

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B24D 3/14

C04B 28/00 C09K 3/14



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99816214.0

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1177675C

[22] 申请日 1999.12.8 [21] 申请号 99816214.0

[30] 优先权

[32] 1998.12.17 [33] US [31] 09/213,589

[86] 国际申请 PCT/US1999/029100 1999.12.8

[87] 国际公布 WO2000/035632 英 2000.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.15

[71] 专利权人 圣戈本磨料股份有限公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 G·W·迈耶 吴勉学

E·B·凯尔

审查员 冯宪萍

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

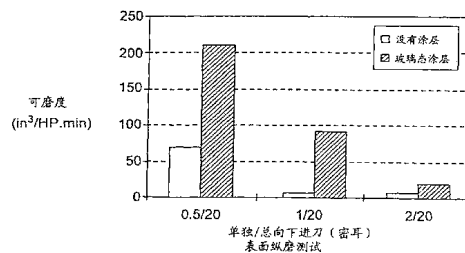
代理人 张宜红

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 采用杂化粘合剂粘合的磨料制品

[57] 摘要

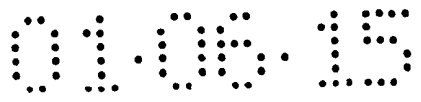
在加入地质聚合物粘合剂之前，通过提供具有玻璃态涂层的颗粒，可显著改善包含氧化铝基磨粒和地质聚合物粘结体系的粘合磨料制品。



ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

1. 一种制造粘合磨料制品的方法，它包括提供至少 60% 表面被玻璃层覆盖的氧化铝基磨粒，将所述带覆层的氧化铝基磨粒与地质聚合物混合，并固
- 5 化所述地质聚合物，形成粘合磨料制品。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的磨粒上的玻璃层占磨粒重量的 1-30% 。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的磨粒上的玻璃层覆盖至少 70% 磨粒表面。
- 10 4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的地质聚合物与磨粒以这样的比例混合，使得在最终磨料制品中，地质聚合物占制品重量的 10-50%。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的地质聚合物具有通式：  
$$M_n[-(\text{Si-O}_2-)_z-\text{Al-O}_2-]_n \cdot w \cdot \text{H}_2\text{O}$$
，其中 M 是钠或钾或其混合物，z 是 1-3，w 的值可高达 7，n 是缩合度。
- 15 6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的地质聚合物通过加入热塑性聚合物进行改性。
7. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述的热塑性改性剂选自聚烯烃、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚 四氟乙烯 、聚酰亚胺、聚酯及其混合物。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的原料配方也包含可高达 10% 重
- 20 量 的细分散填料。



# 说明书

## 采用杂化粘合剂粘合的磨料制品

### 5 发明的背景

本发明涉及采用杂化粘合剂材料制成的磨料制品。在本文中，“磨料制品”一词可理解为更虽通常称为涂覆磨料制品和粘合磨料制品的这一些制品。

涂覆磨料制品的区别特征是使用通常为平面的基材，用粘合剂材料将沉积在平面基材上的磨粒粘结到基材上。常规的是，将粘合剂或其前体沉积到  
10 基材上，再将磨粒沉积在粘合剂上随后对粘合剂进行固化从而牢固地将磨粒固定住。第一粘合剂层称为初始接合涂层，而磨粒上的涂层称为胶结涂层。在另一种结构中，磨粒与粘合剂或粘合剂前体混合，将该混合物沉积到基材上，然后使粘合剂或粘合剂前体进行固化。粘合剂/磨料的层可以沉积为均匀一层，也可呈一结构图案，所述图案或者是由沉积工序形成的或者是由粘合剂  
15 固化前的一种后续处理所形成的。在后一种情形下，涂覆磨料制品常常称为结构磨料制品。

粘合磨料制品的特征在于它们有三维结构，此三维结构是磨粒被固定在通常为金属、玻璃态材料或有机材料的粘合剂的基体内。金属粘合剂通常用于超级磨料制品。金属粘合磨料制品通常的制备是超级磨粒以薄层形式钎焊  
20 到一个金属轮或表面上。本发明更直接地是涉及三维结构而且所用的粘合剂是杂化粘合剂的磨料制品。

