

3. Кривошея А. В., Данильченко Ю. М., Сторчак М. Г., Мельник В. Е. Совершенствование обобщенной унифицированной математической модели формообразования и обработки зубчатых колес. // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2010. – № 4 (127). – С. 46–51.

Поступила 25.05.16

УДК 666.11.01

**С. А. Кухаренко**, канд. техн. наук; **В. Н. Ткач**, д-р физ.-мат. наук

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

### **МЕХАНИЗМ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ ИОНОВ В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВАХ**

*Предложен качественно новый подход к формированию контактной зоны, ответственной за прочность композита и образованной частицами стекол различного состава. Обоснован механизм многокомпонентной диффузии. Предложена модель диффузии атомов посредством возникновения разрывов межатомных связей и их переключения на соседние атомы.*

**Ключевые слова:** *стекло, диффузия, механизм диффузии, ширина диффузионной зоны, межатомные связи.*

#### **Введение**

Вопросы разработки и исследования абразивных композитов составляют особую, своеобразную область материаловедения. Принципиальное отличие подходов к формированию структуры абразивсодержащих материалов от конструкционных обусловлено качественно различными задачами, которые решают изделия из этих материалов в условиях их эксплуатации. Если конструкционные материалы призваны максимально противостоять разрушению, то абразивсодержащие материалы предназначены именно для того, чтобы в процессе работы разрушаться, причем определенным заранее заданным образом.

В целях получения абразивсодержащих стеклокомпозиционных материалов со специальными свойствами используют способ соединения при термообработке стекол различного химического состава, например, силикатных и свинецсодержащих. В процессе термообработки более легкоплавкое стекло растворяет тугоплавкое. Стекла в системе  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  отличаются высокой кристаллизационной способностью и низкой температурой трансформации. Как правило, их используют в качестве легкоплавкого стеклообразного связующего для изготовления стеклокомпозитов из cBN [1].

При использовании смеси двух и более стекол в различных многокомпонентных оксидных системах с разной температурой трансформации получают композиционные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. При этом температура изготовления композитов намного ниже температуры для таковых на основе чистых стекол, что позволяет существенно повысить энергосбережение с одновременным улучшением физико-механических свойств композитов вследствие использования стеклоосновы различного химического состава [2].

В этой связи исследование взаимодействия, выражающегося в диффузионных процессах при контакте различных многокомпонентных стекол, представляет значительный интерес.

Многие физико-химические процессы, происходящие в стеклообразующих расплавах, определяются диффузионной подвижностью катионов либо анионных группировок входящих в их состав оксидов. Кинетические и термодинамические характеристики диффузионных процессов тесно связаны со структурой стекла, особенностями химических связей, поэтому их изучение способствует расширению знаний о природе стеклообразного состояния. Без знания закономерностей диффузии невозможно решить многие практические задачи, связанные с созданием новых материалов с заданными свойствами. Практическое использование диффузионных процессов позволяет получать композиционные материалы, в частности, на основе стеклообразного связующего с заданными или улучшенными свойствами.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Механизм многокомпонентной диффузии в стеклах с точки зрения переключения потоков рассматривали на примере взаимодействия стекол с различной температурой трансформации в системах  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  и  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ .

В области контакта свинцовоцинкборосиликатного и калийборосиликатного стекол при температурном интервале 440–650 °С происходит взаимная диффузия элементов,

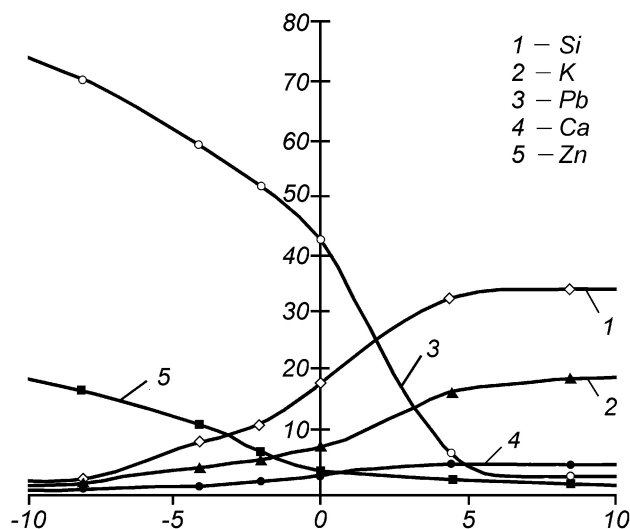


Рис. 1. Концентрационное распределение элементов в образце калийборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол, термообработанном при температуре 600 °С в течение 1 ч

