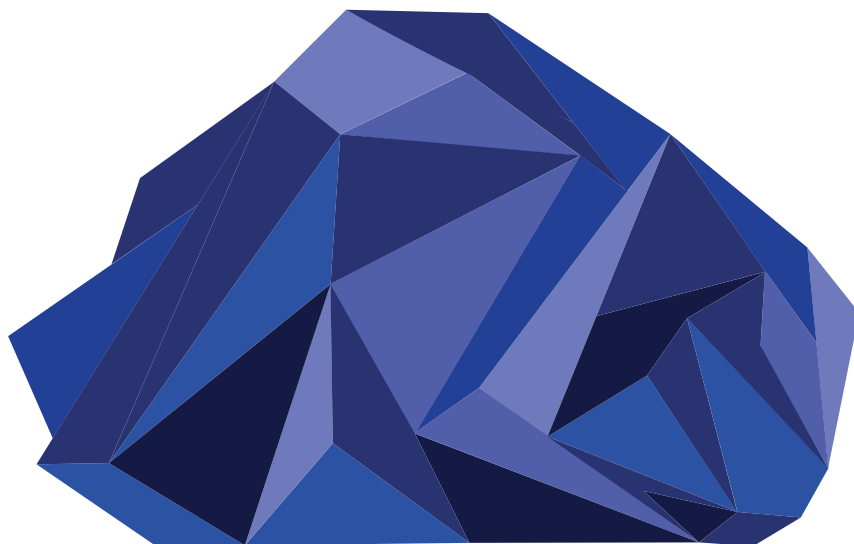




Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» —
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» —
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова



GlasSP

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

г. Санкт-Петербург
13 – 17 октября 2025 г.



СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



ООО «Группа Ай-Эм-Си»



ООО МЕЛИТЭК
МАТЕРИАЛОГРАФИЯ АНАЛИТИКА
ИСПЫТАНИЯ

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА



АССОЦИАЦИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ СОВЕТ
ПРЕДПРИЯТИЙ СТЕКОЛЬНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
«СТЕКЛОСОЮЗ»



МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА
СТЕКЛОПРОДУКЦИИ, ТЕХНОЛОГИЙ
И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ
СТЕКЛА



ОТКРЫТЫЙ КАТАЛОГ НАУЧНЫХ
МЕРОПРИЯТИЙ «Конференции.ru»



ЖУРНАЛ ОБ ОБОРУДОВАНИИ И
МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ СТЕКОЛЬНОЙ
ИНДУСТРИИ

Издается для руководителей и
технических специалистов
стекольной промышленности

**ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ «ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Б.П. КОНСТАНТИНОВА НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» –
ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА
(ФИЛИАЛ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»–ПИЯФ–ИХС)**

**ЧЕТВЕРТАЯ РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С
МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«СТЕКЛО: НАУКА И ПРАКТИКА»
GlasSP2025**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ
ДОКЛАДОВ**

**г. Санкт-Петербург
13 – 17 октября 2025 г.**

УДК
ББК
С

«Стекло: наука и практика» GlasSP2025: Сборник тезисов Четвертой Российской конференции с международным участием, – СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2025. –с.

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС) на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

ISBN 978-5-907999-45-9

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2025

© Филиал НИЦ «Курчатовский институт»–
ПИЯФ–ИХС, 2025

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Сопредседатели конференции:

К.х.н. А.В. Здравков, и.о. директора НИЦ «Курчатовский институт – ПИЯФ – ИХС»
К.х.н. Н.Г. Тюрнина, зам. директора НИЦ «Курчатовский институт – ПИЯФ – ИХС»

Ученый секретарь конференции:

К.х.н. Т.А. Цыганова, НИЦ «Курчатовский институт – ПИЯФ – ИХС»

Члены Оргкомитета:

Академик А.В. Головнев (МАЭ РАН)
Академик В.К. Иванов (ИОНХ РАН)
Академик А.А. Ремпель (ИМЕТ УрО РАН)
Академик В.Л. Столярова (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, СПбГУ)
Академик И.Г. Тананаев (ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН)
Чл.-корр. А.К. Буряк (ИФХЭ РАН)
Чл.-корр. А.П. Немудрый (ИХТТМ СО РАН)
Д.х.н. Т.В. Антропова (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)
Д.т.н. М.Х. Арипова (ТХТИ, Республика Узбекистан)
Д.т.н. З.А. Бабаханова (ТХТИ, Республика Узбекистан)
Д.т.н. А.В. Демидов (СПбГУПТД)
Д.ф.-м.н. К.В. Дукельский (АО «НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»)
Д.т.н. З.Р. Кадырова (ИОНХ АН, Республики Узбекистан)
Д.т.н. Н.Б. Князян (ИОНХ им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Республика Армения)
Д.ф.-м.н. Н.В. Никоноров (НИУ ИТМО)
Д.х.н. В.Н. Сигаев (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
Д.х.н. В.А. Шарагов (Бельцкий государственный университет им. Алеку Руссо, Республика Молдова)
Д.т.н. А.П. Шевчик (СПбГТИ(ТУ))
Д.х.н. В.С. Ширяев (ИХВВ РАН)
Д.х.н. А.В. Якиманский (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС)
Prof. Dr. Alicia Duran (Institute of Ceramics and Glass, Spain),
Prof. Edgar D. Zanotto (Federal University of São Carlos, Brazil)
К.т.н. Т.А. Адырбаева (Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова, Республика Казахстан)
К.т.н. А.К. Лесников (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, НПФ «Кварцевое стекло»)
К.х.н. В.А. Федорова (ОАО «Стеклозавод им. Ф.Э. Дзержинского»)
К.х.н. В.П. Челибанов (АО «ОПТЭК»)
К.э.н. В.И. Осипов (президент «СтеклоСоюз» России)
Vladimir M. Fokin (Federal University of Bahia, Brazil)
Е.А. Анисимова (Государственный Эрмитаж)
В.Н. Болотин (Общественный Центр поддержки развития стеклоделия)
А.В. Пелипенко (Союз Художников)

Е.Л. Разумейцева (руководитель проекта международной выставки «Мир стекла», АО «ЭКСПОЦЕНТР»)

Д.В. Ступина (ООО «Институт стекла»)

Программный комитет

Председатель д.ф.-м.н. В.И. Арбузов (АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», СПбГУ ГА)

Секретарь к.х.н. М.А. Гирсова (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)

Д.т.н. А.С. Алой (АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина»)

Д.т.н. И.Б. Пантелеев (СПбГТИ (ТУ))

Д.ф.-м.н. А.В. Поволоцкий (СПбГУ)

Д.ф.-м.н. А.И. Сидоров (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

Д.х.н. С.И. Лопатин (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)

Д.х.н. И.А. Соколов (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, СПбПУ)

Д.ф.-м.н. Ю.К. Старцев (СПбГУ ГА)

Д.х.н. Ю.С. Тверьянович (СПбГУ)

Д.т.н. В.А. Тупик (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

Д.т.н. Д.В. Харитонов (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»)

К.х.н. Н.М. Ведищева (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)

К.х.н. О.С. Дымшиц (АО «НПО ГОИ им. С. И. Вавилова»)

К.т.н. М.В. Дяденко (БГТУ, Беларусь)

К.т.н. П.В. Козлов (ФГУП «ПО «Маяк»)

К.х.н. М.Ю. Конон (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)

К.х.н. А.В. Кузьмин (ВятГУ)

К.ф.-м.н. А.А. Осипов (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН)

К.и.н. О.С. Румянцева (ИА РАН)

К.х.н. Г.А. Сычева (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)

К.т.н. Н.О. Тагильцева (СПбГТИ (ТУ))

К.х.н. З.Г. Тюрнина (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)

К.х.н. Н.С. Юрицын (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)

И.Г. Полякова (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)

Локальный комитет

Председатель: к.х.н. О.Ю. Синельщикова

Члены локального комитета:

к.х.н. Д.В. Коловертнов, к.х.н. Н.Ю. Федоренко, к.т.н. А.С. Саратовский, Е.А. Балабанова, Н.М. Барабанов, О.Л. Белоусова, Д.А. Даниелян, Ф.К. Ключев, М.К. Лаврова, Я.П. Лушанкин, Е.О. Лушникова, К.Э. Пугачев, Д.А. Репин

В этом году наша страна отмечает 80 лет Победы в Великой Отечественной войне 1941-1945 годов. 2025 год объявлен Годом защитника Отечества. Сотрудники Института старшего поколения, среди них специалисты в области стекла (И.В. Гребенщиков, М.М. Шульц, П.Ф. Румянцев, С.П. Жданов, А.М. Калинина, Х.И. Зильберштейн, В.Я. Тихонов, С.Д. Спирина), внесли значительный вклад в обеспечение обороноспособности нашей страны.

2025 год является знаковым для стекольного направления Института химии силикатов. В этом году мы отмечаем:

- **115 лет со дня рождения Александра Алексеевича Аппена**, одного из основателей Института, специалиста в области технологии стекла и высокотемпературных покрытий. Им был разработан научно обоснованный метод расчета многих свойств стекол, который получил признание в СССР и за рубежом, разработаны высокотемпературные покрытия новых типов для металлов и неметаллических материалов с комплексом ценных технических свойств.
- **100 лет со дня рождения Аргенты Матвеевны Калининой**, одного из разработчиков метода проявления для определения скорости зарождения кристаллов в стеклах, руководителя группы дифракционных методов анализа.
- **95 лет со дня рождения Владислава Николаевича Филиповича**, руководителя группы кристаллизации стекла, совместно с А.М. Калининой впервые в мире определившего стационарную скорость зарождения кристаллов дисиликата лития в стекле стехиометрического состава.
- **95 лет со дня рождения Николая Сергеевича Андреева**, создавшего в Институте сначала направление малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в стеклах, а затем и рассеяния видимого света неорганическими стеклами.
- **95 лет со дня рождения Виктора Ивановича Аверьянова**, возглавлявшего группу электронно-микроскопических исследований химической неоднородности стекол.
- **85 лет со дня рождения Валерия Викторовича Голубкова**, выдающегося ученого в области исследования природы стеклования и структуры однофазных и двухфазных стекол методами рассеяния рентгеновских лучей под малыми и большими углами.
- **85 лет со дня рождения Галины Григорьевны Бойко**, создавшей группу молекулярной динамики в лаборатории структурно-физических исследований стекла.
- **85 лет со дня рождения Олега Вячеславовича Януша**, крупного специалиста в области исследования структуры и свойств стекол методами рамановской и инфракрасной спектроскопии.
- **50 лет со дня основания журнала «Физика и химия стекла»**, учрежденного в 1975 году по инициативе профессора Е.А. Порай-Кошица при поддержке академика М.М. Шульца.

Конференция «Стекло: наука и практика» (GlasSP2025) продолжает традиции Всесоюзных совещаний и симпозиумов, проводившихся с 1953 года по 1997 год и посвященных исследованию стеклообразного состояния. Организаторами совещаний в разные годы были Госкомитет по науке и технике, Отделение физикохимии и технологии неорганических материалов АН СССР и Институт химии силикатов. В каждом совещании участвовало более 500 специалистов, многие из этих мероприятий проводились с участием представительного числа иностранных ученых. Труды большинства совещаний были переведены на английский язык и изданы за рубежом. В период с 1953 года по 1997 год состоялось 10 совещаний и 3 симпозиума.

В настоящее время в ряде научных центров Российской Федерации, в том числе, и в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС), успешно продолжают исследования строения и свойств стекол. Решение фундаментальных задач, понимание природы стеклообразного состояния и комплексное изучение связи структуры со свойствами, в сочетании с новейшими методами компьютерного моделирования, являются базой для создания новых функциональных материалов. Среди них стеклокристаллические, пористые, кварцоподобные и др. материалы, обладающие уникальными физико-химическими, спектрально-оптическими и эксплуатационно-техническими свойствами. Это делает их пригодными для модернизации прогрессивных технологий в оптике, фотонике, лазерной технике, аналитическом приборостроении, экологии, строительной индустрии и других важных областях.

Опора на научную школу, созданную академиком И.В. Гребенщиковым, развитую в дальнейшем чл.-корр. АН СССР Н.А. Тороповым, академиком М.М. Шульцем, профессором А.А. Аппеном, профессором С.П. Ждановым, В.В. Моисеевым, профессором О.В. Мазуриным, профессором Е.А. Порай-Кошицем, Н.С. Андреевым, В.В. Голубковым, В.Н. Филиповичем и А.М. Калининой, профессором Ю.И. Смолиным, А. Г. Богановым и И.И. Черемисиным, обеспечивает высокий уровень фундаментальных и прикладных исследований, связанных с изучением строения и свойств стекла, разработкой и созданием стеклообразных материалов. Это относится и к технологии особо чистого кварцевого стекла, которая по-прежнему является одним из основных приоритетов государства, принципиально важных для безопасности страны.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ЖИДКОСТЕЙ И СТЕКОЛ

Аграонов Ю.В., Петрушин И.С., Халаимов Д.В., Безлер И.В., Леонтьев Р.Ю.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

e-mail: agrafonov-isu@yandex.ru

Каноническое распределение Гиббса, лежащее в основе статистической физики классических молекулярных систем, позволяет вычислить статистическую сумму и соответственно, средние по ансамблю макроскопические параметры вещества: внутреннюю энергию, теплоёмкость, давление, сжимаемость. Однако структурные микроскопические параметры, такие как локальная плотность и ближний порядок, непосредственно извлечь из распределения Гиббса нельзя.

Основой статистической механики классических молекулярных систем является бесконечная система зацепляющихся интегро-дифференциальных уравнений БГКИ для частичных функций распределения, эквивалентная распределению Гиббса. Один из первых предложенных способов решения цепочки уравнений БГКИ связан с суперпозиционной гипотезой Кирквуда. Многочисленные попытки получить физически обоснованные решения на основе гипотезы Кирквуда, не привели к заметным успехам. Тем не менее разработка теоретических моделей решения цепочки уравнений БГКИ до сих пор не потеряла актуальности. Как было показано Мартыновым [1], цепочка уравнений БГКИ может быть преобразована к точной системе двух интегральных уравнений для одночастичной и двухчастичной функций распределения, записанных в форме соотношения Орнштейна–Цернике (ОЦ). Ядра этих уравнений являются бесконечными рядами нелокальных бридж-функционалов от парной функции распределения, что обусловлено изменением плотности в окрестности произвольным образом выделенных двух частиц, т.е. эквивалентно учёту нелокальных взаимодействий. Решение таких уравнений практически невозможно, так как каждый из нелокальных бридж-функционалов не сводится к выражениям типа свёртки.

Для пространственно-однородных систем эту трудность обходят заменой нелокального бридж-функционала каким-либо простым аналитическим выражением для локальной бридж-функции, связывающей между собой прямую C_{12} и парную h_{12} корреляционные функции. В результате получаются приближённые интегральные уравнения. Наиболее известными из них являются гиперцепное, Перкуса–Йевики и Мартынова–Саркисова. На основе функций C_{12} , h_{12} вычисляются термодинамические величины, в частности, давление и сжимаемость. Однако возникает проблема термодинамического согласования, поскольку в точные выражения для термодинамических величин подставляются приближённые значения для парной корреляционной функции.

Стеклообразное состояние вещества получается при быстром охлаждении расплава, когда структура жидкости оказывается «замороженной» и характеризуется очень большими временами релаксации, что означает практически независимость функций распределения от времени. Это позволяет рассчитывать с их помощью структурные и термодинамические свойства вещества. В ряде публикаций, в том числе нобелевского лауреата по физике 2021 года Джорджио Паризи, была сформулирована теория реплик стекольного состояния на основе модифицированных уравнений для прямой C_{12} и парной h_{12} корреляционных функции пространственно-однородных систем [2]. Реплики – это одинаковые копии подсистем; как и в термодинамически равновесных системах, внутри каждой из них межмолекулярное взаимодействие задается одинаковым образом. Однако между репликами теперь осуществляется взаимодействие. Взаимодействие задаётся феноменологически внешним силовым полем, которое фиксирует частицы в тех точках пространства, в которых они находились в расплаве. Параметры этого взаимодействия не имеют прямого отношения к реальным потенциалам межмолекулярного взаимодействия, но подбираются таким образом, чтобы среднее расстояние между частицами в стекле было меньше, чем в жидкости. По существу, это является критерием перехода из жидкости в стеклообразное состояние. Таким образом удастся описать переход из начального равновесного состояния (жидкость) в конечное

метастабильное состояние (стекло), не прибегая к рассмотрению промежуточных кинетических процессов.

В уравнениях ОЦ для пространственно-неоднородных жидкостей входят две прямые корреляционные функции D_{12} и C_{12} . Функции C_{12} , h_{12} , как упоминалось выше, описывают локальную микроструктуру пространственно-однородной системы как граничное условие в отсутствии внешнего силового поля. Функция D_{12} позволяет вычислить через одночастичную функцию распределения (изменение локальной плотности) через химический потенциал системы μ , что конкретно обеспечивает переход к пространственно-однородным системам. Термодинамические величины также можно непосредственно рассчитать через химический потенциал, что устраняет проблему термодинамического согласования. В частности, для молекулярной системы, взаимодействующей с твердой поверхностью посредством упругих столкновений, внешнее поле можно рассматривать как бесконечно высокий потенциальный барьер. В этом случае уравнение для одночастичной функции описывает изменение локальной плотности [3, 4] в верхнем полупространстве $z_1 > 0$; нижнее полупространство $z_1 < 0$ недоступно для молекул (z_1 – нормаль к поверхности твёрдой стенки).

Отметим в качестве дискуссии, что теорию стекольного состояния можно сформулировать на основе системы уравнений ОЦ для одно- и двухчастичной функций распределения. Преимуществом такого подхода является то, что в уравнения в качестве заданной величины входит реальный потенциал внешнего силового поля. В результате появляется возможность вычислить одночастичную функцию распределения, которая фиксирует частицы в тех точках пространства, где они находились в расплаве.

1. Martinov G. A. Fundamental theory of liquids; method of distribution functions // Bristol: Adam Hilger; 1992, 470 p.
2. Parisi, G., & Zamponi, F. The ideal glass transition of hard spheres // J. of Chem. Phys. 2005. V. 123, P. 144501.
3. Agrafov Yu. V., Petrushin I. S. Modification of the singlet equation for a molecular system of solid spheres near a solid surface in the Percus-Yevick approximation // J. of Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1686. P. 012039.
4. Agrafov Yu. V., Petrushin I. S., Bezler I. V., Khalaimov D. V. Singlet Equations for the One-Particle Distribution Function of Surface Layers in Liquids // Phys. Atom. Nuclei. 2023. V. 86, № 9, P. 2064–2067

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОНИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Антропова Т.В., Гирсова М.А., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф.,
Куриленко Л.Н., Дикая Л.Ф.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: antr2@yandex.ru*

Использование матриц из высококремнеземных пористых стекол (ПС), в том числе, легированных переходными металлами, для создания новых наноструктурированных композиционных стекломатериалов с контролируемыми функциональными свойствами, обусловленными внедрением различных допантов в состоянии ограниченной геометрии (размерный эффект), в сочетании с высокой термо- и химической устойчивостью, биологической стабильностью, механической прочностью, является традиционной составляющей перспективных разработок лаборатории физической химии стекла Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (ЛФХС ИХС) [1], направленных на получение новых материалов для фотоники и микроэлектроники. К такого рода материалам для фотоники относятся новые висмут- и/или медь-содержащие композиты, активированные серебром либо редкоземельными элементами (на примере иттрия, самария, тербия, церия, лантана), которые обладают фотолюминесценцией в широком спектральном диапазоне (230–900 нм) благодаря присутствию различных активных центров, вследствие чего могут рассматриваться в качестве новых твердотельных фотолуминофоров [2, 3]. Перспективными для

микроэлектроники являются композиты с бимагнитными свойствами, обусловленными присутствием магнетита в каркасе матрицы из железосодержащего пористого стекла и оксидов марганца, сформированных в поровом пространстве ПС – матрицы [4, 5]. Интерес к материалам с двумя магнитными подсистемами обусловлен их практической значимостью в связи с широким развитием электронных технологий, в которых используются магнитные носители, например, в качестве функциональных элементов энергонезависимой резистивной памяти или нанореакторов селективного катализа.

В докладе представлены результаты исследования химического (элементного) и фазового состава новых материалов, синтезированных в ЛФХС ИХС. Приведены сведения об активных центрах и спектрально-оптических и люминесцентных свойствах фотолуминофоров. Определено валентно-координационное состояние железа и марганца в бимагнитных материалах, а также характеристики магнитного состояния композитов в сравнении с характеристиками нанопористых ферромагнитных ПС-матриц.

1. Антропова Т.В. Неорганические функциональные стеклообразные материалы на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. «ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии». Под редакцией академика В.Я. Шевченко. СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. С. 117–137.

2. Girsova M.A., Kurilenko L.N., Anfimova I.N., Antropova T.V. Luminescent properties of composite materials based on porous glasses activated by silver and lanthanum // Glass Physics and Chemistry. 2023. V. 49. N 6. P. 557–563. DOI: 10.1134/S1087659623600709.

3. Girsova M.A., Anfimova I.N., Kurilenko L.N., Antropova T.V. Influence of the Bi/Y Ratio on the Luminescent Properties of Bismuth-Containing Composite Materials Based on Silicate Porous Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2024. V. 50. N 3. P. 227–239. DOI: 10.1134/S1087659624600182.

