

УДК 544.77.032.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТОСТИ
ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ НАТРИЙБОРСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ****И.К. Мешковский, А.О. Олехнович**

Представлена модель образования слоистых неоднородностей при выщелачивании натрийборсиликатного стекла состава Na 7/23 [1]. Полученные выщелачиванием элементы могут использоваться в качестве оптических элементов.

Ключевые слова: выщелачивание, моделирование, слоистость, страты, пористость, натрийборсиликатное стекло, пористая матрица, двухфазное стекло.

Введение

Изучению слоистости пористого стекла, полученного выщелачиванием натрийборсиликатных двухфазных стекол, посвящено несколько работ [1–5] (рис. 1). Особенно актуальны эти работы в связи с применением пористого стекла для изготовления оптических элементов [6–9]. Причины образования упомянутой слоистости недостаточно изучены. Настоящая работа посвящена моделированию процессов, развивающихся при выщелачивании, которые могут быть ответственны за образование слоистых осадков в пористом стекле.

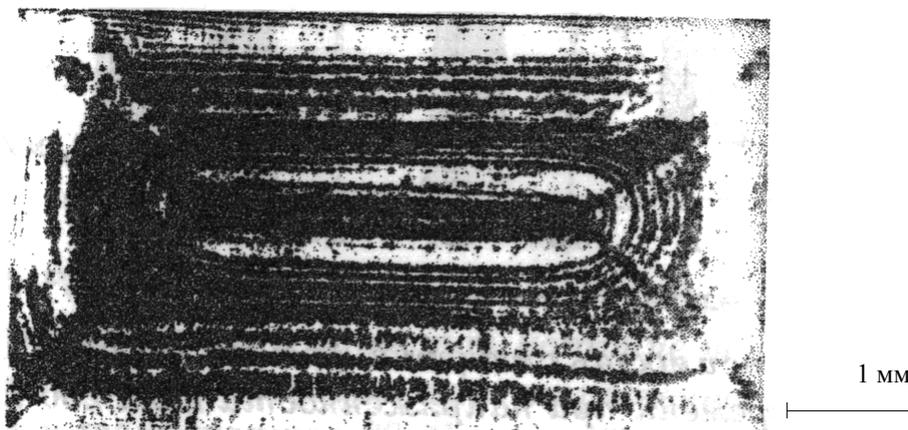


Рис. 1. Картина слоистых образований в пористом стекле. Изображение получено при фотографировании на просвет выщелоченного натрийборсиликатного образца из стекла ДВ-1М

Как известно, в натрийборсиликатном стекле, например состава Na 7/23 [1], прошедшем соответствующую термическую обработку, сосуществуют две фазы, пронизывающие одна другую: кремнеземистый каркас и растворимые в кислотах натрийборатные области, в которые входит некоторая доля кремнезема.

В процессе выщелачивания растворимая часть стекла постепенно переходит в раствор. Этот процесс характеризуется диффузионной кинетикой [10, 11]. При этом происходит постепенное углубление процесса растворения в поры образца, подвергающегося выщелачиванию. В работе впервые смоделирован механизм образования периодических неоднородностей преломления в пористых стеклах, полученных при выщелачивании натрийборсиликатных стекол ДВ-1М [12]. Актуальность работы связана с применением пористых стекол для изготовления оптических элементов, например активных элементов лазеров [13].

Описание модели

Механизм процесса может быть представлен следующим образом. По нашему предположению, процесс выщелачивания стекла начинается с адсорбции на поверхности ионов Si^+ и диффузии вглубь стекла протонов. Катионы водорода появляются в результате распада ионов гидроксония H_3O^+ , которые, как известно, присутствуют в водном растворе соляной кислоты. В контексте работы речь идет об ионах гидроксония, столкнувшихся с поверхностью образца и адсорбированных на ней. Протоны, оказавшиеся под поверхностью стекла, способны вносить существенные изменения в структуру стекла. Для обеспечения квазинейтральности системы на поверхность стекла притягиваются ионы Si^- . Таким образом, в начальный момент на поверхности стекла формируется двойной электрический слой, который в дальнейшем сдвигается вместе с зоной раздела фаз. По нашим оценкам, напряженность поля в нем составляет от $5 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^6$ В/см². Процесс формирования двойного электрического слоя связан с диффузией и накоплением протонов в приповерхностном слое стекла и соответствующим выстраиванием сольватированных ионов хлора непосредственно на поверхности стекла. Интересным экспериментальным фактом является задержка процесса выщелачивания от момента контакта раствора кислоты с поверхностью стеклянного образца. Эта задержка равна примерно 120 с. Именно в это время, по нашему мнению, формируется двойной электрический слой. За это время не наблюдается никаких изменений размеров образца стекла и не происходит изменение веса. После 120 с образцы начинают изменяться в размерах и весе.

