

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛМАЗА И НИТРИДА БОРА СО СТЕКЛОМ

**Т.В. Григорян¹, Г.Г. Манукян¹, В.П. Тороян¹, Р.А. Аветян²,
М.З. Петросян², А.В. Францкевич³, А.М. Кузей³, Н.Б. Князян²**

¹*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА*

²*Национальный политехнический университет Армении*

³*Физико-технический институт НАН Беларуси*

Изучен процесс взаимодействия стекла с алмазом и нитридом бора в динамическом и изотермическом режимах. Выявлено, что при взаимодействии фторсодержащего стекла на основе боросиликатной системы с абразивами выше температуры размягчения стекла параллельно происходит стабильное фазовое разделение. Процесс кристаллизации выражается аномальным изменением вязкости стекла в области температур 460...500°C. Исследование микроструктуры композита показало, что выделение кристаллической фазы на межфазных границах "размягченное стекло - алмаз", "размягченное стекло – кубический нитрид бора" подавляет окисление абразива. При высокотемпературной термообработке композита наблюдается выделение устойчивых кристаллических фаз.

Ключевые слова: стекло, кристаллизация, алмаз, нитрид бора, спекание, композиционные материалы.

Введение. Разработка новых стеклообразных и стеклокристаллических материалов, используемых в качестве связки при получении нитрида бора (β NB) и алмазосодержащих композиционных абразивных инструментов, обеспечивающих оптимальные свойства и заданную структуру композиций, является важной задачей материаловедения. Процессы, происходящие на межфазных границах при взаимодействии стекла и сверхтвердого материала, во многом определяют не только механические характеристики, но и условия формирования композиционных материалов [1]. Технология получения режущих и обрабатывающих инструментов, содержащих алмаз и нитрид бора, включает высокотемпературный процесс спекания композиции, при котором происходит окисление абразива и снижение механических характеристик композиционного материала.

На основе экспериментальных данных сделан вывод, что окисление алмаза при термической обработке не связано с процессом диффузии кислорода, а сам процесс окисления может тормозиться продуктами реакции [2].

Уменьшение скорости взаимодействия между компонентами композита при высоких температурах представляет собой сложную задачу, так как в системах “алмаз – стекло” и “ β NB – стекло” легко преодолеваются активационные барьеры из-за высокой агрессивности размягченного стекла. Следовательно, чтобы уменьшить движущую силу процесса взаимодействия и окисления абразива, следует одновременно с размягчением начального покрытия стекла на алмаз и β NB параллельно осуществлять направленную кристаллизацию стекла с образованием ситаллового покрытия. Главной задачей при этом остается обеспечение минимальной зоны взаимодействия с получением прочного спая, лишенного остаточных напряжений [3].

Для создания на β NB сплошного стеклянного и далее ситаллового слоя было использовано фторсодержащее стекло системы $B_2O_3 - SiO_2 - AlF_3 - Me_2O$. Для инициирования процесса кристаллизации стекла в состав шихты было введено от 2,0 до 7,5 масс. % фторида натрия и кальция.

Главной задачей при создании композиционных материалов является возможность управления процессами физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз “стекло – абразив”. Разность химических потенциалов элементов, составляющих композит, приводят к направленному потоку атомов, т.е. к явлению диффузии, и при реакционной диффузии, и при большой толщине зоны взаимодействия $\sim 0,5 \dots 3,0$ мкм. Окисление частиц абразива при высоких температурах термообработки способствует уменьшению прочности частиц и снижению прочности удержания зерен.

Прочное сцепление компонентов композиции при жидкофазном спекании материалов в присутствии стекловидной фазы достигается только при хорошем смачивании твердых частиц размягченным или расплавленным стеклом, которое предшествует процессам растворения и диффузии. Отсюда вытекает задача получения композитов, в структуре которых максимально уменьшен переходный слой “стеклосвязка–абразив” с высокими механическими характеристиками. Для уменьшения агрессивности расплава стекла параллельно осуществлялись процессы спекания компонентов композита и ситаллизации стекла.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов.

Стеклокристаллические материалы, получаемые направленной кристаллизацией стекла, являются поликристаллическими микрогетерогенными материалами, в составе которых концентрация кристаллической фазы может меняться в

широких пределах (от 30% и более). Метастабильная ликвация стекла может приблизить состав кристаллической фазы к составу стекла и одновременно облегчить образование в структуре стекла границ раздела фаз. При переходе исходного стекла микроликвационной структуры в стеклокристаллический материал резко меняются его свойства, особенно температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура размягчения остаточной стеклофазы, механические характеристики и т.д. Наличие в боросиликатных стеклообразующих системах явления метастабильной ликвации предопределяет образование в микроструктуре стекол границ раздела фаз. Данное явление облегчает возникновение кристаллических зародышей и способствует более интенсивному протеканию процесса направленной кристаллизации стекла при его термической обработке [4].

