

3. Галицкий В. Н., Курищук А. В., Муровский В. А. Алмазобразивный инструмент на металлических связках для обработки твердого сплава и стали. – К.: –Наук. думка, 1986. – 144 с.
4. Захарченко И. П. Алмазные инструменты и процессы обработки. – К.: - Техника, 1980. – 215 с.
5. Соколовская Е. М., Гузей Л. С. Физикохимия композиционных материалов. – М.: МГУ, 1978. – 255 с.
6. Вол А. Е. Строение и свойства металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. –Т.1. – 755 с.
7. Никитин В. Н. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. – М.: Атомиздат, 1967. – 441 с.
8. Аксельруд Г. А., Можанов А. Д. Растворение твердых веществ. – М.: Химия, 1977. – 272 с.

Поступила 10.06.13.

УДК 621.921

С. А. Кухаренко, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ С КОРУНДОМ

Методом инфракрасной спектроскопии исследовано растворение корунда в расплавах стекол в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ и $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и обоснованы механизмы процесса растворения.

Ключевые слова: *стекла, стеклообразивные композиты, корунд, растворение, инфракрасные спектры.*

Введение

Изготовление инструмента из сверхтвердых материалов (СТМ) на стеклокристаллических связках и нанесение стеклопокрытий на порошки алмаза и кубического нитрида бора (сBN) находят все большее применение при обработке изделий из железоуглеродистых сплавов. Использование такого инструмента обуславливается высокой теплостойкостью, прочностью, хрупкостью и невысокой адгезией силикатных связующих к обрабатываемым материалам.

Типичными представителями легкоплавких стекол как возможной основы для разработки стеклообразивных композитов инструментального назначения могут быть стекла в системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в смеси со стеклами силикатных систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ [1].

Стекла в силикатных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ отличаются высокой смачивающей способностью к алмазу и сBN и химически не взаимодействуют с ними в интервале температур 600–900 °С с выделением газообразных веществ на границе раздела фаз. Стекло в системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ имеет низкую температуру размягчения и высокую кристаллизационную способность [2].

Одним из способов регулирования свойств абразивсодержащих композитов является введение в их состав наполнителей различного функционального назначения. Введение в композиционный материал на основе смеси свинецсодержащего стекла с силикатными стеклами в качестве наполнителей тугоплавких оксидов позволяет создавать композиты с

износостойкостью, которую можно регулировать. Это обеспечивает новые свойства инструменту, изготовленному на основе такого композиционного материала [3].

На практике для повышения модуля упругости, прочности и других физико-механических свойств в щелочные стекла при варке вводят тугоплавкие оксиды – Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . Температура варки стекла при этом составляет 1600–1700 °С.

Чтобы не повышать температуру варки стекол, применяемых в качестве связующих при разработке алмазосодержащих композиционных инструментальных материалов, которая составляет 1000–1100 °С, и в тоже время повысить физико-механические свойства стеклокомпозиционного материала, возможно введение в него тугоплавких оксидов в виде наполнителей, которые не образуют стекол, но при растворении в стеклах не ослабляют, а упрочняют стеклообразную сетку.

Введение оксида алюминия (Al_2O_3) в стекла оказывает положительное влияние на их свойства: химическую стойкость, механическую прочность, теплопроводность, термостойкость, коэффициент термического расширения и другие. Алуминатные стекла представляют значительный интерес для различных областей техники в связи с тем, что наряду с хорошими оптическими свойствами они имеют высокие механическую прочность, температуру размягчения, термостойкость. Широкому их освоению препятствует высокая кристаллизационная способность, особенности которой изучены недостаточно.

Результаты исследования и их обсуждение

Изменения в образцах, изготовленных из Al_2O_3 с расплавами стекол в системах $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ и $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ и термообработанных при различных температурах, определяли с помощью методов ИК-спектроскопии.

ИК-спектр поглощения корунда (Al_2O_3) характерен для модификации $\alpha-Al_2O_3$ и состоит из двух интенсивных полос в областях 400–500 и 600–800 cm^{-1} (рис. 1, кривая 1).

