

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ СО СТЕКЛОБРАЗНЫМИ НИТРАТАМИ

Н.Б. Князян, Г.Г. Манукян, Т.В. Григорян, Л.А. Гаспарян, В.П. Тороян
Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна НАН РА,
г. Ереван, Армения

Исследованы некоторые термические свойства алмазосодержащей композиции со стеклообразными боросиликатами и нитратами. Выявлено, что введение в трехмерную структуру боросиликатного стекла изолированных ионов NO_3^- позволяет получать стекла подобно оксидным, отличающиеся сравнительно высокой вязкостью и наличием интервала стеклования. Показана перспективность использования композита на основе разнородных по составу стекол в качестве связки при получении алмазосодержащих инструментов и способность выделять кислород при высоких температурах, способствующую термоокислительной обработкой обрабатываемой поверхности осуществить адгезионно-химическую обработку алмаза.

Ключевые слова: стекло, стеклокристалл, алмаз, термоокислительное, вязкость

TERMAL PROPERTIES OF THE DIAMOND CONTAINING COMPOSITIONS WITH VITREOUS NITRATES

N.B. Knyazyan, G.G. Manukyan, T.V. Grigoryan, L.A. Gasparyan, V.P. Toroyan
Institute of General and Inorganic Chemistry of the
National Academy of Sciences of Armenia,
Yerevan, Republic of Armenia

Some thermal properties of a diamond-containing composition including glassy borosilicates and nitrates have been studied. It was revealed that the introduction of isolated NO_3^- ions into the three-dimensional structure of borosilicate glass allows to obtain glasses similar to oxide ones distinguishable by a relatively high viscosity and the presence of glass-transition range. The prospects for the involvement of the composite based on dissimilar glasses as a binder in the preparation of diamond-containing tools and the ability to release oxygen at high temperatures allowing to perform the adhesive-chemical treatment of diamond by thermo-oxidation of the treated surface are shown.

Keywords: glass, glasscrystal, diamond, thermo-oxidation, viscosity

E-mail: knigo51@mail.ru

Композиционные материалы, используемые при высоких нагрузках и температурах, получают спеканием дисперсно-упрочненных систем. Высокая прочность матери-

ала достигается за счет структурных факторов, вида и соотношения матрицы и упрочняющих фаз, правильно выбранного режима термообработки. Разработка новых стеклообразных материалов, используемых в качестве связки при получении алмазосодержащих композиционных инструментов, обеспечивающих оптимальные свойства и заданную структуру композиций, является важной задачей материаловедения. Процессы, происходящие на межфазных границах при взаимодействии связующего стекла и сверхтвердого материала (смачивание, растворение и диффузия, окисление сверхтвердого материала) во многом определяют не только механические характеристики, но и условия формирования композиционных материалов [1].

Исследование процессов спекания и кристаллизации синтезированных оксидных стекол при получении композиционных материалов показали, что существует область температур, в которой ситаллизация связующего стекла позволяет подавить его взаимодействие с алмазом. При более высоких температурах, вследствие фазовых переходов и частичной деструкции структуры стеклокристалла с выделением кислорода, в контактной зоне может происходить окисление обрабатываемого алмаза. Указанное явление делает возможным создание на основе термически неустойчивых стекол (нитратных, нитрат-нитритных, оксидно-нитратных) и композиционных материалов (оксид меди – стекло, оксид железа – стекло и др.) инструмента, в том числе алмазоабразивного, для обработки алмаза, позволяющего реализовать иные механизмы изнашивания обрабатываемого кристалла алмаза: химический, наряду с механизмом хрупкого разрушения [2, 3].