Для синтеза стекол с низкой температурой размягчения был выбран состав, лежащий на границе полей кристаллизации метабората и метасиликата натрия. Суммарное количество вводимых щелочных оксидов составляло 28,5%. Стекла получают прозрачными до содержания в них 2,5% CaF_2 , далее получают опалесцирующие, а при введении CaF_2 более 4,5% - интенсивно глушеные стекла.

Для исследования процесса взаимодействия боросиликатного стекла с βNB и алмаза в процессе термообработки был применён методы дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) анализов. Изучение характерных температур стекла, температурных эффектов фазовых переходов, процессов взаимодействия расплава стекла с абразивами и их окисление проводили на дериватографе Q-1500 на воздухе со скоростью подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Содержание абразивов в изученных композиционных смесях составляло $\sim 50,0$ мас. %.

По результатам ДТА исследованные композиции на основе нитрида бора можно условно разделить на две группы (рис.1). В композициях первой группы не проявляются экзоэффекты кристаллизации стекла (содержание $\text{B}_2\text{O}_3 > 35\%$, $\text{CaF}_2 \leq 2,5\%$) на кривых ДТА. Данные композиции отличаются высоким содержанием B_2O_3 . Отсутствие новых кристаллообразований в этих составах при термообработке подтверждено результатами рентгенофазового анализа (РФА) образцов, обработанных методом массовой кристаллизации. Характерной особенностью остальных составов композиций является наличие экзотермического эффекта кристаллизации, композиции (рис.1, кр.3 и 4). На кривых ДТА стекол, содержащих 2,5 и 5,0% CaF_2 (рис.1, кр.1 и 2), наблюдается образование одного экзотермического следующего за тепловым эффектом,

проявляющимся в результате размягчения стекломатрицы эффекта в области 500...510°C, свидетельствующего о кристаллизации одной фазы.

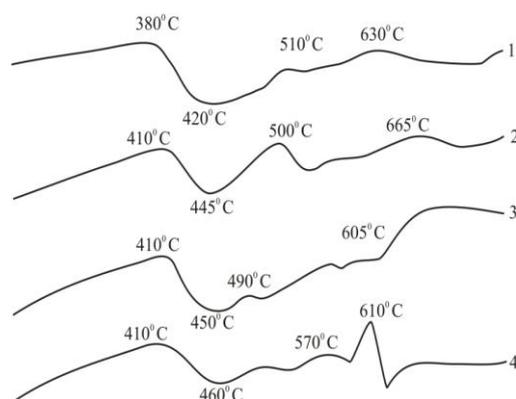


Рис.1. Термограммы стекол и композиций:
 1 - стекло ВА-2 (2,5 % CaF_2),
 2 - стекло ВА-3 (3,0 NaF, 5.0 % CaF_2),
 3 - стекло ВА-3 (50 %), βBN -(50 %),
 4 - стекло ВА-3 (49.5 %), βBN -(49.5 %)
 Al-1.0%

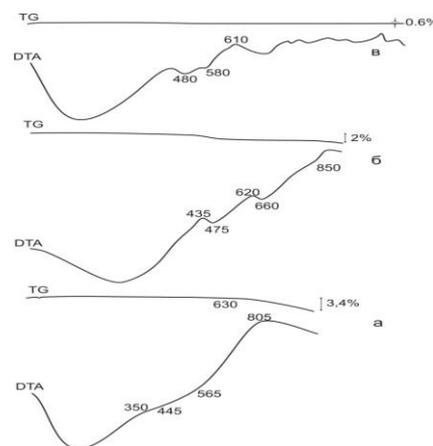


Рис.2. Термограммы и потери веса алмаза (а) и стеклокомпозиции при динамическом (б) и изотермическом (в) режимах термообработки

Эндотермические эффекты при 600...610°C связаны с температурой ликвидуса системы. На кривой ДТА композита, содержащего 50% стекла ВА-3 и 50% βBN (рис.1, кр. 3), термоэффект кристаллизации стекла на 10°C смещен в низкотемпературную область, что, по-видимому, связано с образованием границ раздела фаз при перемешивании исходных компонентов композиции. Для уменьшения воздействия кислорода воздуха на окисление βNB в состав одной из композиций был введен металлический алюминий в количестве 1,0%. ДТА этой смеси (рис.1, кр.4) отличается широкой температурной областью трансформации стекла и ярко выраженным экзотермическим эффектом с максимумом при 610°C. Положительное влияние введенного металла, а также ситаллизации стекла на процесс спекания и защиты абразива от окисления подтверждает отсутствие потерь веса исходной смеси в области его высокотемпературной термической обработки (рис.2, кр. в). При введении в композит активного металла - алюминия полученный спек отличается высокой

пористостью и неравномерным распределением абразива по всему объему композита.

