)发明人 陈学伟 骆苗地 胡玉静 冯兵强

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限
公司 411119

代理人 牛爱周

(51)Int.Cl.

B24D 3/14(2006.01)

B24D 3/34(2006.01)

C03C 12/00(2006.01)

C04B 35/63(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种超硬磨具陶瓷结合剂及其制备方法、超
硬磨具陶瓷结合剂标准样品

(57)摘要

本发明涉及一种超硬磨具陶瓷结合剂及其
制备方法、超硬磨具陶瓷结合剂标准样品，属于
化学成分检测用样品及其制备技术领域。本发明
的超硬磨具陶瓷结合剂，由以下质量百分比的原
料制成：50~70%的SiO₂，5~30%的B₂O₃，2~8%
的Al₂O₃，2~8%的Li₂O，2~8%的Na₂O，0.5~4%
的MgO，0.5~5%的ZrO₂，1~5%的P₂O₅。该超硬磨
具陶瓷结合剂可用于超硬磨具陶瓷结合剂检测
分析的标准样品。本发明的超硬磨具陶瓷结合剂
标准样品，成分设计合理、定值准确，解决了目前
尚无超硬磨具陶瓷结合剂标准样品的问题，能够
在现代先进仪器上绘制出合格的标准曲线，实现
对超硬磨具陶瓷结合剂的高效准确检测。

1. 一种超硬磨具陶瓷结合剂,其特征在于:由以下质量百分比的原料制成:50~70%的SiO₂,5~30%的B₂O₃,2~8%的Al₂O₃,2~8%的Li₂O,2~8%的Na₂O,0.5~4%的MgO,0.5~5%的ZrO₂,1~5%的P₂O₅。

2. 根据权利要求1所述的超硬磨具陶瓷结合剂,其特征在于:所述超硬磨具陶瓷结合剂为粒度不大于75μm的粉末状固体。

3. 一种如权利要求1所述的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 取配方量的各原料混合均匀,加热至1300~1420℃,保温2~4h,然后水淬,得到玻璃料;

2) 将步骤1)中得到的玻璃料进行研磨、过筛,即得。

4. 根据权利要求3所述的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,其特征在于:步骤1)中,所述混合为球磨,球磨的料球比为1~2:1,球磨的转速为40~60r/min,球磨的时间为12~24h。

5. 根据权利要求3所述的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,其特征在于:步骤2)中,过筛采用的筛网为200目。

6. 根据权利要求3所述的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,其特征在于:步骤2)中,将步骤1)得到的玻璃料干燥后再进行研磨。

7. 根据权利要求6所述的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,其特征在于:所述干燥的温度为80~120℃。

8. 根据权利要求3所述的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,其特征在于:步骤2)中,所述研磨为球磨,球磨的料球比为1~3:1,球磨的转速为60~80r/min,球磨的时间为36~48h。

9. 一种采用如权利要求1所述的超硬磨具陶瓷结合剂的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品。

10. 根据权利要求9所述的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品,其特征在于:包括两种以上的标准物质,所述标准物质为如权利要求1所述的超硬磨具陶瓷结合剂;同一种原料在各标准物质的原料中的质量百分比均不相同。

一种超硬磨具陶瓷结合剂及其制备方法、超硬磨具陶瓷结合剂标准样品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超硬磨具陶瓷结合剂及其制备方法、超硬磨具陶瓷结合剂标准样品，属于化学成分检测用样品及其制备技术领域。

背景技术

[0002] 超硬磨具作为一种磨削工具，广泛应用于航空航天、电子信息、汽车、建筑、采矿、石材加工等行业的高效精密磨削加工领域。超硬磨具是指以超硬磨料（金刚石或立方氮化硼）做磨料，陶瓷、树脂或金属做结合剂，金属等材料做基体，通过特定的工艺加工而成的制品。根据结合剂类型的不同，超硬磨具分为三大类：陶瓷超硬磨具、树脂超硬磨具、金属超硬磨具。

[0003] 超硬磨具陶瓷结合剂是指用于制造陶瓷超硬磨具的陶瓷结合剂。陶瓷结合剂作为陶瓷超硬磨具中极其关键的一种组分，其性能对陶瓷超硬磨具的性能起到至关重要的作用。而陶瓷结合剂的性能主要由其化学成分所决定，通过分析检测获得陶瓷结合剂的化学组成是研究陶瓷结合剂性能的重要环节。由于超硬磨具陶瓷结合剂的化学成分比较复杂，目前，行业内主要通过人工化学分析的方法对其化学成分进行检测。人工化学分析方法存在测试效率低、测试结果不稳定的弊端，导致行业内急需探索高效精确的现代先进测试技术，以实现对超硬磨具陶瓷结合剂化学成分进行高效准确的检测。

