

Научная статья
УДК 544.016
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.068

ДИФфуЗИОННОЕ И ИОНООБМЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Наталья Геральдовна Тюрнина¹, Сергей Иванович Свиридов², Зоя Геральдовна Тюрнина³

^{1–3}Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

¹turnina.ng@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

²sviridov@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1085-8900>

³turnina.zg@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

Аннотация

Дан краткий обзор проводимых в Институте химии силикатов работ, посвящённых диффузионному и ионообменному формированию новых стеклообразных материалов и покрытий.

Ключевые слова:

ионный обмен, диффузия, силикатные стекла, ионообменное упрочнение

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Финансирование:

государственное задание на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Для цитирования:

Тюрнина Н. Г., Свиридов С. И., Тюрнина З. Г. Диффузионное и ионообменное формирование новых стеклообразных материалов и покрытий // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 414–423. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.068.

Original article

DIFFUSION AND ION EXCHANGE FORMATION OF NEW GLASSY MATERIALS AND COATINGS

Natalia G. Tyurnina¹, Sergey I. Sviridov², Zoya G. Tyurnina³

^{1–3}I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of the RAS (ICS RAS), St. Petersburg, Russia

¹turnina.ng@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

²sviridov@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1085-8900>

³turnina.zg@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

Abstract

The paper presents a brief overview of the work carried out at the Institute of Silicate Chemistry, and devoted to the diffusion and ion exchange formation of new glassy materials and coatings.

Keywords:

Ion exchange, diffusion, silicate glasses, ion exchange hardening

Acknowledgements:

the work was performed within the framework of the state assignment for research of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), a subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Funding:

state assignment for research of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation:

Tyurnina N. G., Sviridov S. I., Tyurnina Z. G. Diffusion and ion exchange formation of new glassy materials and coatings // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 414–423. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.068.

Введение

Важной задачей химии материалов является создание физико-химических основ получения композиционных, керамических, стеклообразных, полимерных, металлических материалов и покрытий с заданными свойствами и функциями. Метод диффузионного формирования является одним из способов получения новых стеклообразных материалов.

Диффузионные процессы лежат в основе многих физико-химических свойств стёкол и стеклообразующих расплавов. Кинетика гетерофазных реакций, процессов фазовой дифференциации, ионообменные свойства, удельная электропроводность и числа переноса, вязкость и ряд других свойств определяются в конечном итоге подвижностью катионов или анионных группировок.

Практическое использование диффузионных процессов в стеклообразных системах позволяет создавать новые неорганические материалы с заданными или улучшенными свойствами. Без понимания закономерностей диффузии в многокомпонентных оксидных системах, находящихся в твёрдом, высоковязком или расплавленном состоянии, невозможно решение задач, связанных с модификацией поверхности стекла, интенсификацией процессов ионообменного упрочнения и окрашивания стекла. Особо важно значение процессов диффузии при создании оптических сред с закономерным распределением показателя преломления — самофокусирующих волокон, планарных волноводов, переключателей, микролинз, дифракционных решёток, а также других элементов интегральной оптики, на базе которых возможно создание качественно новых устройств передачи, приёма, обработки и хранения информации.

Диффузионные процессы в оксидных стёклах и расплавах имеют существенное значение для технологии металлургических производств, при формировании стеклокерамических покрытий для защиты металлов от воздействия агрессивных сред. В ряду других задач, требующих изучения диффузии в оксидных стёклах, следует упомянуть проблему утилизации радиоактивных отходов, путём их стеклования. Проблемы геохимии и геохронологии послужили стимулом для изучения диффузии различных элементов в вулканических стёклах, базальте и других природных оксидных минералах.

Исследование процессов диффузии в ИХС РАН проводятся на протяжении более полувека.

Под руководством В. В. Моисеева методически изучен обмен щелочных ионов в системах *стекло — расплавленная соль*, процессов взаимодействия стеклообразных силикатных расплавов, а также распределение ионов в поверхностном слое стекла, прошедшего обменную обработку методом рентгеноэлектронной спектроскопии [1]. Полученные результаты нашли практическое применение и послужили основой для выработки рекомендаций по совершенствованию технологий ионообменного поверхностного упрочнения стекла, в частности, на технологической линии ионообменного упрочнения листового стекла на Мишеронском заводе «Пионер», получения градиентных оптических элементов, окрашенных стёкол. Так, в частности, был разработан метод получения окрашенных полупрозрачных изделий из стекла с повышенной химической стойкостью [2]. В 1980 г. за разработку ионообменного метода получения самофокусирующихся линз В. В. Моисеев был награждён золотой медалью ВДНХ СССР.

