

*polar groups of the polymer matrix and the oxygen atoms on the surface of titanium alloy plates, whereas when composite is applied on steel the chemical interaction between them is absent.*

**Key words:** epoxy-polysiloxane composite, amorphous structure, amorphous-crystalline structure, microheterogeneous structure, small-angle and wide-angle X-ray scattering.

### Литература

1. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample // J. Colloid Interface Sci. –1966. –Vol. 21, No 1. – P.24–34.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
3. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. –1971. – В. 247, – Н1–2. – S. 835–843.
4. Guinier A., Fournier G. Small-angle scattering of X-rays. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1955. –268 p.

Поступила 10.07.14

УДК 621.921

**С. А. Кухаренко**, канд. техн. наук, **В. Н. Ткач**, д-р физ.-мат. наук,  
**А. Г. Довгань**, **Е. А. Барановская**

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

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОНТАКТЕ ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ И СВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ

*Изложены и обобщены основные результаты исследования диффузионных процессов на межфазной границе, образованной расплавами щелочносиликатных и свинцовых стекол.*

**Ключевые слова:** стекло, кристаллизация, стеклообразивные композиты, диффузия, межфазная граница.

#### Введение

Легкоплавкие стеклообразующие системы широко используют в качестве связующих для разработки композиционных материалов различного функционального назначения. Регулируя процессы взаимопроникновения ионов, которые развиваются в стеклообразующих системах, путем варьирования составов и режимов термообработки многокомпонентных стекол получают стеклообразивные композиты инструментального назначения с необходимыми физико-механическими свойствами.

Результаты анализа литературных источников по диффузии в стеклах показали, что основное внимание в них уделяется изучению влияния состава стекла на коэффициент самодиффузии щелочного катиона [1–4]. Однако вопросы кинетики взаимодействия различных по составу стеклообразующих расплавов, связанной с диффузией катионов и подвижностью анионной матрицы расплава, не исследуются. Диффузионная подвижность ионов в стеклах сравнительно мало изучена. Это относится прежде всего к механизму диффузии ионов, связи диффузии с другими физико-химическими свойствами и структурой стекла.

В связи с изложенным исследование взаимодействия диффузии катионов щелочных, щелочноземельных металлов с одной стороны и катионов свинца и цинка – с другой, в

контактной зоне, образованной различными расплавами многокомпонентных стекол, является актуальным.

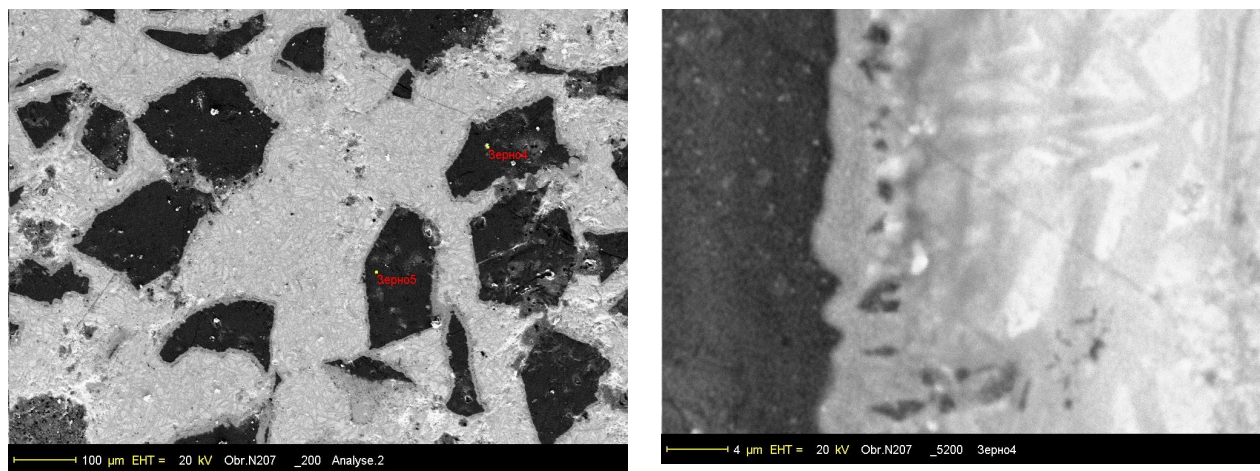
### Результаты исследования и их обсуждение

Для определения количества независимых потоков и коэффициентов диффузии в выбранных системах многокомпонентных расплавов стекол с помощью рентгеновского микроанализатора после диффузионного отжига получили концентрационные профили всех химических элементов.