[0004] 现阶段，可用于化学成分检测的现代先进测试技术主要有电感耦合等离子发射光谱技术（ICP）、X射线荧光光谱分析技术（XRF）、原子吸收光谱分析技术（AAS）等。毋庸置疑，欲将现代先进测试技术在超硬磨具陶瓷结合剂的成分检测中得以运用自如，其前提条件是，能够在这些现代先进仪器中成功地绘制出可靠的标准曲线，而绘制标准曲线的前提条件是，必须要研制出一种合格有效的标准样品。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种超硬磨具陶瓷结合剂，可用于检测超硬磨具陶瓷结合剂化学成分的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品。

[0006] 本发明还提供了一种上述超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法和一种超硬磨具陶瓷结合剂标准样品。

[0007] 为了实现以上目的，本发明的超硬磨具陶瓷结合剂所采用的技术方案是：

[0008] 一种超硬磨具陶瓷结合剂，由以下质量百分比的原料制成：50~70%的SiO₂，5~30%的B₂O₃，2~8%的Al₂O₃，2~8%的Li₂O，2~8%的Na₂O，0.5~4%的MgO，0.5~5%的ZrO₂，1~5%的P₂O₅。

[0009] 所述超硬磨具陶瓷结合剂为粒度不大于75μm的粉末状固体。

[0010] 本发明的超硬磨具陶瓷结合剂的耐火度为640~730℃，抗弯强度为60~110Mpa，热膨胀系数为3.0~5.0×10⁻⁶/℃。

- [0011] 本发明的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法所采用的技术方案为：
- [0012] 一种上述超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法，包括以下步骤：
- [0013] 1) 取配方量的各原料混合均匀，加热至1300~1420℃，保温2~4h，然后水淬，得到玻璃料；
- [0014] 2) 将步骤1)中得到的玻璃料进行研磨、过筛，即得。
- [0015] 步骤1)中，所述混合为球磨，球磨的料球比为1~2:1，球磨的转速为40~60r/min，球磨的时间为12~24h。
- [0016] 步骤2)中，过筛采用的筛网为200目。
- [0017] 步骤2)中，将步骤1)得到的玻璃料干燥后再进行研磨。
- [0018] 所述干燥的温度为80~120℃。干燥的时间为4~7h。
- [0019] 步骤2)中，所述研磨为球磨，球磨的料球比为1~3:1，球磨的转速为60~80r/min，球磨的时间为36~48h。
- [0020] 本发明的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法，制得的超硬磨具陶瓷结合剂成分分布均匀，并且工艺简单、环境友好，适合大规模生产应用。
- [0021] 本发明的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品所采用的技术方案为：
- [0022] 一种采用上述超硬磨具陶瓷结合剂的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品。
- [0023] 该超硬磨具陶瓷结合剂标准样品可用于超硬磨具陶瓷结合剂的化学成分分析。
- [0024] 所述超硬磨具陶瓷结合剂标准样品包括两种以上的标准物质，所述标准物质为上述的超硬磨具陶瓷结合剂；同一种原料在各标准物质的原料中的质量百分比均不相同。同一种原料在每种标准物质的原料中的质量百分比均不同时，标准样品中的每一种定值成分在各标准物质中的质量百分比能够形成一定的梯度，使得能够绘制出相应定值成分的标准曲线。
- [0025] 本发明的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品，具有成分设计合理、定值准确的特点，解决了目前尚无超硬磨具陶瓷结合剂标准样品的问题。采用本发明的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品能够在现代先进仪器上绘制出合格的标准曲线，能够实现采用现代化先进仪器对超硬磨具陶瓷结合剂的化学成分进行高效准确地检测。