Уменьшить скорости взаимодействия между компонентами композита при его термической обработке и одновременно создать окислительную среду в процессе контактного взаимодействия обрабатываемого алмаза с алмазосодержащим инструментом можно осуществить с использованием двух стекол, одно из которых при термической диссоциации может выделять кислород. Термоокисидированием поверхности обрабатываемого алмаза при контактном взаимодействии с алмазосодержащим композиционным материалом на ситаллоцементной связке можно осуществить адгезионно-химическую обработку с получением бездефектной поверхности кристалла. Стекла должны отличаться устойчивостью к кристаллизации при плавлении, гомогенизироваться, а при более высоких температурах кристаллизоваться. Чтобы уменьшить процессы взаимодействия и окисления алмазного абразива, следует одновременно с размягчением начального покрытия стеклокомпозиций осуществить направленную кристаллизацию смеси двух стекол с образованием ситаллоцементного покрытия.

В данной работе приведены результаты исследований некоторых термических свойств смеси двух стекол и алмазосодержащей композиции, полученных спеканием порошков ингредиентов дисперсностью менее 80 мкм.

Для создания на алмазном зерне сплошного стеклянного, а далее ситаллового переходного слоя, составлены композиции стекол на основе систем $B_2O_3 - SiO_2 - AlF_3 - Me_2O$ ($Me - K, Na$) и $NaNO_3 - KNO_3 - 0,6Ca(NO_3)_2 \cdot 0,4Ba(NO_3)_2$, взятых в соотношении 4:1 соответственно. Для инициирования процесса кристаллизации в состав боросиликатного стекла был введен CaF_2 от 2,0 до 7,5 мас. %. При выборе составов композиций двух стекол главной задачей являлось получение относительно гомогенной смеси при термической обработке.

Результаты исследований свойств композиций из двух стекол в зависимости от состава показали, что введение в трехмерную структуру боросиликатного стекла изолированных ионов NO_3^- позволяет получать стекла подобно оксидным, отличающихся сравнительно высокой вязкостью и наличием интервала стеклования. По кривым ДТА определены изменения температуры стеклования, температурного интервала кристаллизации ($\Delta T_{кр}$) и удельной теплоемкости стеклокомпозиций.

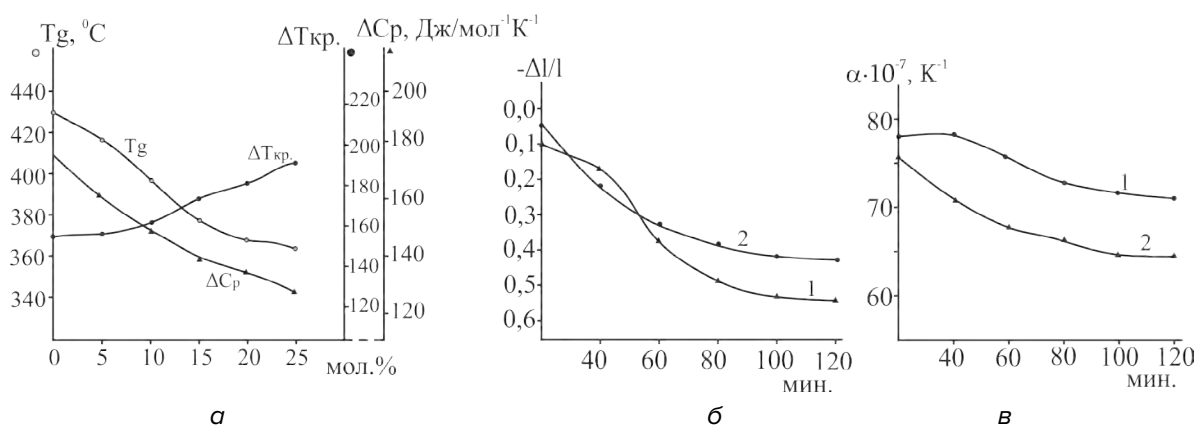


Рис. 1. Изменение температуры стеклования (ΔT_g), интервала кристаллизации ($\Delta T_{кр}$) и удельной теплоемкости (ΔC_p) вновь образованного стекла от состава (а); зависимость усадки (б) и температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, в) композитов от продолжительности изотермической выдержки при 600 °С: 1 – стеклокомпозит; 2 – алмазосодержащий стеклокомпозит (50:50)

