

5. Yurov, V. M., Laurinas, V. Ch., & Huchenko, S. A. (2013). Nekotorye voprosy fiziki prochnosti metallicheskikh nanostruktur [Some questions of the physics of strength of metallic nanostructures]. – *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniia klasterov, nanostruktur I nanomaterialov – Physicochemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials, Vol. 5*, 408–412 [in Russian].
6. Bohdanov, K. Yu. (2008). Pochemu nanochastizy plaviatia pri nizkoi temperature? [Why do nanoparticles melt at low temperature?]. *Nanometr. nanometer.ru*. Retrieved from http://www.nanometer.ru/2008/02/19/nanochastici_temperatura_plavlenia_6057.html [in Russian].
7. Wagener, M., & Gunther, B. (1998). *Progress in Colloid and Polymer Science, Vol. 111*, 78–81.
8. Novikov, M. V., Sadokhin, V. V., Perevertailo, V. M. et al. (2012). Ekolohichno chysta tekhnolohiia plazmovoho dyspehuvannia elektroprovadnykh materialiv z odnostadiinym ziklom vyhotovlennia suspensii nanochastinok u shirokomu spektri ridkykh osnov [Eco-clean technology of plasma dispersion of electrical materials with a single-cycle of the preparation of the suspension nanoparticles at a wide range spectrum of liquid bases]. *Poroshkova metallurhiia – Powder metallurgy*, 1-2, 34–45.
9. Promokhov, A. A. (2012). *Kompiuternoe modelirovanie raspyleniia tverdykh tel ionnym puchkom* [Computer simulation of solid-state sputtering with an ion beam]. Moscow: MSU, Physical faculty of the Moscow State University

УДК 666.11.01:621.921-419

DOI: 10.33839/2223-3938-2018-21-1-448-457

С. А. Кухаренко, канд. техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2,
04074 г. Киев, e-mail: svetlana0401@ukr.net*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИЛЫ ПОЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КАТИОНОВ НА ИОННУЮ ДИФФУЗИЮ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Изложены основные результаты исследования влияния силы поля различных катионов на ионную диффузию в силикатных многокомпонентных системах, которые широко используются в качестве связующих инструментальных абразивсодержащих 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: *стекло, щелочные и щелочноземельные катионы, диффузия, энергия активации диффузии, эффективный коэффициент диффузии, абразивсодержащие композиты.*

Введение

При изготовлении абразивного инструмента из сверхтвердых материалов (СТМ) на керамических связках в качестве связующего нашли применение стеклообразные материалы, обладающие достаточной твердостью, прочностью и адгезией к порошкам СТМ. Стеклообразные связующие отличаются невысокой адгезией к обрабатываемым материалам.

Это позволяет создать в зоне обработки условия, обеспечивающие высокие производительность обработки и качество обработанной поверхности.

Основным требованием, предъявляемым к стеклообразным связующим для изготовления композиционных материалов на основе порошков алмаза и кубического нитрида бора (сBN), является низкая температура размягчения, которая должна быть ниже пороговой температуры начала окисления порошков сверхтвердых материалов. Так как температура окисления порошков СТМ в зависимости от зернистости составляет 500–800 °С, в качестве стеклообразных связующих целесообразно использовать легкоплавкие стекла с температурой трансформации ниже 600 °С.

Среди многообразия легкоплавких стекол наиболее перспективными с точки зрения их использования в качестве основы стеклокомпозиционных материалов инструментального назначения могут быть стекла свинецсодержащих систем в смеси со стеклами различных силикатных систем с добавкой оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Свинецсодержащие стекла имеют, как правило, низкую температуру размягчения и в зависимости от состава отличаются высокой кристаллизационной способностью. Стекла в силикатных системах на основе оксидов щелочных и щелочноземельных металлов отличаются высокой смачивающей способностью к алмазу и сBN и химически не взаимодействуют с ними в интервале температур 500–1000 °С с выделением газообразных веществ на границе раздела фаз.

