УДК 621.793.1

РАЗРАБОТКА ПРЕКУРСОРА НА ОСНОВЕ НИТРАТНОГО СТЕКЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ИНСТРУМЕНТОВ

[1]Н.Б. Князян, [2]А.М. Кузей, [1]Г.Г. Манукян, [1]В.П. Тороян,[1]Т.В. Григорян

[1]Институт общей и неорганической химии НАН Армении
г. Ереван, Республика Армения
[2]Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь

Исследованы диаграммы плавкости и стеклообразования в системе KNO_3 – $NaNO_3$ – $0,6Ca(NO_3)_2 \cdot 0,4Ba(NO_3)_2$, возможность введения нитратного стекла в состав прекурсора как связующее, и как источник выделения кислорода при обработке алмаза. Установлены оптимальное соотношение боралюминатного и нитратного стекол в композиционном материале и температурный интервал термообработки.

Ключевые слова: нитратное стекло, размягчение, термооксидирование, алмаз, композиционный материал

DEVELOPMENT OF THE PRECURSOR ON THE BASIS OF NITRATE GLASS FOR CREATION OF DIAMOND-CONTAINING TOOLS

[1]N.B. Knyazyan, [2]A.M. Kuzey, [1]G.G. Manukyan, [1]V.P. Toroyan, [1]T.V. Grigoryan

[1]Institute of General and Inorganic Chemistry of the
National Academy of Sciences of Armenia,
Yerevan, Republic of Armenia
[2]Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

Studied the melting and glass formation diagrams in the system KNO_3–$NaNO_3$– $0.6Ca(NO_3)_2 \cdot 0.4Ba(NO_3)_2$, the possibility of introducing nitrate glass into the precursor composition as a binder, and as a source of oxygen release during diamond processing are investigated. The optimal ratio of boroaluminate and nitrate glasses in the composite material and the temperature range of heat treatment are established.

Keywords: nitrate glass, softening, thermo-oxidation, diamond, composite material

E-mail: knigo51@mail.ru

Производство инструментов на основе алмаза отличается широким разнообразием используемых связующих материалов, которые занимают большую часть объема композиционного материала и в значительной степени определяют его показатели. Технологические процессы производства абразивного инструмента на керамической или стеклянной связке требуют применения высокотемпературного обжига [1]. Процессы спекания и уплотнения композиционного материала (прекурсора) происходят с участием размягченной или жидкой фазы, что повышает реакционную способность компонентов системы. Окисление алмаза наблюдается уже при ~400 °С и выше, однако при определенных соотношениях компонентов расплава стекла удается подавить рост диффузионного слоя и дальнейшее растворение твердой фазы [2]. Многочисленными исследованиями выявлено, что при синтезе и эксплуатации алмазсодержащих композиций в определенной температурной области резко снижаются скорости взаимодействия на границе «алмаз – оксидное стекло» [3,4]. Основной проблемой при создании композиционных абразивных инструментов является возможность управления процессов физико-химического взаимодействия на границе «абразив – стекло». Уменьшение скорости взаимодействия между компонентами композита при высоких температурах представляет собой сложную задачу, так как в присутствии расплава легко преодолеваются активационные барьеры.

Резкое увеличение использования природных и, особенно, искусственных алмазов в электронной и атомной технике (пассивные и активные полупроводниковые приборы, теплоотводы, радиационно-устойчивые датчики температуры, экраны и т.д.) предопределило важность разработки новой и эффективной технологии механической обработки алмазов. За счет анизотропии твердости кристалла алмаза, особенно поликристаллического, по разным кристаллографическим направлениям (сплющен в {111} плоскости), одни грани кристалла («твёрдые») оказываются более устойчивыми к износу, чем другие («мягкие»). Это явление не позволяет осуществлять их механическую обработку одновременно в разных кристаллографических направлениях. Методами молекулярной динамики выявлено, что в процессе трения алмазных поверхностей происходит «стеклование» более «мягкой поверхности» с образованием наноразмерного дефектного слоя, уменьшающего скорость механической обработки. Следовательно, используя процесс стимулированного термооксидирования поверхности обрабатываемого алмаза при фрикционном контактном взаимодействии с алмазсодержащим композиционным материалом на основе легкоплавкого связующего стекла можно осуществить адгезионно-химическую обработку с получением бездефектной поверхности кристалла. Сущность термооксидирования заключается в том, что в процессе обработки в контактной зоне «кристалл – стеклокомпозит» создается окислительная среда за счет термической диссоциации нитратного стекла выше температуры стеклования. Термооксидирование позволит изменить состав и свойства поверхностного слоя алмаза и ускорит процесс обработки, т.к. наноразмерный активный аморфный слой подвержен окислению с образованием CO и CO_2. Таким образом, износ алмаза при фрикционном взаимодействии фаз может протекать как по абразивному, так и по адгезионному и химическому механизмам. Трудности синтеза нитратных стекол, их низкая химическая устойчивость и сравнительно низкие значения температуры стеклования предопределяют поставленную цель реализовать путем получения алмазосодержащей композиций на основе смеси двух стекол: фторсодержащего алюмоборатного (ФАБ) и легкоплавкого нитратного (КНН), содержащие общие катионы.