Структурные превращения, происходящие в размягченном ликвирующем стекле при повышении температуры, отчетливо проявляются в изменении вязкости. Процессы кристаллизации при непрерывном нагреве с термостатированием стекла или композита при измерении вязкости практически могут иметь завершённый характер, что даёт возможность определить вязкостные характеристики процесса растекания и кристаллизации стекла [5]. Анализ кривой зависимости вязкости от температуры показывает, что ход кривой на участке $400...450^{\circ}\text{C}$ соответствует высоковязкой области, характерной вязкому течению нормальных жидкостей. Вязкость композита с ростом температуры постепенно уменьшается до $\sim 8 \cdot 10^7 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Начало кристаллизации выражается экстремальным изменением вязкости в области температур $450...550^{\circ}\text{C}$, вызывая излом на кривой вязкого течения. При дальнейшем повышении температуры происходит плавление кристаллической фазы и дальнейшее уменьшение вязкости композиции, а ход кривой зависимости вязкости от температуры аналогичен течению стеклообразных систем в низковязкой области. Из хода кривой вязкости композиции при охлаждении видно, что нарастание вязкости с одновременным структурированием происходит в области $\sim 10^5 \text{ Па}\cdot\text{с}$, т.е. после растекания и смачивания стекла βNB .

Применение электронного микроскопа позволило получить более ясное представление о природе фазового разделения в стекле и морфологических особенностях композиционного материала в зависимости от состава композиции и температуры термообработки [6]. Для выявления активности фторидов при синтезе композитов и окислении алмаза и βNB изучены микроструктуры композиции на основе стекла, не содержащего фторид-ВА-1, и стекла ВА-3, содержащего 3,0% NaF и 5,0% CaF₂.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические снимки композиционных материалов при разных температурах и длительности спекания. Рассмотрение снимков показывает, что исходное стекло боросиликатного состава, не содержащего фториды NaF и CaF₂, отличается микронеоднородной структурой (рис.3, а.1), и смачивание с βNB происходит уже при температуре 600°C с образованием пленки. Наличие пор в стекломатрице связано с высокой вязкостью стекла, замедляющей процесс выделения газа из стекла. Характерно, что на границе раздела фаз “стекло - абразив” поры отсутствуют, что обусловлено низкой скоростью процесса окисления βNB .

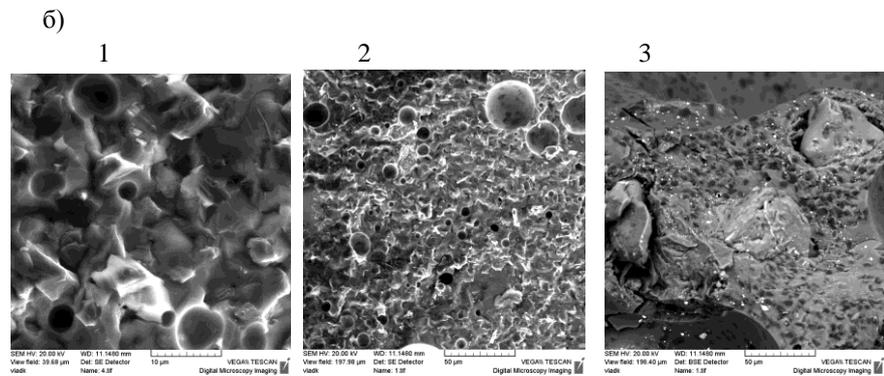
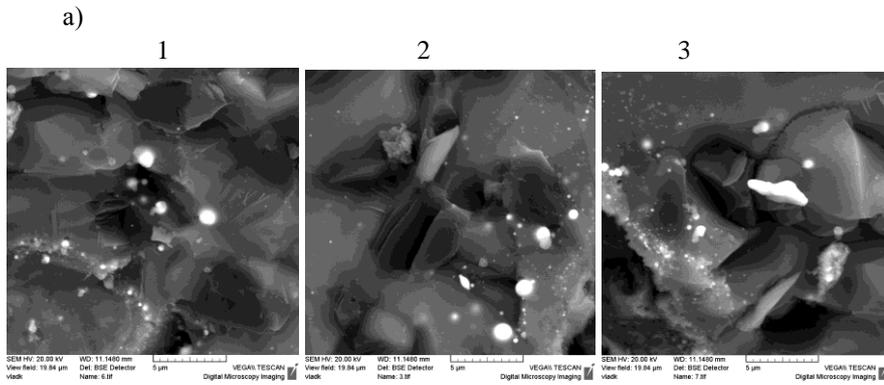
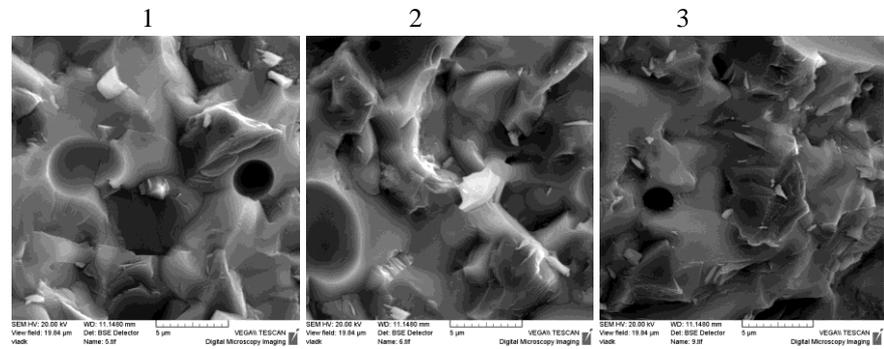