С целью получения стекломатериалов со специальными свойствами используют способ соединения при термообработке стекол различного химического состава, в том числе и свинецсодержащих со стеклами в силикатных системах на основе оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. В процессе термообработки более легкоплавкое стекло растворяет тугоплавкое. Использование смеси двух и более стекол в различных многокомпонентных оксидных системах с разными температурами трансформации позволяет получать композиционные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. При этом температуры изготовления композитов намного ниже, чем температуры для таковых на основе чистых стекол, что существенно повышает энергосбережение и в тоже время позволяет повысить физико-механические свойства композитов за счет использования стеклоосновы различного химического состава [1].

К малоизученным относятся вопросы исследования миграционных процессов в многокомпонентных силикатных системах и влияние составов стекол на эти процессы. Исследованию влияния размера и заряда щелочных и щелочноземельных катионов в силикатных стеклах на их миграционные свойства посвящено сравнительно небольшое количество работ [2–4], 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+} в свинцовоборосиликатное стекло. Составы стекол приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы исследуемых стекол

Номер стекла	Состав стекла, % (мол.)											
	Na ₂ O	Li ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	PbO	ZnO	MgO	BaO	TiO ₂
1	20	–	–	–	5	10	65	–	–	–	–	–
2	–	20	–	–	5	10	65	–	–	–	–	–
3	–	–	20	–	5	10	65	–	–	–	–	–
4	–	–	–	20	5	10	65	–	–	–	–	–

5	20	–	–	–	–	10	65	–	–	5	–	–
6	20	–	–	–	–	10	65	–	–	–	5	–
9	–	–	–	–	–	15	5	55	25	–	–	–

Изучение закономерностей диффузии ионов помогут 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 исследования и их обсуждение

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 остаются не разработанными.

Для исследованных стекол 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 конечно разностной аппроксимацией градиента. Эффективные коэффициенты диффузии приведены в табл. 2 с доверительной вероятностью 95 %, относительная ошибка не превышала 25 %.

Таблица 2. Эффективные коэффициенты диффузии ($D_{эф}$, см²/с) в диффузионной паре щелочноборосиликатное–свинцовоборосиликатное стекло при различных температурах диффузионного отжига

T, °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 $D = D_0 \exp(-\frac{\Delta E}{RT})$, описывающее экспериментально наблюдаемую линейную зависимость между логарифмом исследуемого свойства и обратной температурой. Параметры температурной зависимости (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации ΔE) определяются природой мигрирующих катионов и физико-химическими свойствами вещества [2–7]. Для процессов многокомпонентной диффузии величины ΔE и D_0 физического смысла не имеют и могут рассматриваться 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 $\Delta E = -R \frac{d \ln D}{d(1/T)}$ 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. 1, где приведена зависимость диффузионной подвижности ($\lg D$) щелочных и щелочноземельных катионов от обратной температуры для щелочносиликатных стекол в интервале температур 440–650 °С.

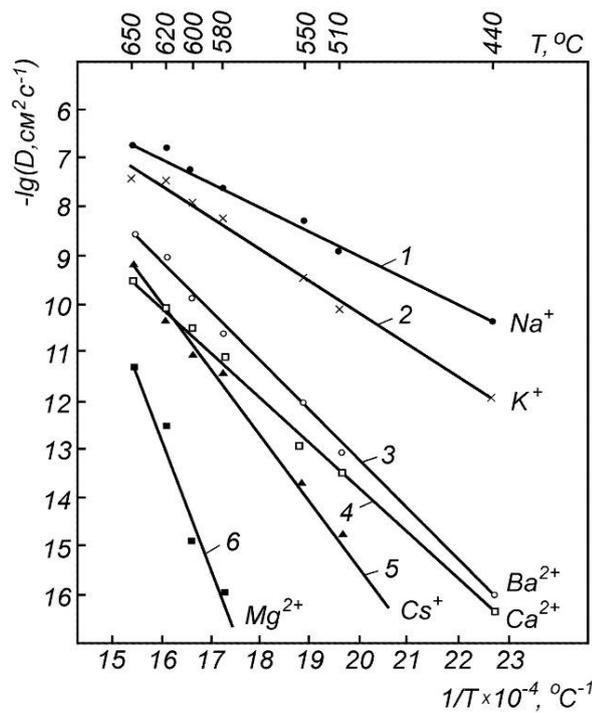


Рис. 1. Температурная зависимость эффективных коэффициентов диффузии различных катионов в расплаве стекла системы $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

В интервале температур 440–650 °С зависимость $\lg D$ щелочных и щелочноземельных катионов от обратной температуры удовлетворительно описывается уравнением $\lg D = \lg D_0 - \frac{E_{\text{дифф}}}{2.3RT}$, где D – коэффициент диффузии при температуре T, K , D_0 – предэкспоненциальный множитель, $E_{\text{дифф}}$ – энергия активации диффузии, R – газовая постоянная.

