

А. Е. Шило, С. А. Кухаренко, Н. Г. Клименко, В. Н. Ткач,
А. Г. Гонтарь, Е. Ф. Кузьменко (г. Киев)

Влияние диффузионных процессов на взаимодействие в многокомпонентных силикатных системах

Изложены и обобщены основные результаты исследования диффузионных процессов в силикатных многокомпонентных системах, которые широко используются в качестве связующих для композиционных материалов различного функционального назначения. Показано, что эффективные коэффициенты диффузии щелочного и щелочноземельного катионов в диффузионной паре не являются однозначной функцией ионного радиуса катиона, а зависят от структурных факторов и энергии связи с другими ионами расплава.

Ключевые слова: многокомпонентные силикатные системы, диффузия, миграционные процессы, щелочносиликатные стекла, эффективный коэффициент диффузии, взаимодействие, щелочные и щелочноземельные катионы, энергия активации диффузии.

Введение. Легкоплавкие стеклообразующие системы широко используются в качестве связующих при разработке композиционных материалов различного функционального назначения.

Типичными представителями легкоплавких стекол как возможной основы для разработки стеклообразивных композитов инструментального назначения могут быть свинцовоцинкборосиликатные стекла в смеси со стеклами различных силикатных систем с добавкой оксидов щелочных и щелочноземельных металлов.

Стекла в силикатных системах отличаются высокой смачивающей способностью по отношению к алмазу и сBN. Они химически не взаимодействуют с алмазом в интервале температур 500—900 °С по реакциям с выделением газообразных веществ на границе раздела фаз и химически взаимодействуют с BN по реакции $\text{BN} + \text{MeO} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{Me}$ в том же температурном интервале. Для алмаза этим требованиям удовлетворяют стекла щелочносиликатных систем, а для сBN — свинецсодержащие. Первые стекла имеют температуру трансформации на 200—300 °С выше, чем вторые. Свинецсодержащие стекла, как правило, размягчаются при низкой температуре и, в зависимости от состава, отличаются высокой кристаллизационной способностью. Указанным свойствам наиболее полно отвечают стекла в системе $\text{PbO—ZnO—V}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Так как стекла щелочносиликатных систем более тугоплавки, чем стекла в системе $\text{PbO—ZnO—V}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, то температура и энергозатраты при спекании рабочего слоя инструмента в первом случае будут выше, чем во втором.

Использование смеси двух и более стекол с разными температурами трансформации в различных многокомпонентных оксидных системах позволяет получать композиционные материалы с высокими эксплуатационными

характеристиками. При этом температуры изготовления таких композитов намного ниже, чем температуры для материалов на основе чистых стекол, что существенно повышает энергосбережение и в то же время позволяет повысить физико-механические свойства композитов за счет использования стеклоосновы различного химического состава.

К малоизученным относятся вопросы исследования миграционных процессов в многокомпонентных силикатных системах и влияние на эти процессы состава стекол.

Изучение закономерностей диффузии ионов поможет при решении многих практических задач, связанных с созданием новых материалов с заданными свойствами, так как многие физико-химические процессы, а также свойства оксидных стекол и расплавов определяются диффузионной подвижностью катионов либо анионных групп. Результаты исследований также могут быть применены для анализа ряда технологических процессов, контролируемых диффузией, с целью управления ими. К их числу относятся плавление частиц шихты при варке стекла, гомогенизация, выпадение кристаллической фазы и др.

Методика эксперимента. Для изучения диффузионных процессов (определения концентрационного профиля диффундирующих ионов) на межфазной границе образец свинцовоцинкборосиликатного стекла спекали с образцом стекла из силикатных систем с добавкой оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Цилиндрические образцы стекол диаметром 10 мм и высотой 6—10 мм складывали полированными торцами и помещали в графитовой форме (стекло не смачивает графит) в базградиентную печь для диффузионного отжига. Для предотвращения массопереноса за счет вязкого течения вниз помещали свинцовоцинкборосиликатное стекло с большей плотностью. Для устранения мениска, за счет образования которого может происходить нарушение граничных условий диффузии, сверху стекла помещали груз. Внешний вид образцов (форма окончательной границы раздела) свидетельствовал о том, что влияние конвекционных потоков стекломассы и нарушение границы раздела при этом удается ликвидировать практически полностью. После отжига образцы разрезали перпендикулярно плоскости диффузии и их полированные срезы сканировали электронным пучком со скоростью 10 мкм/мин. Концентрационные профили всех химических элементов получали на электронном микроанализаторе рентгеновских спектров “Link-860” (Англия) с разрешением в характеристических лучах 1,5—2 мкм.

Эффективные коэффициенты диффузии определяли из решения начально-краевой задачи для второго закона Фика, выражающего изменение концентрации диффундирующего вещества во времени с ее изменением в пространстве. Для определения коэффициентов в выражении потока массы (концентрации) использовали метод сопряженных градиентов с конечноразностной аппроксимацией градиента.

Экспериментальная часть. Большинство стекол, которые находят практическое использование, являются многокомпонентными. Однако до настоящего времени методы экспериментального исследования диффузионных (миграционных) процессов, а также конкретные математические расчетные методы для них не разработаны.