Образцы для исследования миграционных процессов в многокомпонентных стеклообразующих системах представляли собой частицы силикатных стекол размером ~200 мкм, находящиеся в прослойке из стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  (рис. 1 а). Соотношение объемов частиц и прослойки составляло 1:5. Такой выбор соотношения объемов позволил предотвратить разрушение частиц силикатных стекол механическими напряжениями, возникающими вследствие разницы коэффициентов термического расширения стекол, и достаточно точно регистрировать концентрационные профили щелочных, щелочноземельных катионов в кусочках силикатных стекол и катионы свинца и цинка в прослойке из свинцовосиликатного стекла.

В качестве примера на рис. 1 б показана зона взаимодействия стекла системы  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  со стеклом системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ . Температура термообработки образцов составляла 510 °С, продолжительность – 1 ч.

Из концентрационного распределения элементов, которое определяли с помощью электронного микроанализатора в частицах калийборосиликатного стекла и прослойке свинцовоцинкборосиликатного стекла (рис. 2), видно, что происходит взаимодиффузия катионов  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  из щелочного стекла и  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  из свинцового стекла.



а

б

Рис. 1. РЭМ-изображение структуры исследуемого образца, состоящего из частиц калийборосиликатного стекла и прослойки свинцового стекла (а) и зоны контакта между ними (б)

Под взаимодиффузией подразумевается перераспределение вещества в пространстве и времени под влиянием градиента концентраций. Этот процесс характеризуется коэффициентом взаимодиффузии, если навстречу друг другу направлены два потока вещества, или эффективным коэффициентом диффузии в случае нескольких встречных потоков вещества. Ранее коэффициент диффузии считался эффективным, если не зависел от концентрации элементов. В большинстве случаев во взаимодиффузионном процессе участвуют не два направленных друг к другу иона, а несколько. Для такого случая многокомпонентной диффузии, как отметил В.А. Жабрев [5], под эффективным коэффициентом диффузии подразумевается коэффициент пропорциональности в выражении

потоков определенного элемента в свободном или связанном виде под влиянием силовых полей всех элементов системы.

Для подтверждения диффузионной кинетики взаимодействия построили зависимости концентрации элементов от отношения  $x/\sqrt{\tau}$  в диффузионной паре  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  (рис. 3). Проанализировав концентрационные профили и коэффициенты диффузии ионов, пришли к выводу об определяющей роли потоков ионов кремния и калия из одного расплава и свинца и цинка из другого расплава в кинетике взаимодействия. В пределах ошибки экспериментов концентрация этих ионов монотонно уменьшается в зависимости от их содержания в исходном расплаве до нуля. Постоянство концентрации кальция по всей ширине диффузионной зоны свидетельствует о том, что его потока в этой системе не наблюдается.

Результаты сопоставления концентрационных профилей кремния, калия из стекла системы  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и свинца, цинка из стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  в координатах  $N = f(x/\sqrt{\tau})$  (см. рис. 3), полученных при температуре 510 °С и различной продолжительности взаимодействия (1 и 4 ч), подтвердили диффузионную кинетику взаимодействия, так как в изотермических условиях для одной и той же концентрации ионов  $N$  отношение  $x/\sqrt{\tau}$  (где  $N$  – концентрация, нормированная на единицу;  $x$  – глубина проникновения при концентрации  $N$ , см;  $\tau$  – продолжительность диффузионного отжига) постоянно.

Результирующий диффузионный поток состоит из потока катионов калия и кремния, не изменяющего суммы их концентраций в калийборосиликатном стекле, и потока нестикового кислорода, приводящего к изменению суммы их концентраций и концентрированию в свинцовом стекле.