Так как опытным путем определены значения эффективных коэффициентов диффузии при семи различных температурах, можно составить семь условных уравнений. Эта система уравнений приводится к двум нормальным уравнениям относительно

неизвестных $\lg D_0$ и $E_{\text{дифф}}$. Решая эти уравнения, получили параметры температурной зависимости коэффициентов диффузии, которые приведены в табл. 3.

Таблица 3. Диффузия щелочных и щелочноземельных катионов в диффузионной паре щелочноборосиликатное–свинцовоборосиликатное стекло в интервале температур 440–650 °С

Катион	$-\lg D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E_{\text{дифф}}, \text{кДж/моль}$
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

На рис. 2 приведены зависимости диффузионной подвижности щелочных и щелочноземельных катионов щелочносиликатных стекол в расплаве стекла системы $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от величины ионного радиуса катионов при 620 °С.

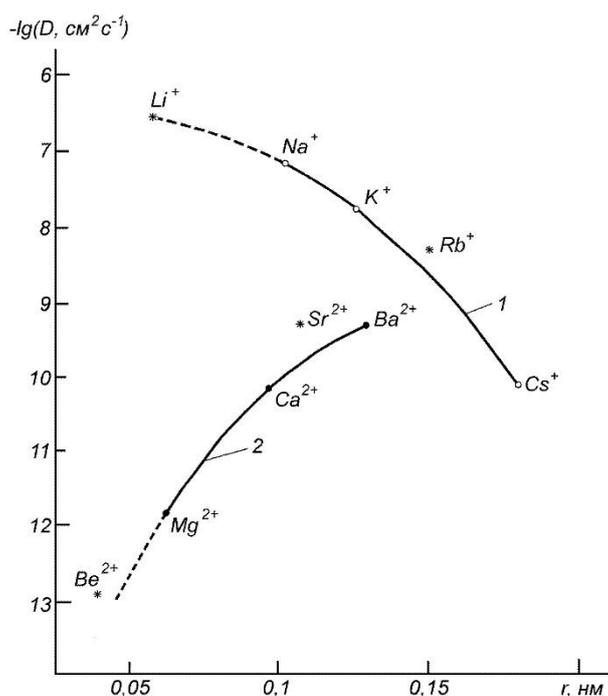


Рис. 2. Зависимость диффузионной подвижности щелочных (1) и щелочноземельных (2) катионов в расплаве стекла системы $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от величины их ионного радиуса при 620 °С (* и штриховые линии – данные литературных источников)

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 интервале температур 580–650 °С на три-четыре порядка меньше, чем D_{Na} (см. табл. 2). Диффузия ионов Li^+ и Rb^+ нами не исследовалась, но данные литературных источников [8], где приведены коэффициенты диффузии катионов Li^+ при различных температурах в

литиевосиликатном стекле и [9], 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. 2 и имеют ту же тенденцию, что и исследованные нами щелочные катионы, т. е. при увеличении ионного радиуса диффузионная подвижность катиона уменьшается.

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

Зависимость диффузионной подвижности щелочноземельных катионов от размера катиона имеет другой характер. Диффузионная подвижность Ca^{2+} и Ba^{2+} меняется незначительно и близка к подвижности цезия. В этой же области находится и стронций [10]. Из исследованных стекол минимальная скорость диффузии отмечена у катионов Mg^{2+} , который имеет меньший ионный радиус (ионный радиус уменьшается в ряду $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Be}^{2+}$). Катион бериллия имеет наименьший размер и его диффузионная подвижность, судя по [5, 11] меньше, чем у магния.