В 1961 г. В. В. Моисеев был ответственным исполнителем по теме «Разработка методов радиоактивационного анализа кремнезёма особой чистоты и кремния». В результате была разработана универсальная схема (методика) разделения 28 микропримесей для радиоактивационного определения примесей в полупроводниковых материалах, которая долгие годы оставалась одной из лучших в мире.

В 1974 г. по поручению АН СССР и Министерства стройматериалов В. А. Жабров возглавил работу, посвящённую изучению диффузии в промышленных стёклах Саратовского завода технического стекла (связанную с разработкой промышленной технологии получения поверхностно окрашенных стёкол) и влияния электрического поля, связанного с разработкой промышленной технологии упрочнения листового стекла [3].

Совместно с Институтом стекла велись работы по выбору оптимальных режимов ионообменной обработки листового стекла, было получено два авторских свидетельства на раствор для обработки стеклоизделий и устройство для упрочнения стекла.

Изучение взаимодействия катионов в расплавленных силикатных стёклах позволило разработать метод получения градиентных оптических элементов (световодов) методом двойного тигля и плоских фокусирующихся линз.

В 1990-е гг. по заказу фирмы «Корнинг» (Corning) велись работы, направленные на разработку заглубленных волноводов методом ионного обмена под действием электрического поля.

Под руководством д-ра хим. наук С. И. Свиридова была изучена кинетика ионообменного взаимодействия стёкол с расплавами неорганических солей ионообменных процессов для большого числа обменивающихся катионов, составов стёкол и солевых расплавов, определены константы равновесия, коэффициенты селективности, рассчитаны энтальпии смешения, коэффициенты активности, другие термодинамические характеристики. Впервые изучен процесс равновесного обмена трёх щелочных катионов между стеклом и смесью расплавленных солей.

В результате систематического изучения диффузионных процессов в стёклах, основанного на применении радиоактивных изотопов, установлены факторы, определяющие диффузионную подвижность катионов, отличающихся размером и зарядом, в натриево-силикатных стёклах, содержащих добавки оксидов элементов I–IV групп Периодической системы Д. И. Менделеева (рис. 1).

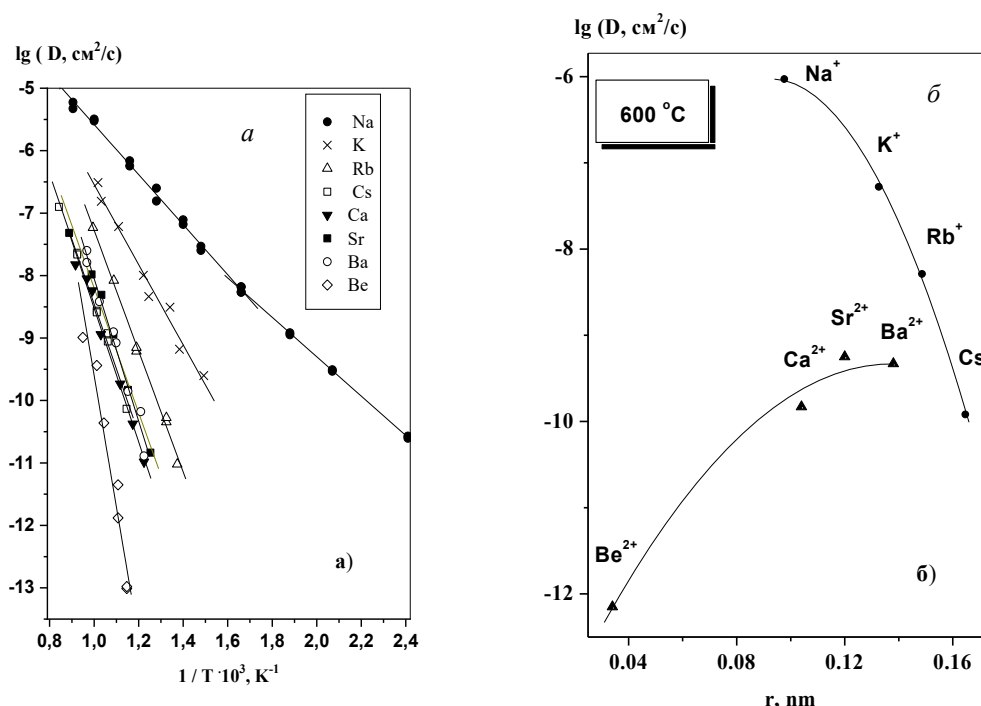


Рис. 1. Зависимость диффузионной подвижности одно- и двухзарядных катионов в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,2\text{SnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ от температуры (а) и величины ионного радиуса (б) [4]

Обоснована применимость ионообменных представлений для описания взаимной диффузии стеклообразующих расплавов с большими градиентами концентрации различных оксидов щелочных и щелочноземельных элементов (рис. 2). Исследованы процессы взаимодиффузии расплавов с градиентом концентрации элементов, образующих анионную матрицу стёкол. Обнаружено, что механизм взаимодействия расплавов с различной анионной матрицей не всегда определяется потоками компонентов с исходными градиентами.