Увеличение концентрации нитратного стекла в смеси стекол (рис. 1, а) приводит к увеличению температуры стеклования (ΔT_g) и интервала кристаллизации ($\Delta T_{кр}$) вновь образованного стекла, по химическому составу отличающегося от исходных. Особенно следует отметить снижение значений удельной теплоемкости в области размягчения (ΔC_p). С увеличением нитратной составляющей композиций снижение ΔC_p от 185,8 Дж·мол⁻¹·К⁻¹ до 120,0 Дж·мол⁻¹·К⁻¹ указывает на образование «коротких» стекол с относительно низкой вязкостью. Следовательно, разнородные по составу стекла и их смеси до фазового разделения (выделения кристаллических боросиликата и нитрата), ведут себя идентично, а плавное снижение теплоемкости композиций в интервале трансформации, связанное с эндотермическим эффектом размягчения стекла, говорит об образовании относительно однородного стекла.

Большой температурный интервал трансформации между оксидным и нитратным стеклом предопределяет также увеличение температурного интервала кристаллизации стеклокомпозиции. По-видимому, микронеоднородное расслоение гомогенного стекла начинается после завершения процесса гомогенизации расплава двух исходных стекол, т.к. при дальнейшем нагревании и растекании стекла происходит объемная кристаллизация ситаллоцемента [3, 4].

Свойства композиционных материалов, полученных спеканием порошков на основе стеклообразного связующего, зависят от дисперсности исходных материалов, распределения частиц по размерам режима и температуры термообработки и, в значительной степени, от фазовых превращений в исходных материалах.

Как видно из приведенных кривых (рис. 1, б–в) на начальной стадии спекания наблюдается некоторое замедление усадки образца без абразива, связанное с кристаллизацией стеклокомпозита. По результатам РФА в процессе кристаллизации стекла, помимо боросиликата $Na_2B[SiO_4]F$ и фторбората $Li_2NaZn(B_3O_6F_2)$, кристаллизуются нитраты состава $(K,Na)_4Ca(NO_3)_6$ и $Ca(NO_3)_2$. Выделившиеся кристаллические нитраты при более высокой температуре частично диссоциируют с образованием кислорода, способствующего термоокислению обрабатываемого алмаза. В результате уменьшения объема вязкотекучей фазы и повышения вязкости остаточной стеклофазы в композите замедляется процесс взаимодействия алмаза с расплавом стекла.

Изотермическая выдержка образцов при увеличении времени спекания ускоряет усадку, которая значительна при длительности спекания более 60 мин. Некото-

рое замедление процесса усадки образцов в интервале выдержки 60–80 мин связано с особенностями структурирования стеклокристаллического материала, вызванными изменениями соотношения выделившихся боросиликатных и нитратных кристаллических фаз. В результате кристаллизации стекла замедляется также ход изменений кривых ТКЛР образцов. При длительности термообработки образцов 100–120 мин практически завершается выделение кристаллических фаз с образованием устойчивого стеклокристаллического материала с плотностью $\sim 3,11\text{--}3,25 \text{ г/см}^3$. Увеличение времени термообработки приводит к повышению прочности сцепления компонентов композиционного материала, так как увеличивается степень взаимодействия на границе раздела фаз «расплав – стекло – алмаз». Вследствие относительно высокой смачиваемости поверхности алмаза расплавом стекла резко повышается скорость диффузии и выделения газа через расплав. Следовательно, пузырек, находящийся в промежуточном слое стекло – абразив может сохраниться при охлаждении композита и снизить механические характеристики инструмента. Из приведенных зависимостей также видно, что ускорение процесса уплотнения наблюдается в области значительного снижения ТКЛР композита, что связано с завершением процесса получения поликристаллического материала.