Из вышеизложенного следует, что коэффициент диффузии щелочных и щелочноземельных катионов в паре щелочносиликатное–свинцовоборосиликатное стекло не является однозначной функцией ионного радиуса щелочных и щелочноземельных катионов, а зависит от множества факторов, в т. ч. структурных, химических, энергетических.

Отмеченные закономерности по влиянию величины ионного радиуса катиона на его диффузионную подвижность схожи еще с одним свойством стекла, зависящим от структуры – смачиванием различных поверхностей расплавами стекол. 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 литиевые расплавы 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 [12].

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

Сопоставление диффузионных характеристик щелочных и щелочноземельных катионов в диффузионной паре щелочноборосиликатное–свинцовоборосиликатное стекло с ионным потенциалом катиона Z/R , где Z – заряд иона, R – его радиус, приведено в табл. 4.

С повышением температуры термообработки до 650°C энергия активации диффузии уменьшается за счет повышения разницы мольных объемов замещающихся компонентов стекол, причем энергия активации диффузии в пределах $440-550^\circ\text{C}$ в $\sim 1,2-1,4$ раза выше соответствующей энергии активации на участке $550-650^\circ\text{C}$ (см. табл. 3 и 4).

Как видно из табл. 4 для однозарядных щелочных ионов с уменьшением ионного потенциала катиона происходит монотонное уменьшение коэффициента диффузии и увеличение энергии активации диффузии. Двухзарядные щелочноземельные катионы можно

разделить на две группы, в которых коэффициент диффузии практически постоянный: первая группа – Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и вторая – Mg^{2+} , Be^{2+} .

Таблица 4. Параметры диффузии щелочных и щелочноземельных катионов в диффузионной паре щелочноборосиликатное–свинцовоборосиликатное стекло в интервале температур 550–650 °С

Катион	Ионный потенциал катиона, Z/R	$D_{620\text{ °С}}$, $см^2/с$	Энергия активации, $E_{дифф}$, кДж/моль
Li^+	1,67	$3,02 \cdot 10^{-7}$ [8]	–
Na^+	1,05	$7,08 \cdot 10^{-8}$	219,9
K^+	0,75	$1,99 \cdot 10^{-8}$	260,5
Rb^+	0,68	$6,45 \cdot 10^{-9}$ [9]	–
Cs^+	0,59	$7,94 \cdot 10^{-11}$	637,6
Ba^{2+}	1,48	$5,37 \cdot 10^{-10}$	349,16
Sr^{2+}	1,79	$6,30 \cdot 10^{-10}$ [10]	–
Ca^{2+}	2,02	$1,25 \cdot 10^{-10}$	412,42
Mg^{2+}	3,08	$3,16 \cdot 10^{-13}$	900,8
Be^{2+}	5,71	$1,26 \cdot 10^{-13}$ [11]	–

Зависимость энергии активации диффузии щелочных и щелочноземельных катионов от величины ионного радиуса приведена на рис. 3.

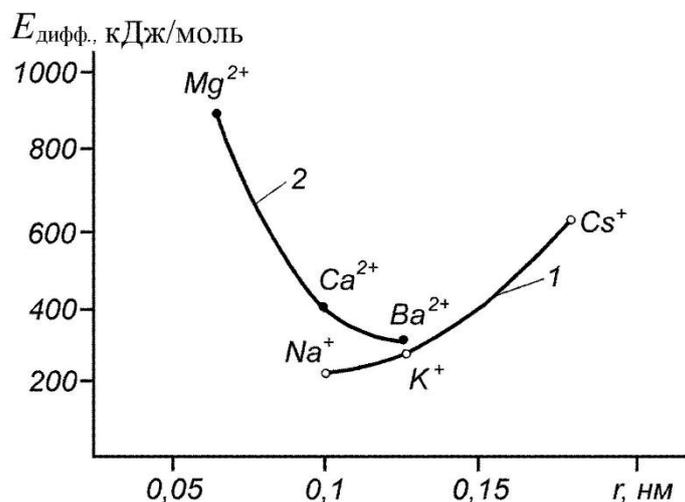


Рис. 3. Зависимость энергии активации диффузии щелочных (1) и щелочноземельных (2) катионов в расплаве стекла системы $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ от величины ионного радиуса катионов в интервале температур 550–650 °С