По мере смещения процесса в толщу образца диффузионное сопротивление образующихся пор возрастает, и в зоне реакции начинается рост концентрации диффундирующих растворимых компонентов и снижение концентрации растворяющих компонентов. Кроме натрийборатных компонентов, в порах накапливается растворенный коллоидальный кремнезем, что приводит к торможению процесса растворения. Когда концентрация щелочных компонентов возрастает до определенного предела, происходит коагуляция коллоидного образования и выпадение на поверхность пор. Это приводит к резкому снижению диффузионного сопротивления, так как коллоидальный кремнезем занимал основное пространство пор, через которые происходит диффузия. Коагуляция коллоидального образования освобождает пространство пор, через которое происходит отток в раствор накопленных щелочных компонентов и приток из раствора кислоты. Процесс выщелачивания вновь интенсифицируется, и цикл повторяется вновь.

Расчетная модель

Представленный механизм может быть смоделирован следующим образом. Будем исследовать процесс, протекающий при контакте двухкомпонентной твердой фазы (А) и раствора (Б) (рис. 2). Месторасположение границы твердой и жидкой фаз перемещается вправо по мере растворения (А), перемещение границ описывается функцией $x=l(t)$. Концентрацию компонент твердой фазы (А) в растворе (Б) мы будем обозначать $U(x,t)$ и $V(x,t)$.

Предположим, что после попадания в раствор происходит диффузия компонентов, при этом компонент $V(x,t)$ выпадает в осадок со скоростью, пропорциональной его концентрации. Исходя из этих предположений, уравнения описывающие процесс диффузии могут быть записаны так:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - kV. \quad (2)$$

Здесь члены, содержащие коэффициенты диффузии D_{ik} – стандартные члены, описывающие двухкомпонентную диффузию (см., например, [14]), а член kV определяет процесс выпадения осадка.

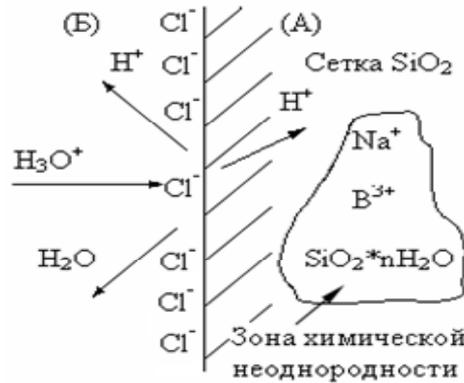


Рис. 2. Схема процесса распада ионов гидроксония при адсорбции на поверхности и образования потока протонов под поверхностью стекла

Граница фаз достигнет точки с координатой X в момент времени t , удовлетворяющий уравнению

$$x=l(t). \quad (3)$$

В этой точке выпадает осадок

$$N(x) = k \int_{\tau(x)}^{\infty} V(x,t) dt, \quad (4)$$

где через $\tau(x)$ мы обозначили функцию, обратную к (3), т.е. t – это момент времени, в который начнется выпадение осадка в токе с координатой x , $N(x)$ – приведенная концентрация осадка (если $n(x)$ – поверхностная концентрация осадка, то $SN(x)=n(x)$, где S – площадь поперечного сечения канала (А)).

Решение уравнения в общем виде позволило получить нам следующие результаты. Общее решение уравнения для случая

$$\Delta = D_{12}D_{21} - D_{11}D_{22} > 0 \quad (5)$$

имеет для пространственных координат вид

$$N = N_0 \cos(\omega x + \varphi_0) + N_1(x), \quad (6)$$

где N_0 и φ_0 – произвольные постоянные, $\omega = \sqrt{\frac{kD_{11}}{\Delta}}$, $N_1(x)$ – частное решение уравнения (4). Не вдаваясь в механизм возникновения колебаний (для этого было бы необходимо составлять краевые условия, исследовать вид $V[x, \tau(x)]$ и $\frac{\partial V[x, \tau(x)]}{dx}$ и т.д.), мы

можем утверждать, что в случае (5) происходит периодическое по пространственной переменной выпадение осадка с пространственным периодом

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \sqrt{\frac{\Delta}{kD_{11}}}. \quad (7)$$

В важном для нас случае, когда $D_{12}D_{21} \gg D_{11}D_{22}$ (скажем, если $D_{22}=0$) и $D_{12} \sim D_{21} \sim D_0$,

$$T \sim 2\pi \frac{D_0}{\sqrt{kD_{11}}}. \quad (8)$$

Отметим, что формула (11) имеет смысл лишь при $N > 0$, что возможно, если $N_1 > |N_0|$. (9)

В случае $\tau = \frac{1}{c}x$ (граница движется с постоянной скоростью c) и $V[x, \tau(x)] = a_1$, $U[x, \tau(x)] = a_2$, $\frac{dV[x, \tau(x)]}{dx} = \epsilon$, где a и ϵ – константы (такое предположение вполне до-