Такие стекла при температурах ниже температуры трансформации находятся в “твердом” состоянии с замороженной структурной сеткой, а вблизи температуры трансформации — в состоянии “равновесия”. Как следует из

[1], большая часть физико-механических свойств стекол меняется скачкообразно при переходе из “твердого” состояния в состояние “равновесия”. В смеси двух или более размягченных стекол имеют место диффузионные потоки, направленные от межфазной границы вглубь частиц стекла. Диффузия является одним из физико-химических свойств стекол, регулируя которое можно регулировать и свойства инструментального композита (прочность материала, прочность удержания зерен абразива и др.), поэтому важной задачей является изучение температурной зависимости диффузии для различного состояния стекол (от “твердого” через состояние “равновесия” к “жидкому”). Для многокомпонентных стекол в случае диффузии определяющим будет размер и заряд диффундирующих ионов. Эти два фактора будут определять природу энергии переноса ионов в стеклах. Дополнительные возможности технологического управления структурой и свойствами стеклокомпозитов дает использование именно оксидных многокомпонентных стекол различного химического состава.

Анализ литературных данных по диффузии в стеклах показал, что основное внимание в них уделено изучению влияния состава стекла на коэффициент самодиффузии щелочного катиона [2, 3]. Вопросам кинетики взаимодействия многокомпонентных стеклообразующих расплавов, связанной с диффузией катионов и подвижностью анионной матрицы расплава, уделено мало внимания. Диффузионная подвижность ионов в стеклах также мало изучена. Это касается в первую очередь механизма диффузии ионов, связи диффузии со структурой стекла.

Поэтому одной из задач настоящей работы было исследование взаимодиффузии катионов щелочных, щелочноземельных металлов, с одной стороны, и катионов свинца и цинка, с другой, в контактной зоне (рис. 1), образованной различными расплавами многокомпонентных стекол.

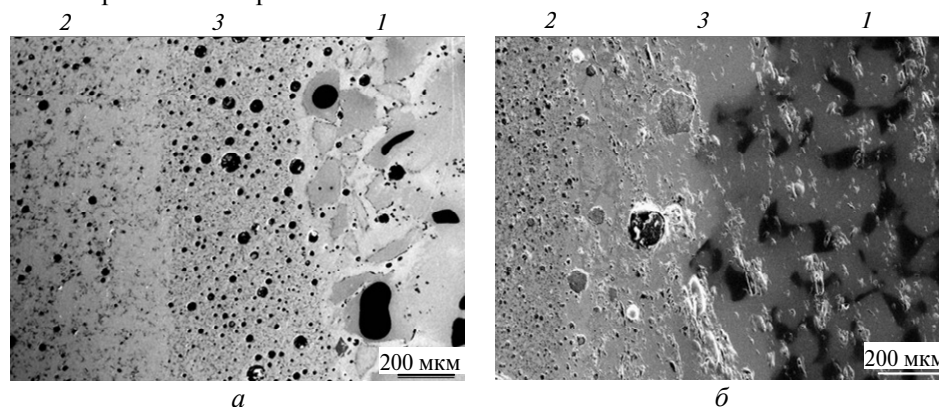


Рис. 1. Структура зоны контакта натрийборосиликатного (1) и свинцовоцинкборосиликатного (2) стекол, 3 — переходная зона; температура термообработки образцов — 600 °С, время — 1 (а) и 3 (б) ч.

Как видно из рис. 1, диффузионный поток ионов из натрийборосиликатного стекла распространяется вглубь свинцовоцинкборосиликатного стекла на значительные расстояния (зона поверхностной диффузии доходит до 500—750 мкм). Диффузия катионов кремния по поверхности расплава сопровождается снижением $\sigma_{ж-г}$. В данном случае SiO_2 в натрийборосиликатных стеклах выполняет функцию поверхностно-активного вещества, диффузия которого ускоряется под воздействием сил поверхностного натяжения и зона поверхностной диффузии распространяется на значительные расстояния в

свинцовоцинкборосиликатное стекло. В этом стекле SiO_2 оказывает прямо противоположное действие: силы поверхностного натяжения препятствуют созданию избыточной концентрации SiO_2 в поверхностном слое и вызывают его переход в объем расплава. В соответствии с этим концентрация SiO_2 на концентрационных профилях остается постоянной в течение длительного времени, несмотря на более низкие значения вязкости свинцовоцинкборосиликатного стекла. Отсутствие миграционного потока SiO_2 из свинцовоцинкборосиликатного стекла объясняется противодействием сил поверхностного натяжения.

Для оценки энергетического вклада поверхностного натяжения в процесс поверхностной миграции воспользуемся общепринятой моделью активированного перемещения частиц под действием внешних сил [4].

При $T = \text{const}$ вероятность перемещения частиц из одного положения на поверхности в соседнее на расстояние Δx определяется статистическим фактором $-\frac{\Delta E}{kT}$, где ΔE — потенциальный барьер, отождествляемый в теории диффузионных процессов с энергией активации. Работа, затрачиваемая на преодоление энергетического барьера ΔE , соизмерима с изменением свободной энергии системы ΔF . Отсюда коэффициент диффузии можем записать в виде

$$D = \frac{\Delta x^2}{2} \hbar \nu \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right), \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка, ν — частота колебания атомов, Δx — расстояние между двумя потенциальными ямами.