Установлено, что характер взаимодействия силикатных расплавов с тремя подвижными катионами зависит от сочетания направления потоков диффундирующих катионов. Разработан метод описания многокомпонентной диффузии [5].

С целью диффузионного формирования стеклообразных материалов с закономерным распределением показателя преломления исследована кинетика взаимодействия натриево-силикатных стёкол с расплавами нитратов серебра, калия, рубидия, цезия и таллия в отсутствие и при наложении постоянного электрического поля. Проведение ионного обмена в постоянном электрическом поле не только увеличивает скорость процесса, но и позволяет получить распределение показателя преломления, которое невозможно получить обычным ионным обменом.

Получены систематические данные о влиянии напряжённости электрического поля, температуры и времени взаимодействия, о влиянии состава стекла и солевого расплава на закономерности формирования диффузионной зоны (рис. 3). Определены коэффициенты взаимной диффузии, значения электрической подвижности одновалентных катионов, параметры температурной зависимости [6].

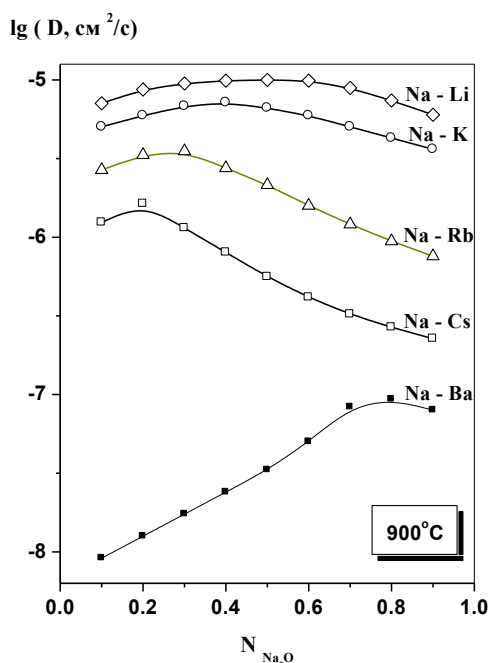


Рис. 2. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии в системах $(30-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$, $(25-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{R}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$, ($\text{R} = \text{K}, \text{Rb}$ и Cs) и $(30-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ [5]

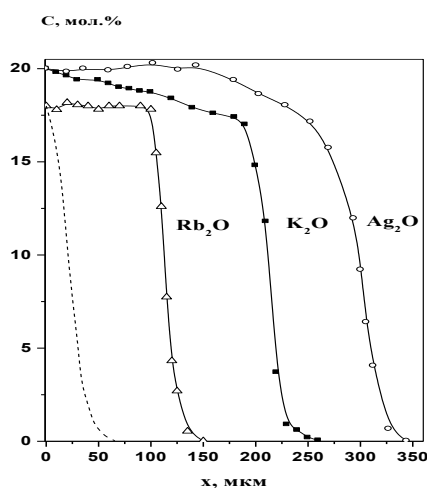


Рис. 3. Концентрационные профили оксидов серебра, калия и рубидия после взаимодействия стекла $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ с расплавами AgNO_3 , KNO_3 и RbNO_3 при наложении электрического поля напряжённостью 50 В/см. Время — 1 ч; T — 400 °С. Пунктирная линия — профиль K_2O в отсутствие поля

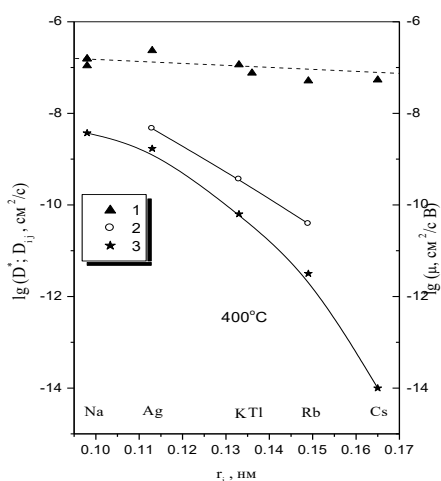


Рис. 4. Сопоставление величин электрической подвижности μ (1), коэффициентов взаимной диффузии D_{ij} для составов с равным содержанием обменивающихся катионов (2) и коэффициентов диффузии радиоактивных индикаторов D_i^* ^{22}Na , ^{110}Ag , ^{42}K , ^{87}Rb , ^{134}Cs (3) с ионными радиусами катионов