本发明制品中使用的“杂化”粘合剂不能妥贴地归入玻璃态或有机粘合剂类型。玻璃态粘合剂正如其名字的含意所指是以这样的玻璃材料为基础，它需要熔化并流动才能覆盖磨粒，形成连接邻近磨粒的粘合柱，在冷却固化  
25 后将这种结构结合起来。因此，玻璃态粘合的材料是在高温下形成而且形成的时间较长。然而，这种制品很刚硬，在精密研磨用途中尤其有效。而有机粘合的材料在低得多的温度下形成，而且该种粘合剂是能够在较低温度下成形而且能够由于交联而变硬的聚合物材料。聚合物可以是热固性树脂例如苯酚/甲醛、尿素/甲醛或环氧树脂，或者可以是辐射固化的树脂，例如丙烯酸  
30 化的聚氨酯树脂或丙烯酸化的环氧树脂或丙烯酸化的聚酯树脂或这些化合物

中的任意一种，它们在有或没有催化剂活化或增强转换的情形下，暴露于可见光、紫外光或电子束辐射时，可形成高度交联的刚性聚合物。

USPP4, 349, 386、4, 472, 199 和 4, 888, 311 中描述了一种有用的杂化聚合物材料。它们描述了一系列硅铝酸盐、聚硅铝带盐 (polysialate) 和/或 (硅氧-硅铝带盐) (siloxo-sialate) 聚合物。这些聚合物具有通式： $M_n[-(Si-O_2)_z-Al-O_2-]_n \cdot wH_2O$ ，其中 M 是钠或钾或其混合物，z 是 1-3，w 的值高达 7，n 是缩合度。目前，这些聚合物通常有个俗名“地质聚合物” (geopolymer)。它们可方便地通过向碱金属硅酸盐溶液加入苛性水合铝硅酸盐而制成。该类物质的一个变体是称为“地质固化物” (geosets) 的聚合物。它们是向水合铝硅酸盐中加入碱金属硅酸盐的苛性溶液制成的。为简便起见，下面将这两种产物均称为“地质聚合物” (geopolymer)。

EP 专利申请 0, 485, 966 认识到了这种地质聚合物在制备粘合磨料制品中的应用，该专利申请同时指出，这种粘合剂可以因加入有机聚合物得到改进。

地质聚合物的特征是“杂化粘合”，因为它们虽然具有玻璃态和有机粘合剂某些特征，但是仍与这两者不同。在制备粘合磨料制品方面，它们比常规的玻璃态粘合剂具有很显著的优点。首先具有重要意义的是它们可在远低于玻璃熔化温度的较低温度下形成（这一点与有机粘合剂相同），而且具有均匀的组成。形成对照的是，玻璃态粘合剂必须在玻璃熔化温度下形成，并保持于该温度以便玻璃流动，从而覆盖磨粒形成粘合柱。但是，地质聚合物形成的聚合物结构都在相当程度上，具有玻璃态粘合的高硬度和强度，在这点上，它们与常规有机粘合剂不同，常规有机粘合剂与脆性小得多而模量圈套。

因此，从地质聚合物的较低形成温度的角度考虑，用地质聚合物代替常规的玻璃态粘合剂很引人注目。由于处理温度较低，结果就能够采用许多先进技术，例如可将不能用于玻璃态粘合制品中的活性填料的加入到这种粘合剂中。除了这些优点外，与有机粘合的制品相比，用地质聚合物粘合的磨料制品还有粘合柱的工作热稳定性和使用温度都高的优点。因此这种粘合剂材料的性质真正是“杂化”的。

其热处理温度较低，也使得能通过加入有机聚合物而使与玻璃态粘合相关的某种脆性变得适中些。因此，可根据要制成的制品需要，“定制”粘合剂的物理性质。

但是，在制备用的是氧化铝基磨料的粘合磨料制品过程中，使用地质聚合物还有一个很严重的问题。这是因为这种粘结剂是在强碱性条件下形成的，氧化铝磨粒表面受到碱的侵蚀。结果磨料与粘合剂材料之间的粘合很弱，使得在实际的研磨试验中，性能不很好。

5 目前已经发现地质聚合物能够与氧化铝基磨料使用，这个发现构成了本发明的基础。这个发现开拓了低成本玻璃态粘合磨料制品的可能性，该种粘合磨料制品的性能能够通过改变粘合剂而调节，而且粘合剂的再现性很好，制造和使用都很经济。