составляющих основу обеих оксидных систем стекол. Концентрация элементов такова, что все они имеют градиент концентрации оксидов в исходных составах. Концентрационное распределение компонентов при температуре 600 °С показано на рис. 1.

С повышением температуры термообработки количество элемента, диффундирующего из одного стекла в другое, увеличивается. Однако чем больше расстояние от границы раздела в зоне контакта, тем его меньше, т. е. концентрация диффундирующих ионов с глубиной проникновения плавно снижается. Эта закономерность наблюдается для диффузии элементов в обоих направлениях. В качестве примера

на рис. 2 показана температурная зависимость распределения кремния и калия, продиффундировавших из стекла системы  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  в стекло системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ , а также распределение свинца и цинка в обратном направлении.

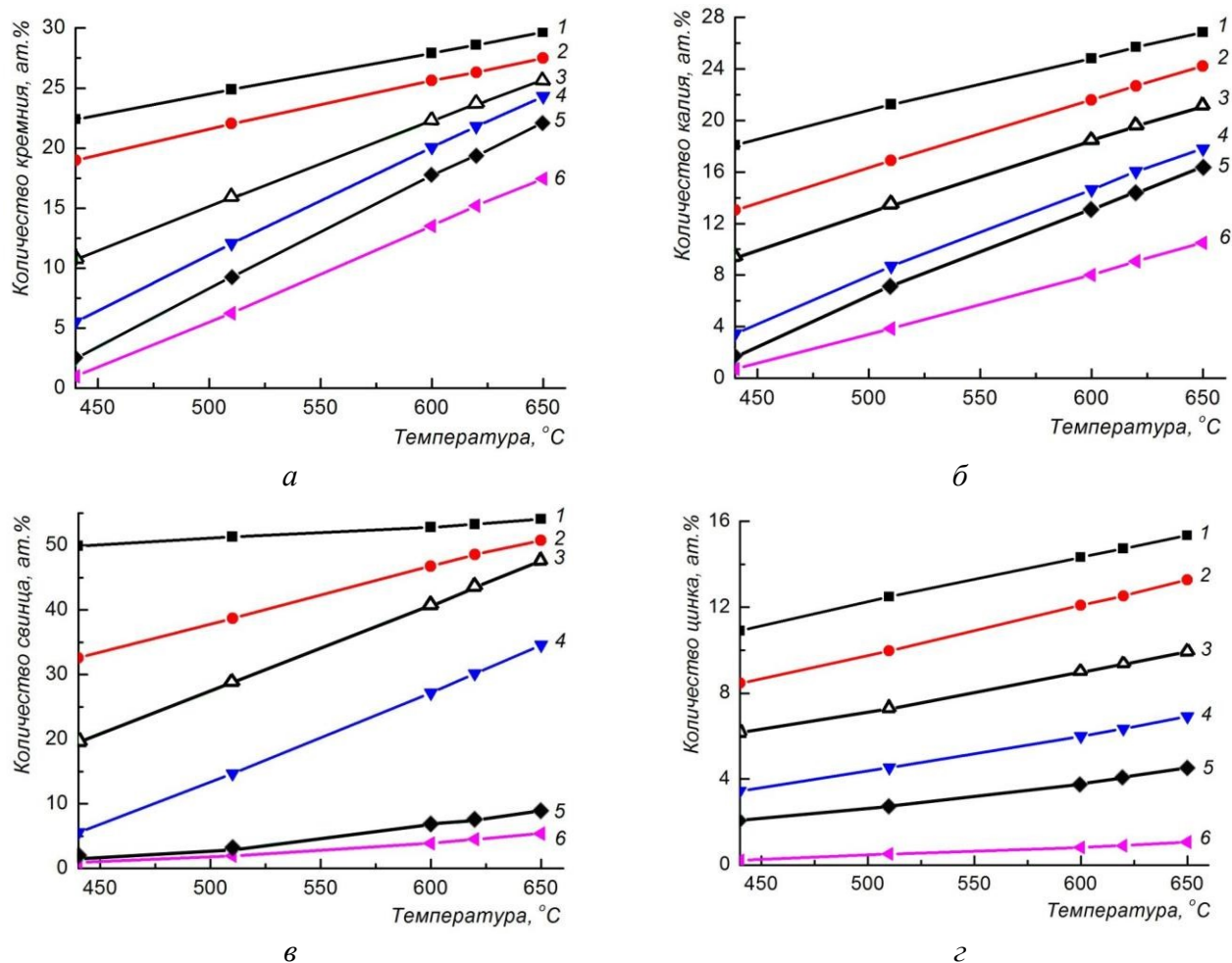


Рис. 2. Температурная зависимость распределения кремния (а), калия (б) в стекле системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  и свинца (в), цинка (г) в стекле системы  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  при различном удалении от границы раздела фаз: 1,0 мкм (1), 2,5 мкм (2), 5,0 мкм (3), 10,0 мкм (4), 15,0 мкм (5), 20,0 мкм (6)

Различные наклоны прямых к оси абсцисс (рис. 2) свидетельствуют о различной скорости взаимодиффузии элементов из одного стекла в другое.