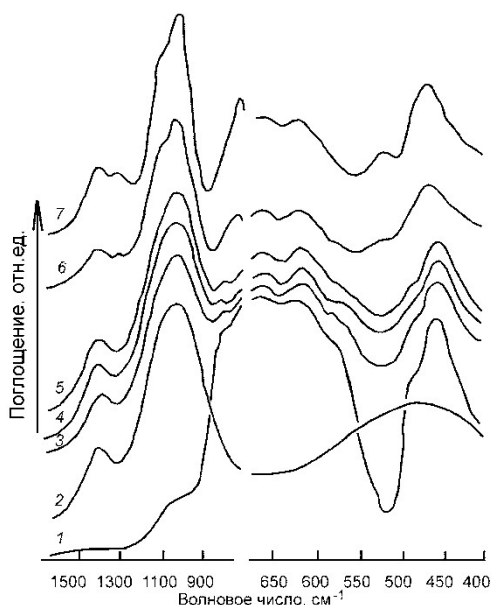


Рис. 1. ИК-спектры поглощения Al_2O_3 (1), стекла в системе $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ (2), их механической смеси (3) и той же смеси, термообработанной при 600 (4), 700 (5), 800 (6) и 900 (7) °С

Эти полосы соответствуют частоте деформационных и валентных колебаний связи Al–O (координационное число алюминия равно шести). Наличие перегибов в области 475 cm^{-1} и 780 cm^{-1} свидетельствует о частичном ковалентном характере связей Al–O. Слабая полоса в районе 1100 cm^{-1} может быть обусловлена некоторым взаимоотталкиванием ионов алюминия, вызывающим разделение октаэдров на пирамидальные AlO_3^- группы, которые дают данную полосу поглощения.

В спектрах смеси Al_2O_3 и стекла в системе $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ (рис. 1, кривые 3–7) преобладают три характерные системы полос: интенсивные полосы в области 1000–1100 cm^{-1} , 400–500 cm^{-1} и менее интенсивные в области 700–800 cm^{-1} . общепринятым является следующее отнесение полос [4]: полоса в области 1000–1100 cm^{-1} связана с валентными асимметричными колебаниями атомов кремния и кислорода в мостиковых связях Si–O–Si, полоса при 800 cm^{-1} – с

валентными симметричными колебаниями таковых в мостиковых связях O–Si–O, а полоса при 400–500 cm^{-1} – с деформационными колебаниями Si–O–Si. Первая полоса является трижды вырожденной. Положение и строение ее зависят от строения силикатного остова.

Деполимеризация остова ионами-модификаторами приводит к смещению полосы к низким частотам, к появлению дополнительной полосы около 950 см^{-1} , обусловленной колебаниями атомов в немостиковых связях $\text{Si-O}^-\text{Me}^+$ и $\text{Si-O-Al}^-\text{Me}^+$, и к перераспределению интенсивностей в основной и дополнительных полосах. Спектральное положение полосы при $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ дает информацию о характере сочленения тетраэдров в кольца.

Анализ спектров рис. 1 показывает, что ИК-спектры поглощения термообработанных смесей стекла с корундом существенно меняются по сравнению со спектрами нетермообработанной смеси. Это выражается в снижении интенсивности полосы 600 см^{-1} , появлении полос при частотах 520 и 710 см^{-1} и росте поглощения в области 1280 см^{-1} . Кроме того, при термообработке уменьшается число связей, обусловленных наличием немостикового кислорода (ослабление поглощения при 950 см^{-1}), связанное с колебаниями атомов в связях $\text{Si-O-Al}^-\text{Me}^+$, что указывает на происшедшую перестройку решетки.

Тенденция к раздвоению полосы в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ на составляющие $1020\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ также свидетельствует о появлении неоднородности в строении кремнекислородного каркаса.

Известно [5–7], что связи Al-O при тетраэдрической координации алюминия обладают достаточно высокой степенью ковалентности и большой энергией, поэтому оксид алюминия выступая в роли стеклообразователя, образуя группы $[\text{AlO}_4]$ в сетке стекла (появляется полоса поглощения в области 710 см^{-1} в ИК-спектрах), повышает жесткость каркаса стекла и увеличивает его прочность. Кроме того, в этой роли он способствует гомогенизации стекла. Это проявляется в снижении ТКЛР и закономерном повышении температуры размягчения, химической устойчивости и прочностных свойств образца стекла с добавкой Al_2O_3 (рис. 2), термообработанного при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 2, на концентрационных кривых состав–свойство при изменении содержания Al_2O_3 , введенного в стекло системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, появляются характерные перегибы, которые свидетельствуют о возможности структурных изменений, происходящих в данном стекле под влиянием добавки Al_2O_3 .