К сожалению, в литературе полностью отсутствуют данные об исследовании диффузионной подвижности щелочных и щелочноземельных катионов при взаимодействии расплавленных многокомпонентных стекол и их сравнительные характеристики 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 $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ от

величины ионного радиуса катионов не может быть сравнена с какими-либо другими результатами. Однако, известно [13], 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 диффузионной разности потенциалов проявляется тем в более сильной 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. 2), а в случае взаимной диффузии $Ba^{2+} \leftrightarrow 2Li^+$ наоборот. С повышением температуры различия подвижностей диффундирующих ионов нивелируются.

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.

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.

Выводы

В [5] встречаются зависимости энергии активации электропроводности твердых стекол от величины заряда катионов. Характер зависимости практически такой же, как в настоящем исследовании, но величины энергии активации гораздо меньше, причем для щелочноземельных катионов различие гораздо больше, чем для однозарядных щелочных. По-видимому, при самодиффузии катион, преодолевший потенциальный барьер и совершивший диффузионный скачок, переходит в вакантный узел или междоузлие и попадает в позицию, эквивалентную той, где он находился. В нашем случае, совершив диффузионный скачок, катион оказывается в узле или междоузлии в кислородном полиэдре, не отвечающем его координации. Вероятно, различие в величинах энергии активации и заключается во вкладе в энергию активации величины, необходимой для перестройки кремнекислородной матрицы стекла в соответствии с координационными требованиями диффундирующего катиона.

Таким образом, при переходе от стекол с щелочными катионами (Na^+ , K^+ , Cs^+) к стеклам с щелочноземельными катионами (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) в интервале температур 440–650 °С скорость диффузии уменьшается, а энергия активации увеличивается двукратно за счет увеличения энергии переноса двухзарядных ионов.

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.

Викладено основні результати дослідження впливу сили поля різних катіонів на іонну дифузію в силікатних багатоконпонентних системах, які широко використовуються в якості зв'язуючих

інструментальних абразивовмісних композиційних матеріалів різного функціонального призначення. Показано, що, ефективні коефіцієнти дифузії лужного та лужноземельного катіонів в дифузійній парі не є однозначною функцією іонного радіуса катіона, а залежать від структурних факторів і енергії зв'язку з іншими іонами розплаву.

Ключові слова: скло, лужні та лужноземельні катіони, дифузія, енергія активації дифузії, ефективний коефіцієнт дифузії, абразивовмісні композити.

S. A. Kukharenko

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE POWER OF THE FIELD OF VARIOUS CATIONS ON ION DIFFUSION IN MULTICOMPONENT SILICATE SYSTEMS

The main results of the investigation of the effect of the field strength of various cations on ion diffusion in silicate multicomponent systems are widely used as bonding tool abrasive composite materials of various functional purposes. It is shown that the effective diffusion coefficients of alkali and alkaline-earth cations in the diffusion vapor are not a single-valued function of the ionic radius of the cation, but depend on structural factors and binding energy with other ions of the melt.

Key words: glass, alkaline and alkaline-earth cations, diffusion, diffusion activation energy, effective diffusion coefficient, abrasive-containing composites

Литература

1. Кухаренко С. А., Шило А. Е., Бондарев Е. К. Структурные превращения в смеси стекол натрийборосиликатной и свинцовоцинкборосиликатной систем при нагреве // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 4. – С. 47–55.
2. Sen S., Stebbins J. F. Na-ion transport in borate and germanate glasses and liquids: a Na²³ and B¹¹ NMR spin-lattice-relaxation study // Physical Review B. – 1997. – 55. – N 6. – P. 3512–3519.
3. 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 // Physics and Chemistry of Glasses. – 1997. – 38. – N 1. – P. 42–50.
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. 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.
6. Филипович В. Н. Теория электропроводности двушлочных силикатных стекол и полищелочной эффект // Физика и химия стекла. – 1980. – 6. – № 4. – С. 369–382.
7. 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.
8. Li W., Garofalini S. H. Molecular dynamics simulation of lithium diffusion in Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses // Solid State Ionics. – 2004. – 166. – P. 365–373.
9. 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.
10. Varshneya A. K., Cooper A. R. Diffusion in the system K₂O–SrO–SiO₂: II, cation self-diffusion coefficients // J. Amer. Ceram. Soc. – 1972. – 55. – N 4. – P. 220–223.
11. Моисеев В. В., Пермькова Т. В., Соколов 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.
12. Шило А. Е. Стеклопокрытия для порошков сверхтвердых материалов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 208 с.