Целью работы является исследование диаграммы плавкости и стеклообразования системы KNO_3–$NaNO_3$–$0{,}6Ca(NO_3)_2 \cdot 0{,}4Ba(NO_3)_2$. Изучены свойства стекол эвтектических составов и продукты их принудительной кристаллизации и выявлены наиболее

устойчивые стекла к кристаллизации. Исследована термодиструкция стекол и процессы взаимодействия протекающие на границе раздела фаз «алюмоборатное стекло – нитратное стекло» и «оксинитратное стекло – алмаз» при термообработке.

Первоначальное использование нитратов в стекловарении связано как для введения оксидов шелочных металлов в состав стекла, так и для создания запаса кислорода, участвующего в высокотемпературных реакциях обесцвечивания стекломассы переводом FeO в Fe_2O_3. Характерными особенностями нитратов щелочных и щелочноземельных металлов являются низкие значения температур плавления и ступенчатая термическая диссоциация выше температуры плавления. Относительно высокую склонность к стеклообразованию нитратных ионных расплавов объясняется весьма низкой температурой ликвидуса нитратных систем. Стеклообразование нитратных систем с изолированной анионной группой NO_3^{-1} не согласуется с теорией трехмерной аморфной непрерывной структуры. Склонность к стеклообразованию при быстром охлаждении нитратных расплавов увеличивается при наличии в системе катионов, резко отличающихся ионными радиусами, т.е. величиной напряженности поля [5]. Наиболее полно изучены стеклообразование двойных и некоторых тройных нитратных систем, содержащих нитраты щелочных и щелочноземельных металлов. Выявлено, что стекла многокомпонентных систем обладают высокой устойчивостью к кристаллизации и их можно получить в широком интервале составов. Считается, что в структуре нитратных стекол и расплавов ионы NO_3^{-1} занимают неупорядоченное положение и из-за низкой тепловой энергии не могут образовать ближнего порядка [6].

На рис. 1. представлены диаграммы плавкости и стеклообразования изученной системы KNO_3 –$NaNO_3$–0,6$Ca(NO_3)_2$·0,4$Ba(NO_3)_2$ при максимальной температуре синтеза 600 °С и скорости охлаждения ~10^2 К·с$^{-1}$. В исходной системе использовано эвтектическое соотношение щелочноземельных металлов, что способствует снижению температуры ликвидуса солевой смеси на ~45 °С. Из приведенных диаграмм видно, что область стеклообразования непрерывна и расположена между псевдобинарными системами KNO_3 – 0.6$Ca(NO_3)_2$ ·0.4$Ba(NO_3)_2$ и $NaNO_3$ – 0,6$Ca(NO_3)_2$ ·0,4$Ba(NO_3)_2$.