具体实施方式

- [0026] 以下结合具体实施方式对本发明的技术方案作进一步的说明。
- [0027] 实施例中采用的各原料均为纯度≥99.99%的高纯物质。
- [0028] 实施例1
- [0029] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂，由以下质量百分比的原料制成：50%的SiO₂，30%的B₂O₃，2%的Al₂O₃，8%的Li₂O，2%的Na₂O，4%的MgO，1%的ZrO₂，3%的P₂O₅；超硬磨具陶瓷结合剂为粒度不大于75μm的粉末状固体。
- [0030] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法，包括以下步骤：
- [0031] 1) 按照料球比为2:1，取配方量的各原料，放入球磨机中，在40r/min的转速下球磨12h混匀，然后放入高温熔块炉中加热至1360℃，保温3h进行充分熔炼，然后水淬，得到玻璃料；
- [0032] 2) 将步骤1)中得到的玻璃料放入烘箱在100℃干燥5h，然后按照料球比为2:1，将

干燥后的玻璃料放入球磨机中在70r/min的转速下研磨40h,再过200目筛,然后进行分装,即得。

[0033] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的耐火度为640℃,抗弯强度为60MPa,热膨胀系数为 $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0034] 实施例2

[0035] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂,由以下质量百分比的原料制成:55%的SiO₂,23%的B₂O₃,3.5%的Al₂O₃,6.5%的Li₂O,3.5%的Na₂O,3%的MgO,0.5%的ZrO₂,5%的P₂O₅;超硬磨具陶瓷结合剂为粒度不大于75μm的粉末状固体。

[0036] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,包括以下步骤:

[0037] 1) 按照料球比为1:1,取配方量的各原料,放入球磨机中,在45r/min的转速下球磨15h混匀,然后放入高温熔块炉中加热至1360℃,保温3h进行充分熔炼,然后水淬,得到玻璃料;

[0038] 2) 将步骤1)中得到的玻璃料放入烘箱在90℃干燥6h,然后按照料球比为2:1,将干燥后的玻璃料放入球磨机中在60r/min的转速下研磨48h,再过200目筛,然后进行分装,即得。

[0039] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的耐火度为660℃,抗弯强度为80Mpa,热膨胀系数为 $4.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0040] 实施例3

[0041] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂,由以下质量百分比的原料制成:60%的SiO₂,17%的B₂O₃,5%的Al₂O₃,5%的Li₂O,5%的Na₂O,2%的MgO,5%的ZrO₂,1%的P₂O₅;超硬磨具陶瓷结合剂为粒度不大于75μm的粉末状固体。

[0042] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 1) 按照料球比为1.5:1,取配方量的各原料,放入球磨机中,在50r/min的转速下球磨18h混匀,然后放入高温熔块炉中加热至1360℃,保温3h进行充分熔炼,然后水淬,得到玻璃料;

[0044] 2) 将步骤1)中得到的玻璃料放入烘箱在110℃干燥4h,然后按照料球比为1:1,将干燥后的玻璃料放入球磨机中在80r/min的转速下研磨36h,再过200目筛,然后进行分装,即得。

[0045] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的耐火度为690℃,抗弯强度为110Mpa,热膨胀系数为 $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0046] 实施例4

[0047] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂,由以下质量百分比的原料制成:65%的SiO₂,11%的B₂O₃,6.5%的Al₂O₃,3.5%的Li₂O,6.5%的Na₂O,2.5%的MgO,3%的ZrO₂,2%的P₂O₅;超硬磨具陶瓷结合剂为粒度不大于75μm的粉末状固体。

[0048] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,包括以下步骤:

[0049] 1) 按照料球比为2:1,取配方量的各原料,放入球磨机中,在60r/min的转速下球磨20h混匀,然后放入高温熔块炉中加热至1300℃,保温4h进行充分熔炼,然后水淬,得到玻璃料;

[0050] 2) 将步骤1)中得到的玻璃料放入烘箱在80℃干燥7h,然后按照料球比为3:1,将干

燥后的玻璃料放入球磨机中在80r/min的转速下研磨48h,再过200目筛,然后进行分装,即得。

[0051] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的耐火度为700℃,抗弯强度为70Mpa,热膨胀系数为 $3.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0052] 实施例5

[0053] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂,由以下质量百分比的原料制成:70%的SiO₂,5%的B₂O₃,8%的Al₂O₃,2%的Li₂O,8%的Na₂O,0.5%的MgO,4%的ZrO₂,2.5%的P₂O₅;超硬磨具陶瓷结合剂为粒度不大于75μm的粉末状固体。

[0054] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的制备方法,包括以下步骤:

[0055] 1) 按照料球比为1:1,取配方量的各原料,放入球磨机中,在55r/min的转速下球磨24h混匀,然后放入高温熔块炉中加热至1420℃,保温2h进行充分熔炼,然后水淬,得到玻璃料;

[0056] 2) 将步骤1)中得到的玻璃料放入烘箱在100℃干燥6h,然后按照料球比为2:1,将干燥后的玻璃料放入球磨机中在70r/min的转速下研磨48h,再过200目筛,然后进行分装,即得。

[0057] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂的耐火度为730℃,抗弯强度为90Mpa,热膨胀系数为 $4.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0058] 实施例6

[0059] 本实施例的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品由五种标准物质组成,实施例1~5的超硬磨具陶瓷结合剂分别对应五种标准物质中的一种。同一种原料在每种标准物质(即各实施例的超硬磨具陶瓷结合剂)的原料中的质量百分比均不相同,并形成一定的质量百分比梯度,如作为原料之一的SiO₂在实施例1~5的超硬磨具陶瓷结合剂的原料中的质量百分比分别为50%、55%、60%、65%和70%,均不相同,并形成了一定的质量百分比梯度。

[0060] 实验例1

[0061] 对实施例1~5的超硬磨具陶瓷结合剂按照随机数进行抽取样品,按照《标准样品工作导则》的要求进行定值分析,委托8个权威实验室采用国家标准分析方法及准确可靠的分析方法(至少由两个有资质的分析人员精心操作,不少于四个单次分析结果)独立进行分析的,以下是本次定值的八家协作单位:(1)国家磨料磨具质量监督检验中心;(2)中国科学院上海硅酸盐研究所;(3)河南省科学院化学研究所;(4)中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司;(5)河南省岩石矿物测试中心;(6)郑州磨料磨具磨削研究所有限公司;(7)天津大学分析测试中心;(8)华北理工大学材料科学与工程学院。

[0062] 为了确保标准样品定值的科学合理,需要采用至少两种不同原理的准确可靠的分析方法进行定值。各成分的定值分析方法如表1所示。

[0063] 表1 各成分的定值分析方法

[0064]

成分	分析方法
SiO ₂	动物凝胶重量法、硅钼蓝光度法
B ₂ O ₃	酸碱滴定法、ICP-OES 法

[0065]

Al ₂ O ₃	EDTA 滴定法、ICP-OES 法
Li ₂ O	原子吸收光谱分析法 (AAS 法)、ICP-OES 法
Na ₂ O	火焰分光光度法、原子吸收光谱分析法 (AAS 法)
MgO	EDTA 滴定法、ICP-OES 法
ZrO ₂	磷酸盐重量法、ICP-OES 法
P ₂ O ₅	分光光度法、ICP-OES 法

[0066] 分别对实施例1~5的超硬磨具陶瓷结合剂样品的定值数据进行均匀性检验、正态检验、异常值检验、等精度检验:采用极差法对样品的均匀性进行检验;采用夏皮罗-威尔克方法检验各组平均值的正态性;采用狄克逊检验方法对各协作实验室报出的结果按平均值进行检验并取舍;采用科克伦检验法进行等精度检验。

[0067] 采用极差法检验样品的均匀性时,各样品测量的平均值之间的极差与样品组内极差的平均值进行比较,若二者之比小于或等于1.827,则认为样品是均匀的,否则样品不均匀。样品均匀性检验合格后进行正态检验。

[0068] 对超硬磨具陶瓷结合剂样品标准值的确定是根据在数据服从正态分布或近似正态分布后,用算术平均值作为标准值的原则,在确认定值数据服从正态分布或近似服从正态分布,并经异常值检验和等精度检验判定删除离群值后,按如下公式计算标准值和标准偏差。

[0069] 标准值: $\bar{X} = \sum_{i=1}^m \bar{X}_i / m;$

[0070] 标准值的标准偏差: $S_{\bar{X}} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{m(m-1)}}$

[0071] 式中 \bar{X}_i 为各单位测试的平均值,由于每个实施例均在8个检测机构进行测试,每个定值成分均可获得8组数据,即:m=8。

[0072] 通过采用上述方法对实施例1~5的超硬磨具陶瓷结合剂样品进行定值分析,各实施例的超硬磨具陶瓷结合剂样品符合正态分布,定值结果没有异常,定值数据为等精度,标准值的确定如表2所示。

[0073] 表2 实施例1~5超硬磨具陶瓷结合剂样品的标准值及标准偏差(单位:质量百分比%)