Если в процессе поверхностной миграции действуют силы поверхностного натяжения, то энергетический вклад поверхностных сил можно оценить по адсорбционному уравнению Гиббса:

$$\Delta G_s = \Delta \sigma + \sum_i \Delta \mu_i \Gamma_i, \quad (2)$$

где ΔG_s — избыточная свободная энергия, σ — поверхностное натяжение, Γ_i — адсорбция компонента i у данной поверхности, μ_i — химический потенциал. С учетом уравнения (2) коэффициент диффузии запишется в виде

$$D = \hbar \nu \frac{\Delta x^2}{2} \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta \sigma + \sum_i \Delta \mu_i \Gamma_i}{kT}\right). \quad (3)$$

Здесь $\Delta \sigma$ и $\Delta \mu_i$ являются избыточными величинами, обусловленными различием межмолекулярного взаимодействия на поверхности и в объеме расплава. Трактровка энергетического активационного барьера ΔE существенно зависит от механизма диффузии.

Как показывают экспериментальные данные, процесс миграции ионов

управляется членом уравнения $\exp\left(\frac{\Delta \sigma + \sum_i \Delta \mu_i \Gamma_i}{kT}\right)$. Тогда можно предпо-

ложить, что величины ΔF и ΔG_s одного порядка.

В зависимости от характера изменения $\Delta\sigma = f(C)$ энергетический вклад ΔG_s может быть положительным или отрицательным. В последнем случае поверхностная диффузия вещества практически прекращается, что позволяет считать ее специфическим свойством поверхностно-активных веществ. Критерием поверхностной активности служит относительное влияние диффундирующего компонента на величину поверхностного натяжения.

Таким образом, при взаимной поверхностной диффузии многокомпонентных расплавов один из них всегда будет обладать свойствами поверхностно-активного вещества, например, миграционный поток катионов кремния из натрийборосиликатного стекла в свинцовоцинкборосиликатное, при этом этот расплав, снижая величину поверхностного натяжения и ускоряя диффузию, будет определять кинетику процесса в целом и направление миграционного потока. Экспериментальные данные по концентрационным распределениям катионов при контакте легкоплавкого стекла системы $\text{PbO—ZnO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ со щелочноборосиликатными стеклами системы $\text{Na}_2\text{O—CaO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ с эквимольной заменой Na_2O на другие щелочные оксиды — K_2O , Cs_2O , а CaO — на щелочноземельные оксиды MgO , BaO подтверждают большие скорости миграции SiO_2 в щелочноборосиликатном расплаве и влияние градиента поверхностного натяжения на миграционные процессы.

В качестве примера на рис. 2 показана диффузия элементов в зоне взаимодействия стекла системы $\text{K}_2\text{O—CaO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ со стеклом системы $\text{PbO—ZnO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, из которого видно, что происходит взаимодиффузия катионов K^+ , Ca^{2+} , Si^{4+} из щелочного стекла и Pb^{2+} , Zn^{2+} из свинцового стекла.

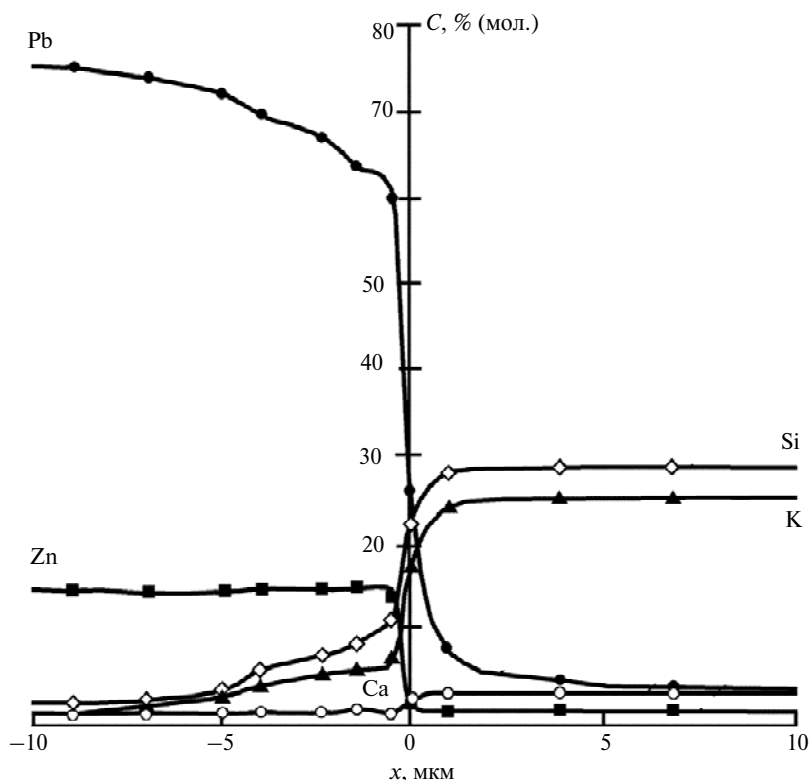


Рис. 2. Концентрационное распределение элементов в образце калийборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол, термообработанном при 600 °C в течение 1 ч.