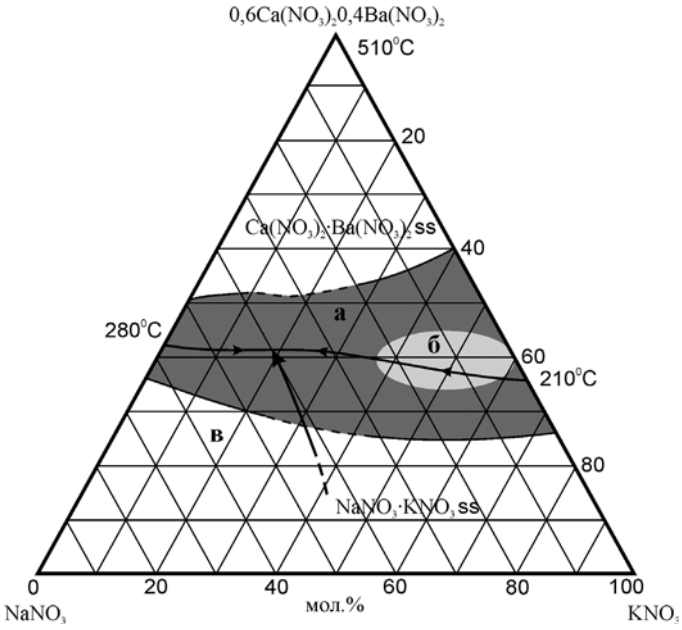

Рис. 1. Диаграммы плавкости и стеклообразования в тройной системе KNO_3–$NaNO_3$– 0.6$Ca(NO_3)_2$·0.4$Ba(NO_3)_2$: *а* — область стеклообразования; *б* — область исследованных стекол; *в* — пограничные кривые полей первичной кристаллизации соединений

В изученной системе отчетливо проявляется «эффект температуры ликвидуса», а именно, относительное повышение стеклообразующей способности системы в области легкоплавких эвтектик. Одновременное присутствие нитратов Ba и Ca, которые имеют большие атомные радиусы, снижает температуру ликвидуса системы ~50 °С и значительно увеличивает способность расплава к стеклообразованию как в бинарных, так и в тройной системе по сравнению с $Ca(NO_3)_2$ содержащейся в системе. По-видимому,

увеличение количества компонентов способствует стеклообразованию из-за расширения возможностей для возникновения различных структурных конфигураций с различной энергией единичных связей. Исследовались стекла, расположенные по разрезу $\{0.6Ca(NO_3)_2/0.4Ba(NO_3)_2\}$ – 40 мол. % концентрационного треугольника, наиболее устойчивые к кристаллизации, о чем свидетельствует также узкий температурный интервал их кристаллизации.

Для исследования процесса взаимодействия двух стекол, а также механической смеси двух стекол и алмаза в процессе термической обработки был применён метод ДТА и ТГ. Изучение характерных температур стекол, температурных эффектов фазовых переходов, процессов взаимодействия расплава стекла с абразивом, диссоциации нитратного стекла и окисление алмаза при термообработке, проводили на дериватографе Q-1500 на воздухе, со скоростью подъема температуры 10 °С/мин. Содержание алмаза в изученных композиционных смесях составляло ~50,0 масс %, соотношение исходных стекол составило 0,2 (КНН):0,8 (ФАБ).

Из термограмм и потерь веса исходных ингредиентов и композитов (рис. 2) видно, что интенсивное окисление алмаза на воздухе наблюдается при 630 °С, а процесс окисления фиксируется с 440 °С. С увеличением температуры алмаз окисляется сильнее, а общие потери до 850 °С составляют 3,4 %. Более интенсивное окисление алмаза выше 700 °С на кривой ДТА фиксируется экзотермическим эффектом с максимумом при 805 °С. На кривой TG в указанной температурной области наблюдается значительная убыль массы.Термограмма боралюминатного стекла характеризуется эндотермическим эффектом с максимумом при 475 °С, связанный с размягчением стекла, двумя расплывчатыми экзотермическими эффектами кристаллизации при 500 °С и 620 °С и эндоэффектом плавления кристаллизующихся фаз при 760 °С (температура ликвидуса). Термоэффект кристаллизации нитратного стекла проявляется при 305 °С, а температурный интервал размягчения расположен в области 205–220 °С. Из кривой 4 видно, что при взаимодействии порошков двух стекол в области размягчения происходит частичная гомогенизация расплава, а при более высокой температуре образование кристаллической фазы, о чем свидетельствует экзотермический эффект при 620 °С. Кривая ДТА композита, содержащего 50 % смеси двух стекол и 50 % алмаза и термообработанного в динамическом режиме (рис. 2), эффект, связанный с размягчением стекла (интервал трансформации) на 30 °С смещен в высокотемпературную область, что, по-видимому, связано с взаимодействием двух стекол с алмазом. В этой области увеличиваются потери, связанные с диссоциацией нитратного составляющего в смеси двух стекол. Горизонтальный участок на кривой ДТА в области 500–550 °С связан с одновременно протекающими процессами – взаимодействия алмаза с микронеоднородным расплавом и кристаллизацией последнего. Проявление и отсутствие смещения температурного максимума второго экзотермического эффекта кристаллизации свидетельствует о выделении высокотемпературной кристаллической фазы.