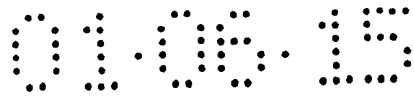
## 10 发明的概述

本发明提供粘合磨料制品的制造方法，包括提供至少一部分表面被玻璃层覆盖的氧化铝基磨粒，将所述玻璃态层覆盖的氧化铝基磨粒与地质聚合物混合，然后固化所述地质聚合物形成粘合磨料制品。

氧化铝基磨料可以是熔凝氧化铝或陶瓷（或烧结）氧化铝，也可以是溶  
15 胶凝胶工艺形成的氧化铝。它也可以是共熔凝的氧化铝—氧化锆或这些磨粒与其他氧化铝磨粒的混合物。较小的氧化铝磨粒尺寸会加剧粘合剂侵蚀的问题，因此当氧化铝基磨粒实际上由加晶种的溶胶凝胶工艺制成时（例如  
USP4,623,364 所述），就可保证有最大好处，因为这样可形成亚微米氧化铝磨粒。高达约 10 微米的氧化铝磨粒尤其可由未加晶种的溶胶凝胶工艺制成，此  
20 时烧结期间磨粒的生长由于存在的碱土金属氧化物氧化钇、氧化镁、氧化锆和氧化硅等受到抑制。当使用未加晶种的溶胶凝胶氧化铝时，本发明的优点也是非常明显的。更一般地说，本发明也可使用熔凝氧化铝。

玻璃态层可以例如用热解氧化硅处理氧化铝磨粒，然后进行煅烧来沉积到磨粒上。另外，氧化铝磨粒也可以用常规玻璃组分的混合物进行处理，接  
25 着在足以形成玻璃态的温度下煅烧，使玻璃流动并覆盖磨粒。然后，将混合物破碎，形成玻璃态覆盖的磨粒。这个工艺可通过使用玻璃粉料代替玻璃原料组分而加速并制得更均匀。

然而，使用本发明方法的最方便方式是非常简单的。在制造常规的玻璃态粘合磨料制品时，发现一定百分率的制品超出了所规定的规格，必须报废。  
30 另外，磨料制品例如磨轮达到使用寿命之后，时常会留下大量制品。这些废品和制品的剩余部分在粉碎时，形成至少部分覆有原先前使用的玻璃粘合剂



层的磨粒。常常是基本 100% 的磨粒表面上都覆有玻璃，除了那些经过了磨损的磨粒或粘合柱脱离了的磨粒外，这些磨粒是露出了一部分表面。当这种回收的磨粒是氧化铝基时，它们可以非常合适地用作本发明的覆层有玻璃态的氧化铝基磨粒。

5 因此，本发明提供了利用废料的机会，这些废料本来是要送去进行填埋的。因此本发明的优点很明显，它适于利用原本无用的材料，因此在环保上是簞有好处的。

但是本发明的优点不仅仅是经济上的。本发明也首次提供了利用低温、快速固化并可以对粘合剂进行设计来满足要制成制品的要求的灵活性。

10 本发明的优选实施方式包括具有 0.5-5 微米（更优选 1-3 微米）厚的玻璃粘合剂涂层的磨粒。这种涂层足够厚，可保护磨粒免受强苛性碱性地质聚合物粘合的侵蚀，而且仍然足够薄，不会在研磨期间影响磨粒的研磨作用。为了实现优选用量范围的涂层，磨粒/玻璃之比可以根据磨粒尺寸、磨粒密度和玻璃密度而不同。为了说明这一点，如果需要的涂层厚度约为 1.5 微米，  
15 而且假设磨粒表面 100% 被覆盖，那么 100 粒度（约 180 微米）的覆有一般透明玻璃态粘合剂的熔凝或烧结氧化铝磨粒，其使用的磨粒/玻璃比为 100:5（体积）。如果覆盖率低于 100%，那么涂层就略微更厚。

沉积到磨粒上的玻璃态涂层的量优选是足以覆盖至少 50%、更优选至少 70% 的磨粒表面。但是，测量覆盖率表示的量往往很困难，至少不方便，涂  
20 层量更方便地表示为玻璃态材料表示的重量百分率。因此，玻璃涂层的重量通常表示为经涂覆磨粒总重量的 1-30%、优选 2-20%、最优选 2-10%。