Установлено, что электрическая подвижность, в отличие от коэффициентов диффузии, не зависит от размера и химической природы катиона и определяется подвижностью ионов, входящих в состав исходного стекла (рис. 4). Модели, основанные на уравнение Нернста — Эйнштейна, не пригодны для описания кинетики формирования диффузионной зоны при электродиффузии, приводящей к существенному изменению химического состава [7–9].

Изучен процесс формирования боридных фаз на поверхности железа и титана в системе «оксидный расплав» — неорганический восстановитель — металл с целью развития теории реакционной диффузии и создания физико-химических основ получения нового поколения защитных стеклокерамических покрытий с промежуточным барьерным слоем (рис. 5). Установлено влияние температуры, состава оксидного расплава, химической природы восстановителя и типа кристаллической решётки металла на закономерности кинетики роста и структуру образующихся боридных фаз [10].

Непосредственное определение термодинамических характеристик смешанных стёкол и стеклообразующих расплавов методами ЭДС, масс-спектрометрии и калориметрии является очень трудоёмким. Это вызвано тем, что искомая величина — энтальпия смешения $\Delta H_{\text{см}}$ невелика по абсолютной величине и определяется как малая разность больших величин (энтальпия растворения, испарения и др.) Погрешность определения $\Delta H_{\text{см}}$ может в несколько раз превосходить её абсолютное значение.

Для определения термодинамических величин можно использовать метод, основанный на изучении ионообменного равновесия в системе *стеклообразующий расплав — расплавленная соль* и положениях модели регулярных растворов. Применимость приближения регулярных растворов к силикатным системам в твёрдом и расплавленном состоянии показана в литературе [12–14]. Так, в работе [11] исследовано ионообменное взаимодействие натриево-алюмосиликатных и натриево-галосиликатных расплавов со смесью расплавов хлоридов Na, Li, K, Rb, Cs, Ba. Установлено, что двухщелочные силикатные расплавы характеризуется отрицательными отклонениями от идеальности, тогда как силикатные расплавы, содержащие щелочной и щелочноземельный катионы, характеризуются заметными положительными отклонениями от идеальности (рис. 6) [11].

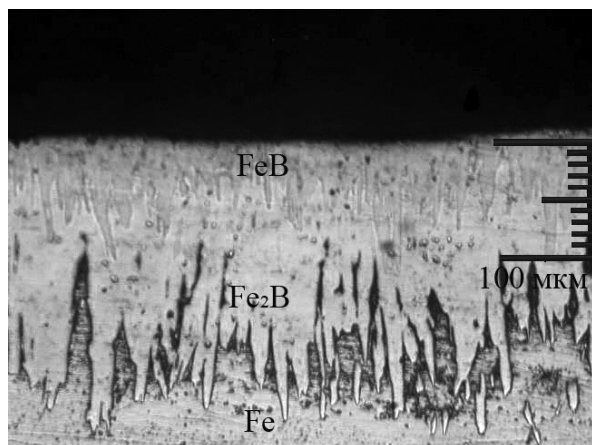


Рис. 5. Морфология боридных фаз на образцах железа, обработанных в расплаве $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с добавкой карбида бора. Время — 3 ч; температура — 1000 °C

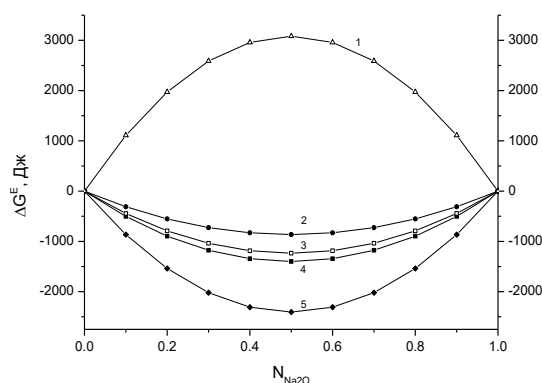


Рис. 6. Зависимость изменения избыточная свободных энергий ΔG^E от мольной доли натрия в стеклообразующих расплавах Na-Ba (1), Na-Li (2), Na-K (3), Na-Rb (4) и Na-Cs (5) от содержания Na_2O

Пористые стёкла и стекломатериалы представляют собой большой класс материалов, широко применяющихся в различных отраслях промышленности, в биотехнологиях, при производстве мембран, в медицине и фармацевтике, для изготовления газовых и химических сенсоров и датчиков, для длительного хранения жидких радиоактивных отходов.