Потери веса композита при термообработке до 850 °С увеличиваются и превышают в тех же условиях потери алмаза на 2,2 %. При изотермической термообработке композита при 600 °С характерной особенностью является волнообразный вид кривой ДТА, что свидетельствует об увеличении кристалличности ситалла при длительной обработке. За счет ситаллизации и образования на поверхности алмаза устойчивого покрытия потери массы композита снижаются до 1,6 %. По результатам рентгенофазового анализа при термической обработке стеклосвязки, содержащей боросиликатное и нитратное стекло, помимо фторборосиликата $Na_2B[SiO_4]F$ и фторбората $Li_2NaZn(B_3O_6F_2)$, кристаллизуется двойной нитрат состава $(K,Na)_4Ca(NO_3)_6$.

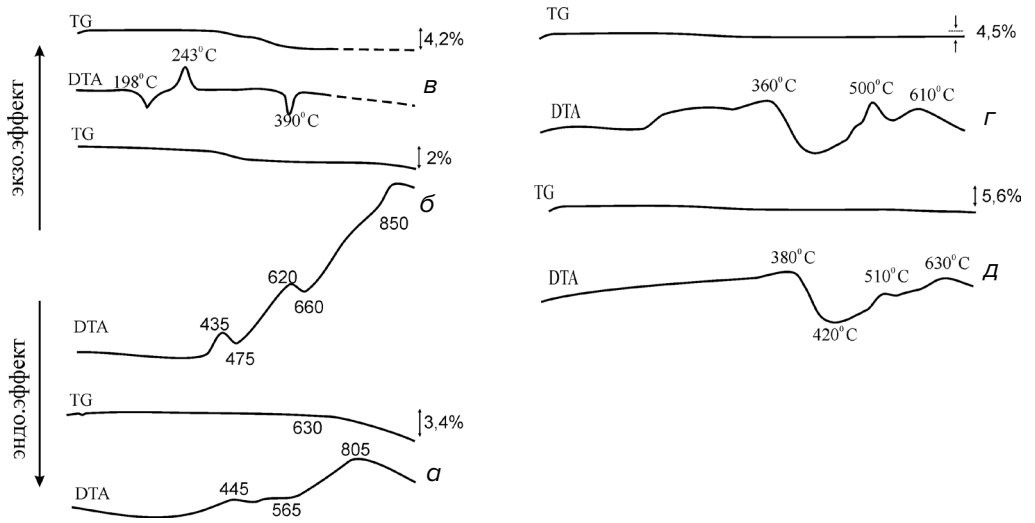

Рис. 2. Термограммы и потери веса алмаза (*а*); стекол: *б* – алюмоборатное ; *в* – нитратное; *г* – смесь двух стекол; *д* – прекурсор при изотермическом режиме термообработки

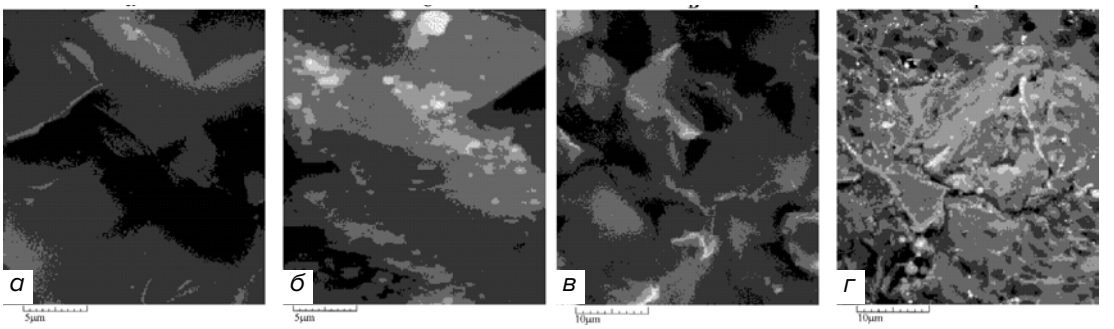

Рис. 3. Микроструктура исходных стекол и стеклокомпозита и прекурсора при термической обработке:
а – боралюминатное стекло ФАБ(600 °С, 30 мин.); *б* – нитратное стекло КНН(300 °С, 15 мин.); *в* – смесь двух стекол (600 °С, 30 мин.); *г* – прекурсор 600 °С, 1 час