4. Pshenko O.A., Antropova T.V., Kurylenko L.N., Polyakova I.G., Anfimova I.N. Synthesis and Investigation of New Vitreous Materials with Two Magnetic Subsystems (Fe_3O_4 and Mn_xO_y) // Glass Physics and Chemistry. 2023. V. 49. N 3. P. 256–263. DOI: 10.1134/S1087659623600114.

5. Патент RU 2810343 «Способ получения стеклообразных магнитных композиционных материалов с двумя магнитными подсистемами ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_x\text{O}_y$)» / Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН); заявл. 23.03.2023; опубл. 27.12.2023. Бюл. № 36.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЛФХС ИХС (Гос. регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004), № 1023032900385-8-1.4.3 (Тематика 3)).

РАЗРАБОТКА АКТИВНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИЛИКАТНОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ ДЛЯ УЗКОПОЛОСНЫХ ЛАЗЕРОВ

Липатов Д.С.¹, Абрамов А.Н.¹, Лобанов А.С.¹, Афанасьев Ф.В.¹, Фирстов С.В.², Мелькумов М.Е.², Рыбалтовский А.А.², Лихачев М.Е.², Попов С.М.³, Ряховский Д.В.³

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, Москва, Россия

³Фрязинский филиал института Радиотехники и Электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия
e-mail: lidenis@yandex.ru

Узкополосные (одночастотные) волоконные лазеры в первую очередь используются как задающие источники эталонного сигнала и требуются для решения большого круга прикладных задач (телекоммуникация, медицина, научное и военное приборостроение и др.) Ключевым элементом их конструкции является волоконный световод, сердцевина которого легирована активными добавками (редкоземельными элементами или висмутом), выполняющим роль усилительной среды и в значительной степени определяющим характеристики всей лазерной системы. Выбор состава стекла сердцевины световода определяется конкретной активной добавкой, желаемой областью люминесценции (в случае висмута) и конструкцией резонатора лазера. Существуют две схемы лазерного резонатора: классическая конструкция с коротким резонатором типа Фабри-Перо и новая конструкция “случайного” резонатора.

В резонаторе Фабри-Перо селекция единственной продольной моды обеспечивается за счет его короткой длины (не более 10 см). Получение лазерной генерации в данной схеме возможно только для высоких значений коэффициента усиления, в области максимальной люминесценции ионов РЗЭ, например, в области длины волны 1 мкм с использованием Yb-световодов. Короткая длина резонатора требует высокой концентрации активной добавки, для растворения которой в свою очередь необходимо вводить достаточное количество солегирующих добавок (P_2O_5 и Al_2O_3), подавляющих кластеризацию ионов РЗЭ. С целью снижения внутрирезонаторных потерь необходима запись волоконных брегговских решеток (ВБР) в сердцевине активного световода. Для этого стекло должно обладать достаточной фоточувствительностью.

В случайном резонаторе возможно получить лазерную генерацию в области хвостов полос люминесценции активных ионов, т.е. при существенно более низком коэффициенте усиления, за счет большой длины активного световода. Однако в этом случае требуется высокий уровень чистоты и гомогенность состава синтезированного стекла (низкие оптические потери) и его высокая фоточувствительность к УФ излучению, что позволяет проводить экспрессную запись массива ВБР в процессе вытяжки световода. Цель нашей работы заключалась в разработке серии активных световодов имеющих высокую фоточувствительность, низкие оптические потери на длине волны генерации, требуемую концентрацию активной добавки без признаков кластеризации активных ионов и с заданными параметрами световедущей структуры.

В качестве активных добавок были выбраны эрбий, эрбий-иттербий и висмут, а в качестве материала сердцевины были рассмотрены стекла следующих систем: P_2O_5 - SiO_2 (PS), GeO_2 - SiO_2 (GS), GeO_2 - P_2O_5 - SiO_2 (GPS), Sb_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 (SbPS), Sb_2O_3 - GeO_2 - P_2O_5 - SiO_2 (SbGPS), GeO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 (GAS), GeO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 (GAPS). Преформы световодов были изготовлены MCVD методом. Легирование кварцевой основы всеми добавками проводилось полностью из газовой фазы с использованием высокочистых летучих галогенидов $SiCl_4$, $GeCl_4$, $POCl_3$ и твердых порошков малолетучих соединений $AlCl_3$, $SbCl_3$, $BiBr_3$, $Er(thd)_3$ и $Yb(thd)_3$ качества 5N. Были использованы высокочистые, тонкостенные (1,2-1,3 мм), синтетические, кварцевые трубы которые перед осаждением сердцевины сжимались до внутреннего диаметра 5-6 мм. Предварительное сжатие опорных труб в дальнейшем сокращало на 250-300 °C температуру консолидации в стержень и время обработки до 1 прохода горелки. За счет этого подхода минимизировалась потеря летучих компонентов стекла из центральной области сердцевины (P_2O_5 , GeO_2 и Sb_2O_3). Контейнеры с малолетучими прекурсорами нагревались до 100-160 °C, а дозирование паров проводилось по отдельным обогреваемым магистралям. Сложные многокомпонентные стекла были синтезированы методикой раздельного осаждения компонентов стекла. Вначале осаждался тонкий пористый слой матрицы (1350-1550°C). Затем на его поверхности осаждался слой активной добавки (1000-1100°C) в течении 4-10 проходов горелки. Далее двойной слой сплавлялся в прозрачное стекло (1850-1950°C). Сплавление слоя с РЗЭ проводилось в атмосфере CCl_4 для удаления водородсодержащих примесей, образующихся в большом количестве при конверсии хелатов. Висмут содержащие слои напротив, сплавляли при полном отсутствии хлора, поскольку устойчивость $BiCl_3$ выше, чем у оксида Bi_2O_3 , который в присутствие хлор-агентов полностью хлорируется и покидает осажденное стекло. Изготовление сердцевины проводилось осаждением 5-6 тонких слоев матрицы, с длительной пропиткой каждого из них, в оптимальных условиях конверсии прекурсоров, исключая их взаимодействие друг с другом.

Изготовлены высоколегированные Yb-PS, Yb-APS, Yb-GAPS и Er-Yb-GPS световоды, содержащие от 1 до 2 мол% оксидов РЗЭ. Высокая концентрация активной добавки позволила изготовить лазерные резонаторы длиной не более 3 см, с записью пары высоко-отражающих ВБР в активной сердцевине, причем высокая фоточувствительность GAPS и GPS матриц позволила обойтись без наводораживания образцов. Лазер с Yb-PS резонатором продемонстрировал рекордную эффективность 47 % и малый порог генерации 10 мВт. Лазер с Er-Yb-GPS резонатором продемонстрировал стабильную одночастотную генерацию на 1540,2 нм с шириной линии 50 кГц. Максимальная мощность лазера составила 45 мВт, с дифференциальной эффективностью 17%. На основе Yb-GAPS световода были реализованы лазеры в РМ исполнении, генерирующие линейно-поляризованное излучение на 1064,5 нм и 976 нм (характеристики будут представлены на

конференции).

Разработаны Yb-GPS, Er-GAS, Er-GAPS и Bi-GS световоды с высокой фоточувствительностью, на основе которых реализовано семейство случайных лазеров. В Yb-GPS лазере впервые получена случайная лазерная генерация на длине волны 976 нм (25 мВт выходной мощности, эффективность 33 %). Исследована возможность увеличения интенсивности люминесценции ионов Er^{3+} в L-диапазоне в силикатных стеклах за счет: добавки сурьмы; введения высокой концентрации P_2O_5 (до 16 мол.%); введения высокой концентрации Er_2O_3 в хорошо растворяющие GAS и GAPS матрицы. Высокий коэффициент усиления Er-GAS и Er-GAPS световодов позволил впервые получить случайную лазерную генерацию в области длины волны ~1590 нм (выходная мощность лазеров 16 мВт, эффективность 16 %). Высоколегированный GeO_2 (50 мол.%) Bi-GS световод облучался низкой дозой УФ облучения в процессе записи ВБР. Это сохранило основную часть висмутовых активных центров и способность световода усиливать сигнал. Впервые получена случайная узкополосная лазерная генерация в области длин волн 1673–1674 нм при комнатной температуре (выходная мощность 30 мВт, эффективность 7 %). Продемонстрирована возможность масштабирования выходной мощности лазера с 13 до 240 мВт. Это первая демонстрация висмутового случайного лазера, характеристики которого могут быть значительно улучшены.

В настоящее время проводятся исследования стабильности записанных ВБР в световодах с различным составом матрицы (PS, GS, GAS и GPS), как подверженных предварительной обработки молекулярным водородом, так и без наводораживания. Результаты исследований будут представлены на конференции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта № 24-19-00302.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Непомнящих А.И.¹, Жабоедов А.П.¹, Зимин М.Д.¹, Гармышева Т.Ю.¹, Канева Е.В.¹,
Федоров А.М.¹, Субанакоев А.К.²

¹ИГХ СО РАН, Иркутск, Россия

²БИП СО РАН, Республика Бурятия, Улан-Удэ, Россия

e-mail: ainep@igc.irk.ru

Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации является одной из важнейших характеристик кварцевого стекла, определяющая возможности его использования для изготовления термостойкой кварцевой керамики, оболочек оптоволокна, аппаратов для микроэлектроники [1-3]. Исследование процессов кристаллизации кварцевых стекол важно также для выявления общих закономерностей фазовых переходов стекло–кристалл.

Для плавки стекла использовались кварцевые концентраты, полученные в ИГХ СО РАН из суперкварцитов [4] и кварцевые концентраты марки RQ-2K ОАО «Кыштымский ГОК». Кроме того, использовались кварцевые стержни, изготовленные ООО «НПФ «Кварцевое стекло» из кварцевых концентратов марки RQ-2K ОАО «Кыштымский ГОК». По химическому составу кварцевые стекла практически не отличаются. Методика наплава стекла изложена в работе.

Суперкварциты сформировались в результате перекристаллизации первичных хемогенно-осадочных микрозернистых кварцитов вследствие однонаправленного дискретно-динамического стресса, вызванного коллизией Дунжугурской островной дуги и окраиной Гарганского микроконтинента. Гранулированный кварц жилы 175 является результатом процессов перекристаллизации с укрупнением зерна и последующей рекристаллизации первичных тонко-мелкозернистых метасоматических кварцитов. Кварцевые тела сложены тонко-среднезернистым (0.5-2 мм) агрегатом зерен гетеробластовой (разнозернистой) структуры.

Обычно испытания на устойчивость к кристаллизации проводятся в соответствии с ГОСТ 22290-76 согласно следующей схемы: кварцевые пластинки нагреваются в муфельной печи на воздухе на кварцевой подложке. При нужной температуре делается выдержка 2 часа, после чего

пластинки охлаждаются до комнатной температуры. В качестве методов контроля кристаллизации используется визуальное наблюдение, фоторегистрация внешнего вида пластинок до и после испытаний. Применяемый метод является качественным, причем результаты по кристаллизации в сильной степени зависят от условий обработки стекла, качества поверхности и используемой подложки.

Мы предложили использовать другую, количественную методику исследования кристаллизации стекла. Материал для исследований готовился по следующей методике. Кварцевые стекла, измельчались в кварцевой ступке, с выделением фракции 100-300 мкм, после чего навески массой 2 гр., помещались в муфель и отжигались на воздухе при температуре от 1250°C до 1450°C. Нагрев проводился в платинородиевых (возможно использовать алундовые или оксид циркониевые) тиглях. Выдержка при заданной температуре составляла 2 часа, после чего проводилось охлаждение до комнатной температуры.

Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом порошкового рентгенодифракционного анализа на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Germany).

Кривые дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) снимались на приборе синхронного-термического анализа STA 449 F1 Jupiter. Навеску измельченного образца помещали в специальный платиновый тигель. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200 °C до постоянной массы. Нагрев и охлаждение проводили со скоростью 10°C/мин в диапазоне температур 30–1450°C в атмосфере аргона и в вакууме.

Для характеристики образцов использовались экспериментальные методики гранулометрического анализа, рентгенолюминесценции, ИК спектроскопии, измерения постоянных решетки, с точностью до пятого знака, индекса кристалличности и плотности дислокаций.

Гистограммы распределения по размерам зерен при гранулометрическом анализе суперкварцита и гранулированного кварца Кыштымского месторождения указывают существенные различия в размерах и формах зерен двух типов кварцевого материала.

В спектрах рентгенолюминесценции и ИК-поглощения исходных кварцевых пластинок обоих образцов (из суперкварцита и кварцитов марки RQ-2K ОАО «Кыштымский ГОК») не выявлено существенных отличий.

Результаты рентгенодифракционного исследования кристаллизации стекол, полученных из суперкварцитов Восточного Саяна и гранулированного кварца Кыштымского месторождения показывают, что температура начала кристаллизации стекол, полученных на основе гранулированного кварца Кыштымского месторождения составляет 1300 °C, а стекло на основе кварцитов месторождения Бурал-Сардык - 1400 °C. Наибольшая кристаллизационная активность характерна для стержней кварцевого стекла, полученного в ООО «НПФ «Кварцевое стекло». Это связано, по-видимому, с образованием гидроксильных групп при плавке стекла в атмосфере водорода. По спектрам ИК поглощения в стержнях видна полоса поглощения гидроксильных групп.

На основе результатов исследования ДСК кварцевых стекол, полученных из суперкварцита и жильного кварца Кыштымского ГОКа можно заключить, что температура максимума скорости кристаллизации стекол из суперкварцитов существенно выше 1450°C и из кыштымского сырья 1424°C. Измерения проведены в токе аргона.

Таким образом на основе проведенных исследований показано, что температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависит не только от чистоты кварцевых концентратов, из которых наплавлено кварцевое стекло, а в большей мере определяется генетическими особенностями исходного кварца. Стекла, полученные на основе кварцитов месторождения Восточного Саяна, обладают существенно более высокой устойчивостью к кристаллизации, чем стекла из гранулированного кварца Кыштымского месторождения (Урал), что говорит об определенном преимуществе кварцитов при производстве термостойкой кварцевой керамики и тиглей для выращивания кремния.

Эксперименты, проведенные на стекольном заводе им. Дзержинского в г. Гусь-Хрустальный по наплавку стекла из концентратов, полученных нами на основе суперкварцитов, подтвердили полученные нами результаты. В стекле, выплавленном из кварцевых концентратов на основе

суперкварцитов, не наблюдается кристаллизация при выдержке в течении 2-х часов при температуре 1350⁰С.

Работа выполнена в рамках проекта № 0284-2021-0004. Экспериментальные результаты, используемые в работе, получены на оборудовании ЦКП «Изотопных и геохимических исследований» ИГХ СО РАН и ЦКП БИП СО РАН.

1. Леко В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. Л. Наука, 1985, 166 с.
2. Kulesh A., Eronyan M., Meshkoskii I., Zolotarev V., Bisyarin M., Tsibinogina M. Crystallization of Quartz Glass Fibers during the Drawing Process // Crystal growth & design. 2015. V. 15. N 6. P. 2831–2834.
3. Long H., Zhu D., Pan J., Li S., Yang C., Guo Z. Advanced Processing Techniques and Impurity Management for High-Purity Quartz in Diverse Industrial Applications // Minerals. 2024. V. 14, article 571, pp. 1–28.
4. Непомнящих А.И., Федоров А.М., Жабоедов А.П., Волкова М.Г. Высокочистые кварциты Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2023. Т. 64. № 8. С. 1205–1215.

ТЕКУЩЕЕ ПОЛОЖЕНИЕ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. РЕАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Осипов В.И.

Ассоциация «СтеклоСоюз» России, Москва, Россия

e-mail: viosisipov@yandex.ru

1. Обзор современного состояния отрасли в России:

- Востребованность стекольной продукции
- Как менялись требования рынка
- Распределение совокупного валового продукта по сегментам

2. Проблемы современной стекольной индустрии:

- Моральное и физическое изнашивание оборудования
- Энергозатратность процессов изготовления стекла
- Разработка и внедрение новых технологий
- Падение экспорта и внутреннего спроса на продукцию отрасли
- Техническое регулирование и стандартизация
- Недостаток квалифицированных кадров
- Недостаточное финансирование и инвестирование в науку
- Высокие процентные ставки
- Рост цен на сырье и логистику
- Новые требования в законодательстве о расширенной ответственности производителей (РОП)

3. Программа деятельности Ассоциации «СтеклоСоюз» России:

- Развитие стекольной промышленности России на период 2024-2030 годы

Основная цель - обратить внимание властей на то, что при отходе правительства от управления создается вакуум власти и атрофируется функционирование государства.

- Стандартизация
- Создание Научно-технического центра при Ассоциации «СтеклоСоюз» России (НТЦ ССР)

Основные задачи НТЦ ССР:

- ✓ Подготовка научно-технических разработок к реализации на предприятиях отрасли
 - ✓ Проведение семинаров по повышению квалификации сотрудников стекольных предприятий
 - ✓ Обеспечение связи высших, специальных учебных заведений и стекольного производства
 - ✓ Участие в подготовке тематических планов учебных заведений по запросам стекольных предприятий.
 - Создание Комитета по энергоэффективным технологиям при Ассоциации «СтеклоСоюз» России
- Основная цель Комитета — содействие развитию и внедрению энергоэффективных решений в стекольной промышленности для повышения экономической и экологической устойчивости отрасли.

- Создание Комитета противопожарного, защитного и специального остекления при Ассоциации «СтеклоСоюз» России

Основное направление деятельности Комитета - систематизация работы по решению актуальных задач безопасной эксплуатации объектов народного хозяйства с применением передовых технологий защитного остекления и координации усилий предприятий отрасли в области внедрения необходимых для достижения цели технологий.

4. Создание необходимых условий отечественной науке для совершенствования технологических процессов производства новых видов стекла и изделий:

- Новая отраслевая научно-промышленная политика
- Организация плановых систем обучения (дополнительное профессиональное обучение и специальное профессиональное обучение)
- Разработка Программ обучения для качественной подготовки кадров для стекольной отрасли совместно с руководителями Власти, учебных заведений и предприятий, организации ПТУ

5. Развитие стекольной отрасли:

- Технологическая независимость
- Развитие отечественной науки для производства стекла и изделий
- Совершенствование образовательных программ высших и средних учебных заведений для стекольной промышленности
- Организация дополнительного и специального профессионального образования для специалистов предприятий стекольной отрасли
- Создание необходимых условий отечественной науке для совершенствования технологических процессов производства новых видов стекла и изделий
- Создание Научно-технического центра для взаимодействия НИИ, учебных заведений и промышленного производства
- Создание общепромышленного Экспертного Совета для координации взаимодействия науки, образования и производства
- Взаимодействие Ассоциации «СтеклоСоюз» России с Правительством РФ, профильными министерствами, ведомствами, контролирующими органами РФ и иными органами власти

6. Предложения:

- Изменить процентную ставку для промышленного производства
- Долгосрочное и достаточное финансирование
- Законодательные преференции производству при покупке земли и недвижимости в производственных целях
- Стимулирование производства
- Потребление вторичного сырья
- Убрать Расширенную Ответственность Производителей (РОП) со стекольных заводов
- Кооперация
- Продолжение работы с Правительством, Федеральными органами исполнительной власти, ФАС по сдерживанию монопольного повышения цен, монопольных образований
- Финансирование ВУЗов после согласования учебных программ с производством
- Рекламная программа по развитию внутреннего спроса
- Поддержка конгрессно-выставочной деятельности

7. Ожидаемый результат:

- Технологическая независимость
- Стабильность и прогнозируемость заказов стекла и изделий в краткосрочной и долгосрочной перспективе
- Сокращение технологического отставания заводов и отраслевого машиностроения
- Рост производства в стекольной промышленности
- Рост рабочих мест и налоговых отчислений
- Социальная стабильность

К ВОПРОСУ АТРИБУЦИИ РУССКОГО ХУДОЖЕСТВЕННОГО СТЕКЛА ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЫ XVIII ВЕКА: КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ИЗ СОБРАНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭРМИТАЖА)

Панкова Т.Н.

*Государственный Эрмитаж, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: tanya.motyleva@mail.ru*

Атрибуция произведений русского художественного стекла XVIII века представляет значительный интерес для музееведов и историков искусства, поскольку уточнение происхождения и технологий изготовления раскрывает важные аспекты становления отечественного стеклоделия.

Во второй половине XVII–XVIII вв. в России началось активное развитие стекольного производства. Появились мануфактуры, выпускавшие как утилитарное, так и художественное стекло. Изделия этого периода отличались разнообразием форм и декоративных приёмов.

Атрибуция стекла, бытовавшего в России, усложняется тем, что в тот период, несмотря на активное развитие собственного производства, в страну ввозилось много зарубежных товаров. На российских заводах работали преимущественно иностранцы; при варке стекла в основном использовалось импортное сырьё; а выпускаемая продукция подражала европейским образцам. В сохранившихся архивных документах ассортимент изделий русских заводов описан лишь условно, практически отсутствуют данные о рецептурах и технологиях производства.

Для более точной атрибуции русского художественного стекла XVIII века может помочь химико-техническая экспертиза. Комплексный подход в изучении предметов искусства позволит уточнить происхождение и технологические особенности стеклянных изделий. В то же время интерпретация результатов требует осторожности и корреляции с искусствоведческими данными. Совместное применение архивных источников, сравнительного анализа и научно-технической экспертизы создаёт надёжную методологическую основу для дальнейших исследований русского художественного стекла XVIII века.