Таким образом, при взаимодействии свинцовоцинкборосиликатного и калийборосиликатного стекол происходит взаимодиффузия компонентов, составляющих основу этих стекол, без протекания на их контактной границе химических реакций и образования химических соединений в диффузионной зоне.

С повышением температуры термообработки с 440 до 650 °C резко увеличивается ширина контактной зоны, где происходит взаимодиффузия ионов в системе двух многокомпонентных силикатных стекол, что отчетливо видно на РЭМ-изображении зоны контакта (рис. 3).

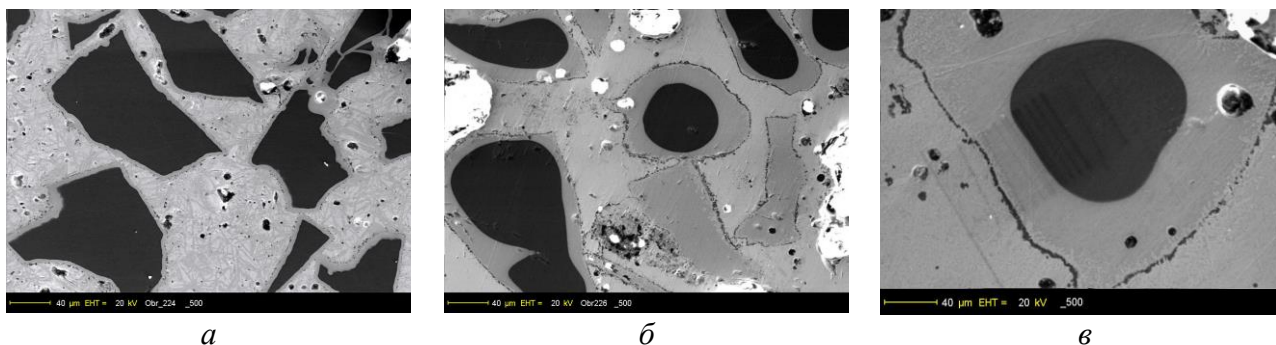


Рис. 3. РЭМ-изображения зоны контакта стекол в системах  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  при температуре: а – 440 °С, б – 620 °С, в – 650 °С;  $\times 500$

Продолжительность диффузионного отжига – 1 ч. Необходимо отметить, что это не существенно влияет на ширину эффективной диффузионной зоны. Как пример, на рис. 4 показано РЭМ-изображение границ контакта частиц стекла в системе  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  с матрицей из стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ , взаимодействующих при температуре 510 °С в течение 0,5–8 ч. Как видим, ширина диффузионной зоны, образовавшаяся вокруг частицы калийборосиликатного стекла в матрице из свинцовоцинкборосиликатного стекла, существенно не отличается.