Исследованию влияния размера и заряда щелочных и щелочноземельных катионов в силикатных стеклах на их миграционные свойства посвящено сравнительно небольшое количество работ [5—7], да и в тех интерпретация результатов дана без детального анализа влияния природы катиона на диффузионные процессы.

Задача настоящего исследования состояла в изучении диффузии щелочных и щелочноземельных ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} из щелочноборосиликатных стекол в свинцовоцинкборосиликатное стекло.

Обсуждение результатов. Эффективные коэффициенты диффузии щелочных и щелочноземельных ионов в свинцовоцинкборосиликатное стекло приведены в табл. 1. С доверительной вероятностью 95 % относительная ошибка не превышала 25 %.

Таблица 1. Эффективные коэффициенты диффузии ($D_{\text{эф}}$, $\text{см}^2/\text{с}$) в диффузионной паре щелочноборосиликатное—свинцовоцинкборосиликатное стекло при различных температурах диффузионного отжига

$T, ^\circ\text{C}$	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
440	$3,98 \cdot 10^{-11}$	$1,12 \cdot 10^{-12}$	—	—	$5,01 \cdot 10^{-17}$	$1,00 \cdot 10^{-16}$
510	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-10}$	$8,91 \cdot 10^{-16}$	—	$3,16 \cdot 10^{-14}$	$1,26 \cdot 10^{-13}$
550	$3,16 \cdot 10^{-9}$	$3,55 \cdot 10^{-10}$	$1,58 \cdot 10^{-14}$	—	$1,99 \cdot 10^{-13}$	$1,00 \cdot 10^{-12}$
580	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$3,98 \cdot 10^{-9}$	$1,78 \cdot 10^{-12}$	$6,31 \cdot 10^{-17}$	$5,62 \cdot 10^{-12}$	$3,98 \cdot 10^{-11}$
600	$3,98 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$1,99 \cdot 10^{-15}$	$1,99 \cdot 10^{-11}$	$1,78 \cdot 10^{-10}$
620	$7,08 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-8}$	$7,94 \cdot 10^{-11}$	$3,16 \cdot 10^{-13}$	$1,25 \cdot 10^{-10}$	$5,37 \cdot 10^{-10}$
650	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$5,62 \cdot 10^{-8}$	$6,31 \cdot 10^{-10}$	$1,99 \cdot 10^{-12}$	$3,16 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$

Для описания температурной зависимости кинетических процессов — самодиффузии, электропроводности, внутреннего трения, вязкого течения, скорости химических реакций и других обычно используют уравнение Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (4)$$

описывающее экспериментально наблюдаемую линейную зависимость логарифма исследуемого свойства от обратной температуры. Параметры температурной зависимости (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации ΔE) определяются природой мигрирующих катионов и физико-химическими свойствами вещества [8—10]. Для процессов многокомпонентной диффузии величины ΔE и D_0 физического смысла не имеют и могут быть рассмотрены только как формальные параметры температурной зависимости.

Коэффициенты взаимодиффузии являются сложными функциями кинетических и термодинамических характеристик многокомпонентной системы и зависят от состава силикатного расплава. Изменение температуры неодинаково влияет на величину этих характеристик и аррениусовская зависимость для коэффициентов взаимной диффузии в общем случае выполняться не должна, а энергия активации взаимодиффузии, экспериментально определяемая как

$$\Delta E = -R \frac{d \ln D}{d(1/T)}, \quad (5)$$

может зависеть не только от концентрации, но и от температуры.

Однако в исследованном интервале температур для всех исследованных стекол при фиксированной концентрации величина $\ln D$ является линейной функцией $1/T$. Это иллюстрирует рис. 3, где приведена зависимость диффузионной подвижности щелочных и щелочноземельных катионов от обратной температуры для щелочносиликатных стекол в диапазоне температур 440—650 °С. В указанном интервале температур зависимость удовлетворительно описывается уравнением

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{E_{\text{диф}}}{2,3RT}, \quad (6)$$

где D — коэффициент диффузии при температуре T , К; D_0 — предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{диф}}$ — энергия активации диффузии; R — газовая постоянная.