В ИХС РАН для получения пористого стекла впервые был использован метод ионного обмена между щелочными катионами модельного стекла и расплавом солей. Данный эффект впервые был обнаружен в работе С. И. Свиридова [15].

Для формирования пористых стеклообразных материалов в работах [16, 17] было использовано модельное стекло состава $15\text{K}_2\text{O} \cdot 15\text{BaO} \cdot 70\text{SiO}_2$ (далее KBaSi). Ионообменная обработка пластин модельного стекла проводилась в расплавах нитрата NaNO_3 и LiNO_3 в интервале температур 300–500 °С при изотермической выдержке в течение 2–48 ч.

Было установлено, что при обработке стекла KBaSi в расплаве NaNO_3 на поверхности стекла происходит полная замена катионов K^+ на Na^+ и форма концентрационного профиля соответствует диффузионной кинетике, в случае с LiNO_3 происходит полная замена катионов K^+ и Ba^{2+} на Li^+ (рис. 7) [16], хотя из литературных данных известно, что двухвалентные катионы значительно замедляют диффузионные процессы [18]. Таким образом, происходит существенное изменение химического состава исходного модельного стекла и характер концентрационного профиля уже не соответствует диффузионной кинетике, наблюдаемой в случае с нитратом натрия.

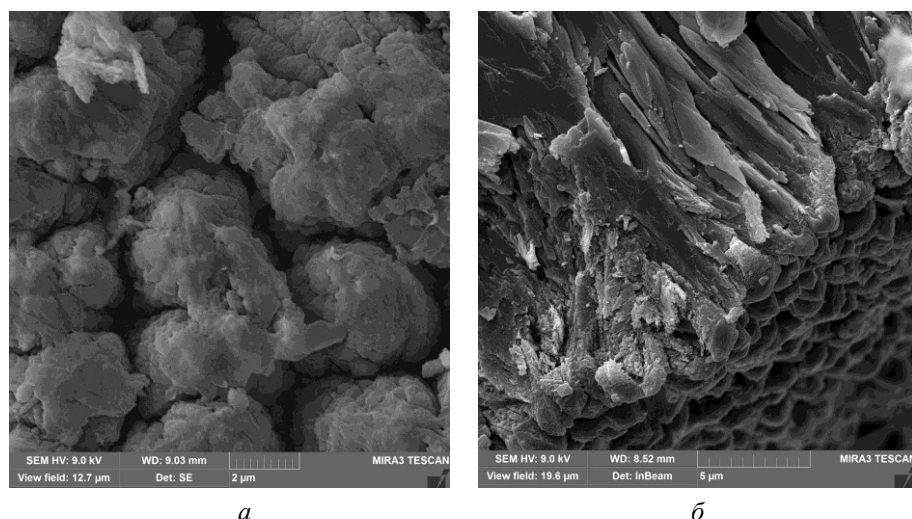


Рис. 7. Электронные микрофотографии поверхности стекла KBaSi после обработки в расплаве нитрата лития, температура — 500 °С, время — 4 ч (вид образца сверху (а) и на сломе (б))

Замена K^+ на Na^+ и Li^+ при неподвижной анионной матрице стекла связана с возникновением растягивающих напряжений, что приводит к образованию микротрещин. Проникновение солевого расплава в эти микротрещины является причиной аномально высокой глубины проникновения ионов натрия/лития в стекло, низкой химической устойчивости и необычного характера температурной зависимости удельной электропроводности. При температурах выше T_g , когда элементы кремнекислородной матрицы способны к изменению взаимного расположения, процесс ионообменного взаимодействия не зависит от направления потоков щелочных катионов.

На основе пористых стёкол также изготавливаются композиты, содержащие внедрённые магнетики. Такие материалы способны обладать намагничённостью в отсутствие внешнего магнитного поля. В современной технике широко применяются материалы с одновременно существующими типами упорядочения: ферромагнитным, сегнето-, пьезоэлектрическим, что позволяет преобразовать энергии переменного магнитного поля в электрическое поле и наоборот.

Для решения поставленных задач, связанных с формированием пористых стеклообразных материалов, было использовано модельное стекло состава $15\text{K}_2\text{O} \cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ мол. % (далее KFeSi), предварительно синтезированное и отожжённое в муфельной печи. Ионообменная обработка пластин модельного стекла проводилась в расплавах нитрата NaNO_3 и LiNO_3 в интервале температур 350–450 °С при изотермической выдержке в течение 6–24 ч.