Рис. 3. Микроструктура стеклокомпозиционных материалов “стекло- β Nb” (а), “стекло-алмаз” (б), “стекло- β Nb(алмаз)- Al” (в): а) 1- стекло ВА-1- β Nb (600 °С, 15 мин.), 2- стекло ВА-3 - β Nb (650 °С, 0,5 час), 3- стекло ВА-3- β Nb (650 °С, 1 час); б) 1- стекло ВА-1 - алмаз (600 °С, 15 мин), 2- стекло ВА-3 - алмаз (650 °С, 0,5 час), 3- стекло ВА-3- алмаз (650 °С, 1 час); в) 1- стекло ВА-3 - β Nb+Al (600 °С, 0,5 час), 2- стекло ВА-3- алмаз + Al (650 °С, 0,5 час.) 3- стекло ВА-3 - алмаз + Al (650 °С, 1 час)

При использовании фторсодержащего стекла и повышении температуры и длительности термообработки количество пор в композите резко уменьшается, а длительность спекания способствует выделению первичных кристаллов и образованию стеклокристаллической структуры вокруг абразива (рис.3, а.2). Судя по снимку, кристаллы распределены по всему объему материала и разделены между собой стекловидной фазой. В целом морфология переходного слоя, формирующегося на поверхности зерен βNB при более высокой температуре (650°C), идентична морфологии поверхности пленки бесфторидного стекла, формирующегося при 600°C . При увеличении длительности термообработки композиции происходит формирование стеклокристаллической структуры с уменьшением процесса взаимодействия остаточной стекловидной фазы с нитридом бора. По результатам РФА на первой стадии термообработки при кристаллизации стеклосвязки выделяется фторборосиликат натрия – $\text{Na}_2\text{B}[\text{SiO}_4]\text{F}$, далее при длительной термообработке композита совместно с фторборосиликатом выделяется фторборат натрия $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{O}_3, \text{F}_2)$. Как показывают ТГ исследования, образование ситалла на поверхности абразива резко уменьшает процесс окисления βNB , а потери веса композита при термообработке уменьшаются практически на порядок. Сравнивая микроструктуру композитов на основе алмаза со структурой композиционного материала (рис. 3 б), можно отметить тонкодисперсную структуру закристаллизованного стекла в композите при термической обработке и отсутствие пор как в стеклофазе, так и в переходном слое. Это говорит о менее интенсивном взаимодействии алмаза с размягченным стеклом даже при длительном спекании композиционного материала. Об этом свидетельствуют также весьма низкие потери веса при изотермической выдержке образцов в течение часа (рис. 2 в). Дополнительное введение металлического алюминия в систему приводит к сильному газовыделению при спекании и снижению сцепления зерен абразива на поверхности стекла (рис. 3 в). При 600°C процессы окисления и взаимодействия замедлены из-за высокой вязкости расплава стекла, способствуя образованию крупных пор в композите. Интенсивное окисление и взаимодействие компонентов композита при высокой температуре (650°C) вызывает образование большого количества мельчайших пор (рис.3, в. 2, 3) и снижение механических характеристик композитов.