Использование комплексного подхода при изучении музейных коллекций можно продемонстрировать на примере произведений из собрания Государственного Эрмитажа. Для анализа были отобраны несколько образцов стеклянных изделий первой половины XVIII века, отражающих основные технологические и художественные тенденции этого периода. Результаты исследований представлены в сводной таблице.

Научно-техническая экспертиза показала, что в первой половине XVIII века в России производилось преимущественно поташное стекло. В этот период русское стеклоделие развивалось под влиянием немецко-богемской школы. В этом регионе Европы также использовалось поташное бесвинцовое стекло. Очевидно, приглашенные в Россию иностранные мастера активно внедряли хорошо знакомую им рецептуру стекла.

Однако среди изучаемых образцов есть изделия, изготовленные из калий-свинцового стекла (хрусталя), которые по художественному оформлению, способам декорирования и технологическим признакам не отличаются от аналогичных, выполненных из поташного стекла. Вероятно, новый вид стекла появился на Ямбургском стеклянном заводе в 1710–1720-х гг. благодаря контактам с английскими мануфактурами, производившими свинцовый хрусталь. Стоит отметить, что после перевода этого предприятия в Шлиссельбургский уезд (1730-е гг.), свинцовый хрусталь исчезает из ассортимента продукции, что также подтверждается данными научно-технической экспертизы.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица исследованных предметов из собрания Государственного Эрмитажа.

Инв.№№	Название, место производства, датировка	Вид стекла	Основные компоненты	Тип стекла	Примечания
ЭРС-239, ЭРС-511, ЭРС-514, ЭРС-536	Питейная посуда (стопы, штофы, кубок-шутиха), Россия, к. XVII в. -1720-е гг. Измайловский или Ямбургский завод	Поташное	Si-K-Ca	Обесцвеченное	ЭРС-514 и ЭРС-536 –стекло осветлено марганцем
ЭРС-541, ЭРС-2466, ЭРС-289, ЭРС-242, ЭРС-282	Питейная посуда (кубки, штофы, стаканчик); яйцо пасхальное. Россия Ямбургский завод (?), 1710 - 1720-е гг	Калий-свинцовое (хрусталь)	Si-K-Pb	Обесцвеченное	ЭРС-282 и ЭРС-242 стекло осветлено мышьяком
ЭРС-362	Кубок Россия, Стекланный завод В. Эльмзеля, 1730-е гг.	Поташное	Si-K-Ca	Обесцвеченное	стекло осветлено мышьяком
ЭРС-914, ЭРС-22, ЭРС-130, ЭРС-129, ЭРС-149	Кубки. Россия, 1750-1770-е гг., Петербургский стекланный завод	Поташное	Si-K-Ca	Обесцвеченное	стекло осветлено мышьяком

**Методы исследования: рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия с применением рентгеноспектрального микроанализа, оптическая микроскопия. Экспертиза проведена в ОНТЭ Государственного Эрмитажа заместителем заведующего ОНТЭ С.В. Хавриным и старшим научным сотрудником ОНТЭ К.С. Чугуновой.*

Подводя итог вышесказанному, следует отметить, что приведенные примеры всестороннего анализа, сочетающего искусствоведческий подход и техническую экспертизу, произведений из собрания Государственного Эрмитажа наглядно продемонстрировали эффективность комплексного метода, позволяющего выявить как происхождение, так и технологические особенности изделий. Полученные результаты подчёркивают значительное влияние европейских традиций, особенно немецко-богемской школы, на развитие отечественного стеклоделия, а также свидетельствуют о существовании уникальных технологических экспериментов, таких как производство свинцового хрусталя в Ямбурге. Подобные исследования открывают новые перспективы для дальнейшего изучения и уточнения истории русского стекольного искусства XVIII века.

СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Столярова В.Л.^{1,2}, Ворожцов В.А.¹, Лопатин С.И.^{1,2}, Шилов А.Л.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Система $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ представляет интерес для разработки перспективной функциональной стеклокерамики и матриц для иммобилизации радиоактивных отходов [1]. Синтез и применение материалов на основе системы $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, как правило, проводятся при высоких температурах, что обуславливает актуальность получения данных о высокотемпературном поведении рассматриваемой системы. В данной работе выполнено комплексное физико-химическое исследование структуры, фазовых равновесий, процессов испарения и термодинамических свойств

системы $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах. Образцы системы $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ синтезированы путём прокаливания шихты, полученной в результате гидротермальной обработки предшественников, как описано ранее [2]. Идентификация структуры, фазового и элементного состава образцов системы $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ выполнена методами РФА, СЭМ/РСМА, ДСК/ТГ и РФЛУА. Показана неизменность химического состава в процессе синтеза и корректность структурного описания синтезированных образцов в рассматриваемой системе. Впервые исследовано комплексное термодинамическое описание системы $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) до 2700 К. Установлено, что до температуры 1400 К основными молекулярными формами пара над исследованной системой являются атомарный цезий и кислород. Повышение температуры приводит к ступенчатому избирательному испарению SrO , SiO_2 и Al_2O_3 согласно процессам перехода в газовую фазу индивидуальных оксидов. Методом ВТМС определены следующие термодинамические свойства в системе $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: парциальные давления молекулярных форм пара; потери массы изученных образцов; парциальные молярные энтальпии испарения и смешения компонентов; активности компонентов. Найденные значения термодинамических свойств в системе $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеальности. Показана возможность расчёта термодинамических свойств системы $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах с использованием полуэмпирического метода Колера и обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов. Таким образом, в настоящей работе в результате комплексного физико-химического исследования стеклокерамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ получены впервые данные о термодинамических свойствах и процессах испарения, которые необходимы для моделирования высокотемпературного описания и фазовых равновесий бинарных и многокомпонентных систем, представляющих значительный интерес для решения актуальных задач атомной энергетики.

1. Jain S., Onuaguluchi O., Banthia N., Troczynski T. Advancements in immobilization of cesium and strontium radionuclides in cementitious wasteforms – a Review // Journal of the American Ceramic Society. 2025. V. 108. N 1. P. e20131.
2. Fedorova A.V., Pestova O.N., Selyutin A.A., Stolyarova V.L. Peculiarities of phase formation in the $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system prepared from precursors obtained by hydrothermal synthesis // Russian Chemical Bulletin. 2025. V. 74. N 1. P. 58–65.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС "Материалы нового поколения для инновационного развития энергетики" (0081-2025-0002) № 1024030700042-1-1.4.3.

50 ЛЕТ ЖУРНАЛУ «ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА». РЕТРОСПЕКТИВА И ВЗГЛЯД В БУДУЩЕЕ

Сычева Г.А., Антропова Т.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sycheva_galina@mail.ru*

Журнал «Физика и химия стекла» был создан в 1975 г. с целью сосредоточить в нем публикацию фундаментальных отечественных работ в этой области знаний неорганического материаловедения. Учредителями журнала стали российская академия наук, отделение физикохимии и технологии неорганических материалов РАН и институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Глубокий анализ проблематики работ в области стекла, убедительно показывающий определяющую роль именно фундаментальных исследований в области физики и химии стекла был дан в первой статье Е.А. Порай-Кошица, М.М. Шульца и О.В. Мазурина [1], открывающей новый научный журнал.

Уже в 2000 г. авторы журнала М.М. Шульц, С.А. Беседина, Н.В. Борисова, Е.Л. Кожина, В.Г. Конаков, С.В. Немилов и В.М. Ушаков за цикл статей «Современная термодинамика

стеклования: экспериментальные и теоретические исследования» были удостоены премии МАИК «Наука» за лучшую публикацию 2000 года.

Анализу содержания публикаций журнала «Физика и химия стекла» за 25 лет была посвящена работа С.В. Немилова [2]. История, особенности и тенденции исследования свойств стекол были рассмотрены О.В. Мазуриным с соавторами в [3, 4]. В.И. Осипов привел обзор работ по развитию стекольной промышленности в России [5].

Таблица 1. Основные рубрики в журнале «Физика и химия стекла».

Статьи	Краткие сообщения	Содержание тома	Алфавитный авторский указатель тома	Хроника	Дискуссия
63.5	25.9	4.3	4.3	1.6	0.8

Количество в %.

До 1999 г. тематика журнала оставалась неизменной, менялось лишь количество публикаций по различным тематическим направлениям, увеличивалась доля публикаций теоретического характера. Однако, в целом распределение числа работ по научным направлениям оставалось неизменным. Начиная с 2000 г. тематика журнала претерпевает тенденцию к расширению. Он стал не только журналом, посвященном физике и химии стекла, но и журналом неорганической и физической химии, неорганических материалов: стёкол, керамики, высокотемпературных оксидов и покрытий, наночастиц, наноструктур, нанокомпозитов. Анализ тематических рубрик журнала в исторически сложившихся условиях и их классификация является основной задачей представляемого доклада.

1. Порай-Кошиц Е.А., Шульц М.М., Мазурин О.В. Проблемы физики и химии стекла // Физика и химия стекла. 1975. Т. 1. № 1. С. 3–10.
2. Немилов С.В. Анализ содержания публикаций журнала «Физика и химия стекла» // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27. № 5. С. 133–141.
3. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П., Мазурина А.О. Особенности исследования свойств стекол и расплавов с конца девятнадцатого века до наших дней // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. №. 5. С. 385–400.
4. Мазурин О.В. Еще раз об истории и тенденциях исследования свойств стекол с начала двадцатого века до наших дней // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 195–200.
5. Осипов В.И. Развитие стекольной промышленности в России: 2010–2013 г.г. Перспективы развития до 2020 г. // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 17–18.

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

Тверьянович Ю.С.^{*1}, Тверьянович А.С.¹, Томаев В.В.^{1,2}, Мазур А.С.¹, Луньков С.С.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,

²Санкт-Петербургский технологический институт

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru

Халькогенидные стекла (ХС) обладают целым рядом преимуществ, благодаря которым они используются в качестве материалов ИК оптики. К их недостаткам, в первую очередь, относится высокая хрупкость и отсутствие способности к релаксации механических напряжений, мерой которой является пластичность (δ). Причем малость δ является принципиальной и потому, на первый взгляд, непреодолимой особенностью. Действительно, химические связи, образующие все полупроводниковые материалы, как кристаллические, так и стеклообразные, практически полностью ковалентные. Ковалентные связи, являясь короткодействующими и направленными, не могут быть основой неорганического пластичного материала. Следует отметить, что речь идет о пластичности при температуре эксплуатации неорганического стекла, а не при температуре близкой к температуре

стеклования (T_g). Решением этой проблемы может быть формирование в сетке стекла помимо ковалентных связей иных взаимодействий, не являющихся направленными и обладающих более мягким межатомным потенциалом. К таким взаимодействиям относятся связи Ван-дер-Ваальса и их разновидность металлофильные связи (МФС).

Из металлов, входящих в состав ХС в значительных количествах способностью к формированию МФС обладает Ag . Для образования МФС эффективный заряд на атомах металла должен быть мал (это условие прекрасно выполняется в ХС в силу ковалентности связей), а расстояние между атомами не должно превышать двух Дебаевских радиусов ($3,4 \text{ \AA}$ для Ag). В [1] собраны результаты структурных исследований ХС с высоким содержанием Ag различных авторов. Из них видно, что расстояние между ближайшими атомами Ag составляет $2,8 \div 3,3 \text{ \AA}$, а среднее число соседних атомов Ag $2,7 \div 4,0$. В [2] с помощью квантовохимических расчетов показано существование металлофильных взаимодействий в сульфиде и селениде серебра, как для кристаллической решетки, так и для гипотетических молекулярных кластеров, моделирующих аморфное состояние. Важным параметром является энергия металлофильной связи. Согласно [3] для Pd , Pt , Au энергия дисперсионных (металлофильных) взаимодействий превышает в ряде случаев 1 эВ. Энергия указанных взаимодействий для серебра обычно имеет меньшее значение, чем для золота.

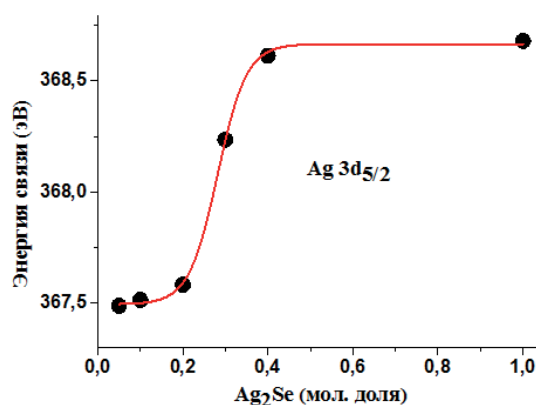


Рис. 1. Концентрационная зависимость энергии связи для $Ag 3d_{5/2}$ по разрезу $(1-x)(0,27Sb_2Se_3-0,73GeSe_2) - xAg_2Se$.

Рассмотрим стекла по разрезу, указанному на рис. 1. При низком содержании Ag_2Se вероятность образования МФС ничтожно мала и растет при приближении к Ag_2Se . При этом (рис. 1) энергия, необходимая для эжектирования $3d_{5/2}$ электронов Ag , увеличивается на 1,2 эВ за счет образования нескольких МФС атомом Ag .

Формирование в ХС дополнительно к ковалентным связям МФС приводит к двум основным эффектам. Первый состоит в увеличении δ стекла благодаря ненаправленности МФС и их более мягкому потенциалу межатомного взаимодействия в сравнении с ковалентными связями. Вторым состоит в более высоких значениях T_g в сравнении с ожидаемыми значениями для стекла с высоким содержанием одновалентного металла. Последнее обусловлено формированием каждым атомом Ag не только ковалентной связи с халькогеном, но и нескольких МФС, что сохраняет высокую связность сетки стекла. Представляет интерес отразить обе указанные особенности ХГС, содержащих Ag , на одной диаграмме. Такой диаграммой является зависимость δ стекол от температуры, выраженной в долях T_g . Из рис. 2А видно, что стекло, сформированное только ковалентными связями (Sb - Ge - Se) становится реально пластичным (имеет пластичность типичную для элементарных металлов: $\delta \geq 0,9$) вблизи T_g . Формирование МФС в результате введения в состав стекла Ag_2Se ведет к завышению значений T_g и δ .

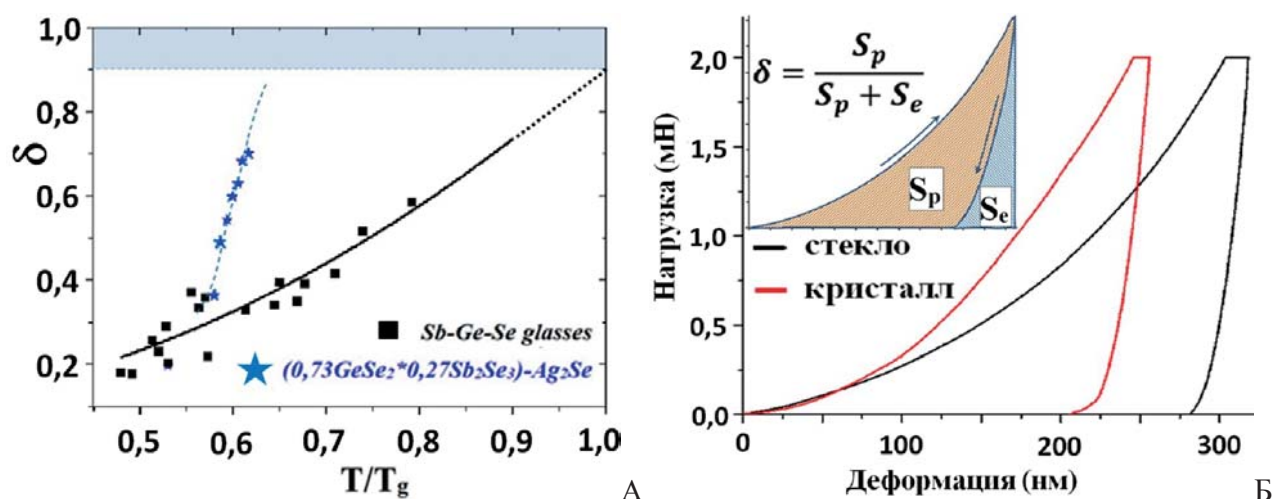


Рис. 2. А - сравнение зависимостей δ (по Мильману) от температуры, выраженной в долях T_g , для стекол системы *Sb-Ge-Se* (рассчитано по экспериментальным данным, взятым из литературы) и $(1-x)(0,27\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 0,73\text{GeSe}_2) - x\text{Ag}_2\text{Se}$ (наши результаты). Б – диаграммы нагрузка разгрузка для стеклообразной и кристаллической пленок Ag_2Se и пояснение метода расчета δ . Все измерения выполнены при комнатной температуре.

Как следствие, экстраполяция зависимости $\delta(T/T_g)$ для стекол, содержащих Ag_2Se , предсказывает достижение реальной пластичности при температурах существенно ниже T_g . Действительно, эксперимент показал (рис. 2Б), что пластичность Ag_2Se при комнатной температуре в стеклообразном состоянии (0,88) даже выше δ кристаллического Ag_2Se (0,84), способного к прессованию при комнатной температуре. Согласно [4] стеклообразный Ag_2Se имеет $T_g = 230^\circ\text{C}$.

1. Tveryanovich Y.S., Fazletdinov T.R., Tverjanovich A.S., Pankin D.V., Smirnov E.V., Tolochko O.V., Panov M.S., Churbanov M.F., Skripachev I.V., Shevelko M.M. Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ // Chem. Mater. 2022. V. 34. N 6. P. 2743–2751.
2. Evarestov R.A., Panin A.I., Tverjanovich Y.S. Argentophilic interactions in argentine chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density // Journal of Computational Chemistry. 2021. V. 42. N 4. P. 242–247.
3. Zheng Q., Borsley S., Nichol G.S., Duarte F., Cockroft S.L. The Energetic Significance of Metallophilic Interactions // Angewandte Chemie International Edition. 2019. V. 58. N 36. P. 12617–12623.
4. Mitkova M., Wang Yu, Boolchand P. Dual Chemical Role of Ag as an Additive in Chalcogenide Glasses // Physical Review Letters. 1999. V. 83. N 19. P. 3848–3851.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 24-23-00140.

**КЛЮЧЕВЫЕ
УСТНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

ЕВРОПЕЙСКОЕ ХУДОЖЕСТВЕННОЕ СТЕКЛО ЭПОХИ МОДЕРНА. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕКОРИРОВАНИЯ СТЕКЛА НА РУБЕЖЕ XIX – XX ВВ.

Анисимова Е.А.

Государственный Эрмитаж, Санкт-Петербург, Россия

e-mail:anis_el_67@mail.ru

Расцвет художественного стеклоделия в Европе, пришедшийся на последнее десятилетие XIX – начало XX вв., совпал с периодом господства в искусстве художественного стиля модерн. В этот период стекло как никогда широко использовалось как в архитектуре, так и в убранстве интерьеров. Изделия из этого материала стали неотъемлемой частью любого дома, претендовавшего на соответствие актуальным модным тенденциям. Возрождается витраж. Мануфактуры и художественные мастерские производят как столовое стекло, так и различные по форме вазы, светильники, флаконы для духов и даже мелкую пластику.

Обычно, говоря об эпохе модерна, исследователи рассматривают изделия из стекла в историческом и художественном контексте. В данном исследовании мы представляем краткий обзор основных технологических процессов, использовавшихся в это время.

Мастера художественного стекла эпохи модерна сумели найти равновесие между достижениями промышленной революции и актуальными художественными образами. Не случайно в этот период значительно возрастает роль промышленных художников-дизайнеров, не только придумывавших новые, оригинальные модели, но и тщательно продумывавших все этапы их воплощения. Промышленный прогресс не освободил мастеров от необходимости в совершенстве владеть ремесленными навыками. Он лишь значительно расширил возможности работы с материалом, позволив экспериментировать с различными техниками обработки, а также обогатил цветовую палитру. «...причины, способствовавшие улучшению современного стеклянного производства...заключались в совершенствовании самой массы стекла, ...и в совершенствовании техники производства» - писал в 1893 г. хранитель музея Штиглица А.А. Карбоньер [1].

Технологии, использовавшиеся мастерами модерна, чаще всего, не являлись их изобретением. Производство многослойного стекла, так любимого художниками конца XIX – начала XX века, было освоено ещё древними римлянами. К 1609 г. относится получение патента на гравировку колесом, выданного богемскому мастеру Каспару Леману (1563/65-1622). Первым художником, использовавшим в своих изделиях плавиковую кислоту, был нюрнбергский гравёр Генрих Шванхардт (1625-1693). Признанный лидер европейского стеклоделия эпохи модерна, французский художник Эмиль Галле (1846-1904), помимо уже упомянутых техник, широко использовал известные с античных времён межстеклянное золочение и дихроичное стекло. Его технологии и художественные идеи легли в основу интернационального «стиля Галле». Соотечественники и ближайшие конкуренты Галле, братья Огюст (1853-1909) и Антонен (1864-1930) Дом, сделали фирменным приёмом своего завода технику межслойной и поверхностной витрификации или напыления, также известную ещё со времён античности.