玻璃态层的化学组合物应是在涂覆操作期间不会明显地与氧化铝反应的。因此，包含氧化铝、氧化硅、碱土金属氧化物和氧化硼以及其他较少量的其他金属氧化物的配方往往是适用的。优选的玻璃组合物包含（以重量计）  
25 >47% 氧化硅、<16% 氧化铝、0.05-2.5% 氧化钾、7-11% 氧化钠、2-10% 氧化锂和 9-16% 氧化硼。

优选的玻璃组合物，尤其在氧化铝基磨粒是溶胶凝胶氧化铝的情形下，是所谓“低温粘合”配方的玻璃组合物，其意义是在低于约 1000℃ 的温度下熔化并流动的。

30 在高度交联的意义上，地质聚合物粘合剂通常与玻璃态粘合剂相似，因此既刚硬又脆。一般地质聚合物在与磨粒混合前的 pH 值大于 14。但是与常规

玻璃态粘合剂不同，它可在不使热塑性改性聚合物降解的温度下交联。因此，用地质聚合物，就可以加入热塑性改性剂，赋予粘合剂材料柔韧度和强度，这常被认为是本发明的优越。合适的增强或改性热塑性聚合物包括聚烯烃、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚（四氟乙烯）、聚酰亚胺和聚酯。这种能够加入粘  
5 合剂中的增强和/或改性热塑性聚合物的量，能够高达粘合剂总重量的 30%，优选高达 20%。

地质聚合物粘合体系也可以通过使用填料来改性。该填料可以是活性填料例如黄铁矿、硫黄或有机研磨助剂，只要它们在形成粘合的温度下稳定，也可以是无机填料例如矿物颗粒或者玻璃或陶瓷的球，其主要目的是有助于  
10 在最终的粘合磨料制品中形成所要求的孔隙度或结构。填料可以以高达 20%（重量）、更优选 5-10%（重量）的比例使用，以配方总重为基准。

#### 附图的说明

图 1 是说明实施例 1 数据的柱型图。

15 图 2 是说明实施例 2 数据的柱型图。

#### 优选实施方式的描述

现在具体参照下述一些实施例来描述本发明，这些实施例不应当理解为对本发明的基本范围有实质上的限制。

20

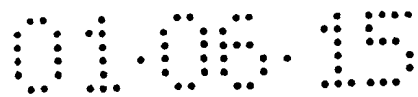
#### 实施例 1

本实施例描述制造磨粒上带有或没有玻璃态粘合剂涂层的杂化粘合磨轮的方法。也比较了含有涂层和未涂层这两种磨轮之间的研磨性能。

制造了两组粘合磨轮。第一组采用地质聚合物粘合剂，由常规的熔凝氧化铝磨粒（“38 Alundum”商品名，购自 Saint-Gobain Industrial Ceramics  
25 Inc. 的氧化铝）制成磨轮，第二组含有同样的磨粒，但具有玻璃态涂层，采用同样的粘合剂制成磨轮。

将玻璃态粘合剂在上述优选配方范围内的玻璃态粘合磨轮粉碎，得到第二组的磨粒。

30 在粉碎磨轮之后，玻璃态材料大多以分散的磨粒上的涂层形式存在，约为带涂层磨粒总重量的 3%。用光学显微镜和电子扫描显微镜观察，带涂层的



磨粒显示具有玻璃态的层，比无涂层磨粒光滑和光亮，覆盖着磨粒总表面的至少 80-90%。SEM 内的能量分散谱显示出从以富含氧化硅多组分结构为特征的层发出的特征 X-射线。发现该层的化学成分与用来涂覆磨粒的玻璃一致。

在试验轮的形成过程中，地质聚合物粘合剂与磨粒的重量比为 25: 75。

- 5 在每种情形下，地质聚合物都含有干粘合剂地质聚合物（从 Geopolymere 得到的 GP600HT）、氢氧化钾、熔凝氧化硅和水。干粘合剂材料能够以 25: 18: 57 的重量比混合偏高岭土、六氟硅酸钠和无定形氧化硅得到。

用来制备磨轮的配方如下：

材料	克
熔凝氧化铝（100 粒度）	400
GP600HT	66
热解氧化硅	21.5
KOH	44.4
水	48.2

- 10 用下述方式制备两组磨轮（含有或不含玻璃涂层的磨粒）。

将氢氧化钾溶解于水中，冷却之。将热解氧化硅搅拌加入氢氧化钾溶液，形成硅酸钾溶液，冷却之，然后将 GP600HT 干粘合剂搅拌加入。最后，将磨料混入此混合物中。如果需要过量水，在此时加入，混入混合物中。