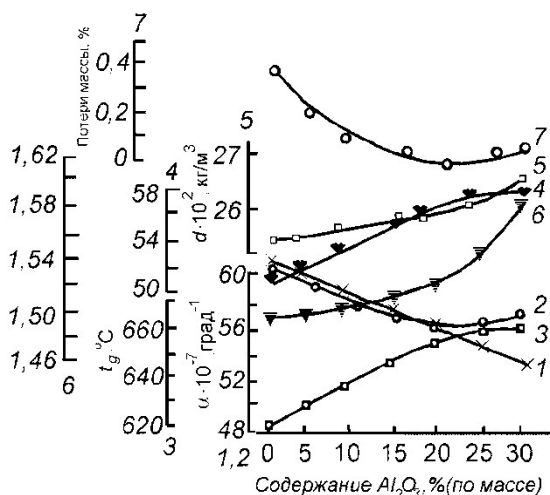


Рис. 2. Зависимость физико-химических свойств образца стекла системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ с добавкой Al_2O_3 от содержания Al_2O_3 : 1 – расчетный ТКЛР, 2 – экспериментальный ТКЛР, 3 – температура начала размягчения, 4 – микротвердость, 5 – плотность, 6 – показатель преломления, 7 – химическая стойкость к воде

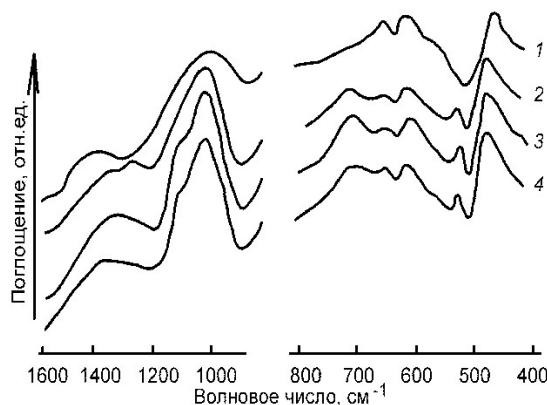


Рис. 3. ИК-спектры поглощения смесей Al_2O_3 со стеклом в системе $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, термообработанных при 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4) $^\circ\text{C}$

Описанные изменения присутствуют и в ИК-спектрах поглощения термообработанных смесей корунда со стеклом в системе $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (рис. 3), однако они проявляются полнее и наблюдаются при более низких температурах, чем в спектрах таких же смесей корунда со стеклом в системе $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (см. рис. 1).

Количество растворенного Al_2O_3 можно оценить по падению оптической плотности D_{600} на рис. 4 (полоса 600 см^{-1} обусловлена колебанием связанных AlO_6 -октаэдров).

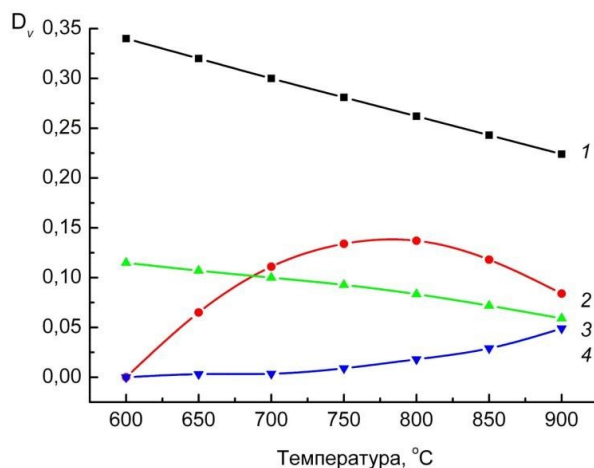


Рис. 4. Зависимость оптической плотности D_{600} (1, 3) и D_{520} (2, 4) от температуры для стекол в системах $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (1, 2) и $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (3, 4)

Так, количество Al_2O_3 , растворенного при температуре 900 °C в стекле системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, составляет 19,4 %. Количество растворенного Al_2O_3 в стекле системы $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, рассчитанное по оптической плотности D_{600} , при температуре 900 °C , составляет 28,8 %.

Зависимость оптической плотности D_{520} от температуры в последнем случае имеет максимум при 800 °C (см. рис. 4, кривая 2).

