

# ДИФФУЗИЯ ИОНОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВАХ

Кухаренко С. А.

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины  
04074, г. Киев, Украина, ул. Автозаводская, 2, E-mail: svetlana@ism.kiev.ua

Большой интерес к исследованию кинетики процессов, происходящих на границе двух силикатных стекол, связан с интенсивной разработкой линий оптической связи и созданием оптических элементов с закономерным распределением показателя преломления.

Практически во всех стеклообразных системах имеется, как правило, несколько ионов, способных к перемещению в свободном или связанном виде. Вопросам кинетики взаимодействия разных по составу стеклообразующих расплавов, связанной с диффузией катионов и подвижностью анионной матрицы расплава в литературе практически не уделено никакого внимания.

Одной из основных задач изучения процессов диффузии в многокомпонентных системах является идентификация независимых потоков частиц, так как они определяют суммарную кинетику взаимодействия и отвечают за величину и скорость образования диффузионной зоны.

С целью определения независимых потоков катионов исследовали диффузионную пару стекол в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . В стеклокомпозите на основе этих стекол независимые потоки катионов натрия и кремния из первого стекла и катионов свинца из второго стекла направлены навстречу друг другу и имеют одинаковый характер концентрационной зависимости (рис. 1).

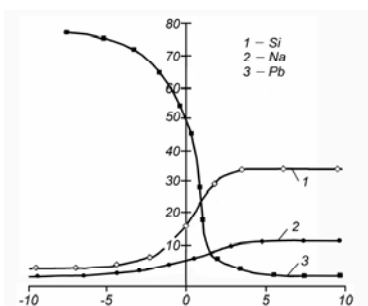
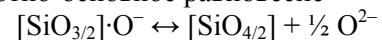


Рис. 1 Концентрационное распределение элементов в композите, термообработанном при 510 °C в течение 1ч

Такой характер диффузионной подвижности катионов позволяет рассматривать его с

позиций законов распределения компонентов между двумя несмешивающимися фазами.

Можно предположить следующий механизм взаимодействия. Кинетика взаимодействия разных по составу стеклообразующих расплавов связана с подвижностью фрагментов анионной матрицы расплава. Силикатные расплавы являются структурированными системами, т. е. их основу составляют ионные ассоциаты – группировки, сконструированные различным образом. Ионные ассоциаты первого расплава стекла в большей степени, чем второго расплава, будут представлять собой совокупность полярных тетраэдрических групп  $[\text{SiO}_{3/2}] \cdot \text{O}^-$ , а второго – неполярных  $[\text{SiO}_{4/2}]$ , поэтому вполне возможен обмен полярных группировок первого расплава на неполярные второго, но кислотно-основное равновесие



дает основание предположить, что в изучаемой диффузионной паре из второго расплава в первый движутся ионные ассоциаты, состоящие преимущественно из неполярных кремнекислородных группировок и катионы  $\text{Pb}^{2+}$ , а навстречу им движутся ионы кислорода, образующие второй независимый поток, и катионы  $\text{Si}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , компенсирующие отрицательный заряд.

По мере увеличения количества компонентов расплава усложняется и состав ионных ассоциатов. Диссоциация ионных ассоциатов допускает наличие в расплаве большого количества ионов, вплоть до ионов, не связанных в ионные ассоциаты  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ , причем их концентрация будет определяться константой равновесия соответствующей стадии диссоциации.

В пользу такого механизма говорят и факты, определяющие диффузионную подвижность – размеры и заряды мигрирующих частиц. Если сопоставить значения эффективных коэффициентов диффузии катионов натрия (при 600 °C –  $D_{\text{эф}} = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ ; при 650 °C –  $D_{\text{эф}} = 1,78 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ) с величинами эффективных коэффициентов диффузии кислорода (при 600 °C  $D_{\text{эф}} = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ ), то предположение о механизме процесса становится вполне вероятным.