

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.

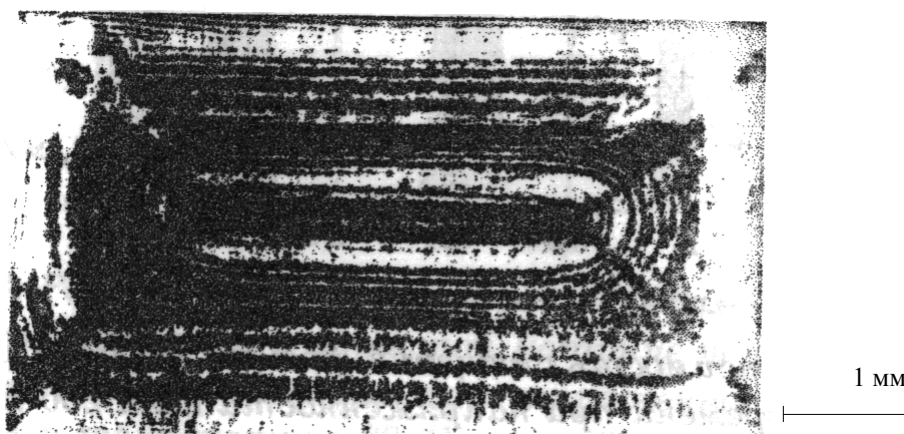


Рис. 1. Картина слоистых образований в пористом стекле. Изображение получено при фотографировании на просвет выщелоченного натрийборсиликатного образца из стекла ДВ-1М

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  $\text{Cl}^-$  и диффузии вглубь стекла протонов. Катионы водорода появляются в результате распада ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 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  $\text{Cl}^-$ . 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/см<sup>2</sup>. 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.

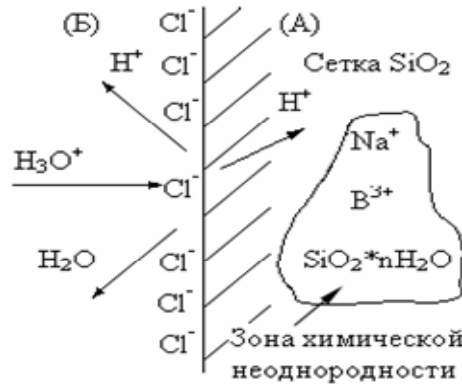


Рис. 2. Схема процесса распада ионов гидроксония при адсорбции на поверхности и образования потока протонов под поверхностью стекла

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  $\varphi_0$  – 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  $\epsilon$  – 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  $\text{SiO}_2$ . При этом процесс диффузии  $\text{SiO}_2$  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@gunnet.ru
- Олехнович Артем Олегович** – Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, ассистент, romanart1@inbox.ru