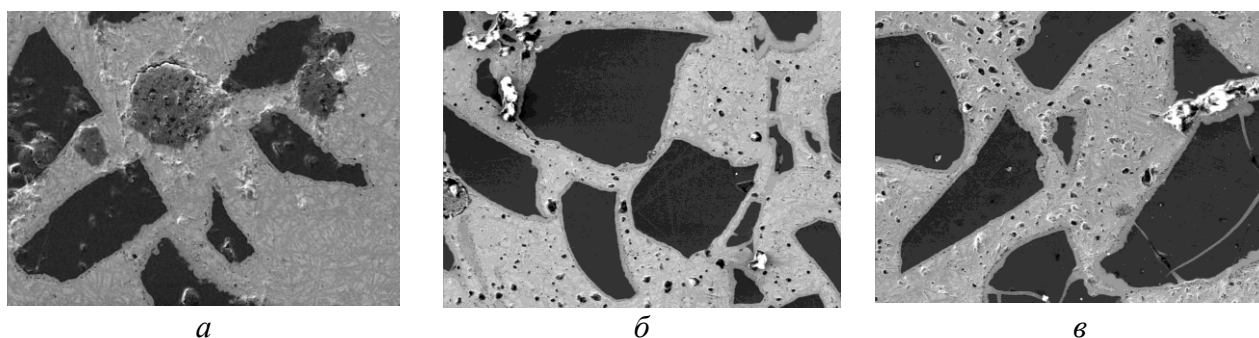


Рис. 4. РЭМ-изображения границ контакта частиц стекла в системе  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  с матрицей из стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  при отжиге в течение: а – 1 ч, б – 4 ч, в – 8 ч;  $\times 500$

В смеси исследованных оксидных стекол развиваются интенсивные ионообменные процессы: один направлен от межфазной границы вглубь стекла системы  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ , другой – в противоположном направлении: от границы контакта двух стекол в матрицу стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ . Движущей силой таких процессов явилось стремление выровнять концентрацию ионов по обе стороны границы раздела фаз.

Согласно общепринятой точке зрения порошки стекол спекаются по механизму вязкого течения. Движущей силой процесса при этом является стремление системы к уменьшению площади свободной поверхности. В рассматриваемом частном случае смеси оксидных стекол ситуация усложняется. Такие стекла, как правило, являются термодинамически совместимыми системами в том смысле, что при сплавлении могут достигать полной гомогенности. Следовательно, помимо вязкого течения, направленного на уменьшение площади свободной поверхности и пористости спекающейся композиции, в

материале возникает еще один канал массопереноса, обусловленный стремлением к выравниванию концентраций ионов в разнородных по составу стеклах.

Следует отметить, что приведенные данные, характеризующие взаимную диффузию в контактирующих частицах оксидных стекол различного состава, затрагивают комплекс сложных физико-химических процессов, перспективных относительно возможности технологического управления структурой и свойствами композитов на стеклосвязующих. Базовым процессом, лежащим в основе всех форм неконвективного массопереноса в размягченных стеклах, является трансляция связей «катион – кислород». Трансляцию валентных связей впервые применил Р.Л. Мюллер [3] для разработки теории вязкости и текучести стекол в области температуры стеклования и ниже. В свете этой теории в стеклах при нагревании возможен не разрыв связей типа Si–O и B–O, а трансляция (переключение). Подвижный характер этих связей обуславливает текучесть стекла без полного их разрыва.

При нагревании стекла до температуры трансформации структурный каркас деполимеризуется, т. е. нарушается непрерывность кремнекислородных цепей вследствие частичного разрыва связей Si–O–Si, соединяющих между собой тетраэдры, с образованием в расплаве стекла групп с немостиковыми атомами кислорода Si–O<sup>-</sup>, т. е. в стекле при его плавлении образуются анионные и катионные группы. Анионные группы имеют общий отрицательный заряд вследствие избытка ионов кислорода, катионные – общий положительный вследствие избытка ионов кремния и недостатка ионов кислорода [4–7].