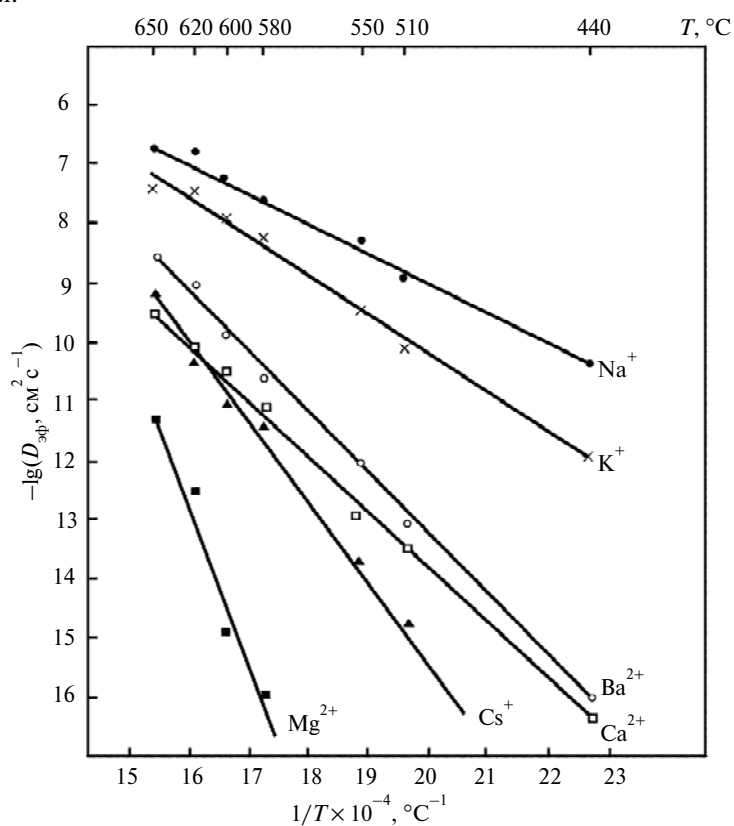


Рис. 3. Температурная зависимость эффективных коэффициентов диффузии катионов в расплаве стекла системы $\text{PbO—ZnO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

Параметры температурной зависимости коэффициентов диффузии приведены в табл. 2.

На рис. 4 представлены зависимости диффузионной подвижности щелочных и щелочноземельных катионов щелочносиликатных стекол в расплаве стекла системы $\text{PbO—ZnO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ от величины ионного радиуса катионов при 620 °С. Наибольшей диффузионной подвижностью обладают ионы натрия, входящие в состав щелочносиликатного стекла. Подвижность щелочных катионов с большим радиусом (калия и цезия) резко уменьшается при увеличении их ионного радиуса, а коэффициенты диффузии цезия в ин-

тервале температур 580—650 °С на три-четыре порядка меньше, чем D_{Na} (см. табл. 1). Диффузия ионов Li^+ и Rb^+ в работе не была исследована, но данные [11], где приведены коэффициенты диффузии катионов Li^+ при различных температурах в литиевосиликатном стекле и [12], где определены коэффициенты диффузии Na^+ и Rb^+ в стеклах системы $(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Rb}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ удовлетворительно вписываются в зависимость диффузионной подвижности, приведенную на рис. 4, и имеют ту же тенденцию, что и исследованные щелочные катионы, т. е. при увеличении ионного радиуса диффузионная подвижность катиона уменьшается.

Таблица 2. Диффузия щелочных и щелочноземельных катионов в диффузионной паре щелочноборосиликатное—свинцовоцинкборосиликатное стекло в интервале температур 440—650 °С

Катион	$-\lg D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E_{\text{диф}}, \text{кДж/моль}$
Na^+	5,7	234,4
K^+	7,5	284,3
Cs^+	26,9	668,8
Mg^{2+}	39,3	945,4
Ca^{2+}	13,85	452,7
Ba^{2+}	16,93	539,5

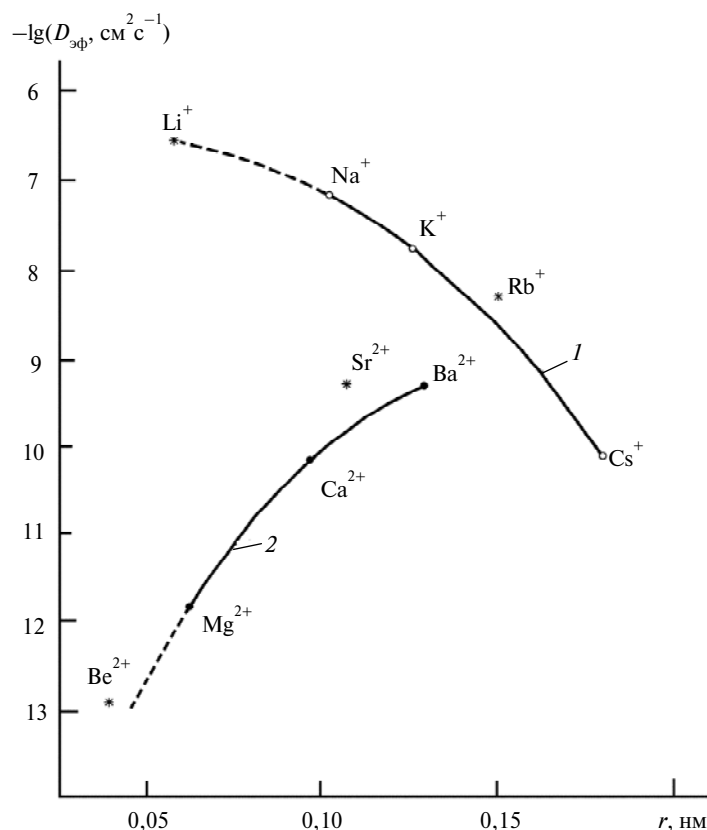


Рис. 4. Зависимость диффузионной подвижности щелочных (1) и щелочноземельных (2) катионов в расплаве стекла системы $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от величины их ионного радиуса при 620 °С (* и штриховые линии — данные литературных источников).