[0074]

实施例	数据名称	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	ZrO ₂	P ₂ O ₅
1	标准值	50.05	30.11	2.01	7.96	2.02	3.98	1.01	3.02
	标准偏差	0.13	0.28	0.03	0.09	0.06	0.07	0.04	0.07

[0075]

2	标准值	54.96	23.03	3.52	6.48	3.52	3.01	0.51	4.97
	标准偏差	0.15	0.26	0.04	0.06	0.08	0.06	0.02	0.09
3	标准值	60.05	16.97	5.02	4.98	5.02	2.01	4.97	1.02
	标准偏差	0.16	0.21	0.05	0.05	0.09	0.05	0.08	0.04
4	标准值	64.96	11.03	6.52	3.51	6.47	2.52	2.98	2.02
	标准偏差	0.18	0.13	0.09	0.04	0.10	0.05	0.06	0.05
5	标准值	70.02	5.03	7.97	2.01	8.01	0.51	3.98	2.51
	标准偏差	0.22	0.11	0.12	0.02	0.13	0.01	0.07	0.06

[0076] 分别取等质量的实施例1~5的超硬磨具陶瓷结合剂制备得到一系列酸度一致的标准溶液；在最佳的分析条件下，使用电感耦合等离子发射光谱仪（ICP），分别在各待测元素最灵敏的分析波长处对标准溶液扫描三次，然后以各待测元素在分析波长处的平均谱线强度（三次谱线强度的平均值）为纵坐标，以各待测元素对应定值成分的标准值为横坐标绘制标准曲线。所绘制得到的各成分的标准曲线的线性相关系数全部 ≥ 0.996 。由此可知，采用本发明的超硬磨具陶瓷结合剂的标准样品绘制出的标准曲线具有好的线性相关性，符合线性相关性的要求，进而表明本发明的标准样品符合要求。

[0077] 实验例2

[0078] 为了验证本发明的标准样品的应用效果，取一定质量的生产环节中常用的超硬磨具陶瓷结合剂作为待测样品，配制成待测溶液（待测溶液的酸度与绘制标准曲线的标准溶液的酸度一致），然后在最佳的分析条件下，使用经实验例1中绘制的标准曲线校正过的电感耦合等离子发射光谱仪（ICP），扫描待测溶液得到各待测元素在分析波长的谱线强度，进而根据实验例1中绘制得到的各待测成分的标准曲线得到待测样品中各成分的含量；同时采用人工化学分析法对待测样品进行化学成分分析作为对比；两种方法的检测结果见表3。

[0079] 表3 超硬磨具陶瓷结合剂待测样品中各成分的含量

[0080]

检测方法	检测时间/h	各成分的质量百分比含量（%）							
		SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	ZrO ₂	P ₂ O ₅
ICP 法	3	56.12	23.25	5.13	3.61	5.20	2.26	3.14	1.27
人工化学分析法	24	56.16	23.22	5.11	3.62	5.19	2.25	3.15	1.26

[0081] 表3中数据表明，两种方法的检测结果相符，电感耦合等离子发射光谱仪（ICP）的检测时间远远低于人工化学分析方法。由此可知，本发明的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品成分设计合理、定值准确，能够在现代先进检测仪器上绘制出标准曲线对超硬磨具陶瓷结合剂的化学成分进行高效、准确地分析检测。

[0082] 采用本发明的超硬磨具陶瓷结合剂标准样品对超硬磨具陶瓷结合剂进行分析检测时，待测样品的质量百分比都必须落在绘制出的标准曲线的范围之内，才能保证采用本

申请的标准样品进行含量的分析检测,其测试结果是准确可靠的;此外,配制成的待测溶液的酸度需要与标准溶液保持一致。

[0083] 对于未知样品,可以采用其他检测方法(如X射线荧光光谱分析技术、电感耦合等离子发射光谱技术等)先进行半定量分析,待确定大致的含量范围以后,再决定是否采用本申请标准样品进行分析检测。

[0084] 在配制待测溶液时,常用的超硬磨具陶瓷结合剂的所有成分不一定全部溶解在单一酸中(如硝酸),此时,需调整溶解待测样品的方法,只要确保得到的待测样品的最终待测溶液的酸度与标准溶液保持一致即可。

[0085] 本发明并不局限于上述实施例,很多细节的变化是可能的,但这并不因此违背本发明的范围和精神。