Однако не все ионы Al^{3+} в расплаве находятся в октаэдрической координации. Часть из них может находиться и в тетраэдрической координации. Именно присутствием в стекле тетраэдров AlO_4 обуславливается появление полосы в районе 710 см^{-1} , которая, согласно [9],

ответственна за их колебания. С повышением температуры интенсивность этой полосы увеличивается. Кроме того, катион Al^{3+} , изоморфно замещая Si^{4+} в кремнекислородной сетке стекла, вызывает некоторое смещение валентных и деформационных колебаний связи Si-O в сторону больших длин волн.

Известно [5], что в натриевоалюмосиликатных стеклах ион Al^{3+} при отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$ находится в тетраэдрической координации, образуя комплексы $(\text{AlO}_4)^-\text{Na}^+$. Возникновение таких комплексов вызывает уменьшение количества немостикового кислорода в стекле. Это очевидно, так как тетраэдр AlO_4 по сравнению с тетраэдром SiO_4 несет лишний отрицательный заряд, который компенсируется положительным щелочным ионом [9].

Судя по составу ($20\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{CaO} \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 55\text{SiO}_2$), в стекле системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ из 20 % Na_2O примерно 5 % расходуется на перевод бора из тройной координации в тетраэдрическую (с учетом того, что один атом кислорода-модификатора приходится на два атома бора в тетраэдрической координации) [10]. Наряду с этим, по-видимому, около 10 % Na_2O принимает участие в переводе иона Ti^{4+} в тетраэдрическую координацию, так как известно [11], что чем выше основность стекла, тем большая часть титана способна переходить из октаэдрической координации в тетраэдрическую.

Таким образом, в стекле системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ может содержаться около 5% Na_2O , участвующего в образовании немостиковых ионов кислорода, причем часть из них, как видно (см. рис. 1) по ИК-спектрам поглощения (увеличение интенсивности полосы при 710 см^{-1}), участвует в построении тетраэдров AlO_4 при растворении корунда в расплаве данного стекла. Подтверждение этого – ослабление полосы поглощения при 950 см^{-1} , вызванное колебаниями связей Si-O^- с немостиковыми ионами кислорода.

Наличие максимума в спектре смеси стекла системы $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с Al_2O_3 (см. рис. 4, кривая 2) можно объяснить следующим образом. При относительно низких температурах ($600\text{--}800\text{ °C}$), когда данное стекло обладает высокой вязкостью, образовавшиеся изолированные

октаэдры AlO_6 , как и в стекле системы $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$, концентрируются вокруг зерен корунда и относительно слабо мигрируют в массу расплава. Поэтому процесс растворения корунда в расплавах указанных стекол в данном температурном интервале определяется скоростью диффузии продуктов растворения из контактной зоны.

Уменьшение D_{520} после термообработки при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ и выше связано со снижением количества изолированных октаэдров AlO_6 , несмотря на то что количество растворенного корунда, судя по D_{600} , все еще возрастает. Такой ход кривых говорит о том, что скорость диффузии молекул Al_2O_3 из контактной зоны резко увеличивается благодаря все возрастающей деполимеризации структурного каркаса стекла и высокой подвижности составляющих расплава. Следовательно, при температурах выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ растворение корунда в расплаве стекла системы $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ определяется уже не диффузией продуктов растворения, а разрушением кристаллической решетки и разрывом химических связей в твердых частицах.

Отметим, что в принятом диапазоне температур, как следует из рис. 4 (кривые 2 и 4), предел растворимости корунда в расплавах стекол не достигается. Неодинаковое количество растворенного Al_2O_3 , а также различное состояние иона Al^{3+} в расплавах обуславливаются химическим составом стекол. Содержащийся в стекле системы $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ оксид свинца (~50% (мол.)), являющийся классическим плавнем, понижает температуру размягчения и вязкость расплава по сравнению с аналогичными показателями расплава стекла системы $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$. Кроме того, высокоподвижный катион Pb^{2+} , наряду с Na^+ и Ca^{2+} , адсорбируется в решетке корунда и вследствие высокой поляризуемости разрывает связи $Al-O$, вызывая отделение атомов или групп атомов от решетки твердой фазы. В стекле системы $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ такую роль выполняют только катионы Na^+ и Ca^{2+} .

Эффективные коэффициенты диффузии катионов в стекле системы $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ с добавкой Al_2O_3 , термообработанном при $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч (табл.) на несколько порядков выше эффективных коэффициентов диффузии немостикового кислорода. Погрешность в определении не превышает 20–25 %.