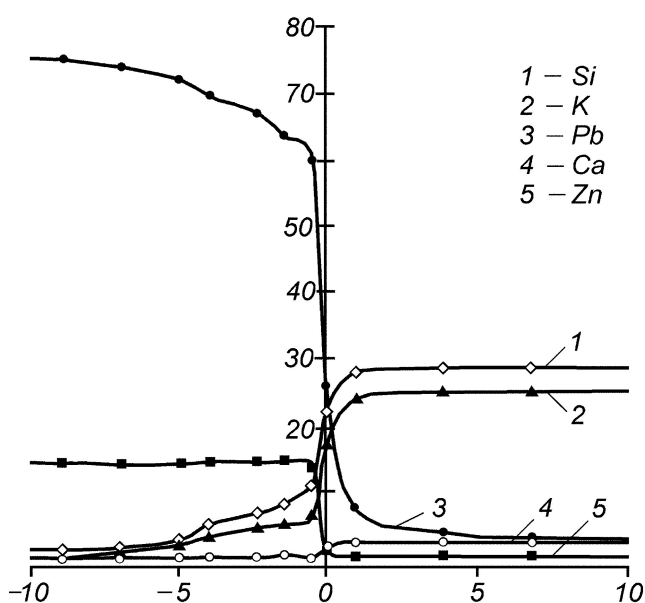


Рис. 2. Концентрационное распределение элементов в образцах калийборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол, обработанных при температуре 510 °С в течение 1 ч

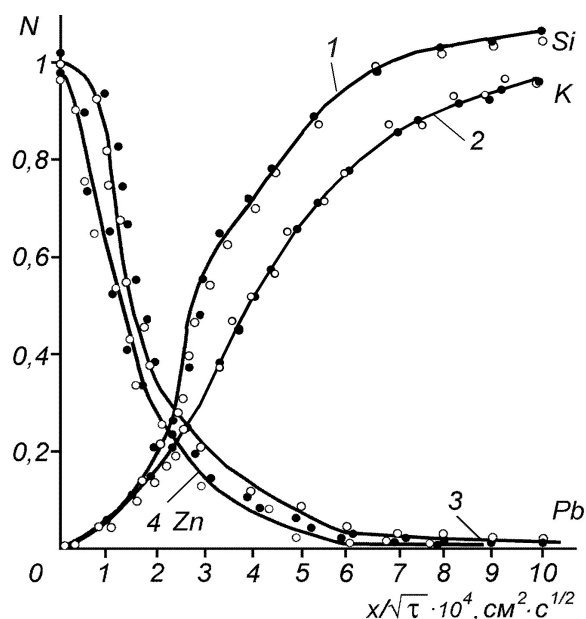


Рис. 3. Зависимости концентрации оксидов кремния (1), калия (2), свинца (3) и цинка (4) от отношения  $x/\sqrt{\tau}$  в диффузионной паре  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  при температуре 510 °С и продолжительности: • – 1 ч, ° – 4 ч

Концентрационные профили калия и кремния монотонно снижаются в зависимости от содержания компонентов в исходном щелочносиликатном расплаве до нуля в свинцовом стекле; при этом концентрации свинца и цинка постоянны по всей ширине диффузионной зоны в калийборосиликатном стекле.

Такой же характер концентрационного распределения катионов наблюдается для других диффузионных пар расплавов:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ;  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . В приведенных координатах в пределах ошибки эксперимента концентрационные профили соответственно для каждого из катионов совпадают.

Следует отметить, что изменение концентрации компонентов, участвующих в многокомпонентной диффузии, так называемый диффузионный путь, для всех исследуемых пар взаимодействующих расплавов носит *s*-образный характер. Это свидетельствует о том, что диффузионный путь в многокомпонентной системе даже для одного и того же соотношения подвижностей диффундирующих катионов зависит от направлений диффузионных потоков.

Эффективные коэффициенты диффузии катионов в стеклах исследуемой системы, обработанной при температуре 510 °С в течение 1 ч (см. таблицу), в несколько раз превышают эффективные коэффициенты диффузии немостикового кислорода. Погрешность определения не превышает 20–25%.