- 15 接着，将混合物倒入聚硅氧烷橡胶模子中并捣实。所用的磨轮模子的尺寸为 13.65×1.27×3.18 厘米。摇荡被填满的模子约 1 分钟。排出过量混合物，并用 PTFE 片、陶瓷絮覆盖上模子，接着用两个各重约 4.5 千克的钢板压在上面。

- 20 让填满并受重压的模子在室温下放置 2-4 小时，然后放入烘箱中进行如下表所示的固化过程“A”。之后，从模子中取出磨轮，再放入 Lindberg 炉子中进行表中所示的最终固化过程“B”。

固化过程条件：

- A 1 小时将温度升至 85°C，在 85°C 保持 1.5 小时；  
 1 小时将温度升至 120°C，在 120°C 保持 5 小时；  
 B 1 小时将温度升至 350°C，在 350°C 保持 5 小时。

最终的磨轮各自具有大约 30-40% 孔隙度，最终加工结束后的最终尺寸是 12.7×1.59×3.18 厘米。

接着，将此两组磨轮采用 Brown & Sharpe 机器进行表面纵磨试验，不用冷却剂。保持磨轮速度约 4700 转/分钟，工作台速度是 15.2 米/分钟。研磨之前，用速度为 25.4 厘米/分钟的单刃金刚石对每个磨轮进行修整，修整膏为 0.025 毫米。被磨的金属是 52100 钢，其硬度为 65Rc，板状，其在磨轮研磨方向的尺寸为 40.6 厘米，在磨轮横向喂入方向的尺寸为 4.6 厘米。以 1.27 毫米的横向进刀速率，每个磨轮的总向下进刀为 0.5 毫米，做了单独向下进刀速率为 0.0125、0.025 和 0.05 毫米的条件。对于这两组磨轮，都在每一单独向下进刀速率条件下，测量 G 比值、研磨功率和磨削金属的速率 (MRR)，进行性能比较。

结果如图 1 的柱型图所示。首先根据在不同向下进刀速率下测得的 G 比值图形比较性能。第二，比较不同向下进刀速率下的“可磨度”（定义为 G 比值除以比能量，后者自身定义为比功率除以 MRR）。

从图 1 数据清楚可见，在表面纵磨试验中，根据 G 比值和可磨度，用具有涂层的磨粒制成的磨轮比用无涂层磨粒制成的磨轮好。

## 实施例 2

在本实施例中，研究了向粘合体系中加入填料调节性能的作用。所用的磨料和采用的成型和煅烧工艺如实施例 1 所述，只是另外再加入填料制成两组磨轮，每组都含有填料，但一组磨轮用玻璃态涂层的磨粒制成。制造磨轮的配方如实施例 1 所述，不同之处在于使用含有 4 份无机细粉尘和 1 份以“Z-Light”商品名购自 Zeelan Industries 的莫来石球泡的混合物作为填料。填料的总加入量是 39.6 克。这些磨轮用圆柱控制力 (ODCF) 试验进行评价。与实施例 1 所述的试验相比，磨轮与工件的接触面积较小，所以磨粒上的作用力更大。

ODCF 试验在没有冷却剂的情形下按切入式磨削法进行，此时不是无火花磨削。磨削的金属是硬度为 59Rc 的 52100 钢。圆柱形金属工件的厚度为 6.4 毫米，直径为 10.2 厘米。磨轮速度保持约 4950 转/分钟，工件以 150 转/分钟旋转。对于每个研磨周期，磨轮以控制的恒力进给，该力起始为 4.5 千克并以 2.3 千克递增，直至过度磨损为止。G 比值和可磨度各自对应研磨力作图。

01.05.15

结果如图 2 的柱型图所示，显示比不用玻璃涂层的磨粒制成的磨轮有相同的改进，与图 1 所示的相同。这说明由于填料的存在所提供的经济优点不会使得使用涂层磨粒所形成的性能上的优点受到影响。

5 从获得的结果显而易见，在施加力低和金属磨削速率低的情况下，用具  
有涂层的磨粒制成的磨轮，其性能比无涂层磨粒制成的磨轮好得多。

可以认为，在更高的压力下，主要的破坏方式是粘合剂自身的破坏，这  
可从所示结果中反映出来，因此，当粘合剂破坏不成为一个因素时，带涂层  
的磨粒与地质聚合物粘合剂一同使用，就会制成比无涂层磨粒好得多的磨轮。