пустимо, так как эти величины изменяются достаточно медленно; впрочем, его можно было бы и не делать, это существенно усложнило бы дальнейшие выкладки, но привело бы к полностью аналогичным результатам),

$$f(x) = a_1 - \frac{D_{21}}{D_{11}} - \frac{\Delta a}{c} = const,$$

и частное решение $N_1 = f$. При этом значительные по амплитуде колебания осадка будут иметь место лишь в случае

$$D_{11} \gg \frac{D_{21}a_2 + \Delta a c^{-1}}{a_1}. \quad (10)$$

Резюмируя рассуждения, относящиеся к формулам (5) и (10), мы можем сформулировать условия, при которых процесс выпадения осадка носит выраженный периодический характер:

- превалирует «перекрестная диффузия» (в (10) член $D_{12}D_{21}$ превышает $D_{11}D_{22}$);
- D_{11} – достаточно большая величина (в смысле оценки (10)).

Из этих двух условий следует, что для одновременного выполнения (5) и (10) коэффициент D_{22} должен быть мал.

При выщелачивании пористого стекла роль компонента U могут играть щелочные компоненты, а роль V – растворимая часть SiO_2 . При этом процесс диффузии SiO_2 практически целиком определяется сопутствующей диффузией щелочных компонентов, и коэффициент D_{22} пренебрежимо мал.

Отметим, что в широком смысле рассмотренный процесс описывает самоорганизацию открытой диффузной системы (открытость связана с наличием подвижной границы фаз).

Заключение

В статье представлена модель, дающая возможность объяснения появления периодического изменения плотности при выщелачивании двухфазного натрийборсиликатного стекла. Приведен математический аппарат, используемый для описания процесса выщелачивания, и определены условия, при которых выпадение осадка носит ярко выраженный периодический характер.

Литература

1. Молчанова О.С. Натриевоборсиликатные и пористые стекла. – М.: Оборонгиз, 1961, 162 с.
2. Жданов С.П. Структура пористых стекол по адсорбционным данным // Труды ГОИ. – 1956. – Т. 24. – Вып. 145. – С. 86–114.

3. Добычин Д.П. Проведение теплохимического диффузионного процесса с постоянной скоростью // ДАН СССР. – 1958. – Вып. 119. – С. 967–970.
4. Альтшулер Г.Б., Баханов В.А., Дульнева Е.Г., Мешковский И.К. Исследование оптических характеристик активных элементов из кварцевого микропористого стекла // Оптика и спектроскопия. – 1983. – Т. 55. – Вып. 2. – С. 369–374.
5. Сиренек В.А., Антропова Т.В., Кутчиев А.И., Чирков А.В., Анфимова И.Н. Расчет кинетики взаимодействия щелочно-боросиликатных стекол с водными растворами // Физика и химия стекла. – 2004. – Т. 30. – Вып. 1. – С. 24–35.
6. Дульнев Г.Н., Земский В.И., Крынецкий Б.Б., Мешковский И.К., Прохоров А.М., Стельмах О.М. Твердотельный перестраиваемый лазер на микрокомпозиционном матричном материале // Изв. АН СССР. – 1979. – Сер. физ. – Т. 43. – Вып. 2. – С. 237–238.
7. Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Крылов К.И., Мешковский И.К., Урбанович С.С. Генерационные характеристики лазера на родамине 6Ж в микропористом стекле // ЖПС АН БССР. – 1982. – Т. 36. – Вып. 4. – С. 592–599.
8. Карпов Н.В., Мешковский И.К., Петров Ю.Н., Петров Р.С., Прохоров А.М. Лазерное управление проницаемостью молекулярного сита // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 30. – вып. 1. – С. 48–52.
9. Алиев Ф.М., Баушев В.Н., Дульнев Г.Н., Мешковский И.К., Прохоров А.М. Опто-электронная ячейка на термически управляемом рассеянии света в гетерогенной системе «пористое стекло-жидкий кристалл» // ДАН СССР. – 1980. – Т. 253. – Вып. 3. – С. 598–600.
10. Жданов С.П. Химическая устойчивость щелочносиликатных стекол и ее связь с координацией катионов. Вакансионный механизм выщелачивания // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4. – Вып. 5. – С. 505–514.
11. Мешковский И.К. О кинетике выщелачивания ликвировавших стекол // ЖПХ АН СССР. – 1984. – Вып. 1. – С. 45–49.
12. ОСТ 3-1899-81.
13. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. – СПб: СПб ГУИТМО, 2005. – 176 с.
14. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964. – 488 с.

- Мешковский Игорь Касьянович** – Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, зав. кафедрой, доктор технических наук, профессор, igorkm@runnet.ru
- Олехнович Артем Олегович** – Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, ассистент, romanart1@inbox.ru