Заключение. Таким образом, при тепловой обработке легкоплавкого стекла ликвационной структуры одновременно происходят процессы растекания стекла по абразиву и его кристаллизация. Процесс кристаллизации выражается аномальным изменением вязкости стекла в области температур $420\dots440^\circ\text{C}$.

В результате изучения микроструктуры спеков обнаружено, что образование стеклокристаллической фазы на межфазных границах “расплав - алмаз” и “расплав - β BN” подавляет окисление абразива.

Литература

1. **Шило А.Е.** Стеклопокрытия для порошков сверхтвердых материалов. – Киев: Наукова думка, 1988.-208 с.
2. **Полянская Н.Д.** Взаимодействие алмаза с окисляющими средами // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев, 1982.- Вып. 9. - С. 55-62.
3. **Гордеев И.С., Орданьян С.С.** Композиционные материалы, кубический нитрид бора - карбид кремния - кремний // Вопросы материаловедения.- 2012.- №3. - С. 29-37.
4. **Саркисов П.Дж.** Последние достижения в области стеклокристаллических материалов // Труды Межд. конф. “Наука и технология силикатных материалов”. - М.: Изд-во ЦПО, 2003.- С. 54-61.
5. **Немилов С.В.** Вязкое течение стекол в связи с их структурой. Применение теории скоростей процессов// Физ. и хим. стекла. -1992.- Т.18, №1.- С. 3-44.
6. **Кузей А.М., Князян Н.Б., Францкевич А.В.** Алмазоабразивные композиционные материалы на основе высокопористых стеклокерамических связок // X Межд. конф. “Современные методы и технологии создания и обработки материалов”. – Минск, 2015.- С. 140-144

*Поступила в редакцию 13.10.2015.
Принята к опубликованию 17.12.2015.*

ՋԵՐՄԱՄՇԱԿՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՊԱԿՈՒ ՀԵՏ ԱԼՄԱՍԻ ԵՎ ՔՐՈՒ ՆԻՏՐԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

**Տ.Վ. Գրիգորյան, Գ.Գ. Մանուկյան, Վ.Պ. Թորոյան, Ռ.Ա. Ավետյան,
Մ.Զ. Պետրոսյան, Ա.Վ. Ֆրանցկևիչ, Ա.Մ. Կուլեյ, Ն.Բ. Կնյազյան**

Դինամիկ և իզոթերմիկ պայմաններում հետազոտվել է ապակու փոխազդեցության պրոցեսը ալմաստի և խորանարդային բորի նիտրիդի (β BN) հետ: Բացահայտված է, որ ապակու հալույթի՝ ալմաստի ու β BN-ի փոխազդեցությանը զուգընթաց տեղի է ունենում ապակու բյուրեղացում: Ապակու բյուրեղացման սկիզբը՝ 420...440°C ջերմաստիճանային միջակայքում, արտահայտվում է ապակու մաճուցիկության անոմալ փոփոխությամբ:

Կոմպոզիտների միկրոկառուցի ուսումնասիրություններով պարզված է, որ բյուրեղային ֆազի առաջացումը “հալույթ - β BN”, “հալույթ - ալմաստ” միջֆազային սահմանում նվազեցնում է արբազիվների օքսիդացումը:

Առանցքային բաներ. ապակի, բյուրեղացում, ալմաստ, բորի նիտրիդ, եռակալում, կոմպոզիտային նյութեր:

THE IMPACT OF HEAT TREATMENT CONDITIONS ON THE PROCESS OF THE DIAMOND AND BORON NITRIDE INTERACTION WITH GLASS

**T.V. Grigoryan, G.G. Manukyan, V.P. Toroyan, R.A. Avetyan, M.Z. Petrosyan,
A.V. Frankevich, A.M. Kuzey, N.B. Knyazyan**

The interaction process of glass with cubic boron nitride (β BN) and diamond has been studied under dynamic and isothermal conditions. It has been revealed that the interaction of molding glass with β BN and diamond is accompanied by the glass crystallization. The crystallization process is expressed by the anomalous change of the glass viscosity within the temperature range of 420-440°C. The study of microstructure has revealed that the formation of the crystalline phase on the interface of “melt – β BN” “melt – diamond” suppresses the abrasive oxidation. The release of stable crystal phases is observed at high-temperature heat treatment of the composite.

Keywords: glass, crystallization, diamond, boron nitride, caking, composite materials.