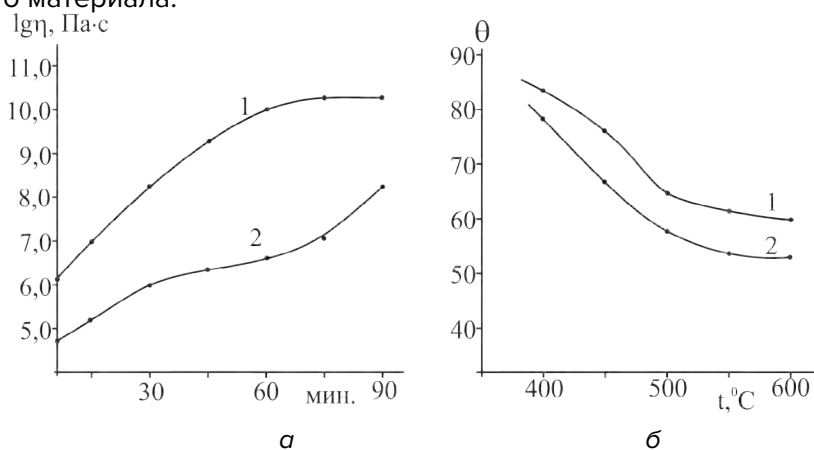


Рис. 2. Зависимость вязкость – время термообработки при температуре 600 °C (а): 1 – алмазосодержащий стеклокомпозит (50:50); 2 – стеклокомпозит. Зависимость краевого угла смачивания θ от состава композиций и температуры (б): 1 – стекло BSiAF:стекло NaKNCa = 3:1 2 – стекло BSiAF: стекло NaKNCa = 4:1

Алмаз отличается низким значением ТКЛР (по разным данным изменяется от 11 до $13 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$) и в исследованной температурной области практически остается постоянным. Следовательно, ситаллизация стекла не только увеличивает плотность композита, но и за счет образования стеклокристаллического материала с низким значением ТКЛР увеличивает всестороннее сжатие в межфазовой границе абразив – ситаллоцемент, способствуя прочному закреплению алмаза в структуре композита. Таким образом, процесс ситаллизации позволяет не только уменьшить агрессивное воздействие расплава стекла на абразив, увеличить скорость выделения кислорода из нитратсодержащего прекурсора, но и получить более плотный, механически прочный материал.

Из хода кривых изменения вязкости стеклокомпозиции (рис. 2, а) при изотермической термообработке видно, что нарастание вязкости с одновременным структурированием пространственной решетки происходит в области $10^{4,5}\text{--}10^6 \text{ Па}\cdot\text{с}$, т.е. после растекания и смачивания стеклом алмаза. Практически горизонтальный ход изменения вязкости от времени термообработки при выдержке 30–45 мин свидетельствует о первичных процессах структурирования исходного стеклокомпозита, при которых

образуются центры кристаллизации [5, 6]. Выявление длительности экспозиции выдержки позволило регулировать процесс растекания стекла на абразивы и установить длительность выдержки первой стадии термообработки. В зависимости от особенностей кристаллизации разнородного по составу стекла выдержка составила от 45 до 60 мин. Наиболее существенное увеличение скорости объемной кристаллизации происходит в алмазосодержащей композиции, о чем свидетельствует высокое значение вязкости стеклокристаллического материала, достигающее $\sim 10^{10}$ Па·с.

Низкая температурная область кристаллизации может остановить растекание стеклокомпозита до того, как будет обеспечено надежное соединение с алмазом. Из приведенных кривых (рис. 2, б) видно, что температурные зависимости краевого угла смачивания существенно зависят от состава стеклокомпозитов. Смачивание подложки из поликристаллического алмаза композитом, содержащим в разных соотношениях боросиликатные и нитратные составляющие, начинается при разных температурах. Увеличение нитратной составляющей снижает температуру смачивания композиции при низких температурах. Однако, при высоких температурах происходит кристаллизация размягченной композиции, и краевой угол уменьшается до величины 62° и не меняется при 30-минутной выдержке. Величина краевого угла у стеклокомпозитов, содержащих исходные стекла в соотношении 4:1, в тех же температурно-временных условиях уменьшается до 55° . Дальнейшее повышение температуры (до плавления кристаллов) способствует максимальной кристаллизации стеклокомпозита и на ход кривой зависимости краевого угла смачивания не влияет.