Причина наблюдаемых особенностей ионообменного процесса между стеклом $15\text{K}_2\text{O}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-65\text{SiO}_2$ и расплавом солей (NaNO_3 , LiNO_3) состоит в том, что при температурах ниже температуры стеклования кремнекислородные группировки не могут изменять свою ориентацию и положение в пространстве. Замена щелочных катионов стекла на катионы с меньшим ионным радиусом r и, следовательно, с большей силой поля z/r^2 приводит при $T < T_g$ к возникновению растягивающих напряжений. Воздействие этих напряжений на микродефекты структуры стекла приводит к его разрушению с образованием локальных разрывов. Солевой расплав проникает в микротрещины и смещает границу раздела фаз вглубь от первоначальной поверхности раздела, увеличивая её площадь.

В процессе синтеза в закалённом и отожжённом стекле формируется кристаллическая фаза магнетита Fe_3O_4 , наличие которой свидетельствует о том, что стёкла обладают ферромагнитными свойствами, что подтверждается данными РФА. Таким образом, одним из главных преимуществ, заявленной технологии является то, что получаемые стёкла не требуют проведения никаких дополнительных термообработок для формирования в них магнитной фазы.

При взаимодействии калиевых железосиликатных стёкол с расплавами нитратов лития и натрия образуется стеклообразная матрица с полимодальным распределением пор в широком диапазоне размеров от 1 до 10 мкм в зависимости от условий проведения ионообменной обработки стекла в расплаве солей. Удельная поверхность образцов стёкол KFS, обработанных в NaNO_3 и LiNO_3 при 450°C в течение 9 ч, составляет 3,07 и 5,0 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно (рис. 8). Удельная пористость данных образцов составляет 0,033 $\text{см}^3/\text{г}$ для стекла, синтезированного в NaNO_3 , и 0,041 $\text{см}^3/\text{г}$ — в LiNO_3 .

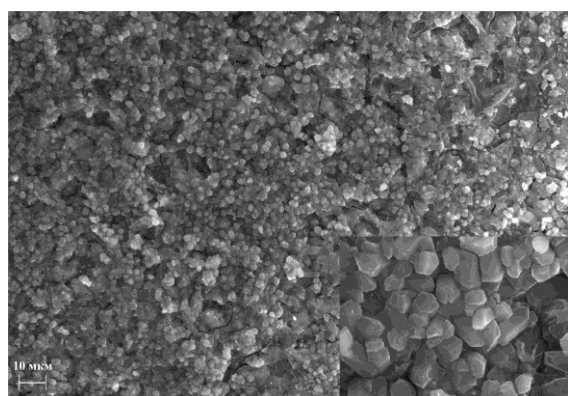


Рис. 8. СЭМ-микрофотографии стёкол KFS, обработанных в солевом расплаве LiNO_3 [16]

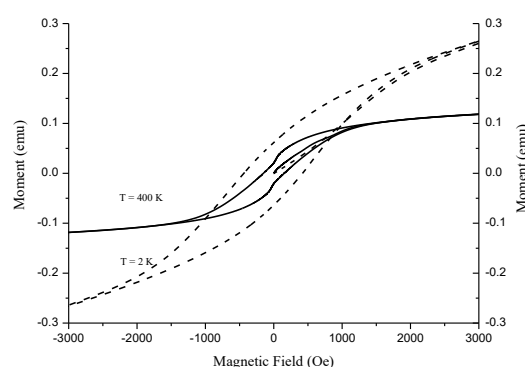


Рис. 9. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образца KFS, обработанного в расплаве NaNO_3 при 450°C в течение 8 ч [16]

Стёкла после ионного обмена показывают схожую общую картину пористой структуры, но при этом образец, который обрабатывался в расплаве нитрата лития, имеет явную кристаллическую фазу, что подтверждается результатами РФА.

Измеренные зависимости намагниченности от величины магнитного поля в диапазоне магнитных полей от -90 до $+90$ кЭ указывают на наличие магнитного гистерезиса в исследуемых системах. На рис. 9 приведены зависимости для образца KFS, обработанного в расплаве NaNO_3 при температуре 450°C в течение 8 ч, при двух разных температурах (рис. 9).

Под руководством д-ра хим. наук И. А. Соколова в настоящее время проводятся исследования электро- и термостимулированных диффузионных процессов в щелочных фосфатных и силикатных ниобийсодержащих стёклах для описания воздействия фемтосекундного лазерного излучения на стеклообразные материалы при создании элементов градиентной оптики и лазерной записи.