С повышением температуры до 650 °С различие в диффузионной подвижности несколько уменьшается, однако во всем исследованном (440—650 °С) интервале температур $D_{Li} > D_{Na} > D_K > D_{Rb} > D_{Cs}$. Характер зависимости для всех исследованных стекол имеет одинаковые закономерности, что свидетельствует о том, что механизм диффузии одинаков во всех вышеприведенных случаях и связан с особенностями строения поверхностных слоев стекла.

С повышением температуры термообработки с 440 до 650 °С резко увеличивается глубина контактной зоны, в которой происходит взаимодиффузия ионов в системе двух многокомпонентных силикатных стекол, что отчетливо видно на РЭМ изображении зоны контакта (рис. 5). Время диффузионного отжига — 1 ч. Необходимо отметить, что время диффузионного отжига не оказывает существенного влияния на ширину эффективной диффузионной зоны.

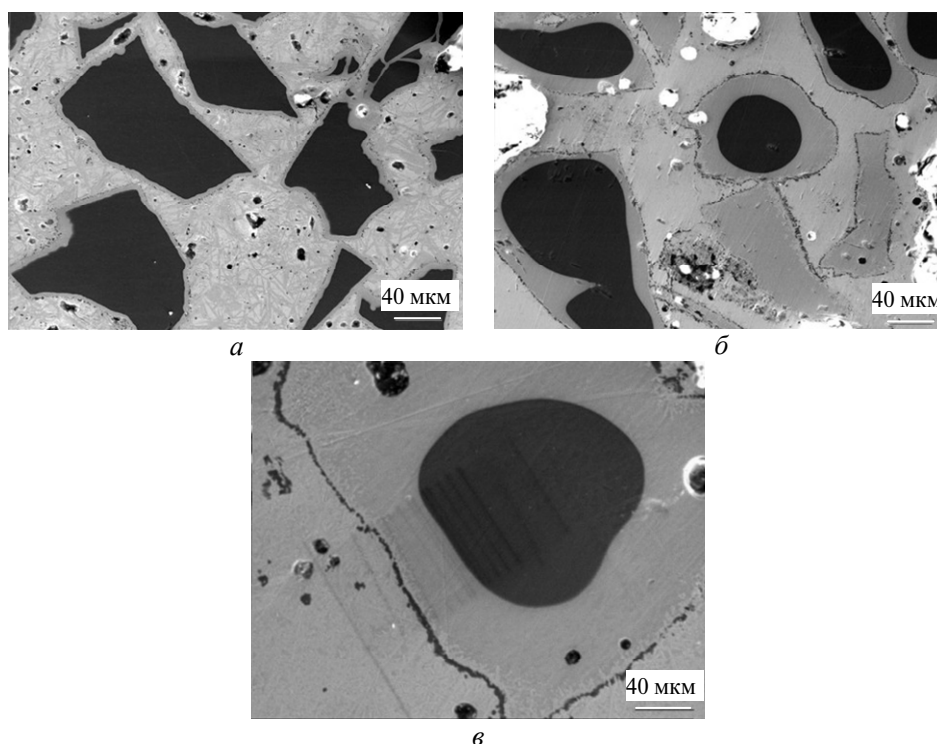


Рис. 5. РЭМ изображение зоны контакта стекол в системах $K_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ и $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ при 440 (а), 620 (б) и 650 (в) °С; $\times 500$.

Зависимость диффузионной подвижности щелочноземельных катионов от их размера имеет другой характер. Диффузионная подвижность Ca^{2+} и Ba^{2+} меняется незначительно и близка к подвижности цезия. В этой же области находится и стронций [13]. Из исследованных стекол минимальная скорость диффузии отмечена у катиона Mg^{2+} , который имеет меньший ионный радиус (ионный радиус уменьшается в ряду $Ba^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Be^{2+}$). Катион бериллия имеет наименьший размер и его диффузионная подвижность, судя по [8, 14], меньше, чем у магния.

Из вышеизложенного следует, что коэффициент диффузии щелочных и щелочноземельных катионов в паре щелочносиликатное—свинцовоцинкборосиликатное стекло не является однозначной функцией ионного радиуса

щелочных и щелочноземельных катионов, а зависит от множества факторов, в том числе структурных, химических, энергетических.

Влияние величины ионного радиуса катиона на его диффузионную подвижность аналогично влиянию структуры стекла на его смачиваемость. Для щелочных катионов с увеличением их радиуса уменьшается подвижность и значительно ухудшается смачивающая способность, т. е. чем больше радиус вводимого иона, тем смачивание хуже. Исключение составляют только литиевые расплавы. Следовало ожидать, что они должны лучше смачивать поверхности, чем натриевые, так как радиус иона лития меньше, чем иона натрия. Однако при смачивании литиевым стеклом наблюдается кристаллизация расплава и смачивание ухудшается за счет увеличения его структурной вязкости [15].