13. Свиридов С. И., Лопатина Н. П., Макеева Н. М., Жабрев В. А. Изучение диффузионных процессов при контакте щелочных и щелочноземельных силикатных расплавов // Физика и химия стекла. – 1982. – 8. – № 3. – С. 291–296.

Поступила 16.04.18

References

1. Kukharenko, S.A., Shilo, A. E., & Bondarev, E. K. (2005). Strukturnye prevrashcheniia v smesi stekol natriiborosilikatnoi i svintsovotsinkborosilikatnoi sistem pri nagreve [Structural transformations in a mixture of glasses of sodium borosilicate and lead-zinc borosilicate systems under heating]. *Sverkhtverdye Materialy. – Journal of Superhard Materials*, 4, 47–55 [in Russian].
2. Sen S., & Stebbins J. F. (1997). Na-ion transport in borate and germanate glasses and liquids: a Na^{23} and B^{11} NMR spin-lattice-relaxation study. *Physical Review B*, Vol. 55, 6, 3512–3519.
3. Ahmed A. A., Abdallah E. W. (1997). Effect of ion exchange and heat treatment conditions on the diffusion of silver into a soda-lime-silica glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 38, 1, 42–50.
4. Kirchheim R. (2003). On the mobility of alkaline earth ions in mixed alkali alkaline earth silicate glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 328, 1-3, 157–163.
5. Anderson O. L., & Stuart D. A. (1954). Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods. *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 37, 12, 573–580.
6. Filipovich, V. N. (1980). Teoriia elektroprovodnosti dvushchelochnykh silikatnykh stekol i polishchelochnoi effekt [The theory of the electrical conductivity of two-alkali silicate glasses and the polyalkaline effect]. *Fizika i khimiya stekla. – Physics and Chemistry of Glass*, 6, 4, 369–382 [in Russian].
7. Kirchheim, R. (1983). Influence of disorder on the diffusion of alkali ions in SiO_2 and GeO_2 glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 55, 2, 243–255.
8. Li, W., & Garofalini, S. H. (2004). Molecular dynamics simulation of lithium diffusion in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. *Solid State Ionics*, Vol. 166, 365–373.
9. McVay, G. L., & Day, D. E. (1970). Diffusion and internal friction in Na–Rb silicate glasses. *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 53, 9, 508–513.
10. Varshneya, A. K., & Cooper, A. R. (1972). Diffusion in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$: II, cation self-diffusion coefficients. *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 55, 4, 220–223.
11. Moiseev, V. V., Permiakova, T. V., Sobolev, E. V., & Sokolova, E. A. (1982). Izuchenie vzaimodeistviia shchelochnosilikatnykh stekol s rasplavami solei, soderzhashchimi dobavki dvukhvalentnykh kationov stekol [Study of the interaction of alkali silicate glasses with salt melts containing additions of bivalent cations of glasses]. *Fizika i khimiya stekla – Physics and Chemistry of Glass*, 8, 1, 59–66 [in Russian].
12. Shilo, A. E. (1988). *Steklopokrytiia dlia poroshkov sverkhtverdykh materialov [Glass coverings for powders of superhard materials]*. Kiev: Nauk. dumka [in Russian].
13. Sviridov, S. I., Lopatina, N. P., Makeeva, N. M., & Zhabrev, V. A. (1982). Izucheniye diffuzionnykh protsessov pri kontakte shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh silikatnykh rasplavov [Study of diffusion processes upon contact of alkaline and alkaline-earth silicate melts]. *Fizika i khimiya stekla – Physics and Chemistry of Glass*, 8, 3, 291–296 [in Russian].