Строение силикатных расплавов таково, что в них имеется пространственная решетка, построенная из тетраэдров SiO<sub>4</sub>, строение которой может изменяться от непрерывной трехмерной как у кремнезема до цепей или колец, иногда до крупных дискретных ионов или изолированных групп SiO<sub>4</sub> в зависимости от соотношения количества ионов

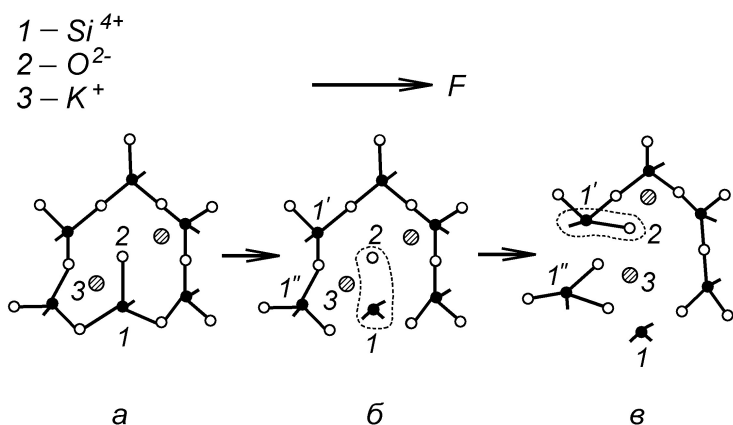


Рис. 5. Модель диффузии атомов посредством возникновения разрывов межатомных связей и их переключения на соседние атомы

стеклообразователей и кислорода. Модифицирующие ионы, например, щелочных или щелочноземельных элементов, размещаются между кремнийкислородными тетраэдрами, т. е. в пустотах решетки, и в расплаве значительно подвижнее, чем кремнийкислородные группы (рис. 5, а). Таким образом, согласно структуре следует, что такие модифицирующие щелочные или щелочноземельные ионы, не входящие в пространственную

решетку, будут наиболее подвижными, а ионы-стеклообразователи – наименее.

Одна из главных задач теории состоит в установлении возможного реального и основного механизма миграции ионов для того или иного типа стекол или расплавов стекол. Будем исходить из модели (рис. 5), которую можно рассматривать как развитие модели вязкого течения для силикатных стекол.

В стекле под воздействием флуктуаций энергии теплового движения возможен разрыв связи между соседними атомами (1 и 2 на рис. 5, а) с образованием пары атомов с ненасыщенными вакантными связями (рис. 5, б). Окружающие эту пару атомы оттягивают их

друг от друга и притягивают к себе, вследствие чего затрудняется немедленное восстановление разорванной связи. Под воздействием другой или той же флуктуации тепловой энергии возможен разрыв соседней химической связи с образованием двух новых ненасыщенных связей, одна из которых насыщается, восстанавливая возникшую ранее соседнюю ненасыщенную связь. Происходит своеобразный перескок через барьер – переключение связи (рис. 5, в). Таким образом, ненасыщенные связи, перемещаясь с одного атома на другой, будут удаляться друг от друга. Несмотря на энергетическую невыгодность разрыва связей и возможную сложность, в состоянии термодинамического равновесия будет находиться некоторое количество дефектов указанного типа, обусловленное выигрышем в энтропии системы вследствие беспорядочного размещения ненасыщенных связей по атомам расплава стекла.

Если к стеклу приложить сдвиговое напряжение  $F$ , переключение связи атома  $1'$  на атом  $2$  в направлении силы  $F$  более вероятно, чем атома  $1''$ . В результате таких перемещений разрывов сетки стекла переместятся все атомы стекла и в среднем сдвинется участок стекла в направлении силы  $F$ , т. е. в итоге произойдет вязкое течение стекла.

Следует отметить, что посредством указанного переключения связей может наблюдаться не только перемещение ненасыщенной связи с одного атома на другой, но и диффузия непосредственно атомов. Например, атом  $2$  (рис. 5, в) одной валентностью переместился от атома  $1$  к атому  $1'$ . По аналогичному механизму могут переключаться другие химические связи атома  $2$  на соседние атомы. В итоге возможна полная смена соседних атомов, причем наиболее вероятно одновременное случайное переключение химических связей атома к соседним. Для одновалентного атома достаточно одного переключения связей, для двухвалентного – двух и т. д. Одновременный разрыв всех связей атома не обязателен для его диффузии.