Список источников

1. Моисеев В. В. Ионообменные свойства и строение стекла // Проблемы химии силикатов. Л.: Наука, 1974. С. 204–218.
2. Способ обработки поверхности стекла: а. с. 1303572 А1 СССР: МПК C03C 21/00 / Т. В. Пермякова [и др.] (СССР). № 3924125/29-33; заявл. 03.07.85; опубл. 15.04.87, Бюл. № 14. 3 с.
3. Жабрев В. А. Диффузионные процессы в стёклах и стеклообразующих расплавах. СПб., 1998. 188 с.
4. Свиридов С. И., Жабрев В. А. Диффузия одно- и двухзарядных катионов в натриевосиликатных стеклах в интервале 500–800 °С // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11, № 5. С. 524–529.
5. Свиридов С. И., Елисеева Н. П. Взаимная диффузия катионов Na^+ , K^+ , и Ba^+ в силикатных расплавах // Физика и химия стекла. 1997. Т. 23, № 2. С. 212–232.
6. Жабрев В. А., Свиридов С. И. Диффузия ионов в оксидных стеклах и расплавах. 1. Библиография // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 2. С. 210–229.
7. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Электродиффузия ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ и Ti^+ в натриевосиликатном стекле // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, № 2. С. 230–237.
8. Свиридов С. И. Влияние состава солевого расплава на электродиффузию ионов калия в стекле $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, № 6. С. 761–768.
9. Свиридов С. И., Елисеева Н. П. Электродиффузия ионов калия натриевосиликатном стекле // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 6. С. 830–840.
10. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Диффузионное формирование боридных фаз на поверхности железа // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36, № 3. С. 470–477.
11. Ионообменное взаимодействие стеклообразующих силикатных расплавов со смешанными расплавами хлоридов / С. И. Свиридов [и др.] // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44, № 2. С. 108–116.
12. Изучение процессов взаимодиффузии в натриевокалиевых силикатных расплавах / В. А. Жабрев [и др.] // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 5. С. 597–599.
13. Термодинамические характеристики процесса обмена ионов в натриевосиликатных стеклах / В. В. Моисеев [и др.] // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3, № 1. С. 22–28.
14. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Энтальпии смешения двух щелочных стёкол и стёкол, содержащих щелочной и щелочноземельный катион // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 5. С. 833–840.
15. Свиридов С. И. Диффузия в оксидных стеклах и расплавах. 2022. 309 с.
16. Ионообменное формирование стекол с пористой структурой / С. И. Свиридов [и др.] // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43, № 1. С. 41–49.
17. Параметры пористой структуры, образующейся в результате ионообменной обработки калиево-бариевого силикатного стекла в расплаве нитрата натрия / С. И. Свиридов [и др.] // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45, № 3, С. 1–3.
18. Лившиц В. Я., Марчук Е. А. Сравнительное исследование изменения показателя преломления при ионообменной взаимодиффузии в щелочносиликатных стёклах, содержащих оксид кальция, стронция, бария и титана // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19, № 2. С. 337–342.

References

1. Moiseev V. V. Ionoobmennyye svoystva i stroenie stekla [Ion-exchange properties and structure of glass]. *Problemy himii silikatov* [Problems of silicate chemistry]. Leningrad, Nauka, 1974, pp. 204–218.
2. Permyakova T. V., Sokolova E. A., Moiseev V. V., Zelenina O. P., Kuznetsova I. N., Yarmolinskaya L. N. *Sposob obrabotki poverhnosti stekla. Avtorskoe svidetel'stvo 1303572 A1 SSSR: MPK C03C 21/00, No. 3924125/29-33* [Method of glass surface treatment. Copyright certificate 1303572 A1 USSR: IPC C03C 21/00, No. 3924125/29-33], *zayavl.* 03.07.85, *opubl.* 15.04.87, *Byul.* No. 14, 3 p.
3. Zhabrev V. A. *Diffuzionnyye processy v steklah i stekloobrazuyushchih rasplavah* [Diffusion processes in glasses and glass-forming melts]. St. Petersburg, 1998, 188 p.