#### Эффективные коэффициенты диффузии в диффузионной паре $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 510 °С

Диффундирующий катион	$\text{K}^+$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{O}^{2-}$
$D_{\text{эф}}$ , см <sup>2</sup> /с	$1,25 \cdot 10^{-10}$	$3,12 \cdot 10^{-10}$	$1,84 \cdot 10^{-9}$	$6,05 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-11}$

К однозначному выводу о природе обменивающихся катионов только на основании концентрационных профилей прийти не удалось, поэтому для объяснения процесса диффузии использовали дифференциально-термический и рентгеноструктурный анализы.

Ионы, входящие в расплав калийборосиликатного стекла, диффундируют в расплав свинцовоцинкборосиликатного стекла и становятся центрами нуклеации – образования зародышей кристаллизации и дальнейшего роста кристаллов новой фазы, что способствует снижению температуры кристаллизации свинцовоцинкборосиликатного стекла. Как видно из кривой ДТА (рис. 4), экзотермический максимум, отвечающий за кристаллизацию (510 °С), сдвигается к более низкой температуре – 480 °С при введении 20–50% (об.) калийборосиликатного стекла в свинцовое. При этом существенно снижается температура размягчения свинцового стекла, а предкристаллизационный период в этом стекле увеличивается. Поскольку кристаллизация происходит из расплава, очевидно, что калийборосиликатное стекло является дополнительным центром кристаллизации свинцовоцинкборосиликатного стекла. Структурные изменения, происходящие после кристаллизации свинцовоцинкборосиликатного стекла, сопровождаются глубоким эндотермическим эффектом на кривой ДТА исходного стекла при температуре 690 °С.

Свинцовоцинкборосиликатное стекло начинает спекаться при температуре 360 °С. При температуре 440 °С образуется первая кристаллическая структура – бораты свинца ( $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ). При температуре 510 °С, соответствующей максимуму основного экзотермического эффекта на кривой ДТА (1 на рис. 4), образуется вторая кристаллическая фаза, результаты анализа которой свидетельствуют о выделении ортосиликата свинца ( $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ).

Все рассмотренные закономерности были подтверждены данными электронной микроскопии. Так, в свинцовоцинкборосиликатном стекле, обработанном при температуре 400 °С, наряду с ликвационной структурой появляются иглоподобные кристаллы длиной до 30 мкм. Кроме них наблюдаются отдельные более изометричные кристаллы. При температуре 410–420 °С зафиксировано появление кристаллов кубической формы. Согласно данным рентгеноспектрального анализа выделяется борат свинца ( $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ) с кристаллами размером около 25 мкм. При температуре 510 °С, соответствующей максимуму экзотермического эффекта на кривой ДТА, обнаружены кристаллы силиката свинца (см. рис. 1 б).

Приведенные результаты позволяют предположить следующую интерпретацию прямолинейного участка на кривой ДТА свинцовоцинкборосиликатного стекла в температурном интервале 360–440 °С (кривая 1 на рис. 4). Значение вязкости, достигаемое стеклом при размягчении, приводит к повышению скорости диффузионных процессов, что способствует росту ликвационных капель в матричном расплаве. Скорость такого роста становится максимальной при достижении температуры плавления стекла. При размягчении исходного стекла и выделяющейся капельной фазе усиливается связность ликвационной структуры. В результате наложения процессов размягчения, перестройки ликвационной структуры и кристаллизации на кривой ДТА возникает площадка. Таким образом, в стекле спекание протекает при его размягчении, а кристаллизации предшествует и способствует микроликвация.

ИК-спектры поглощения стекол в системе  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (кривая 2 на рис. 5) состоят из широких полос, которые согласно [6] можно условно разделить на три группы. Первая из них с максимумом в области 1110–1540  $\text{см}^{-1}$  соответствует спектрам стекол с содержанием 50–70 мол.%  $\text{PbO}$ . Вторая широкая полоса появляется в спектре таких стекол в области 860–877  $\text{см}^{-1}$ , третья – в области 665–740  $\text{см}^{-1}$ . В литературных источниках не приводятся данные по спектрах поглощения таких стекол, прошедших обработку при температуре 500 °С и выше. В целом из анализа данных ИК-спектроскопии различных систем свинцовых стекол, содержащих до 95 % (мол.)  $\text{PbO}$ , следует, что диаграмма состояния не отражает всех соединений или модификаций известных соединений, которые в действительности существуют в стеклах системы  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и могут участвовать в формировании структуры стекол.