Заключение

Исследованием термических свойств алмазосодержащей композиции со стеклообразными боросиликатами и нитратами выявлено, что введение в трехмерную структуру боросиликатного стекла изолированных ионов NO_3^- позволяет получать стекла подобно оксидным, отличающиеся сравнительно высокой вязкостью и наличием интервала стеклования. Показана перспективность использования стеклокомпозита, содержащего нитратное составляющее в качестве связки для осуществления термоокисидирования обрабатываемой поверхности и адгезионно-химической обработки алмаза. Выявлено, что для уменьшения процессов взаимодействия и окисления алмазного зерна, следует одновременно с размягчением начального покрытия стеклокомпозитов осуществить направленную кристаллизацию смеси двух стекол с образованием ситаллоцементного покрытия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА и БРФФИ (РБ) в рамках совместных научных программ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь, П.А. Синтез и применение сверхтвердых материалов / П.А.Витязь, В.Д. Грицук, В.Т. Сенють. – Минск, Белорус наука, 2005. – С.359.
2. The development of vitreous coupling agents used for the production of abrasive tools / T. V. Grigoryan [et al.] // Journal of International Scientific Publications, 2016, V. 10, pp.206–212.
3. Шаронов, Г.В. Суперфинишная полировка алмазных подложек для эпитаксиальной технологии / Г.В. Шаронов, С.А. Петров // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84. – №5. – С. 1100–1103.
4. Kuzei, A.M. Diamond abrasive composites materials on the basis of highly porous glass-ceramic ligaments [Almaznoabrazivnyye kompozitsionnyye materialy na osnove vysokoporistykh steklokeramicheskikh svyazok] / A.M. Kuzei, N.B. Knyazyan, A.V. Frantskevich // X Int. Conf. "Modern methods and technologies of creation and processing of materials" Minsk, 2015, pp. 132–138.
5. Саркисов, П. Дж. Последние достижения в области стеклокристаллических материалов.– Труды Межд. конф. «Наука и технология силикатных материалов» –М.: Изд. ЦПО, 2003, С.54–61.
6. The interaction of diamond and boron nitride with crystalline glass during the composite synthesis / T.V. Grigoryan [et al.] // Journal of International Scientific Publications", 2016, Volume 10, pp. 198–205.

REFERENCES

1. Vityaz P.A., Grytsuk V.D., Senyut V.T. Sintez i primeneniye sverhtverdyh materialov [Synthesis and application of superhard materials]. Minsk, Belarusian Science, 2005, p. 359.(in Russian)
2. Grigoryan T. V., Manukyan G. G., Yeganyan J. R., Franckevich A. V., Kuzey A. M., Knyazyan N. B., The development of vitreous coupling agents used for the production of abrasive tools, Journal of International Scientific Publications, 2016, V. 10, pp. 206–212..
3. Sharonov G.V., Petrov S.A. Superfinishnaya polirovka almaznyh podlozhek dlya ehpitaksial'noj tekhnologii [Superfinishing polishing of diamond substrates for epitaxial technology]. Engineering and Physics Journal. – 2011, T. 84, N°5, pp. 1100–1103. (in Russian)
4. Kuzey A. M., Knyazyan N. B., Frantskevich A. V. Almaznoabrazivnyye kompozitsionnyye materialy na osnove vysokoporistykh steklokeramicheskikh svyazok [Diamond abrasive composites materials on the basis of highly porous glass-ceramic ligaments] X Int. Conf. “Modern methods and technologies of creation and processing of materials” Minsk, 2015, pp. 140–144.(in Russian)
5. Sarkisov P. J. Poslednie dostizheniya v oblasti steklokristallicheskih materialov [Recent advances in the field of glass-crystalline materials]. Proceedings of the Int. Conf. “Science and technology of silicate materials”, Moscow, TSPO Publ, 2003, pp. 54–61.(in Russian)
- 6 Grigoryan T.V., Manukyan G. G., Gasparyan L. A., Toroyan V. P., Knyazyan N. B., The interaction of diamond and boron nitride with crystalline glass during the composite synthesis, “Journal of International Scientific Publications”, 2016, Volume 10, p.198–205

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 18.06.18