说明书附图

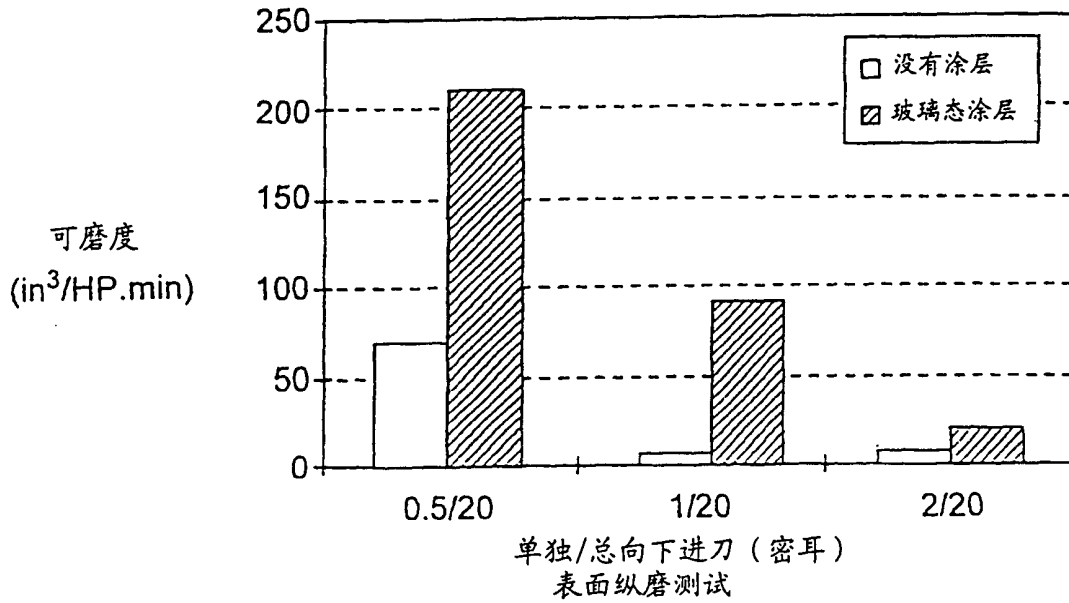


图 1A

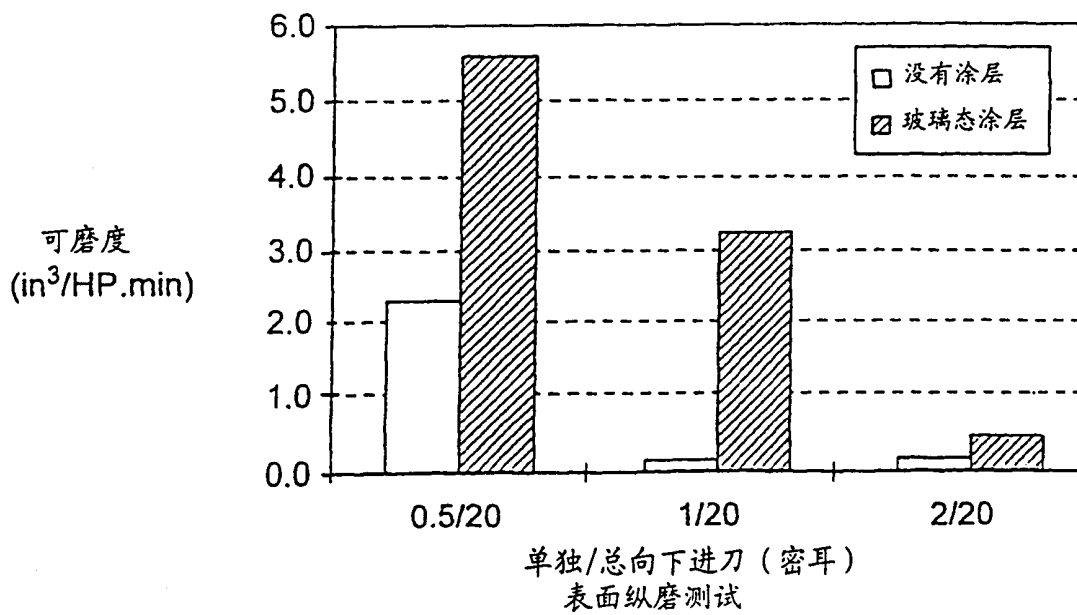