Обращение к хорошо известным технологиям иногда приводило к столкновению коммерческих интересов различных фирм. В частности, в 1922-1923 гг. завод Братьев Дом обратился в суд с иском против ателье Андре Делатта (Andre Delatte. 1887-1953), использовавшего при создании своих изделий витрификацию. Суд встал на сторону Андре Делатта, напомнив, что «С древнейших времен была известна практика прокатки горячей стеклянной заготовки по мраморной поверхности, покрытой стеклянным цветным порошком...» [2].

В то же время мы видим, что различные заводы и ателье разрабатывают новые варианты старых приёмов работы со стеклом и их активно патентуют. Так, Эмиль Галле 26 апреля 1898 года получил патент на изготовление стеклянного маркетри и патинирования, технологий, имевших большой успех и высоко ценимых современниками [3].

Благодаря поддержке императора Николая II и императрицы Александры Федоровны, на рубеже XIX - XX вв. крупные российские заводы, такие как Императорский и Мальцовский, при создании дорогой художественной продукции также ориентировались на «стиль Галле». Изделия,

создававшиеся на отечественных предприятиях, не уступали по качеству исполнения лучшим французским образцам. Наиболее оригинальный и интересный вариант работ по многослойному стеклу был предложен художником Императорского фарфорового и стеклянного заводов К.Н. Красовским (1834-?), использовавшим в своих изделиях не травление, а «...все известные на тот момент техники гравировки и резьбы» [4].

Оригинальное направление в декорировании стекла было заложено американским художником Луисом-Комфортом Тиффани (1848-1933), запатентовавшим в 1894 г. в США технику украшения стеклянных изделий двусторонним поверхностным напылением окислов металлов - т.н. Favrite glass. Он не подтвердил свой патент в Европе, и, как следствие, на европейском континенте нашлось много его последователей, произвольно использовавших идеи мастера.

В России творчество Тиффани нашло отражение в работах Мальцовского стеклянного завода.

Важным этапом для дальнейшего развития художественного стеклоделия стало совершенствование в начале XX в. техники молирования. Она станет основой уникального стиля выдающегося советского скульптора В.И. Мухиной (1889-1953).

Эпоха модерна стала важной вехой в истории развития стеклоделия. Она продемонстрировала практически безграничные пластические и декоративные возможности стекла. Однако она не могла бы состояться без ярких, талантливых художников, стоящих за каждым, даже самым небольшим изделием.

1. Карбоньер А.А. Каталог предметов стеклянного производства и живописи на стекле. СПб., 1893, с.48

2. Ch. Bardin. Daum: 1878-1939. Une industrie d'art Lorraine. Metz, 2004, p. 191

3. Ricke H. and Schmitt E. Art Nouveau Glass. The Gerda Koepff Collection. Prestel Verlag, Munich-Berlin-London-New York, 2004, p.306

4. Т.Н. Панкова. «...Блеск кристалла и тонкость граней...» Русское стекло XVIII - начала XX века с резьбой и гравировкой. Каталог выставки в Государственном Эрмитаже. СПб, 2025, с.61

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ПЛОТНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ИХ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСЛАБЛЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Арбузов В.И.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации
им. А. А. Новикова, Санкт-Петербург, Россия

²АО НПО Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: varbuzov1749@mail.ru, kafedra5@bk.ru

Известно, что под действием рентгеновского и гамма-излучения (РГИ) оптические стёкла приобретают радиационную окраску, из-за чего снижается пропускающая способность линз объективов в видимой области спектра. Степень окрашивания оказывается тем сильнее, чем выше значения линейных коэффициентов ослабления излучения (ЛКОИ) стёкол, из которых изготовлены линзы. Поэтому для объективов требуются стёкла со сравнительно низкими значениями ЛКОИ. В случае же смотровых радиационно-защитных окон (СРЗО) «горячих» камер требуются стёкла с максимально высокими значениями ЛКОИ, чтобы надёжно защитить операторов СРЗО от высокоактивной радиации, бушующей в «горячей» камере. В обоих случаях радиационно-стимулированное снижение визуальной пропускающей способности стёкол должно быть минимальным. ЛКОИ любого стекла зависит от массовых коэффициентов ослабления излучения (МКОИ) химических элементов [1] в оксидах, являющихся компонентами стекла. Сами же МКОИ элементов (оксидов) зависят от энергии квантов РГИ [1, 2]. В итоге ЛКОИ стекла оказывается равным сумме произведений массовых долей (a_i) оксидов [3] на значения их МКОИ для заданных значений энергий квантов, E , $[(\mu_i(E)/\rho_i)_{окс}]$, умноженной на плотность стекла, ρ [4]:

$$\mu = \Sigma[a_i * (\mu_i(E)/\rho_i)_{окс}] * \rho. \quad (1)$$

Рассчитанные автором значения МКОИ оксидов [2], используемых в оптическом стекловарении, определяются суммой произведений массовых долей катионов и кислорода на значения их МКОИ [1].

Из уравнения (1) следует, что ЛКОИ стёкол зависят от их составов и плотности и от энергии квантов РГИ. Компонентами стёкол кроновой группы являются сравнительно «лёгкие» оксиды SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO , ZnO , Al_2O_3 со сравнительно слабой зависимостью МКОИ от E (рис. 1, левая часть, SiO_2). А вот более «тяжёлые» оксиды (PbO , Ta_2O_5 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , BaO , CdO , Y_2O_3 , ZrO_2), применяемые для получения стёкол определённых типов и марок, демонстрируют сильную зависимость МКОИ от E в диапазоне энергий от 0,2 до примерно 1,0 МэВ, а в области энергий квантов от 1,0 до 3,0 МэВ – близкую к таковой для «лёгких» оксидов (рис. 1).

Установлено, что для РГИ с E , равными 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0 и 3,0 МэВ, значения ЛКОИ кронов (рис. 2, левая часть) и свинецсодержащих флинтов в зависимости от их плотности хорошо укладываются на прямые линии, углы наклона которых уменьшаются с ростом E . При этом у стёкол типов ОК и ОФ значения ЛКОИ оказываются чуть ниже, чем у кронов и флинтов с теми же значениями плотности. Это обусловлено более высоким содержанием в них оксидов с меньшими значениями МКОИ. Выведенные уравнения, описывающие эти прямые линии, позволяют с хорошей точностью определять ЛКОИ вновь разработанных стёкол по их плотности. В отличие от особых кронов и флинтов стекла типа КФ ведут себя, как обычные флинты: значения их ЛКОИ укладываются на прямые, отвечающие стёклам типов Ф, ТФ, СТФ, тогда как у «лёгких» флинтов значения ЛКОИ лежат ниже «флинтовых» прямых, и их прямые линии имеют больший наклон по сравнению с прямыми, отвечающими стёклам типов Ф, ТФ и СТФ. Баритовые же флинты имеют 2 особенности: в состав многих из них вместо PbO входит BaO , к тому же либо по одному, а то и в паре с другим «тяжёлым» оксидом входят Ta_2O_5 , La_2O_3 , BaO , Gd_2O_3 , CdO , Y_2O_3 , ZrO_2 . В зависимости от доли этих оксидов в составе стёкол при переходе от одной марки стекла к другой (т. е. при изменении их плотности) значения их ЛКОИ «скачут» то вверх, то вниз (рис. 2, правая часть) от усреднённых прямых линий.

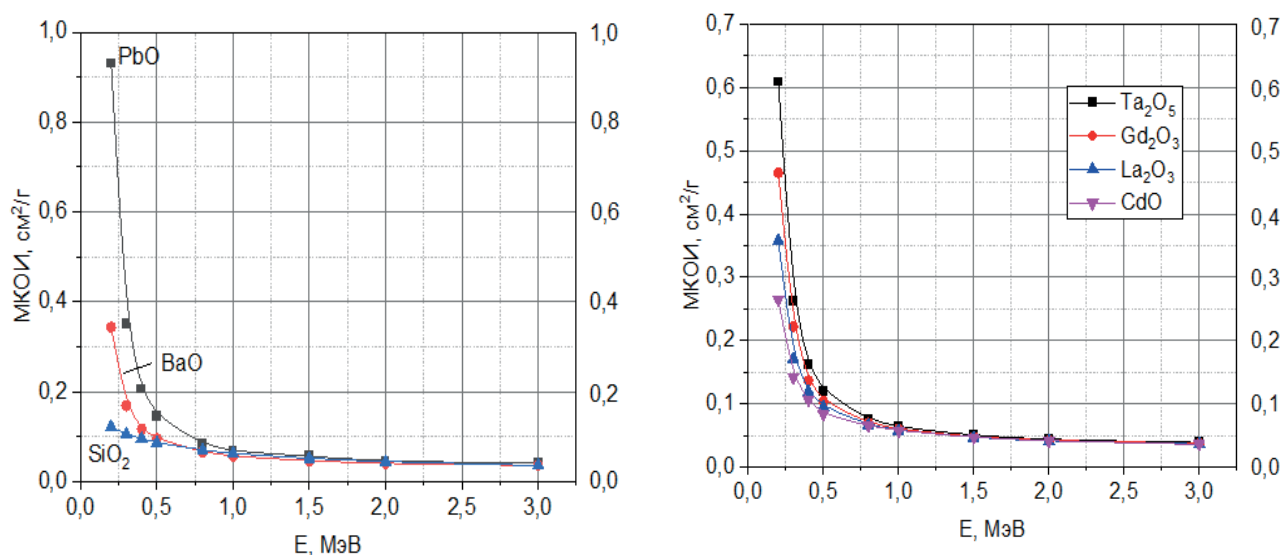


Рисунок 1. Зависимость массовых коэффициентов ослабления излучения оксидами от энергии квантов РГИ

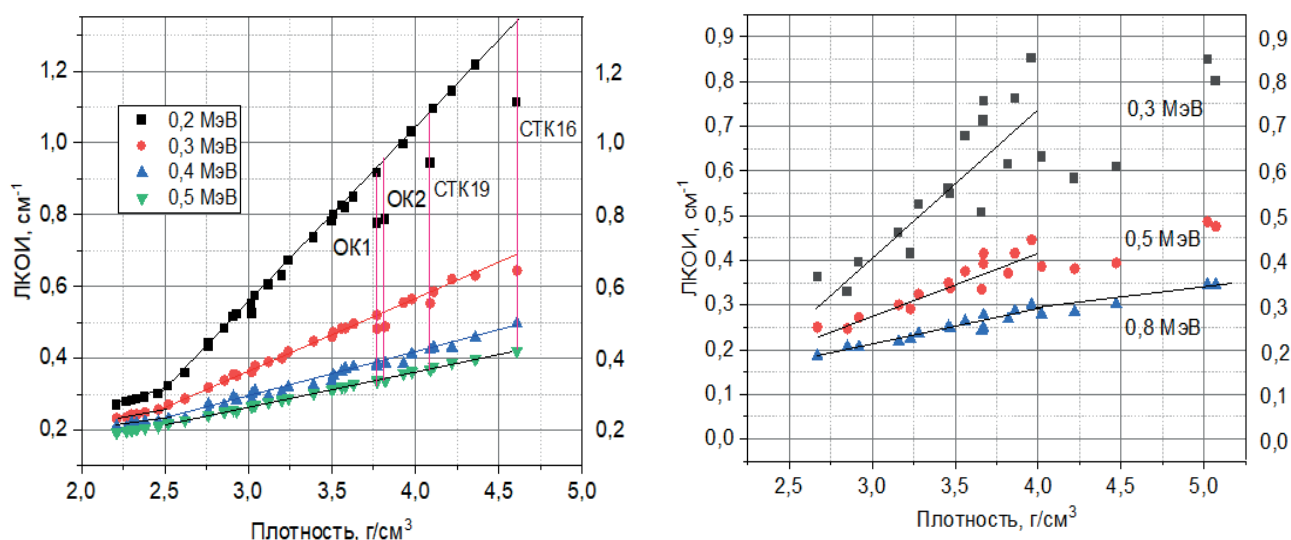


Рисунок 2. Зависимость линейных коэффициентов ослабления РГИ с разными энергиями квантов кронами и баритовыми флинтами от их плотности

Таким образом, элементный состав оптического стекла (типы и количественные соотношения концентраций оксидов), его плотность и энергия квантов излучения определяют значения его линейного коэффициента ослабления РГИ.

1. Сторм Э., Исраэль Х. Сечения взаимодействия гамма-излучения. Справочник // Москва: Атомиздат, 1973. – 256 с.
2. Арбузов В. И. Влияние элементного состава оптических стёкол на количественные характеристики ослабления ими рентгеновского и гамма-излучения // Физика и химия стекла. 2024, Том 50, №1. С. 32 – 42.
3. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4888-80 «Стекло оптическое бесцветное. Синтетический состав».
4. Каталог «Бесцветное оптическое стекло» под редакцией Г. Т. Петровского. Москва: Дом оптики. 1990. – 133 с.

БОРНАЯ АНОМАЛИЯ: ПЕРЕСМОТР ИЗВЕСТНОЙ КОНЦЕПЦИИ

Ведищева Н.М.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ionatali386@gmail.com

Известно, что в структуре стекол бор присутствует в виде борокислородных треугольников и тетраэдров с координационным числом по кислороду равным, соответственно, трем и четырем. Когда в 1963 году Филипп Брэй опубликовал полученные методом ЯМР численные данные по содержанию 4-координированного бора в стеклах пяти щелочноборатных систем в широких интервалах составов, это было настоящим прорывом в структурных исследованиях. Позднее ряд авторов повторил эксперименты Брэя не только методом ЯМР, но и рамановской спектроскопией, причем данные разных авторов находятся в хорошем согласии в пределах экспериментальной ошибки. При большем содержании оксида-модификатора доля тетраэдров уменьшается, так как они постепенно заменяются асимметричными треугольниками. Именно поэтому, в отличие от кристаллов, максимальная доля тетраэдров в стеклах никогда не достигает величины 0.5.

Количественная информация о содержании тетраэдров в стеклах послужила толчком к разработке расчетных подходов для установления связи свойств со структурой, так как именно превращение треугольников в тетраэдры до сих пор считается решающим фактором, определяющим изменение свойств стекол как функции состава. В докладе будет показана ошибочность такого подхода к установлению количественной связи структура-свойство, так как нельзя корректно

описать концентрационную зависимость всего объекта (стекла) на основании информации о содержании лишь одной структурной единицы (тетраэдра). Это противоречит законам сохранения массы и заряда системы, а также нарушает принцип ее минимальной гиббсовской свободной энергии. Все известные из литературы попытки расчета свойств стекол на основании содержания в них тетраэдров выполнены с использованием подгоночных параметров, которые не имеют физического смысла. Именно поэтому литературные подходы не обладают предсказательной способностью, а также не могут объяснить причины изменения свойств и структуры стекол как функции их состава. Из сказанного можно заключить, что концепция борной аномалии имеет скорее историческое, чем фундаментальное значение. Это будет подтверждено примерами из высокорейтинговых журналов, которые демонстрируют ошибки в моделировании свойств стекол, проведенном с использованием информации о содержании в них только борокислородных тетраэдров и без учета присутствия борокислородных треугольников и металл-кислородных полиэдров, которые также являются важными базовыми структурными единицами. Известно, что превращение симметричных треугольников в тетраэдры, а также превращение последних в асимметричные треугольники, протекает эндотермически, что не может объяснить большие экзотермические эффекты образования стекол. Эти эффекты определяются тем, что при взаимодействии с борным ангидридом металлы значительно увеличивают свое координационное число по кислороду, а образование новых связей металл-кислород является сильно экзотермическим процессом, который легко перекрывает эндотермичность изменений координационного числа бора по кислороду.

На сегодняшний день единственным теоретическим подходом, свободным от всех перечисленных выше недостатков, является концепция химического строения стекол, разработанная в 1990-ых годах Б.А. Шахматкиным (ИХС РАН). Она позволяет строгий расчет, без использования подгоночных параметров, разнообразных свойств бинарных и трехкомпонентных стекол различных систем в широком интервале составов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту № 1024030700034-2-1.4.3 (0081-2025-003).

СТРУКТУРА МНОГОБОРНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Дяденко М.В.¹, Мазур А.С.², Левицкий И.А.¹, Сергиенко Е.С.²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Интерпретация влияния химического состава стекол на их физико-химические свойства неразрывно связана с их структурными особенностями.

Настоящая работа посвящена изучению структуры щелочных боросиликатных стекол при различной величине параметров $R = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$ и $K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$.

При всей кажущейся простоте, боросиликатные стекла достаточно сложны по своей структуре. Она может быть представлена значительным количеством структурных единиц: кремнекислородными тетраэдрами с различным числом мостиковых и немостиковых атомов кислорода, треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$, тетраэдрическими единицами $[\text{BO}_4]^{5-}$, мета-, орто-, ди- и тетраборатными борокислородными группами. При этом сочленение боро- и кремнекислородных структурных единиц может сопровождаться формированием данбурито- и редмергнеритоподобных группировок.

Щелочные боросиликатные стекла находят широкое применение в волоконной оптике в качестве основы для получения светоотражающей и защитной оболочек жесткого оптического волокна. Они должны обеспечивать числовую апертуру оптического волокна выше 1,0; не проявлять признаков фазового разделения в процессе изготовления волоконно-оптических изделий; быть согласованы со стеклом световедущей жилы по величине температурного коэффициента линейного

расширения (ТКЛР) и по показателям вязкости в первую очередь в интервале 10^9 – 10^7 Па·с [1].

Синтез опытных стекол на основе системы Na_2O – K_2O – B_2O_3 – SiO_2 осуществлялся в платиновом тигле при величине параметров $R = 0,29$ – $0,47$ и $K = 1,06$ – $1,33$.

Изучение структуры опытных стекол в настоящей работе осуществлялось методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

По результатам ИК-спектроскопии установлено, что в спектрах исследуемых стекол присутствует ряд полос поглощения, характеризующих наличие в структуре образцов тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ с различной степенью полимеризации, а также групп $[\text{BO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$.

Выявлено, что с уменьшением значений параметров R от 0,33 до 0,29 и K от 1,33 до 1,06 снижается доля трехкоординированного бора, что находит отражение в изменении интенсивности полосы при 700 см^{-1} и смещении плеча полосы около 1280 см^{-1} , которые отвечают соответственно деформационным и валентным колебаниям связей $\text{B}^{\text{III}}\text{--O--B}^{\text{III}}$ [2].

Увеличение количества B_2O_3 , вводимого взамен SiO_2 , от 37,5 до 42,5 мол. % при постоянном содержании оксидов щелочных металлов обуславливает смещение полосы поглощения в области 900 – 950 см^{-1} , которая характерна асимметричным валентным колебаниям связей B--O в тетраэдрических единицах $[\text{BO}_4]$, в высокочастотную область. Вместе с тем данная замена также способствует смещению полос в области 1000 – 1100 см^{-1} , вызванных асимметричными валентными колебаниями связей Si--O--Si в сложных силикатных анионах, в область более низких частот. По нашему мнению, это обусловлено как снижением количества SiO_2 в составе стекол, так и формированием кремнекислородных тетраэдров с более высоким числом немостиковых атомов кислорода.

Введение оксида бора взамен $\sum(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ в количестве от 37,5 до 42,5 мол. % при постоянном содержании оксида кремния вызывает уменьшение интенсивности полосы в области 500 – 520 см^{-1} вплоть до ее исчезновения. Данная полоса, на наш взгляд, свойственна колебаниям концевых связей --Si--O--R (где $\text{R} = \text{Na}^+$ и K^+). Вероятно, ее исчезновение свидетельствует об уменьшении доли катионов щелочных металлов, выполняющих функцию деполимеризации структурного каркаса, а роль оставшихся в составе стекол ионов натрия и калия будет преимущественно связана с компенсацией избыточного заряда в структурных группировках $[\text{BO}_4]^{5-}$.

Кроме того, на ИК-спектрах опытных стекол присутствует полоса с максимумом при 465 см^{-1} , которая отвечает деформационным колебаниям связей Si--O--Si в кремнекислородных тетраэдрах [2]. Полоса с максимумом около 1383 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям связи B--O в составе треугольников $[\text{BO}_3]$ [3], при этом положение и интенсивность максимума данной полосы не зависят от химического состава стекла.

По результатам изучения структуры стекол методом ЯМР обнаружены две полосы на спектрах ^{11}B : широкая полоса, которая указывает на наличие в структуре стекол бора в тройной координации, и узкая – характеризующая наличие четырехкоординированного бора. Различие в площадях указанных полос при сопоставлении спектров опытных образцов соответствует изменению соотношения B^{III} и B^{IV} в структуре боросиликатных стекол.

С уменьшением параметров R от 0,33 до 0,29 и K от 1,33 до 1,06 наблюдается параболическая зависимость изменения количества бора в трехкоординированном состоянии, что находит отражение в характере влияния химического состава боросиликатных стекол на величину теплоемкости, теплопроводности и ТКЛР. На наш взгляд, это связано с изменением удельного содержания оксидов B_2O_3 и SiO_2 как стеклообразователей. Соотношение между ними будет определять роль катионов щелочных металлов в структуре опытных стекол: модификаторы структурной сетки стекла или компенсаторы избыточного отрицательного заряда на тетраэдрах $[\text{BO}_4]^{5-}$.

Аналогичная зависимость наблюдается и при замене $\sum(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ оксидом бора, при этом параметр R уменьшается от 0,47 до 0,29, а K – от 1,20 до 1,06.