Смачивание различных поверхностей при последовательном использовании в стеклах оксидов щелочноземельных металлов в эквимольных количествах также зависит от величины ионного радиуса катиона, т. е. с возрастанием ионного радиуса смачивание улучшается в направлении $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ и $Zn^{2+} \rightarrow Cd^{2+}$. В таком же порядке увеличивается и подвижность катионов.

Для количественной оценки вклада щелочноземельных и щелочных катионов в перенос ионов в свинцовом стекле относительные подвижности ионов вычисляли по уравнению

$$\frac{u_B}{u_A} = \frac{Z_B^2 D_B}{Z_A^2 D_A}, \quad (7)$$

где u — подвижность иона, D — коэффициент диффузии, Z — заряд иона. Индексы A и B относятся к иону свинца и щелочного или щелочноземельного иона соответственно.

Рассчитанные по уравнению (7) относительные подвижности щелочноземельных и щелочных ионов при различных температурах приведены в табл. 3. Подвижность иона свинца принята за единицу.

Таблица 3. Относительные подвижности щелочных и щелочноземельных катионов в свинцовоцинкборосиликатном стекле

$T, ^\circ C$	u_{Na^+}	u_{K^+}	u_{Cs^+}	$u_{Mg^{2+}}$	$u_{Ca^{2+}}$	$u_{Ba^{2+}}$
510	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-9}$	—	$1,92 \cdot 10^{-7}$	$7,70 \cdot 10^{-7}$
550	$4,81 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-7}$	—	$2,26 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-6}$
600	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$4,23 \cdot 10^{-5}$	$3,90 \cdot 10^{-8}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$6,99 \cdot 10^{-5}$
650	$7,12 \cdot 10^{-2}$	$9,12 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$5,17 \cdot 10^{-6}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$7,19 \cdot 10^{-4}$

Как видно из табл. 3, с повышением температуры скорость диффузии увеличивается и чем выше температура, тем ближе подвижности диффундирующих катионов. Однако однозначное применение полученных закономерностей для других многокомпонентных силикатных систем требует дополнительных исследований.

По-видимому, на миграционные процессы в расплавах многокомпонентных стекол влияет не только величина ионного радиуса и прочность закрепления катиона в окружающем его кислородном тетраэдре, но и возможные локальные изменения в анионной матрице стекла при диффузии в нее катиона.

Зависимость энергии активации диффузии щелочных и щелочноземельных катионов от величины ионного радиуса приведена на рис. 6.

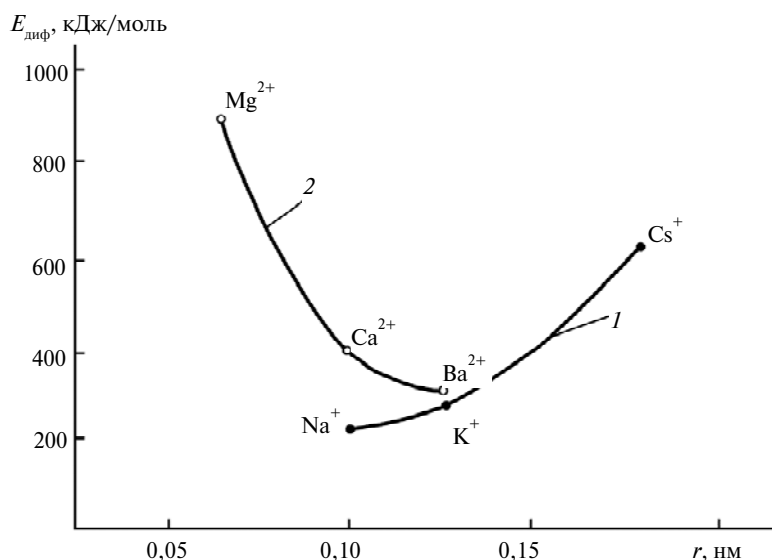


Рис. 6. Зависимость энергии активации диффузии щелочных (1) и щелочноземельных (2) катионов в расплаве стекла системы $\text{PbO—ZnO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ от величины их ионного радиуса в интервале температур 550—650 °С.

К сожалению, в литературе полностью отсутствуют данные об исследовании диффузионной подвижности щелочных и щелочноземельных катионов при взаимодействии расплавленных многокомпонентных стекол и их сравнительные характеристики в зависимости от величины ионного радиуса, в основном все исследования посвящены изучению взаимодействия расплавов стекол с расплавами солей. Поэтому зависимость энергии активации диффузии щелочных и щелочноземельных катионов в расплаве стекла системы $\text{PbO—ZnO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ от величины ионного радиуса катионов не может быть сравнена с какими-либо другими результатами. Однако известно [16], что вследствие различия подвижностей ионов на границе расплавов возникает диффузионная разность потенциалов, которая тормозит движение более быстрого иона и ускоряет движение более медленного. Естественно, что указанный эффект возникновения разности потенциалов проявляется тем в большей степени, чем больше различие подвижностей обменивающихся катионов. Поэтому в случае взаимной диффузии Ba^{2+} и K^{+} , а также Na^{+} , при увеличении температуры термообработки расплавов стекол следует ожидать сближения подвижностей этих ионов и снижения влияния диффузионного потенциала из-за нивелирования различия в размерах ионов и прочности их закрепления в каркасе стекла (см. рис. 4), а в случае взаимной диффузии $\text{Ba}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Li}^{+}$ — наоборот. С повышением температуры уменьшаются различия в подвижности диффундирующих ионов.