Таблица. Эффективные коэффициенты диффузии ($D_{эф}$, $см^2/с$) в диффузионной паре $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ и Al_2O_3 при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$

Диффундирующий катион	Na^+	Si^{4+}	Al^{3+}	O^{2-}
$D_{эф}$, $см^2/с$	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$2,92 \cdot 10^{-8}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-10}$

Выводы

Таким образом, в результате комплексных исследований композиции стекла системы $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ с корундом установлено, что в интервале температур $600-800\text{ }^\circ\text{C}$ корунд начинает растворяться в расплаве стекла и катион Al^{3+} находится в октаэдрической координации, свыше $800\text{ }^\circ\text{C}$ катион Al^{3+} с изменением координационного числа до 4 встраивается в кремнекислородный каркас стекла изоморфно замещая катион Si^{4+} , повышает жесткость каркаса стекла и увеличивает его прочность.

Исходя из исследований ИК-спектров поглощения показано, что в интервале температур $600-900\text{ }^\circ\text{C}$ около 20 % оксида алюминия растворяется в стекле системы $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ и около 29 % в стекле системы $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$. До температуры $800\text{ }^\circ\text{C}$ процесс растворения определяется скоростью диффузии продуктов растворения из контактной зоны, а при температурах свыше $800\text{ }^\circ\text{C}$ деполимеризацией структурного каркаса и разрывом химических связей.

Проведенные исследования показали, что для упрочнения стеклокристаллических связок можно использовать процесс растворения тугоплавких оксидов, в частности Al_2O_3 , в расплавах легкоплавких щелочных стекол при технологических температурах изготовления инструментального композита не прибегая к варке алюминатных тугоплавких стекол при температурах 1600–1700 °С.

Методом інфрачервоної спектроскопії досліджено розчинення корунду в розплавах стекол в системах $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ і $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ та обґрунтовані механізми процесу розчинення.

Ключові слова: *стекла, склаобразивні композити, корунд, розчинення, інфрачервоні спектри.*

Corundum dissolution in molten glasses in $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ and $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ has been investigated by infrared spectroscopy and the dissolution mechanisms have been offered.

Key words: *glass, glass-abrasive composites, alumina, dissolution, infrared spectra.*

Литература

1. Шило А. Е. Стеклопокрытия для порошков сверхтвердых материалов. – К.: Наук. думка, 1988. – 208 с.
2. Кухаренко С. А., Шило А. Е., Бондарев Е. К. Структурные превращения в смеси стекол натрийборосиликатной и свинцовоцинкборосиликатной систем при нагреве // Сверхтвердые матер. – 2005. – № 4. – С. 47–55.
3. Кухаренко С. А., Шило А. Е. Упрочнение абразивсодержащих стеклокомпозиционных материалов дисперсными тугоплавкими наполнителями // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2009. – Вып. 12. – С. 455–459.
4. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 347 с.
5. Бабанина В. И., Гречаник Л. А., Суздалева Л. С. Влияние Al_2O_3 и Na_2O на свойства силикатных стекол, содержащих свинец // Физика и химия стекла. – 1975. – 3, № 1. – С. 271–275.
6. Клюев В. П., Певзнер Б. З. Влияние оксида алюминия на тепловое расширение, температуру стеклования и вязкость литиевоалюмообратных и натриевоалюмообратных стекол // Физика и химия стекла. – 2002. – 28, № 4. – С. 295–314.
7. Жмойдин Г. И., Чаттерджи А. К., Плюснина И. И. Координация алюминия в алюминатах и фторалюминатах кальция по данным ИК спектров // Журн. прикл. спектр. – 1972. – 16, № 6. – С. 1061–1066.
8. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: МГУ, 1976. – 175 с.
9. Колесова В. А. Исследование структуры оксидных стекол методами колебательной спектроскопии // Физика и химия стекла. – 1983. – 9, № 3. – С. 257–266.
10. Шульц М. М., Кожина Е. Л., Шахматкин Б. А. Влияние B_2O_3 и Al_2O_3 на химический потенциал щелочного оксида в силикатных расплавах // Физика и химия стекла. – 1989. – 15, № 3. – С. 500–507.
11. Аппен А. А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1970. – 352 с.

Поступила 12.06.13