Кремнийкислородные тетраэдры в структуре опытных стекол в основном представлены Q_4 и Q_3 (индекс показывает число мостиковых атомов кислорода) структурными единицами. При этом введение оксида кремния как взамен оксидов щелочных металлов, так и взамен B_2O_3 , вызывает увеличение доли тетраэдрических единиц Q_4 , что является вполне закономерным. По-видимому, ионы щелочных металлов в обоих случаях будут в большей степени связаны с борсодержащими

структурными единицами, и лишь некоторая часть их взаимодействует с силикатной составляющей с образованием немостиковых связей типа Si–O–.

Экспериментально установлено, что введение оксидов щелочных металлов в количестве от 12,5 до 17,5 мол. % взамен оксида кремния вызывает увеличение термического расширения в большей мере, чем при замене оксида бора. Это связано с заполнением структурных пустот катионами натрия и калия, препятствующими изгибу связей, который определяет невысокую величину ТКЛР.

Таким образом, проведено изучение структуры щелочных боросиликатных стекол методами ЯМР и ИК-спектроскопии, установлено влияние их химического состава на соотношение бора в трех- и четырехкоординированном состоянии. Выявлено, что кремнийкислородные тетраэдры в исследуемых стеклах в основном представлены Q₄ и Q₃ структурными единицами. Данные ЯМР и ИК-спектроскопии указывают на наличие корреляции между соотношением группировок в структуре многоборных стекол системы Na₂O–K₂O–B₂O₃–SiO₂ и характером изменения величины их свойств.

1. Оптические волокна и волоконные элементы / под ред. К.И. Блоха. М.: Химия, 1972. 289 с.

2. Лошагин А.В., Непомилуев А.М., Булер П.И., Соснин Е.П. Структура натриевоборосиликатных стекол, содержащих оксид кобальта // Физика и химия стекла. 1990. Т.16. № 1. С. 14–18.

3. Eremyashev V.E., Osipov A.A., Osipova L.M. Borosilicate glass structure with rare-earth-metal cations substituted for sodium cations // Glass and Ceramics. 2011. Vol. 68. No. 7–8. Pp. 205–208.

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.1.04 (НИР 5) ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганхимия» подпрограммы «Химические технологии, процессы и реагенты».

Работы выполнены с использованием оборудования ресурсного центра "Магнитно-резонансные методы исследования" Научного парка СПбГУ.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ПЕРОВСКИТА CsPbX₃ (X=Cl, Br, I)

Колобкова Е.В.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kolobok106@rambler.ru

Нанокристаллы (НК) перовскита, сформированные методами коллоидной химии, являются одним из самых приоритетных направлений современного оптического материаловедения. НК CsPbX₃ обладают высоким квантовым выходом фотолюминесценции (PL QY, до 90%), узким спектром излучения, регулируемым анионным и катионным замещением, а также размерным квантовым эффектом. Они являются перспективными материалами для создания солнечных батарей, лазеров, светодиодов, сцинтилляторов, спинтронных устройств и широкого круга других направлений. Однако, коллоидных НК имеют низкую химическую устойчивость и для успешной работы требуют создания защитной оболочки. Одним из вариантов стабилизации свойств НК является их рост в стекле в результате процесса кристаллизации. Процесс формирования НК в стеклах принципиально отличается от коллоидного синтеза, что приводит к ограничению возможностей модификации НК. На сегодняшний день обнаружен ограниченный круг стеклообразных систем, в которых можно сформировать НК CsPbX₃ (борогерманатная, боросиликатная, боратная, силикофосфатная и фторофосфатная) при сохранении оптического качества материала. Влияние анионного и катионного замещения в структуре НК CsPbX₃ для изменения спектральных характеристик нанокристаллов перовскитов стало предметом многочисленных исследований [1, 2].

В нашем исследовании рассмотрено влияние, анионного ($\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$) и катионного $\text{Pb} \rightarrow (\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Cu})$ замещения на спектрально-люминесцентные характеристики НК сформированных во фторофосфатных стеклах состава $40\text{P}_2\text{O}_5\text{--}35\text{BaO}\text{--}5\text{NaF}\text{--}10\text{AlF}_3\text{--}5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--}1\text{Cs}_2\text{O}\text{--}2\text{PbF}_2$ (мол %), активированных 1–2 мол. % NaCl (BaCl_2), BaBr_2 или BaI_2 . Изучено влияние катионного замещения на свойства НК, излучающих в сине-зеленой и области спектра (450–530 нм). Показано влияние состава и размера НК при катионном замещении $\text{Pb} \rightarrow \text{Cd}$ на энергию запрещенной зоны и люминесценцию. Обнаружена зависимость квантового выхода НК от состава и дано объяснение наблюдаемым изменениям на основании модели зонной структуры. Показано, что квантовый выход люминесценции уменьшается из-за образования глубоких ловушечных состояний, которые при криогенных температурах проявляются в виде полосы люминесценции в диапазоне энергий 1,6–2,5 эВ. Предложена простая модель, объясняющая характер люминесценции в зависимости от температуры в диапазоне от 30 до 300 К. Рассматривается упрощенная энергетическая структура НК, состоящая из начального (вакуумного) состояния, «яркого (или свободного) экситонного состояния» и темного (или локализованного) экситонного состояния, а также широкой полосы захваченных состояний (акцепторов).

Синтезированы и исследованы боратные стекла в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{--ZnO}\text{--BaF}_2\text{--Li}_2\text{O}\text{--PbF}_2\text{--AlF}_3$, активированные НК перовскита CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Проведено сравнение спектрально-люминесцентных характеристик НК в боратном и фторофосфатном стекле.

1. Nedelcu G., Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Grotevent M.J., Kovalenko M.V. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) // Nano Lett. 2015. V. 15. N 8. P. 5635–5640.

2. Liu S., Luo Y., He M., Liang X., Xiang W. Novel CsPbI_3 QDs glass with chemical stability and optical properties // J. Europ. Ceramic Soc. 2018. V. 38. P. 1998–2004.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-43-20020).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ 3D-ПЕЧАТИ ПРИ СОЗДАНИИ ТВЁРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Саетова Н.С., Кузьмин А.В.

*Вятский государственный университет, Киров, Россия
e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru*

Аддитивные технологии повсеместно используются для изготовления изделий сложной формы и заданными геометрическими размерами, что позволяет избежать значительных потерь материала, неизбежным при производстве с применением субтрактивных технологий. Наиболее часто встречающимися видами аддитивных технологий являются послойное выращивание объекта из пластиковой нити (FDM Fused deposition modeling), позволяющее формировать изделия из полимеров или наполненных композитов с последующим выжиганием полимерной составляющей для получения изделия из стекла или керамики; селективное лазерное сплавление (SLM Selective laser melting), где для печати используются порошки металла или керамики, а спекание слоёв производится при помощи лазера; и лазерная стереолитография (SLA Stereolithography), позволяющая формировать изделия, используя фотоотверждаемое связующее.

При разработке твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) стереолитография и послойное наплавление наиболее часто используются для изготовления пористых несущих основ, свойства которых в значительной степени зависят от морфологии керамики, в частности размеров и распределения пор. Другой перспективной областью применения 3D-печати в высокотемпературных электрохимических устройствах является изготовление металлических интерконнекторов методом селективного лазерного спекания, что позволяет улучшить распределение газов за счёт прецизионного контроля размера и расположения газовых каналов.

Кроме того, аддитивные технологии могут использоваться для изготовления изделий для

герметизации и коммутации ТОТЭ в батарее. Поскольку для работы топливного элемента необходима непрерывная подача окислителя (кислорода воздуха) на катод и топлива (как правило, водорода) на анод, надёжное разделение газовых пространств является необходимым условием работы батареи ТОТЭ. Кроме того, высокие рабочие температуры (700–1000°C) создают сложности при эксплуатации ТОТЭ, связанные с высокой реакционной активностью материалов при этих температурах и разным термическим расширением. Для эффективного применения стеклообразных материалов, которые зачастую используются для герметизации, необходимо не только разработать составы, обладающие высокой химической и термической совместимостью с сочленяемыми материалами, но и подходы к формированию изделий из них, так как нанесение порошков и паст не всегда позволяет обеспечить необходимую плотность заполнения пространства между единичным ТОТЭ и интерконнектором.

В ходе доклада будут обсуждены перспективы применения метода послойного направления для формирования изделий из стеклополимерных композиций для герметизации ТОТЭ трубчатой конструкции [1, 2] и проблемы, возникающие в ходе герметизации и эксплуатации таких батарей.

1. Saetova N.S., Shirokova E.S., Krainova D.A., Chebykin N.S., Ananchenko B.A., Tolstobrov I.V., Belozarov K.S., Kuzmin A.V. The development of 3D technology for the creation of glass sealants for tubular oxide fuel cells // International Journal of Applied Glass Science. 2022. V. 13. P. 684–694.

2. Tolstobrov I.V., Shirokova E.S., Veprava A.I., Dubovtsev D.Y., Chetvertnykh Yu.A., Kuzmin A.V., Saetova N.S. Fused deposition modeling of glass sealants: A new approach to SOFC sealing // Ceramics International. 2024. V. 50. P. 19561–19570.

СТЕКЛЯННЫЕ СОСУДЫ В ТЕХНИКЕ ПЕСЧАНО-ГЛИНЯНОГО СЕРДЕЧНИКА ИЗ КОЛЛЕКЦИИ ГОСУДАРСТВЕННОГО ИСТОРИЧЕСКОГО МУЗЕЯ: ДАННЫЕ О ПРОИСХОЖДЕНИИ И РЕМЕСЛЕННЫХ ТРАДИЦИЯХ

Румянцева О.С.¹, Журавлев Д.В.^{1,2}, Ломтадзе Г.А.^{1,2}, Червяковская М.В.³, Червяковский В.С.³

¹Институт археологии Российской академии наук, Москва, Россия

²Государственный исторический музей, Москва, Россия

³Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук, ЦКП «Геоаналитик»

e-mail: o.roumiantseva@mail.ru

Сосуды на песчано-глиняном сердечнике, изготовленные из стекла ярких цветов, распространяются в Средиземноморье на территории от Леванта до Испании, начиная со второй половины / конца VI в. до н.э., и доживают до начала I в. н.э. Они использовались для транспортировки и хранения ароматических масел и мазей. Их формы – алабастры, амфориски, ойнохои и др. – повторяют формы греческой керамики [1, 2]. На севере их импорты достигают греческих городов-колоний Северного Причерноморья, где они использовались эллинским населением. Считается, что они являлись здесь предметами роскоши [3].

Данные о распространении сосудов на сердечнике позволяют предполагать, что наиболее ранние из них производились на о. Родос; позже мастерские по их изготовлению, вероятно, существовали на территории материковой Греции, Италии, Кипра и др. регионов. Эти мастерские работали на привозном стекле-сырце, преимущественно левантийском; начиная с эпохи эллинизма, использовалось также египетское стекло.

Происхождение стекла сосудов на сердечнике изучалось на основе его химического состава преимущественно на материалах из Италии, материковой Греции, Родоса и Малой Азии. Материалы Северного Причерноморья до сегодняшнего дня были представлены данными о составе стекла из Пичвнари (Грузия) V в. до н.э. [4].



Рис. 1. Сосуды, изготовленные на песчано-глиняном сердечнике, из некрополя города Кепы на Таманском полуострове [5].

Нами было проведено исследование состава стекла сосудов на сердечнике из коллекции Государственного исторического музея. Их основной состав изучался методом СЭМ-ЭДС (НЦ «Износостойкость» МЭИ (ТУ)), содержание микроэлементов - методом ЛА-ИСП-МС (ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН). Все изученное стекло – натриево-кальцево-кремнеземное, с низким (менее 1,5%) содержанием оксидов магния и калия. Это позволяет заключить, что они были сварены на основе т.н. природной соды. Данные, полученные для более чем 40 образцов, существенно расширяют наши знания о происхождении стекла находок из Северного Причерноморья, а также о технологических традициях стеклоделов середины – второй половины I тыс. до н.э. Сосуды наиболее ранней I средиземноморской группы изготовлены из стекла преимущественно левантийского происхождения, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее на материалах других регионов. При этом в составе стекла сосудов со временем происходят незначительные изменения, которые могут отражать как смену, в рамках сиро-палестинского региона, местоположения стеклоделательных центров, так и новшества в технологии производства

цветного стекла. Начиная с эпохи эллинизма, намечаются различия в составе и происхождении стекла сосудов из западной части средиземноморского бассейна и Малой Азии. Немногочисленные материалы Северного Причерноморья, относящиеся к данному периоду, ближе выборке из Малой Азии, с которой города Северного Причерноморья связывали тесные культурные и экономические отношения. Возможно, сосуды, изготовленные на сердечнике, попадали в эти регионы из одних источников. Сравнительный анализ состава стекла разных цветов позволяет предполагать, что окрашивание в некоторые из них происходило в мастерских по производству сосудов; для производства стекла других цветов могли существовать специализированные мастерские. Вероятно, к последним относится, прежде всего, синее стекло, окрашенное кобальтом, не доступным повсеместно.

1. Harden D.B. Catalogue of Greek and Roman Glass in the British Museum. V. I. Core- and Rod-Formed Vessels and Pendants. London: British Museum Publications. 1981. p. 187.

2. McClellan M.C. Core-Formed Glass from Dated Contexts (Classical, Mediterranean). Publicly Accessible Penn Dissertations. 1984. Paper 995. p. 479.

3. Кунина Н.З. Стекланные сосуды, сделанные в технике сердечника (VI век до н.э. – начало I века н.э.) из некрополя Пантикалея в собрании Эрмитажа // Античный мир. Искусство и археология: посвящается памяти С.П. Борисовской (Тр. ГЭ. Вып. 41). 2008. С. 304–352.

4. Lončarić V., Costa M. Known glass compositions in Iron Age Europe – current synthesis and emerging questions. Heritage. 2023. V. 6. P. 3835–3863.

5. Ломтадзе Г.А., Румянцева О.С. Погребения со стеклянными сосудами на сердечнике из некрополя Кеп // КСИА. 2024. Вып. 276. С. 100–119.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-18 00510, <https://rscf.ru/project/24-18-00510>.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРЕКОВ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В СТЕКЛАХ И МИНЕРАЛАХ

Андреев Е.В.¹, Апель П.Ю.^{1,2}, Коновалова Н.С.², Окатьева Н.М.², Полухина Н.Г.², Старков Н.И.²,
Старкова Е.Н.², Чернявский М.М.², Щедрина Т.В.²

¹ Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

e-mail: starkovaen@lebedev.ru

При синтезе сверхтяжёлых элементов возникают этапы, когда их регистрация происходит при высокой, вплоть до 500° С, температуре [1]. Для работы в таких условиях электронные детекторы не пригодны. Поэтому возникла необходимость в поиске материалов, подходящих для работы в этих условиях в качестве детектора.

Некоторые типы стекол и минералов уже давно используются в качестве детекторов заряженных частиц [2]. При прохождении заряженной частицы через вещество, в нем возникают повреждения атомных связей. При травлении в этих местах образуются полые каналы, так как в поврежденных зонах, как правило, скорость травления больше, чем скорость травления основного материала. Эти каналы видны в оптический микроскоп в виде темных пятен и, что важно, характеристики этих каналов связаны с характеристиками заряженной частицы: заряд и энергия, которые важно знать при анализе результатов экспериментов.

Нами проводится работа по проверки пригодности стёкол и минералов для указанных целей. В частности, было проверено более 10 типов стекол и 5 минералов. Они подвергались облучению ядрами разных типов и разных энергий на ускорителе U-400 (ОИЯИ, Дубна). Часть образцов после облучения подвергалась нагреву до 300 и 500 градусов с последующей выдержкой в течение 3 часов при этой температуре. Затем образцы были протравлены в разных растворах и на автоматизированной установке ПАВИКОМ-2 (ФИАН) были получены характеристики протравленных треков.

Было показано, что стекла КУ-2 и КНФС-3 [2] сохраняют треки после отжига, хотя их характеристики при этом несколько меняются.

Из минералов больше всего для работы при высокой температуре подходит слюда (индийский мусковит Ms-In из месторождения Бухар), так как она показала устойчивость треков по отношению к отжигу. Характеристики треков в ней практически не меняют свои величины после отжига.

1. Eichler R., Aksenov N.V., Belozero V., Bozhikov G.A., Chepigin V.I., Dmitriev S.N., Dressler R., Gäggeler H.W., Gorshkov V.A., Haenssler F., Itkis M.G., Laube A., Lebedev V.Ya., Malyshev O.N., Oganessian Yu.Ts., Petrushkin O.V., Piguet D., Rasmussen P., Shishkin S.V., Shutov A.V., Svirikhin A.I., Tereshatov E.E., Vostokin G.K., Wegrzecki M., Yerminev A.V. Chemical Characterization of element 112// Nature. 2007. V. 447. P. 72–75.

2. Дюрани С., Балл Р. Твёрдотельные ядерные детекторы / Перевод с английского Перельгина В.П. М.: Энергоатомиздат, 1990. 263 с.

3. Андреев Е.В., Апелъ П.Ю., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Полухина Н.Г., Садыков Ж.Т., Старков Н.И., Старкова Е.Н., Стрекалина Д.М., Чернявский М.М., Щедрина Т.В. Термическая устойчивость стёкол для детекторов тяжёлых ионов // Журнал технической физики. 2025. Т. 95. № 1. С. 188–196.

Работа поддержана Российским научным фондом по программе "Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами" (проект № 23-12-00054).

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Сычев М.М.^{1,2}, Богданов С.П.^{1,3}, Христюк Н.А.¹, Долгин А.С.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт») - ПИЯФ,
Санкт-Петербург, Россия

³НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»
e-mail: msychev@yahoo.com

Благодаря своим свойствам керамика находит широкое применение в различных областях, включая химическую промышленность, машиностроение, электронику, аэрокосмическую и медицинскую отрасли. К таким свойствам можно отнести высокую механическую прочность и твердость, хорошую термическую и химическую стабильность, а также устойчивые тепловые, оптические, электрические и магнитные характеристики в широком диапазоне рабочих температур.

В традиционной керамической технологии изделия формируются из смеси порошка со связкой с использованием, литье под давлением, прессования, литья в плёнки и т. д. В дальнейшем для достижения плотности требуется спекание зеленых деталей при более высоких температурах. Для достижения необходимых размеров существуют стадии постобработки керамических изделий, такие как шлифовка, полировка и т. д., но механическая обработка керамики чрезвычайно сложна из-за их высокой твердости и хрупкости. Структуры с очень сложной геометрией и взаимосвязанными каналами невозможно изготовить традиционными методами, из-за невозможности изготовления и не технологичности оснастки для формования.

С появлением и развитием аддитивных технологий (3D-печати) открылась возможность изготавливать изделия сложной формы, в том числе керамические, что является революцией в промышленности. В настоящее время аддитивные технологии быстро развиваются в направлении использования пластиков, металлов и сплавов. Использование 3D печати для изготовления керамических изделий имеет ряд трудностей и ограничений.

Наиболее развитым методом 3D печати керамикой является фотополимерная печать (SLA) пастами на основе частиц керамики и растворов полимеров. Метод обеспечивает высокую точность и высокое качество поверхности. Ограничением метода является невозможность изготовления изделий существенной толщины, т.к. необходимым этапом технологии является выжигание связующего из заготовки. Для предотвращения седиментации необходимо использовать частицы малого размера. Также достаточно распространен метод, основанный на использовании порошков и разбрызгивания жидкого клея (binder jetting). Используются достаточно крупные порошки, поэтому получаемые изделия сложно консолидировать до состояния низкой пористости. Есть примеры использования метода селективного лазерного спекания (SLS) керамических порошков, однако в

этом случае возникают проблемы с недостаточностью энергии лазера для расплавления керамики и ее растрескиванием при охлаждении.

Авторами предложено использовать для совершенствования аддитивных технологий подход «ядро-оболочка». Для СЛС процесса разработана технология порошков «керамическое ядро – металлическая оболочка», что позволят печатать такими порошками керамические изделия за счет взаимодействия материала оболочки с ядром при нагреве, а также металлокерамические, например, карбидостали. Нанесение оболочек также повышает технологические свойства порошков – текучесть, поглощение лазерного излучения, коррозионную стойкость.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-13-00419.

ИСТОРИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТОНКИХ СТЕКЛОВИДНЫХ ‘SPIN-ON GLASS’ ПЛЕНОК

Шилова О.А.^{1,2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: olgashilova@bk.ru

Золь-гель технология является одним из постоянно развивающихся направлений получения технически ценных неорганических и органо-неорганических микро- и наноструктурированных материалов на основе перехода гомогенного раствора в золь и затем в гель. Тонкие стекловидные пленки, формируемые из пленкообразующих растворов (золей), являются традиционным продуктом, создаваемым по этой технологии. Начиная с 30-х годов прошлого века, тонкие пленки, получаемые из гидролизующихся соединений, использовали для просветления оптики [1]. В 70-х годах ‘spin-on glass’ пленки (т.е. нанесенные центрифугированием – spin-coating) стали применять в планарной технологии микроэлектроники в качестве пассивирующих, геттерных, планаризирующих слоев и как источники диффузии различных элементов (В, Р, Sb, РЗЭ и др.) для легирования полупроводниковых материалов (Si, Ge, GaAs) и формирования p-n переходов, p⁺- и n⁺-слоев. Пионерские работы в этом направлении были выполнены в ИХС АН СССР [2]. В 90-е годы тонкопленочные материалы на основе оксидов олова, ванадия, вольфрама, сложных оксидов, SiO₂·TiO₂, BaTiO₃ и др., полученные из золей, стали использовать в качестве газочувствительных, каталитических, фотокаталитических, сегнетоэлектрических и фотохромных слоев в полупроводниковых приборах и других электронных устройствах [3]. В нулевые годы золь-гель методом стали получать мультиферроики, сочетающие в себе магнитные и сегнетоэлектрические свойства [4]. Такое разнообразие применений тонких пленок в электронной технике связано с возможностью получения композитных наноструктурированных материалов, например, тонких прозрачных пленок, в структуре которых легирующие примеси (например, благородные металлы Pt, Pd и их оксиды) распределены в виде наночастиц. Использование золь-гель технологии позволяет точно контролировать концентрацию функциональных добавок и их распределение в структуре пленок [4]. В настоящее время все большее внимание уделяется получению композитных и органо-неорганических тонких пленок, в т.ч. для гибкой микроэлектроники, а также проводящих слоев, ‘spin-on glass’ пленок с закристаллизованной поверхностью, например, со структурой перовскита, для использования в фотонике и солнечной энергетике [5]. В докладе будут рассмотрены современные направления развития золь-гель технологии получения тонких стекловидных пленок и управления их свойствами.

1. Гребенщиков И.В., Власов А.Г., Непорент Б.С., Суйковская Н.В. Под ред. И.В. Гребенщикова. Просветление оптики: Уменьшение отражения света поверхностью стекла. М.; Л.: Гостехиздат. 1946. 212 с.

2. Борисенко А.И., Новиков В.В., Прихидько Н.Е., Митникова И.М., Чепик Л.Ф. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике. АН СССР. Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. Ленинград: Наука. Ленингр. отд-ние, 1972. 114 с.

3. Shilova O.A. 'Spin-on glass' films for semiconductor technology // Surface Coatings International. Part B: Coatings Transactions 2003. V. 86. P. 195–202.

4. Shilova O.A., Khamova T.V., Kopitsa G.P., Sychoy M.M. Synthesis and study of multiferroic and ferroelectric 'core-shell' powders for application in electronic devices for medicine and ecology. Chapter 10. In Book: Biocompatible Hybrid Oxide Nanoparticles for Human Health. From Synthesis to Applications /Eds. I.V. Melnyk, M. Vaclavikova, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler. Elsevier. 2019. P. 183–207.

5. Dmitriyeva E.A., Nurbaev B.M., Bondar E.A., Kovalenko A.S., Nikolaev A.M., Shilova O.A. Structure and properties of thin films prepared on flexible substrates from SnCl_4 -derived solutions // Coatings. 2024. V. 14, article 1343, pp. 1–12.

ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ И РЕЛАКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Юрицын Н.С.¹, Фокин В.М.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия

²Department of Chemical Engineering, Federal University of Bahia, Salvador, Brazil
e-mail: yuritsyn@mail.ru

При исследовании зарождения кристаллов в стеклах при температурах ниже температуры стеклования, T_g , ранее обычно предполагалось, что к моменту появления первых кристаллов релаксация структуры стекла полностью завершается. Это подтверждали данные по изучению релаксации свойств стекол, например, плотности [1]. Поэтому было принято считать, что зарождение кристаллов происходит в стекле с равновесной структурой и параметры, определяющие зарождение кристаллов, не изменяются со временем. Это позволяло использовать классическую теорию нуклеации (КТН) в ее изначальной форме и в частности интерпретировать увеличение со временем скорости нуклеации $I(t) = dN/dt$, определяемой из зависимости числа зародившихся кристаллов от времени $N(t)$, как следствие установления ее стационарного режима.

Однако в последние годы на примере различных стекол было показано, что экспериментальные зависимости $N(t)$, полученные для температур ниже T_g , невозможно описать в рамках КТН, используя постоянный набор параметров определяющих скорость нуклеации, так как они меняются со временем вследствие структурной релаксации стекла [1–4]. Кроме того, было показано, что при этих температурах время установления стационарного режима нуклеации значительно короче характеристического времени структурной релаксации, определённого по изменению структурного параметра порядка, введенного в формулу для скорости нуклеации. Таким образом скорость нуклеации в каждый момент времени имеет стационарное значение I_{st} , соответствующее текущей структуре стекла, и растет до тех пор, пока переохлажденная стеклообразующая жидкость не достигнет своего равновесного состояния. Поэтому изменение во времени скорости нуклеации в основном отражает процесс структурной релаксации, являясь мощным средством для ее мониторинга.

Чрезвычайно интересным и неожиданным является сам характер зависимости $N(t)$. Она состоит из линейных участков с последовательным увеличением их продолжительности и наклона. Такое поведение зависимости $N(t)$ соответствует ступенчатому росту скорости нуклеации $I(t) = dN/dt$ и, следовательно, ступенчатой релаксации. Это противоречит принятому представлению о релаксации как о непрерывном монотонном процессе. Впервые такое поведение было обнаружено нами для стекла состава дисиликата лития и впоследствии подтверждено на стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($T_g = 572^\circ\text{C}$) при 570°C (частное сообщение Guilherme S. Mascena, Бразилия, Университет Штата Сан Пауло (USP)).

Учитывая значительный интерес и новизну кратко описанных выше результатов и их интерпретации, настоящая работа была направлена на расширение соответствующей экспериментальной базы. Для этого мы использовали стекла литиевосиликатной системы. Для стекла состава дисиликата лития максимальное время нуклеации при 390°C ($T_g = 453^\circ\text{C}$), по сравнению с [2], было продлено до 10896 ч (454 дня). Полученные дополнительные точки на зависимости $N(t)$ показали, что этого времени недостаточно для перехода на следующий линейный

участок. Такой результат согласуется с тем, что продолжительность линейных участков систематически увеличивается с продлением времени нуклеации.

Аналогичные зависимости $N(t)$, отражающие ступенчатую структурную релаксацию, были получены при температуре 430°C для нуклеации кристаллов твердых растворов на основе дисиликата лития в стёклах смещенных составов: 34.3Li₂O·65.7SiO₂ и 36.2Li₂O·63.8SiO₂, мол. %, которым соответствует $T_g = 451^\circ\text{C}$ и 447°C , соответственно.

Зависимость $N(t)$ для стекла 34.3Li₂O·65.7SiO₂, мол. %, приведена на рис. 1 для временных интервалов 0 – 100 ч и 0 – 600 ч.

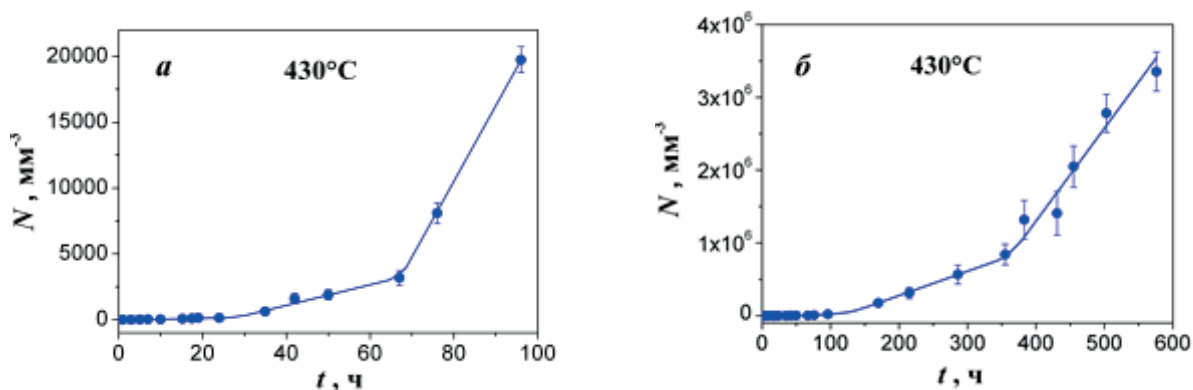


Рис. 1. Зависимость числа зародившихся кристаллов в единице объема, N , стекла состава 34.3Li₂O·65.7SiO₂, мол.%, от времени, t , термообработки при 430°C в интервале 0–100 ч (а) и в интервале 0–600 ч (б).

На рисунке ясно видно, что при переходе к каждому следующему участку происходит резкое (скачкообразное) увеличение скорости зарождения.

Для стекла состава дисиликата лития при температурах ниже $T_g = 453^\circ\text{C}$ вплоть до температуры 390°C мы провели также исследование релаксации плотности. После термообработок различной длительности стекло охлаждалось, и при комнатной температуре измерялась плотность методом гидростатического взвешивания в керосине с точностью ± 0.001 г/см³. По зависимости плотности от времени оценивалось время выхода на постоянное значение плотности, которое сравнимо со временем зарождения первых кристаллов. Из этого следует, что релаксационные процессы, происходящие при длительных нуклеационных термообработках ниже T_g , могут приводить лишь к незначительным дополнительным изменениям плотности в пределах указанной точности ее определения. Это еще раз указывает на очень большую чувствительность скорости нуклеации к структурным изменениям в стекле, которые уменьшают термодинамический барьер образования зародышей кристаллов критического размера [1, 2].

Полученные новые результаты подтвердили влияние структурной релаксации на скорость нуклеации кристаллов при температурах ниже температуры стеклования T_g , а также ее ступенчатый характер, который необходимо учитывать при корректном описании экспериментальных зависимостей $N(t)$.

- 1.Fokin V.M., Abyzov A.S., Yuritsyn N.S., Schmelzer J.W.P., Zanotto E.D. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses // *Acta Materialia*. 2021. V. 203. P. 116472.
2. Abyzov A.S., Fokin V.M., Yuritsyn N.S., Nascimento M.L.F., Schmelzer J.W.P., Zanotto E.D. Crystal nucleation in a glass during relaxation well below T_g // *The Journal of Chemical Physics*. 2023. V. 158. N 6. P. 064501.
- 3.Rodrigues L.R., Abyzov A.S., Fokin V.M., Zanotto E.D. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in a soda-lime-silica glass // *Journal of the American Ceramic Society*. 2021. V. 104. N 7. P. 3212–3223.
- 4.Rodrigues L.R., Abyzov A.S., Fokin V.M., Schmelzer J.W.P., Zanotto E.D. Relaxation effect on crystal nucleation in a glass unveiled by experimental, numerical, and analytical approaches // *Acta Materialia*. 2022. V. 223. P. 117458.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту 1024030700034-2-1.4.3 (0081-2025-0003).



СЕКЦИЯ 1
ПРИРОДА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ.

РОЛЬ Al_2O_3 И TiO_2 В СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ

Барабанов Н.М.¹, Тюрнина Н.Г.¹, Тюрнина З.Г.¹, Поволоцкий А.В.², Кузнецов А.Е.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет (Институт Химии),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: barabanovnikita14@gmail.com

Вопросы структуро- и стеклообразования в многокомпонентных боратных системах, допированных оксидами катионов, имеющих варьируемую валентность и координационное число по кислороду являются ключом для ускорения разработки новых передовых материалов с заданным комплексом физико-химических свойств в области медицины, фотокатализа и фотовольтаики.

Среди таких оксидов-допантов важнейшее место занимают Al_2O_3 и TiO_2 . Катион Al^{3+} хотя и является моновалентным, однако в структуре стекла способен формировать широкий набор базовых структурных единиц с разным координационным числом по кислороду ($\text{КЧ}=4-6$) в зависимости от концентрации основного стеклообразователя и типичных модификаторов. В свою очередь катион Ti^{4+} в борокислородной сетке помимо изменения координационного числа также способен понижать свою формальную степень окисления. В этом проявляется промежуточный характер этих оксидов с точки зрения роли в стеклообразовании – в зависимости от состава матрицы они могут проявлять как стеклообразующие, так и модифицирующие свойства.

К настоящему моменту роль Al_2O_3 и TiO_2 в формировании борокислородной сетки охарактеризована преимущественно с точки зрения структуры ближнего порядка – по данным ИК и ЯМР спектроскопии [1]. Однако, важнейшим аспектом прогнозирования свойств таких стекол наряду с предсказанием их возможных областей стеклообразования является приложение к ним химической концепции надструктурных единиц – стехиометрических аналогов соединений, существующих на фазовых диаграммах выбранных оксидных систем.

В настоящей работе с помощью методов колебательной спектроскопии (ИК и КРС), рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была охарактеризована структурная эволюция маломодифицированных боратных стекол $[(100-x)(7.5\text{Na}_2\text{O}-7.5\text{BaO}-85\text{B}_2\text{O}_3)\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)]$ где $x=0-30$ мол.%. Было показано, что в случае низкой концентрации типичных модификаторов (Na_2O и BaO) определяющую роль в стеклообразовании играют надструктурные единицы – стехиометрические аналоги соединений в бинарных системах $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)-\text{B}_2\text{O}_3$. Анализ продуктов кристаллизации стекол по данным РФА наряду с анализом структуры образцов методами колебательной спектроскопии показал, что типичная для алюмоборатных стекол нелинейная зависимость доли базовых структурных единиц Al^{3+} от состава и рост его координационного числа по кислороду в ряду $[\text{AlO}_4]^- \rightarrow [\text{AlO}_5]^{2-} \rightarrow [\text{AlO}_6]^{3-}$ могут быть описаны с точки зрения сосуществования двух типов алюмоборатных надструктурных единиц – аналогов соединений $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$. Параметризация комбинированной методики анализа структуры боратных стекол [2] на рентгеноструктурные данные для ряда алюмоборатных соединений позволила численно установить характерный состав надструктурных единиц в зависимости от состава исследованных стекол.

1. Osipov A., Eremyashev V., Mazur A., Tolstoi P., Osipova L. Coordination state of aluminum and boron in barium aluminoborate glass // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42. N 3. P. 230–237.

2. Barabanov N., Tyurnina N., Tyurnina Z., Povolotskiy A. Vibrational spectroscopy analysis of the structure of $0.5x\text{Na}_2\text{O}-0.5x\text{BaO}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glass System: from superstructural units and short-range order to the physicochemical properties prediction // Ceramics International. 2025. V. 51. N 20. Part B. P. 32451–32464.

АТОМИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ АТОМОВ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТА

Кнотько А.В., Гафор М.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

Базальтовое стекло и стеклокерамика находят широкое применение в промышленности в качестве, например, каменного литья, минеральной ваты для тепло- и шумоизоляции, рассматривается как материал для иммобилизации радиоактивных отходов. Как было установлено экспериментально [1], с диффузией внекаркасных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) связан механизм окисления Fe^{2+} в базальтовых стеклах. Детальное понимание механизма протекающих в базальтовом стекле процессов может быть полезно, например, для повышения (через частичное окисление железа) коррозионной стойкости базальтового стекловолокна, используемого как армирующий компонент стеклофиброцементных композитов, а также при использовании такого стекла в качестве матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов.

Целью данной работы являлось моделирование силикатных стекол сложного состава методом атомной динамики в программном комплексе Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [2], с последующим поиском возможных корреляций между диффузионной подвижностью внекаркасных катионов в силикатных стеклах, составом стекла и средней степени окисления в нем железа. Были рассмотрены системы, соответствующие стеклам на основе базальтов с составами $\text{Na}_{1.7}\text{K}_{0.6}\text{Ca}_{8.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{Mg}_{3.5}\text{Al}_{4.2}\text{Si}_{18.2}\text{O}_x$ и $\text{Na}_{1.9}\text{K}_{0.4}\text{Ca}_{3.4}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{3.7}\text{Mg}_{2.8}\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{19.4}\text{O}_x$ при соотношениях $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ равных 0, 1 и 0.5. При этом в работе решались следующие задачи:

- подбор параметров потенциала межатомного взаимодействия (в работе использовался потенциал Морзе с учетом электростатического взаимодействия) O–O, Na–O, Mg–O, Al–O, Si–O, K–O, Ca–O, Ti–O, Fe(II)–O и Fe(III)–O по литературным данным [3] с последующим уточнением по структурным данным бинарных оксидов соответствующих элементов с использованием программы GULP [4];

- исследование влияния элементного состава, степени окисленности (средней степени окисления атомов железа) и температуры на диффузионную подвижность внекаркасных катионов (ионов Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}) в стеклообразных системах.

В работе было проведено моделирование вышеуказанных составов через задание структуры кристаллического SiO_2 (в модификации β кристобалита), моделирование его плавления, добавление дополнительных атомов, входящих в состав базальтов (Na, K, Ca, Mg, Al, Ti, Fe^{+2} , Fe^{+3} , O), минимизацию энергии полученной системы, моделирование уравнивающего систему высокотемпературного (2500K) отжига, моделирование охлаждения и последующего отжига при интересующих температурах (600-900K), анализ структуры стекла и траекторий движения атомов (рассмотрение диффузионных перескоков на большие расстояния). Расчеты были проведены в рамках атомистического подхода с заданием оптимизированных параметров эмпирических потенциалов межатомных взаимодействий для количества атомов немногим более 600000 с использованием суперкомпьютера «Ломоносов-2» МГУ [5].

С использованием подхода, основанного на атомистических потенциалах межатомного взаимодействия, получены модели силикатных стекол сложных составов, близких по составам базальтам, рассчитаны радиальные функции атомного распределения, с помощью вычислительного эксперимента изучена подвижность атомов в них.

Для не радиального распределения расстояний катион-кислород для Na, Mg, K, Ca и Fe(II) были получены средние расстояния до ближайшего кислородного иона 2,4 Å, 2,0 Å, 2,7 Å, 2,4 Å и 2,2 Å соответственно, хорошо согласующиеся с суммами ионных радиусов этих катионов и кислорода: 2,34 Å, 2,10 Å, 2,69 Å, 2,40 Å и 2,16 Å, что свидетельствует о корректности используемой модели межатомных потенциалов.

В случае радиального распределения расстояний Si–O первому узкому выраженному пику соответствует расстояние 1,62 Å, являющееся характерным расстоянием между Si–O в тетраэдре SiO_4 ,

что также свидетельствует о корректности применяемой модели, второму существенно менее выраженному пику соответствует расстояние 4,2 Å, соответствующее среднему расстоянию Si-O с кислородами из соседних тетраэдров SiO₄.

По полученным результатам расчета диффузионной динамики атомов было показано, что

- движение низзарядных (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, O²⁻) ионов происходит практически свободно с учетом вязкого сопротивления среды, с Аррениусовской зависимостью от температуры и экспоненциальным снижением числа перескоков с ростом длины перескока (рис.1). Для всех указанных выше составов и температур интенсивность перемещения определяется в первую очередь зарядом иона с многократным преобладанием движения ионов Na⁺. Количество диффузионных перескоков кремния и многозарядных катионов (Al³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺) пренебрежимо мало.

- кинетика окисления железа в базальтовых стеклах лимитируется не диффузией атомов, а, вероятно, затруднениями переноса электрона между Fe²⁺ и Fe³⁺ на относительно большие расстояния (3,3 Å) в диэлектрической среде.

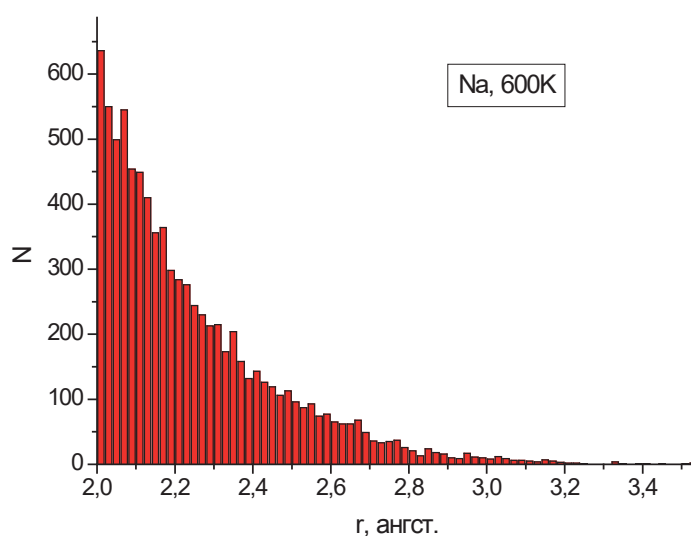


Рис. 1. Зависимость числа диффузионных перескоков Na за 20 пс от длины перескока при 600K, сходная для всех рассмотренных составов.

1. Cooper R. F., Fanselow J. B., Poker D. B. The mechanism of oxidation of a basic glass: chemical diffusion of network-modifying cations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. N 17. P. 3253–3265.
2. <https://www.sandia.gov/ccr/focus-area/molecular-dynamics/>
3. A. Pedone, G. Malavasi, M. C. Menziani, N. A. Cormack, S. Ulderico. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses // *Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 11780–11795.
4. Gale J. D., Rohl A. L. The general utility lattice program (GULP) // *Molecular Simulation*. 2003. V. 29. N 5. P. 291–341.
5. Voevodin V.I., Antonov A., Nikitenko D., Shvets P., Sobolev S., Sidorov I., Stefanov K., Voevodin V.I., Zhumatiy S. Supercomputer Lomonosov-2: Large Scale, Deep Monitoring and Fine Analytics for the User Community // *Supercomputing Frontiers and Innovations*. 2019. V. 6. N 2. P. 4–11.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КР СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ С ПОСТОЯННЫМ ОТНОШЕНИЕМ $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3] = 1$

Осипов А.А., Осипова Л.М.