В отличие от кристаллов, стекло не имеет дефектов типа вакансий, обеспечивающих диффузионное движение частиц. Диффузия в стеклах обусловлена в основном флуктуационными микропустотами, которые образуются при тепловых колебаниях атомов решетки. Только частицы, в окрестности которых возникают микропустоты, имеют возможность совершать перескоки из одного равновесного положения в другое.

Заклучение

Особенностью структуры оксидных стекол как разновидности аморфных материалов является наличие свободного объема, представляющего собой совокупность пустот с размерами от долей нанометра до нескольких нанометров. Данные субмикроструктуры при температуре ниже, чем температура трансформации, заморожены в пространственной сетке стекла. Вблизи этой температуры такие дефекты способны перемещаться, однако в индивидуальных стеклах одного состава во всех случаях сохраняется статистически равномерное распределение их по объему. В смеси двух или нескольких 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 с увеличенным удельным объемом. Геометрия микропустот, которые накапливаются вблизи межфазной границы такова, что они не являются концентраторами напряжений. Совокупность областей вблизи границы с увеличенным удельным объемом образует в толще материала сплошную пространственную структуру, которая приводит к образованию в системе значительных равномерно распределенных напряжений сжатия. Последние способны существенно повысить прочность материала, а также прочность удержания зерен абразива. Такое явление можно рассматривать как эффект “химического закаливания” в многофазных стеклообразных материалах.

Регулируя процессы взаимопроникновения ионов, которые развиваются в стеклообразующих системах, путем варьирования составов и режимов термообработки многокомпонентных стекол можно получать стеклокомпозиты инструментального назначения с необходимыми физико-механическими свойствами.

1. *Аппен А. А.* Химия стекла. — Л.: Химия, 1970. — 352 с.
2. *Евстропьев К. К.* Диффузионные процессы в стекле. — Л.: Стройиздат, 1970. — 168 с.
3. *Ftischat G. H.* Ionic diffusion in oxide glasses. — Aedermannsdorf: Trans. Techn. Publ., 1975. — 182 p.
4. *Борисов А. Ф.* Поверхностная миграция окислов в силикатных расплавах // Физика и химия стекла. — 1976. — 2, № 4. — С. 334—340.
5. *Sen S., Stebbins J. F.* Na-ion transport in borate and germanate glasses and liquids: a Na²³ and B¹¹ NMR spin-lattice-relaxation study // Phys. Rev. B. — 1997. — 55, N 6. — P. 3512—3519.
6. *Ahmed A. A., Abdallah E. W.* Effect of ion exchange and heat treatment conditions on the diffusion of silver into a soda-lime-silica glass // Phys. Chem. Glasses. — 1997. — 38, N 1. — P. 42—50.
7. *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.
8. *Anderson O. L., Stuart D. A.* Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods // J. Amer. Ceram. Soc. — 1954. — 37, N 12. — P. 573—580.
9. *Филипович В. Н.* Теория электропроводности двухщелочных силикатных стекол и полищелочной эффект // Физика и химия стекла. — 1980. — 6, № 4. — С. 369—382.
10. *Kirchheim R.* Influence of disorder on the diffusion of alkali ions in SiO₂ and GeO₂ glasses // J. Non-Crystalline Solids. — 1983. — 55, N 2. — P. 243—255.
11. *Li W., Garofalini S. H.* Molecular dynamics simulation of lithium diffusion in Li₂O—Al₂O₃—SiO₂ glasses // Solid State Ionics. — 2004. — 166. — P. 365—373.
12. *McVay G. L., Day D. E.* Diffusion and internal friction in Na—Rb silicate glasses // J. Amer. Ceram. Soc. — 1970. — 53, N 9. — P. 508—513.
13. *Varshneya A. K., Cooper A. R.* Diffusion in the system K₂O—SrO—SiO₂: II, cation self-diffusion coefficients // Ibid. — 1972. — 55, N 4. — P. 220—223.

14. *Моисеев В. В., Пермякова Т. В., Соболев Е. В., Соколова Э. А.* Изучение взаимодействия щелочносиликатных стекол с расплавами солей, содержащими добавки двухвалентных катионов стекол // *Физика и химия стекла.* — 1982. — **8**, № 1. — С. 59—66.
15. *Шило А. Е.* Стеклопокрытия для порошков сверхтвердых материалов. — Киев: Наук. думка, 1988. — 208 с.
16. *Свиридов С. И., Лопатина Н. П., Макеева Н. М., Жабров В. А.* Изучение диффузионных процессов при контакте щелочных и щелочноземельных силикатных расплавов // *Физика и химия стекла.* — 1982. — **8**, № 3. — С. 291—296.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 17.05.07