4. Sviridov S. I., Zhabrev V. A. *Diffuziya odno- i dvuhzaryadnyh kationov v natrievosilikatnyh steklah v intervale 500–800 °S* [Diffusion of single- and double-charged cations in sodium silicate glasses in the range of 500–800 S]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1985, Vol. 11, No. 5, pp. 524–529. (In Russ.).
5. Sviridov S. I., Eliseeva N. P. *Vzaimnaya diffuziya kationov Na^+ , K^+ , i Ba^+ v silikatnyh rasplavah* [Mutual diffusion of Na^+ , K^+ , and Ba^+ cations in silicate melts]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1997, Vol. 23, No. 2, pp. 212–232. (In Russ.).
6. Zhabrev V. A., Sviridov S. I. *Diffuziya ionov v oksidnyh steklah i rasplavah. 1. Bibliografiya* [Ion diffusion in oxide glasses and melts. 1. Bibliography]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2003, Vol. 29, No. 2, pp. 210–229. (In Russ.).
7. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G. [Electrodifuziya of K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ and Ti^+ ions in sodium silicate glass]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2012, Vol. 38, No. 2, pp. 230–237. (In Russ.).
8. Sviridov S. I. *Vliyanie sostava solevogo rasplava na elektrodifuziyu ionov kaliya v stekle $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$* [Influence of the composition of the salt melt on the electrodifuziya of potassium ions in glass $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2007, Vol. 33, No. 6, pp. 761–768. (In Russ.).
9. Sviridov S. I., Eliseeva N. P. *Elektrodifuziya ionov kaliya natrievosilikatnom stekle* [Electrodifuziya of potassium ions in sodium silicate glass]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2006, Vol. 32, No. 6, pp. 830–840. (In Russ.).
10. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G. *Diffuzionnoe formirovanie boridnyh faz na poverhnosti zheleza* [Diffusion formation of boride phases on the iron surface]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2010, Vol. 36, No. 3, pp. 382–387. (In Russ.).
11. Sviridov S. I., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Kurylenko L. N. *Ionoobmennoe vzaimodejstvie stekloobrazuyushchih silikatnyh rasplavov so smeshannymi rasplavami hloridov* [Ion-exchange interaction of glass-forming silicate melts with mixed chloride melts]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2018, Vol. 44, No. 2, pp. 108–116. (In Russ.).
12. Zhabrev V. A., Moiseev V. V., Nekrasov A. A., Sviridov S. I. *Izuchenie processov vzaimnodifuzii v natrievokalievyyh silikatnyh rasplavah* [Study of mutual diffusion processes in sodium-potassium silicate melts]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1978, Vol. 4, No. 5, pp. 597–599. (In Russ.).
13. Moiseev V. V., Permyakova T. V., Sheshukova G. E., Shultz M. M. *Termodinamicheskie karakteristiki processa obmena ionov v natrievosilikatnyh steklah* [Thermodynamic characteristics of the ion exchange process in sodium silicate glasses]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1977, Vol. 3, No. 1, pp. 22–28. (In Russ.).
14. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G. *Ental'pii smesheniya dvuh shchelochnyh styokol i styokol, soderzhashchih shchelochnoj i shchelochnozemel'nyj kation* [Enthalpy of mixing of two alkaline glasses and glasses containing alkaline and alkaline earth cation]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2008, Vol. 34, No. 5, pp. 833–840. (In Russ.).
15. Sviridov S. I. *Diffuziya v oksidnyh steklah i rasplavah* [Diffusion in oxide glasses and melts]. 2022, 309 p.
16. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G., Kryuchkova L. Yu., Vlasenko N. S. *Ionoobmennoe formirovanie stekol s poristoj strukturoj* [Ion-exchange formation of glasses with a porous structure]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2017, Vol. 43, No. 1, pp. 41–49. (In Russ.).
17. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G., Sirotov V. V. *Parametry poristoj struktury, obrazuyushchejsya v rezul'tate ionoobmennoj obrabotki kalievo-barievogo silikatnogo stekla v rasplave nitrata natriya* [Parameters of the porous structure formed as a result of ion exchange treatment of potassium-barium silicate glass in a sodium nitrate melt]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2019, Vol. 45, No. 3, pp. 1–3. (In Russ.).

18. Livshits V. Ya., Marchuk E. A. Sravnitel'noe issledovanie izmeneniya pokazatelya prelomleniya pri ionoobmennoj vzaimodiffuzii v shchelochnosilikatnyh styoklah, sodержashchih oksid kal'ciya, stronciya, bariya i titana [Comparative study of changes in the refractive index during ion exchange diffusion in alkali silicate glasses containing calcium, strontium, barium and titanium oxide]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1993, Vol. 19, No. 2, pp. 337–342.

Информация об авторах

Н. Г. Тюрни́на — кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе;

С. И. Сви́ридов — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

З. Г. Тюрни́на — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

N. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Associate Director;

S. I. Sviridov — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;

Z. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.