Особенность структуры оксидных стекол как аморфных материалов заключается в наличии свободного объема, представляющего собой совокупность пустот размером от долей нанометра до нескольких нанометров. Такие субмикроструктуры при температуре ниже температуры трансформации заморожены в пространственной сетке стекла. Вблизи температуры трансформации такие дефекты способны перемещаться, однако в индивидуальных стеклах во всех случаях сохраняется статистически равномерное их распределение по объему. В смеси двух и более размягченных стекол в присутствии диффузионных потоков ионов, направленных от границы раздела фаз вглубь частиц стекла, возникает противоположно направленное перемещение микропустот – к границе контакта различных стекол. При охлаждении системы избыточный свободный объем «замораживается» вблизи границы раздела частиц. При этом формируются слои увеличенного удельного объема. Геометрия микропустот, накапливающихся вблизи межфазной границы, такова, что они не являются концентраторами напряжения. Совокупность областей вблизи границы с увеличенным удельным объемом образует в материале сплошную пространственную структуру, которая приводит к образованию в системе значительного равномерно распределенного напряжения сжатия. При этом существенно повышается прочность материала, а также удержание зерен абразива. Такой эффект можно рассматривать как «химическое закачивание» в многофазных аморфных оксидных материалах.

### **Выводы**

Установленные закономерности относительно миграционных процессов в стеклообразующих расплавах можно использовать для получения не только стеклокомпозитов инструментального назначения, но и новых стекол с заданными

свойствами, модификации их поверхности, соединения стекол различного химического состава, создания градиентных оптических сред, оптических элементов и волноводов методом ионного обмена.

*Запропоновано якісно новий підхід до формування контактної зони, відповідальної за міцність композиту і створеної частинками скла різного складу. Обґрунтовано механізм багатокомпонентної дифузії. Запропоновано модель дифузії атомів внаслідок виникнення розривів міжатомних зв'язків і їх перемикання на сусідні атоми.*

**Ключові слова:** скло, дифузія, механізм дифузії, ширина дифузійної зони, міжатомні зв'язки.

#### MECHANISM OF MULTICOMPONENT DIFFUSION IONS IN SILICATE GLASS-FORMING MELTS

*A new qualitatively approach to the formation of the contact zone, which is responsible for the strength of composite and is formed by glass particles of different compositions has been offered and mechanism of multicomponent diffusion has been validated. A model of diffusion of atoms through a breakage of interatomic bonds and shift them to the neighboring atoms has been suggested.*

**Key words:** glass, diffusion, diffusion mechanism, width of diffusion zone, interatomic bonds.

#### Литература

1. Особенности формирования межфазной границы стеклопокрытий на порошках СТМ с полимерными и металлическими связующими шлифовальных инструментов / Е. А. Пащенко, С. А. Кухаренко, В. И. Лавриненко, В. Н. Ткач // Инструмент. світ. – 2015. – № 1-4 (61-64) – С. 61–64.
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. Мюллер Р. Л. Валентная теория вязкости и текучесть в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ // Журн. приклад. химии. – 1955. – Т. XXVIII. – № 10. – С. 1077–1087.
4. Masson G. R. Polymer theory of silicate melts // Chem. Technol. – 1974. – 4. – N 1. – P. 56–62.
5. Schaeffer H. A. Silicon and oxygen diffusion in oxide glasses // Mass. Transp. Phenomena Ceram. – 1975. – N 3. – P. 311–325.
6. Исследование диффузионных процессов в силикатных многокомпонентных системах для создания композитов из КНБ / С. А. Кухаренко, А. Е. Шило, Е. К. Бондарев, В. Н. Ткач // Сверхтвердые матер. – 2007. – № 5. – С. 38–48.
7. Влияние диффузионных процессов на взаимодействие в многокомпонентных силикатных системах / А. Е. Шило, С. А. Кухаренко, Н. Г. Клименко и др. // Сверхтвердые матер. – 2008. – № 2. – С. 44–56.

Поступила 28.03.16