ИК-спектры смесей стекла системы  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с кубонитом марки КМ 1/0 (область 1250–1350  $\text{см}^{-1}$ ), обработанных при температуре 500–800 °С, существенно отличаются от спектра исходной смеси (см. рис. 5). Известно [7], что эффект в этой области дает окисление кубонита с образованием оксида бора на межфазной границе (спектры поглощения в этом диапазоне соответствуют колебаниям колец бора в тройной координации). Таким образом, можно считать, что термообработка смесей кубонит – стекло приводит к окислению кубонита. Изменение спектров в областях 680–760 и 800–1200  $\text{см}^{-1}$  связано со взаимодействием стекла и кубонита, которое усиливается по мере повышения температуры до 800 °С.

В смеси калийборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол, спеченной при температуре 440 °С (рис. 6 а) существуют упорядоченные участки, играющие роль предзародышевых групп и способствующие кристаллизации свинцовоцинкборосиликатного стекла. При температуре 440 °С возникают явно выраженные и качественно различные неоднородности, являющиеся результатом метастабильной микроликвации стекла, затухающей с приближением к температуре кристаллизации, и появляются первые кристаллики, которые затем по мере повышения температуры до 510 °С увеличиваются и заполняют всю поверхность (рис. 6 б).

При кристаллизации свинцовоцинкборосиликатного стекла ликвационные неоднородности не разрушаются, но и не увеличиваются. Растущие кристаллы ларсенита  $\text{PbZnSiO}_4$ , линии которого представлены межплоскостными расстояниями 4,84; 4,16; 3,92; 3,73; 3,43; 3,14; 3,01; 2,69; 2,50; 2,23; 2,13; 1,93;  $1,88 \cdot 10^{-10}$  м [8], заполняют пространство и консервируют неоднородности. В то же время микронеоднородная структура в этом стекле не ограничивает размеров кристаллов и с повышением температуры они переходят в монокристаллы.

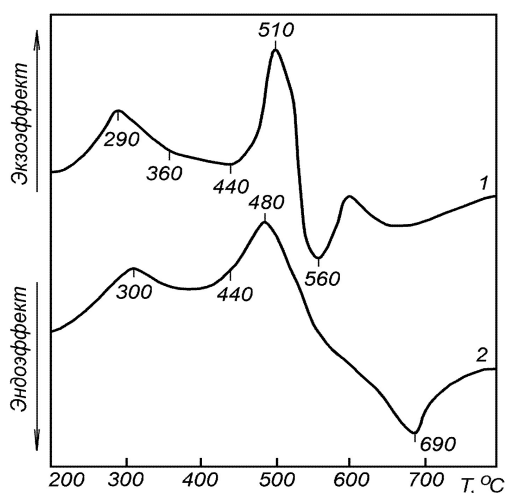


Рис. 4. Кривые ДТА свинцовоцинкборосиликатного стекла (1) и его смеси с 50 об.% калийборосиликатного стекла (2)