图 1B

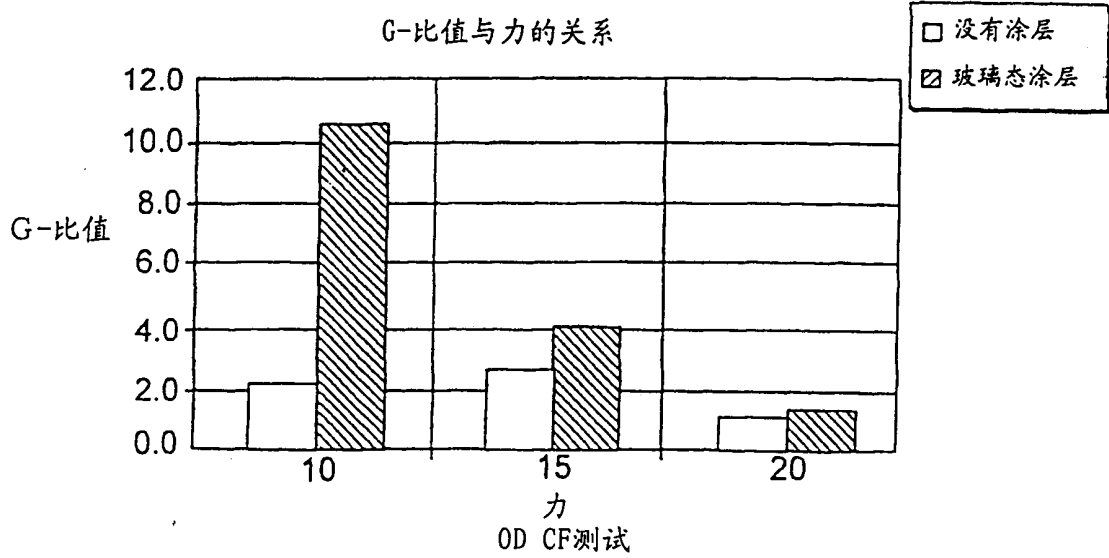


图 2A

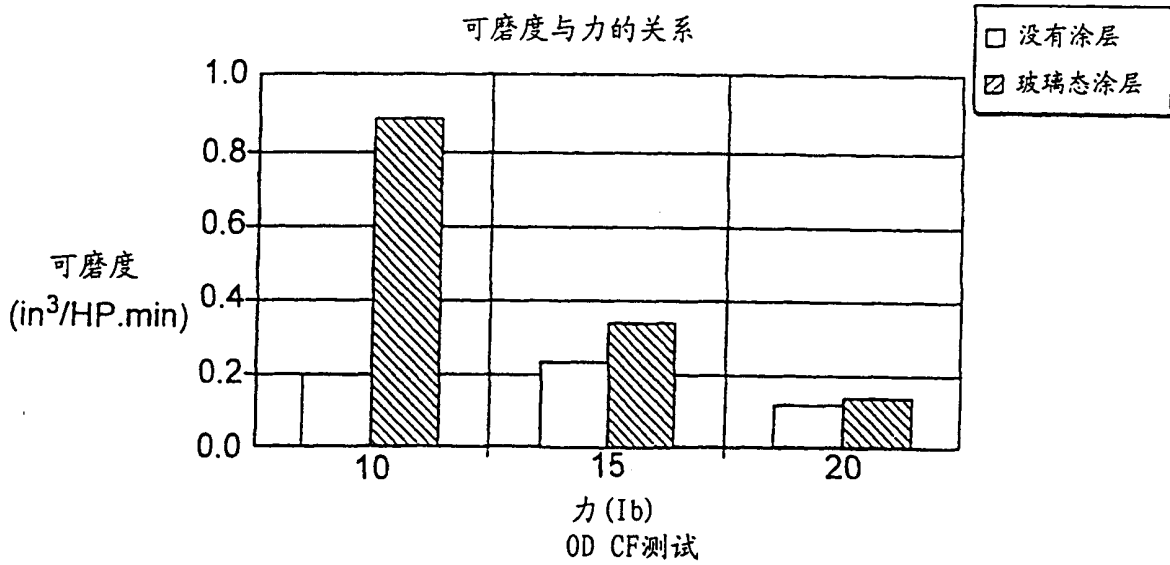


图 2B