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии,
Миасс, Россия
e-mail: armenakosipov32@gmail.com

Благодаря совокупности физико-химических свойств, боросиликатные стекла нашли широкое практическое применение в различных областях промышленности, науки и техники. Зачастую, свойства этих стекол сложным образом меняются при изменении состава стекла и путь к пониманию природы таких изменений состоит в систематическом изучении их строения. Основу большого числа коммерчески важных боросиликатных стекол составляет система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. По этой причине, именно эта система часто используется в качестве модельной для проведения экспериментальных исследований, преследующих целью определить закономерности изменения структуры стекла при изменении его состава и выявить взаимосвязи состав-структура-свойство. Целью данной работы было проведение полуколичественного анализа серии спектров КР натриевоборосиликатных стекол с соотношением $R = X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$, близким к единице, и проведение оценки соответствия результатов экспериментального исследования модельным данным (модель Делла [1] и термодинамическая модель [2]).

Номинальные составы синтезированных стекол и их условные обозначения указаны в таблице 1. Зарегистрированные спектры показаны на рис. 1. Видно, что изменение состава стекла вызывает систематические изменения в спектрах в диапазоне волновых чисел $600-1700 \text{ см}^{-1}$, где располагаются характеристические полосы различного типа базовых силикатных ($850-1200 \text{ см}^{-1}$) и боратных ($1250-1700 \text{ см}^{-1}$) структурных единиц, а также надструктурных боратных и смешанных боросиликатных группировок ($600-850 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 1. Условные обозначения синтезированных стекол, их составы, выраженные в мол.% и в виде параметров $R = X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$ и $K = X_{\text{SiO}_2}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$.

Образец	$X_{\text{Na}_2\text{O}}$	$X_{\text{B}_2\text{O}_3}$	X_{SiO_2}	R	K
20NBS	40	40	20	1	0.5
30NBS	35	35	30	1	0.857
40NBS	30	30	40	1	1.333
50NBS	26	24	50	1.083	2.083
60NBS	20	20	60	1	3

Согласно результатам полуколичественного анализа (см. рис. 2), концентрация метаборатных треугольников BO_2^- и силикатных тетраэдров с двумя немостиковыми атомами кислорода (Q^2) растет на фоне уменьшения содержания полностью полимеризованных силикатных (Q^4) и боратных (BO_3) структурных единиц при уменьшении содержания оксида кремния в составе стекла. Концентрация Q^3 единиц меняется немонотонно, сначала наблюдается рост доли таких единиц с уменьшением x_{SiO_2} вплоть до 40 мол. %, а затем их концентрация начинает уменьшаться. Что касается структурных преобразований на масштабах среднего порядка (надструктурные группировки), можно отметить постепенное возрастание доли боратных надструктурных группировок, имеющих в своем составе один (полоса L4) или два (полоса L3) тетраэдра $[\text{B}\text{O}_4]^-$. Последние, очевидно, являются преобладающим типом боратных надструктурных группировок во всех изученных стеклах. Линия L1, не может быть однозначно интерпретирована. Вклад в ее интенсивность могут давать как колебания смешанных боросиликатных колец, так и колебания кольцевых метаборатных анионов $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$. Вклад первых будет преобладать в стеклах с высоким содержанием SiO_2 , тогда как вклад вторых будет увеличиваться по мере приближения к стороне $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ на треугольнике концентраций тройной системы. Несмотря на это, систематическое уменьшение интенсивности этой линии можно интерпретировать как уменьшение доли смешанных

боросиликатных группировок.

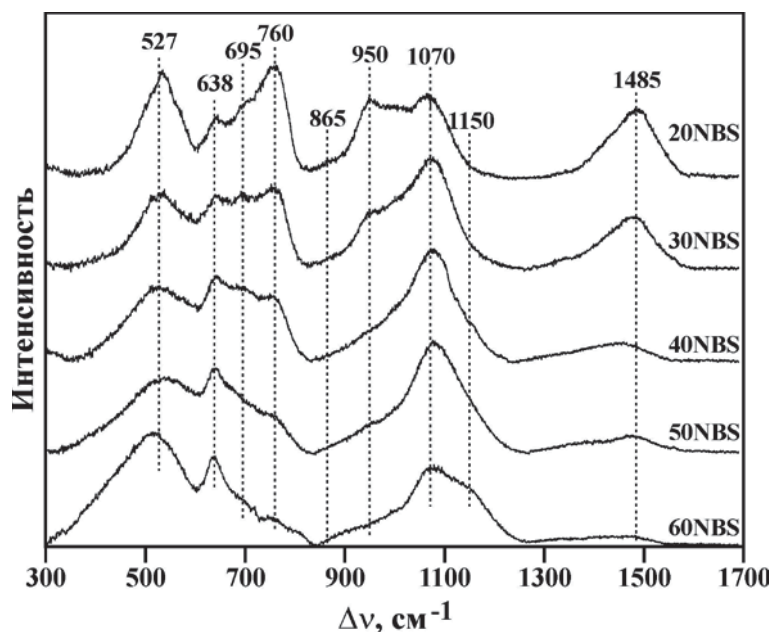


Рис. 1. Спектры КР стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

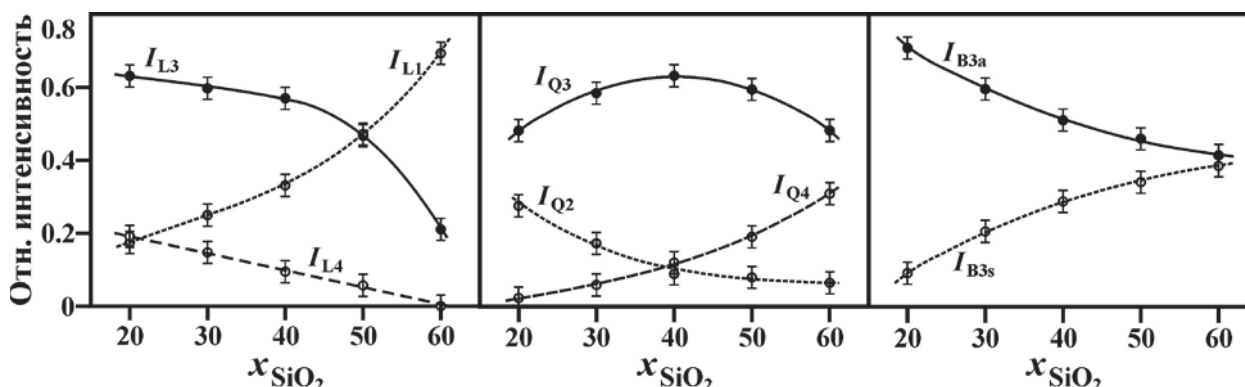


Рис. 2. Относительные интенсивности некоторых колебательных полос как функции содержания SiO_2 .

Сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами (модель Делла и термодинамическая модель) в форме сопоставления отношения концентраций выбранного типа структурных единиц и отношения интенсивностей, соответствующих этим структурным единицам, колебательных полос, показало, что термодинамическая модель более корректно предсказывает концентрации силикатных и боратных структурных единиц с немостиковыми атомами кислорода, чем модель Делла. Предсказания модели Делла о строении стекол, в структуре которых присутствуют структурные единицы с немостиковыми атомами кислорода, не подтверждаются экспериментальными данными.

1. Dell W.J., Bray P.J., Xiao S.Z. ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses of high soda content // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 58. P. 1–16.

2. Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., Wright A.C. The structure of sodium borosilicate glasses: thermodynamic modelling vs. experiment // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 345-346. P. 39–44.

КООПЕРАЦИЯ СТЕКЛОФАЗЫ В МАТРИЦЕ МУЛЛИТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Шеховцов В.В.

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия
e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Муллит является одним из наиболее перспективных керамических материалов, широко применяемых в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая термостойкость, химическая стойкость и механическая прочность. Однако, несмотря на свои преимущества, муллит имеет ограниченную пластичность и склонность к образованию трещин, что снижает его эксплуатационные характеристики. Стеклофаза может способствовать повышению пластичности и снижению склонности к трещинообразованию, что делает материал более устойчивым к механическим и термическим нагрузкам. Введение стеклофазы также может улучшить адгезию между частицами муллита, что способствует повышению прочности материала.

Альтернативным источником формирования тепловой энергии является применение плазмы дугового разряда (ПДГ). ПДГ позволяет достичь высоких температур, что способствует более эффективному синтезу и достижению неравновесных условий при формировании фазы муллита. Целью данной работы является исследование кооперации стеклофазы в матрице муллита, синтезированного под действием плазмы дугового разряда.

Синтез муллита производился на электроплазменной установке [1]. В качестве исходных материалов использовались природные материалы субъектов РФ. Состав приготовленной шихты соответствовал $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$: 74.8/25.2 мас. %. На рис. 1 представлены электронный снимок и карты распределения элементов Si и Al аншлифа продукта плавления.

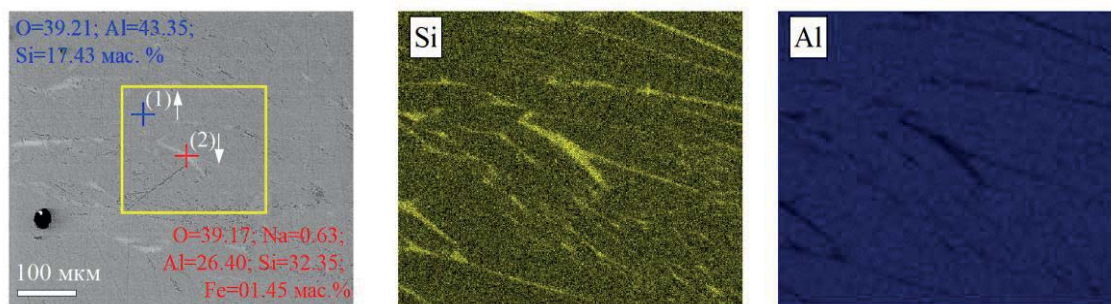


Рис. 1. Электронный снимок и карты распределения Si и Al аншлифа продукта плавления

Как можно наблюдать кремний распределен преимущественно в виде узких и длинных волокон, что указывает на наличие ориентированной стеклофазы в муллитовой матрице. Так как муллитовая структура предрасположена к формированию волокнистых областей за счет своей высокотемпературной термодинамической стабильности. Она способствует ориентации кристаллов при охлаждении и образованию структурированных волокон. При этом стеклофаза формируется из богатых кремнием областей, которые равномерно застывают в аморфном состоянии по всей поверхности в промежутках между волокнами.

1. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е. Синтез муллитсодержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 5. С. 630-634.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-20237, <https://rscf.ru/project/25-29-20237>.



СЕКЦИЯ 2
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ –
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФОРСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В КАЧЕСТВЕ ГЕТТЕРА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЭП

Абрамов А.С.^{1,2}, Андреенков М.М.^{3,4}, Тарасов В.С.³, Мальчукова Е.В.¹, Старков И.А.²,
Емцев К.В.², Няпшаев И.А.^{1,2}, Тюрнина Н.Г.⁵, Тюрнина З.Г.⁵

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²ООО «НТЦ ТПТ», Санкт-Петербург, Россия

³ООО «ЭнкорГрупп», Черняховск, Россия

⁴Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

⁵Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru

Известно, что процесс геттерирования используется для очистки полупроводниковых пластин от загрязняющих быстро диффундирующих примесей таких, как ионы переходных металлов, при их локализации в областях, расположенных вне активных областей полупроводниковых приборов [1]. На сегодняшний день наиболее эффективным способом геттерирования пластин кремния считается диффузия фосфора при формировании фосфор-силикатного стекла (ФСС) на поверхности. Поскольку при стандартном производственном процессе солнечных элементов с гетеропереходом на монокристаллическом кремнии *n*-типа (НТ ФЭП) формирование диффузионного перехода не используется, геттерирование должно быть реализовано в виде отдельного технологического этапа. В связи с этим целесообразно разработать инструменты моделирования, с помощью которых можно исследовать различные методики на предмет эффективности и совместимости процесса геттерирования с производством солнечных элементов. Предполагается, что такие методики будут полезны при описании реальных производственных процессов диффузии металлических примесей в ФСС, взаимодействия с собственными точечными дефектами, растворения и роста преципитатов и т.д.

В данной работе представлены результаты анализа эксплуатационных параметров НТ ФЭП, в зависимости от свойств исходных пластин и условий формирования ФСС. Для характеристики слоев ФСС использовалась спектроскопическая эллипсометрия, позволяющая определить толщину пленок и спектральную зависимость диэлектрической функции. Обнаружено, что процесс геттерирования компенсирует снижение качества материала при увеличении концентрации примесей в объеме пластины. Показано, что после геттерирования эффективность ФЭП возрастает на 0,20 абс.% и более в зависимости от свойств исходных пластин. Для понимания механизмов процесса геттерирования и подбора их оптимальных режимов проанализированы свойства образующегося ФСС, проведено сравнение полученных результатов с поведением модельных образцов силикатного стекла, намеренно легированного ионами Ni и парой ионов Fe-Ni. Согласно результатам численного моделирования влияния металлических примесей (Fe, Cr, Ni) на эффективность НТ ФЭП было показано снижение эффективности на ~2,0% при концентрации 10^{14} см^{-3} для ионов Fe, при концентрации 10^{11} см^{-3} , для ионов Cr, при концентрации $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для ионов Ni. Максимальный эффект демонстрирует комбинация Fe-Ni, вызывающая падение эффективности на 2% уже при концентрации $1.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Полученные данные коррелируют с результатами анализа спектров комбинационного рассеяния силикатных стекол, который обнаружил образование кристаллической фазы Cr_2O_3 даже при самом маленьком уровне допирования, а также деполимеризацию силикатной структуры для всех исследуемых металлических примесей. Обсуждаются способы контроля диффузии и сегрегации ионов переходных металлов, а также рассмотрены математические модели моделирования поведения примесей в ФСС.

1. Tan T.Y., Gardner E.E., Tice W.K. Intrinsic gettering by oxide precipitate induced dislocations in Czochralski Si // Applied Physics Letters. 1977. V. 30. N 4. P. 175–176.

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ РАСПЛАВОВ $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$

Арсланов К.П., Хохряков А.А., Пайвин А.С., Юрьев А.А.

*Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: arslanov.kirill@mail.ru*

Способность бора существовать как в трех-, так и в четырех-координированном состоянии, низкая температура плавления, высокая прозрачность, хорошая растворимость редкоземельных ионов, а также высокая прочность связей В-О позволяют формировать стабильные стекла в широком диапазоне концентраций в щелочноборатных системах. Это обуславливает интерес к ним для оптических применений, включая лазеры, солнечные концентраторы, детекторы, волноводы и оптические волокна [1].

В литературе мало исследований, посвященных литий-боратным стеклам, легированным ионами церия. Наиболее близкой является работа [2], в которой методом ИК изучена структура, а также определена электропроводность стекол состава $30\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{CeO}_2 \cdot (70-x)\text{B}_2\text{O}_3$. Однако исследования расплавов таких систем не проводились, хотя их структура важна, поскольку она близка к структуре соответствующих стекол.

В данной работе методом отражательно-абсорбционной спектроскопии исследована структура ближнего порядка расплавов систем $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--}x\text{Li}_2\text{O--}(99-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $0 < x < 50$ мол. % при $T = 1273$ К. Ранее этот метод применялся нами для натрий-боратных расплавов, легированных ионами Pr^{+3} и Nd^{+3} [3], где было показано изменение их координационных чисел с 6 до 8 при варьировании содержания Na_2O от 0 до 10 мол. %. Для исследуемых составов также ожидается изменение координационного числа ионов Ce^{+3} . На рис. 1 представлен спектр поглощения для состава 35 мол. % Li_2O . На нем четко можно выделить 4 полосы поглощения: полосы при частотах 18200, 21900 см^{-1} связаны с переносом заряда на ион Ce^{+3} , а полосы 29900, 34500 см^{-1} на катион Li^{+} .

Помимо экспериментального исследования, проведено молекулярно-динамическое моделирование расплавов с использованием потенциала машинного обучения, который строился следующим образом: предварительное моделирование выполнялось с универсальным потенциалом CHGNet на структурах исследуемой системы. Для отдельных кадров уточнялись силы, энергии атомов и напряжения элементарной ячейки в VASP с псевдопотенциалом PAW_PBE_GW, обменно-корреляционная энергия учитывалась в приближении SCAN. Обучение потенциала проводилось в DeepMD для ускорения расчетов, после чего моделирование выполнялось в LAMMPS на 4000 атомов. Полученные структуры использовались для расчета спектров поглощения в ORCA.

Поскольку программа ORCA не поддерживает периодические граничные условия, структуры преобразовывались: вокруг иона Ce^{3+} выделялась сфера радиусом 6 Å. Поверхность сферы покрывалась кислородными атомами, не вошедшими в радиус отсечки. Немостиковые кислороды (с одной связью из-за обрезки) дополнялись атомами водорода, имитирующими отсутствующие атомы бора (длина связи В-Н = 0,97 Å). В результате формировалась структура, близкая к борной кислоте (пример на рис. 2). Полученные данные показали хорошее согласие экспериментальных и расчетных спектров. Моделирование позволило исследовать влияние локального окружения ионов Ce^{3+} на спектры поглощения. Анализ различных кадров траекторий моделирования поможет установить зависимость спектров от координационного числа Ce^{3+} , от количества немостиковых кислородных атомов, от содержания ионов Li^{+} и наличия кольцевых структур в окружении Ce^{3+} .

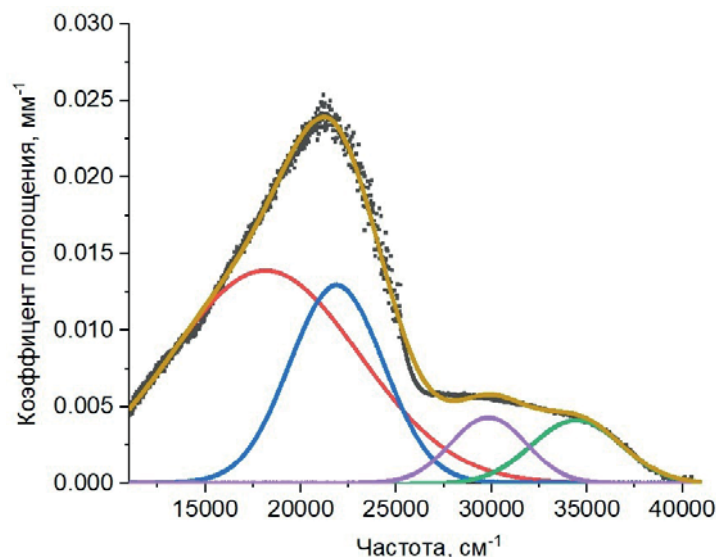


Рис. 1. Разложение спектра поглощения на гауссианы для состава 35 мол. % Li_2O в системе $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-xLi}_2\text{O}-(99\text{-x})\text{B}_2\text{O}_3$. при $T = 1273 \text{ K}$

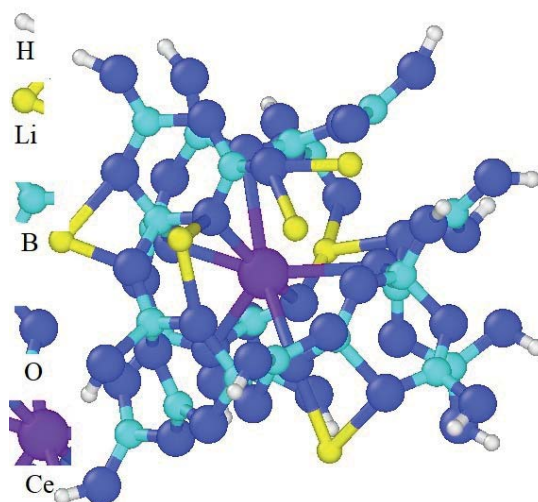


Рис. 2. Пример структуры для расчета спектров поглощения в программе ORCA

1. Ramteke D.D., Gedam R.S. Study of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ glasses by impedance spectroscopy // Solid State Ionics. 2014. V. 258. P. 82-87.
2. Mansour E. Structure and electrical conductivity of new $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 1364-1369.
3. Khokhryakov A. A., Vershinin A. O., Paivin A. S., Istomin S. A. Electronic Spectra and Structure of Molten Mixtures $\text{xNa}_2\text{O-Re}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (Re = Pr, Nd) // Glass Physics and Chemistry. 2018. V. 44. № 2. P. 78-84.

Расчеты проведены на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН.
Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ SrO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ ПО ДАННЫМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Балабанова Е.А., Лопатин С.И., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: balabanova.e.a@yandex.ru*

В работе представлены результаты исследования термодинамических свойств системы SrO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ при температуре 2000 К. Информация и термодинамических характеристиках данной системы имеет важное значение как для развития теории строения многокомпонентных оксидных систем, так и для практического применения материалов на основе алюмосиликатов стронция и бария.