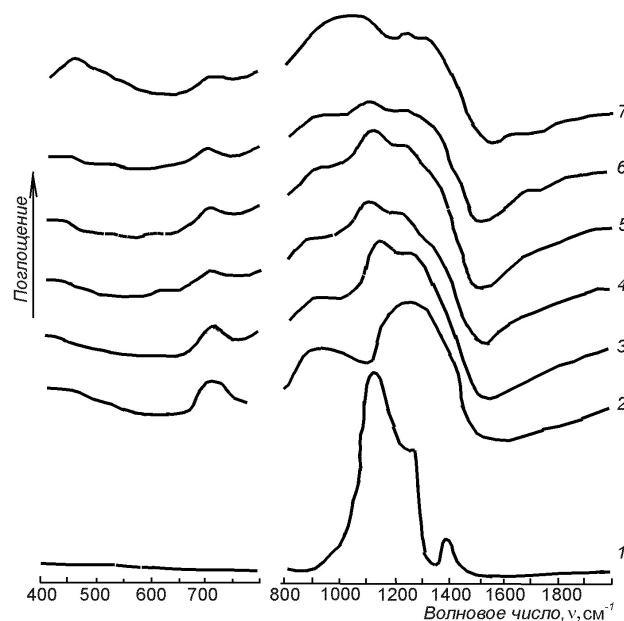
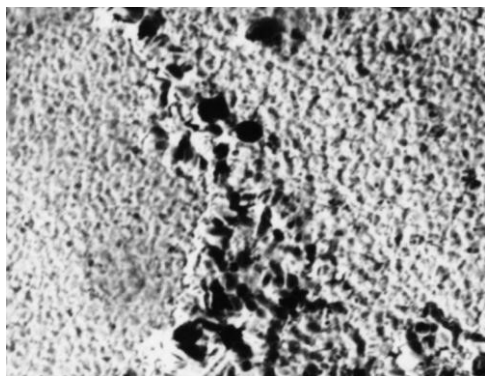


Рис. 5. ИК-спектры поглощения микропорошков кубонита КМ 1/0 (1), стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  (2) и их механических смесей в исходном состоянии (3) и после обработки при температуре 500 °C (4), 600 °C (5), 700 °C (6) и 800 °C (7)



а



б

Рис. 6. Микроструктура композита на основе смеси стекол в системе  $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ , спеченного при температуре 440 °C (а) и 510 °C (б),  $\times 10000$

### Выводы

Таким образом, в предкристаллизационный период в свинцовоцинкборосиликатном стекле наблюдаются сложные структурные процессы: наряду со взаимопроникающей ликвационной структурой появляются отдельные кристаллические зародыши критического размера, которые с повышением температуры увеличиваются и при температуре 510 °C образуют кристаллическую фазу, что свидетельствует о выделении ларсенита.

В соответствии с изложенным приходим к выводу, что в диффузионной паре, состоящей из калийборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол, в области температуры кристаллизации стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  наблюдаются два типа диффузионных процессов: интенсивная взаимодиффузия щелочного и свинцового катионов и диффузия немостикового кислорода, приводящая к изменению суммы концентраций оксидов в каждом из стекол. Диффузия немостикового кислорода в десятки раз слабее

взаимодиффузии катионов калия и свинца. Диффузия кальция и цинка в исследуемой области незначительна.

*Викладено та узагальнено основні результати дослідження дифузійних процесів на міжфазній границі, утвореній розплавами лужносілікатних та свинцевих стекол.*

**Ключові слова:** *скло, кристалізація, склоабразивні композити, дифузія, міжфазна границя.*

*The main results of the diffusion processes at the interface formed melts caustic-silicate and lead glasses has been presented and summarized.*

**Key words:** *glass, crystallization, glass-abrasive composites, diffusion, interphase boundary.*

### Литература

1. Ftischat G.H. Ionic diffusion in oxide glasses. – Aedermannsdorf: Trans. Techn. Publ., 1975. – 182 p.
2. Бойко Г.Г., Паркачев А.В. Изучение механизма диффузии ионов в расплаве  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  методом молекулярной динамики // Физика и химия стекла. – 2003. – **29**, № 1. – С. 54–64.
3. Беляев М.В. Модель «реактивной диффузии» при ионном обмене и фазообразовании в стекле // Физика и химия стекла. – 2000. – **26**, № 5. – С. 683–695.
4. Kirchheim R. On the mobility of alkaline earth ions in mixed alkali alkaline earth silicate glasses // J. Non-Crystalline Solids. – 2003. – **328**, N 1–3. – P. 157–163.
5. Жабрев В.А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. – СПб.: ИХС РАН, 1998. – 188 с.
6. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. – Л.: Химия, 1972. – 304 с.
7. Шило А.Е. Стеклопокрытия для порошков сверхтвердых материалов. К.: Наук. думка, 1988. – 208 с.
8. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – Т. 1. – 868 с.

*Поступила 29.05.14*