Исследование микроструктуры стекол и прекурсора при их термической обработке показали, что исходные стекла отличаются микронеоднородной структурой (рис. 3). Боросиликатное стекло представляет собой двухфазную систему ликвационного типа и на снимке стекла видны участки фазового разделения в виде капельной фазы. Дополнительная термическая обработка стекла ФАБ при температуре экзотермического эффекта на кривой ДТА приводит к образованию частично закристаллизованного стекла. Как показывают ТГ исследования, образование ситалла в переходном слое алмаз – стекло резко уменьшает процесс окисления абразива. Процесс структурной перегруппировки нитратного стекла происходит при более низкой температуре и увеличение концентрации оксида натрия в стекле увеличивает температуру стеклования и уменьшает кристаллизационную способность стекол. Сближение температур стеклования двух стекол способствует увеличению гомогенности образуемой системы, сглаживанию микрорельефа переходного слоя и смачиванию частиц алмаза. Увеличение концентрации нитратной составляющей стекла приводит к сильному газовыделению при спекании и снижению сцепления зерен абразива на поверхности стекла (рис. 3, *в*). При 600 °С процессы окисления и взаимодействия замедленны из-за высокой вязкости расплава стекла, что способствует образованию крупных пор

в композите. Интенсивное окисление и взаимодействие компонентов композита при высокой температуре (≥ 650 °С) вызывает образование большого количества ультрадисперсных пор.

Заключение

Наиболее устойчивые стекла к кристаллизации в системе KNO_3–$NaNO_3$–$0{,}6Ca(NO_3)_2 \cdot 0{,}4Ba(NO_3)_2$ образуются в области составов, содержащих 50 мол. % щелочных нитратов, которые обладают также высокими значениями температуры стеклования. Относительная близость температур стеклования способствует процессу гомогенизации расплава двух стекол и улучшению смачивания частиц алмаза. Процесс плавления нитратного составляющего стеклокомпозита сопровождается образованием газовых включений в стекломассе и частичной кристаллизацией системы разнородных стекол. При определенном (50 %) соотношении стекол и в условиях получения микрогетерогенной структуры связующего (≥ 650 °С) становится возможным регулировать процесс диссоциации нитратного стекла и термооксидирование обрабатываемого алмаза.

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. Кузей, А.М. Алмазоабразивные композиционные материалы на основе высокопористых стеклокерамических связок. боросиликатного стекла с кубическим нитридом бора / А.М. Кузей, Н.Б. Князян, А.В. Францкевич // X Межд, конф, «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» Минск, 2015.– С.140–144.
3. 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, V.10, pp.198–205.
4. 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.
5. Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. – М.: Мир, 1970. – С. 312.
6. Wang Yan-Bin Structural and Thermal Study of Nitrate Glasses.–Montrea, 1993. – p.85.

REFERENCES

1. Vityaz' P.A., Gricuk V.D., Senyut' V.T Sintez i primenenie sverhtverdyh materialov [Synthesis and application of superhard materials]. Minsk, Belorus nauka, 2005, p. 359. (in Russian)
2. Kuzey, A. M., Knyazyan, N. B., Frantskevich, A. V.(2015) "Diamond abrasive composites materials on the basis of highly porous glass-ceramic ligaments"[Almaznoabrazivnyye kompozitsionnyye materialy na osnove vysokoporistykh steklokeramicheskikh svyazok] X Int. Conf. "Modern methods and technologies of creation and processing of materials" Minsk, pp. 140–144. (in Russian)
3. 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, V.10, pp.198–205. (in Russian)
4. 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. (in Russian)
5. Rawson H. Inorganic glass-forming systems. Moscow, Mir, 1970, pp. 312 (in Russian).
6 Wang Yan-Bin Structural and Thermal Study of Nitrate Glasses. Montrea, 1993, p.85.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 07.06.18