Керамическим методом было синтезировано 9 образцов в системе SrO-BaO-Al₂O₃-SiO₂, состава $x\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - (1-x)\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (где $x=0.1-0.9$ шагом 0.1). Исходные компоненты (BaCO₃, SrCO₃, Al₂O₃, SiO₂ «ч.д.а.», 99.9%), взятые в нужных пропорциях гомогенизированы в планетарной мельнице Retsch PM100, спрессованы в таблетки (Ø 10 мм, h 5 мм) и прокалены при температуре 1350°C, в течение 5 часов с последующим инерционным охлаждением в печи. Фазовый состав образцов после отжига был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА). Все полученные дифрактограммы демонстрируют идентичный набор рефлексов, характерный для гексагональной цельзиановой структуры. Наблюдается лишь монотонное смещение положений пиков при изменении соотношения Sr/Ba, что указывает на формирование непрерывного твёрдого раствора без признаков фазовых превращений или выделения побочных фаз.

Исследование термодинамических свойств системы SrO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ выполнено методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС 1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Образцы испаряли из вдвоенной однотемпературной эффузионной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. В один из отсеков камеры загружали изучаемый образец, а в другой, сравнительный, попеременно индивидуальные оксиды. Камеру с образцами нагревали электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара CaF₂. В масс-спектрах пара над изученными образцами при температуре 2000 К были найдены ионы Ba⁺, BaO⁺, Sr⁺ и SiO⁺. Анализ масс-спектров пара и измеренные энергии появления ионов масс-спектра свидетельствуют о том, что пар над изученными образцами состоит из смеси оксида бария, атомарных бария и стронция, а также кислорода. В результате проделанной работы были определены величины активностей оксидов бария, стронция и кремния прямым методом сравнения. Активности оксида алюминия были взяты такими же, как и для BaAl₂Si₂O₈ или SrAl₂Si₂O₈ [1, 2]. Полученные данные позволили определить величины энергии Гиббса и избыточных энергии Гиббса, представленных на рис. 1 и 2.

При температуре 1350 °С и выдержке 5 ч во всей системе BaAl₂Si₂O₈ – SrAl₂Si₂O₈ образуются однофазные твёрдые растворы цельзианового типа. По данным ВТМС установлено отрицательное отклонение от идеального поведения и незначительным отклонением по сравнению с BaAl₂Si₂O₈ или SrAl₂Si₂O₈. Минимальные значения энергии Гиббса и потерь массы при испарении зафиксированы для состава с 10 мол. % BaO, что позволяет рассматривать его как наиболее термодинамически стабильный в условиях высокотемпературной эксплуатации.

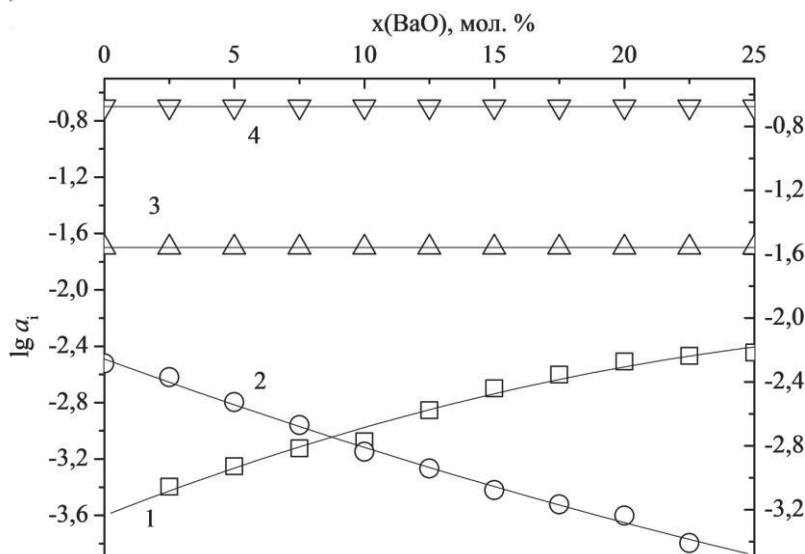


Рис. 1. Зависимость логарифма активностей компонентов конденсированной фазы от мольной доли оксида бария при температуре 2000 К. 1 – BaO, 2 – SrO, 3 – Al₂O₃, 4 – SiO₂.

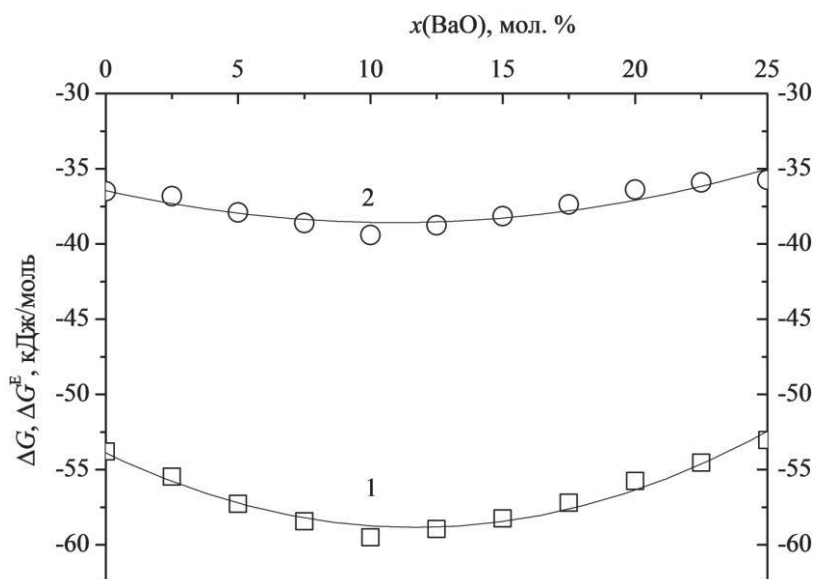


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса системы SrO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ от концентрации BaO при температуре 2000 К и отношении концентраций Al₂O₃: SiO₂ = 1: 2. 1 – ΔG, 2 – ΔG^E.

1. Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G., Balabanova E.A. Vaporization and the thermodynamic properties of the SrO–Al₂O₃–SiO₂ system // Glass Physics and Chemistry. 2023. V. 49. N 1. P. 41–49.

2. Balabanova E.A., Lopatin S.I., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Shugurov S.M., Polyakova I.G., Repin D.A. Vapor Formation and Thermodynamic Properties of Melts of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ System // Glass Physics and Chemistry. 2024. V. 50. N 4. P. 402–410.

Результаты исследований, получены в рамках выполнения Государственных заданий № 1024030700034-2-1.4.3 и № 1024031700022-6-1.4.3.

ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТЕКОЛ 1,3,5-ТРИС-(А-НАФТИЛ)БЕНЗОЛА, ОХЛАЖДЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА И ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Балахонцев И.С.¹, Ягофаров М.И.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
e-mail: jsyoutub@gmail.com

Прецизионные подходы для определения характеристик аморфного состояния являются ключом к углублению нашего понимания явления стеклования, а также контроля условий производства стекла, хранения и эксплуатации. Термодинамическая стабильность стекол обычно определяется с помощью ДСК путем измерения теплоемкости в области расстеклования. Таким образом, получают фиктивную температуру [1], показывающую отклонение между стеклом и равновесной жидкостью.

Основными ограничениями такой процедуры является необходимость экстраполяции температурных зависимости теплоемкостей стеклообразного и жидкого состояния и часто наблюдаемая холодная кристаллизация образцов, перекрывающая пик расстеклования.

В данной работе мы продемонстрировали, что калориметрия растворения может быть эффективным инструментом для определения относительной термодинамической стабильности стекол непосредственно при 298,15 К. К преимуществам подхода относится определение термодинамических параметров одной формы соединения. Для этого нами были получены стекла 1,3,5-трис-(а-нафтил)бензола (ТНБ), с помощью охлаждения расплава и осаждения из паровой фазы [2]. Исследованные методами ДСК и калориметрии растворения. С одной стороны, энтальпия растворения охлажденного из расплава стекла, составила $-4,8 \pm 0.3$ кДж·моль⁻¹. а для осажденного на стеклянную подложку $-1,1 \pm 0.1$ кДж·моль⁻¹. С другой стороны, разность энтальпий стекол рассчитанная по фиктивным температурам для тех стекол соответственно составила $-8,8 \pm 1.6$ кДж·моль⁻¹ и -4.2 ± 0.7 кДж·моль⁻¹.

Разница между энтальпиями растворения стекол в бензоле охлажденными из расплава и осажденными из паровой фазы согласуется с данными, рассчитанными с помощью фиктивных температур, полученными с помощью ДСК, по уравнению (1).

$$\Delta_{\text{ст,ОП}}^{\text{ж}} H(T_0) - \Delta_{\text{ст,ОР}}^{\text{ж}} H(T_0) = \int_{T_f(\text{ОП})}^{T_0} \Delta_{\text{ст}}^{\text{ж}} C_{p,m} dT - \int_{T_f(\text{ОР})}^{T_0} \Delta_{\text{ст}}^{\text{ж}} C_{p,m} dT = \Delta_{\text{ст,ОП}}^{\text{раст}} H(T_0) - \Delta_{\text{ст,ОР}}^{\text{раст}} H(T_0) \quad (1)$$

Где ΔH – изменение энтальпии, $\Delta C_{p,m}$ – изменение изобарной теплоёмкости, $T_0 = 298,15$ К, T_f – фиктивная температура. индекс «ж» относится к жидкости, «ст» – к стеклу, ОП соответствует стеклу, осаждённому из паровой фазы, ОР – стеклу, осаждённому из расплава; раст – бесконечно разбавленному раствору.

Энтальпии аморфных тонких пленок, медленно осажденных на холодную подложку, были существенно ниже, чем у охлажденных из расплава стекол, что согласуется с последними исследованиями сверхстабильных стекол.

Результаты исследования подчеркивают перспективность калориметрии растворения как инструмента для изучения термодинамического состояния стекол, быстро кристаллизующихся при нагревании, в том числе сверхстабильных.

1. Moynihan C. T., Easteal A. J., De Bolt M. A., Tucker J. // J. Am. Ceram. Soc. 1976. Т. 59. № 1. С. 12–16.

2. Swallen S. F., Kearns K. L., Mapes M. K., Kim Y. S., McMahon R. J., Ediger M. D., Wu T., Yu L., Satija S. // Science. 2007. Т. 315. № 5810. С. 353–356.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-73-10014).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ FLiNaK НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Ведерникова Е.Д.¹, Быков В.А.², Власов М.И.¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: e.vedernikova@ihite.ru

Фосфатные стекла находят свое применение в качестве материалов для оптики и лазеров [1], в медицине [2], а также в атомной промышленности в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО). Одним из направлений развития современной атомной энергетики является разработка жидкосольевых ядерных реакторов (ЖСР) с использованием в качестве теплоносителя и среды для деления актинидов расплавов солей щелочных металлов (ЩМ), например, эвтектического расплава FLiNaK (46,5LiF-11,5NaF-42KF (мол.%)). Процесс эксплуатации ЖСР, сопровождается образованием РАО; в данном случае – в виде смеси фторидов щелочных металлов. При остекловывания хлоридов щелочных металлов в качестве стабильной матрицы для безопасного хранения такого типа отходов предлагаются фосфатные стекла [3]. Значение температуры стеклования, термическая устойчивость и особенности кристаллизации являются важными параметрами для оценки стабильности стеклообразной матрицы.

С целью определения температуры стеклования и кристаллизационных особенностей в зависимости от состава матрицы и добавки FLiNaK в работе проведено исследование стеклообразных систем, составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав исследованных стекол.

Обозначение стекла	Состав, мас. %					
	Матрица					Добавка FLiNaK
	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Трехкомпонентное стекло (3-К)	51,0	26,0	23,0	-	-	-
Четырехкомпонентное стекло (4-К)	52,04	26,0	18,9	3,1	-	0, 3, 7, 12, 20, 25
Пятикомпонентное стекло (5-К)	51,0	25,5	18,5	3,0	2,0	0, 3, 7, 12, 20, 25

Измерения проведены с помощью метода ДСК в области температур 100–700 °С. Вид полученных зависимостей (Рисунок 1, а) соответствует фазовым переходам, присущим стекловидным системам. Согласно данным ДСК, для образцов без содержания фторидов происходит небольшое увеличение температуры стеклования (T_g) с увеличением количества стеклообразующих оксидов. Так, T_g составляет 418,1, 423,0 и 433,11 °С для стекол 3-К, 4-К и 5-К, соответственно.

Увеличение концентрации фторидов щелочных металлов приводит к снижению температур стеклования T_g и кристаллизации стекла T_c (Рисунок 1, б), что обуславливает понижение термической стабильности стекла. Это может быть связано со структурной ролью фторидов ЩМ в стекле – ион фтора способен встраиваться в сетку стекла [4], заменяя концевые немостикивые атомы кислорода и образуя связи Р-Ф, наличие которых способствует снижению температуры стеклования.

Известно также, что добавка NaF является нуклеатором при направленной кристаллизации стекол [5], что способствует снижению T_c . В ходе исследования также проведены работы по направленной кристаллизации вышеуказанных (таблица 1) образцов стекол при соответствующих температурах кристаллизации, определен фазовый состав полученных материалов.

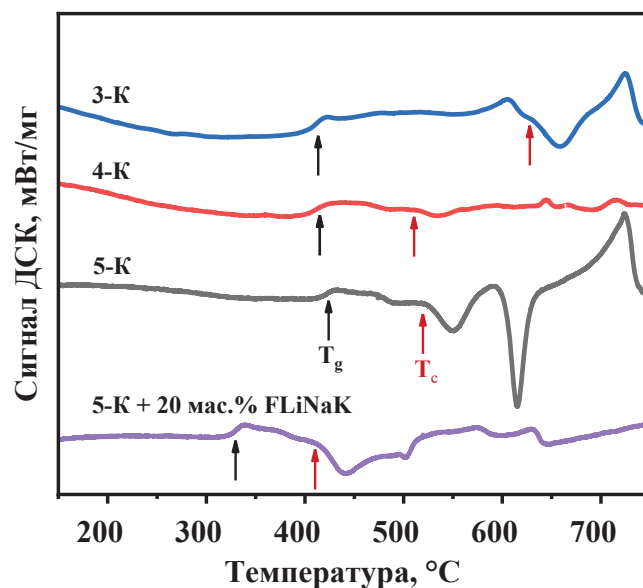


Рис. 1. Кривые ДСК для исходных матриц 3-К, 4-К и 5-К (без FLiNaK) и для стекла 5-К с 20 мас.% FLiNaK (в качестве примера).

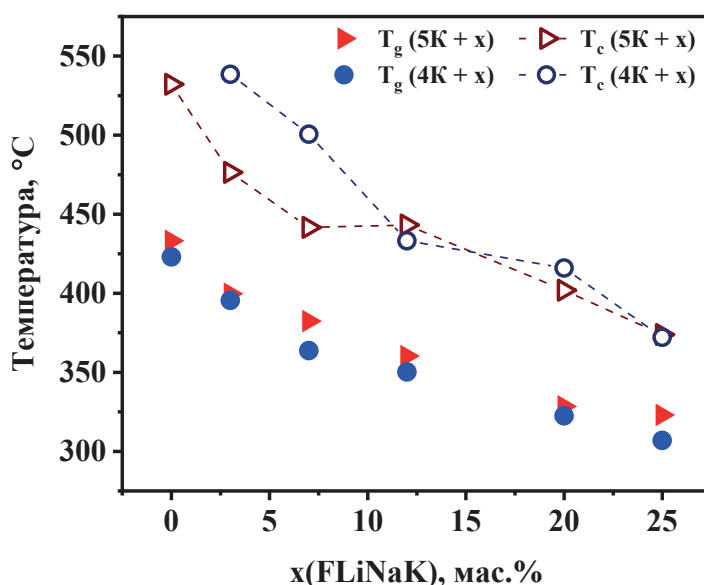


Рис. 2. Зависимость температур стеклования T_g и кристаллизации T_c от содержания FLiNaK.

1. Mur E., Lousteau J., Milanese D. et al. Phosphate glasses for optical fibers: Synthesis, characterization and mechanical properties // Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. V. 362. P. 147–151.
2. Jones J.R., Clare A.G. Bio-Glasses: An Introduction. John Wiley & Sons, 2012.
3. Власов М.И., Ведерникова Е.Д., Першина С.В. и др. Оценка влияния хлорида лития на свойства борфосфатного стекла при иммобилизации РАО от пирохимической переработки ОЯТ // Стекло и керамика. 2024. Т. 98, № 1. С. 3–16
4. Möncke D., Eckert H. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. V. 3. P. 100026.
5. Stoch L. Structure and crystallization of multicomponent glasses // High Temperature Materials and Processes. 1992. V. 10. №. 4. P. 245-264.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 24-73-10162 (<https://rscf.ru/project/24-73-10162/>).

ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ СМЕСИ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ FLiNaK НА СВОЙСТВА БОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Власов М.И.¹, Ведерникова Е.Д.¹, Сунцов Д.Ю.², Тучкова А.И.², Лаврентьева А.А.², Штивель Д.С.², Денисова Т.А.³, Журавлев Н.А.³

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, Москва, Россия

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: m_vlasov@ihte.ru

Фосфатные стекла имеют достаточно широкий спектр применений в различных областях науки и техники, и одно из перспективных направлений их использования – в качестве матрицы для иммобилизации галогенидных радиоактивных отходов (РАО) [1]. Такой вид РАО, в частности, будет возникать при эксплуатации разрабатываемых в настоящее время жидкосолевых реакторов (ЖСР) [2]. Так, в ЖСР предполагается использование расплава топливной соли на основе фторидов щелочных металлов (ЩМ), одним из рассматриваемых вариантов которой является эвтектическая смесь LiF-NaF-KF (или FLiNaK). Несмотря на весьма значительное количество научных работ, посвященных фосфатным стеклам, содержащим фториды ЩМ, данных о поведении FLiNaK в них, в частности, об оценке границы растворимости и влиянии на локальную структуру, крайне мало. В этой связи задача систематического изучения физико-химических свойств фосфатных стекол, содержащих фториды щелочных металлов, в том числе смесь FLiNaK, является актуальной.

В данной работе представлены результаты исследований борофосфатных стекол, содержащих добавку соли FLiNaK до 30 мас.%. Основа матрицы имела следующий состав (мас.%): 51% P₂O₅ – 25.5% Na₂O – 18.5% Al₂O₃ – 2% B₂O₃ – 2% Fe₂O₃, а добавка FLiNaK была сверхстехиометрической. Внешний вид стекол представлен на рисунке 1. Установлено, что растворимость FLiNaK в матрицах рассмотренного состава находится в диапазоне от 20 до 25 мас.%. При 25 мас.% уже наблюдается появление кристаллической фазы эльпасолита K₂NaAlF₆, что подтверждается данными РФА (рисунок 2) и РЭМ. Для стекол с содержанием до 20 мас.% FLiNaK включительно, так как в них отсутствовала примесь кристаллической фазы, проведены испытания на химическую и механическую стабильность, показавшие, что по этим параметрам стекла соответствуют требованиям, предъявляемым к матрицам для иммобилизации РАО. Методом ЯМР изучены изменения локальной структуры стекол при включении в них FLiNaK. Показано, что с ростом содержания фторидов ЩМ происходит существенное изменение координационных полиэдров алюминия и бора. Так, доля тетраэдров AlO₄ снижается, а октаэдров Al(O/F)₆ возрастает в несколько раз, что следует из анализа полученных спектров и изменения вклада соответствующих линий (рисунок 3); при этом анионы фтора встраиваются преимущественно в координационную сферу алюминия. Одновременно с этим происходит постепенный переход от группировок BO₄ к BO₃. Такие изменения хорошо коррелируют с изменениями, наблюдаемыми на дифрактограммах, и фактом кристаллизации стекла при больших содержаниях фторидов ЩМ.

Кроме того, для данных стекол выполнен комплекс исследований теплофизических и проводящих свойств. Показано, что добавка FLiNaK приводит к существенному снижению температуры стеклования и общей электропроводности.

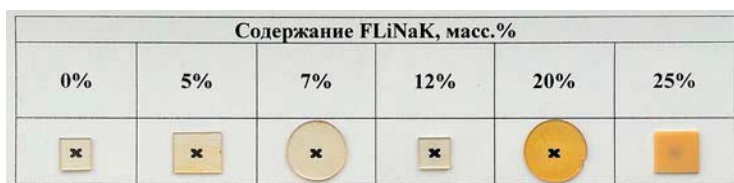


Рис. 1. Внешний вид некоторых из полученных борофосфатных стекол с различным содержанием FLiNaK (мас.%).

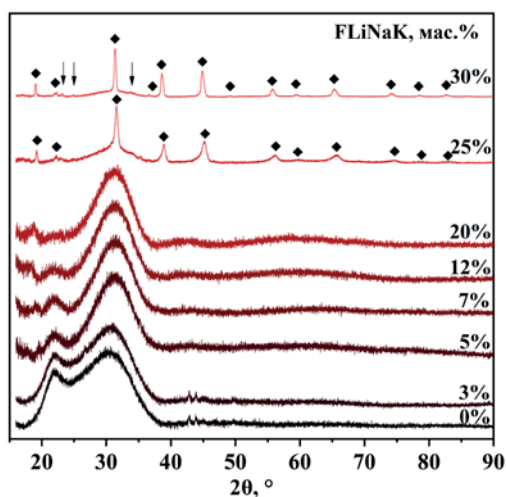


Рис. 2. Дифрактограммы исследованных образцов борофосфатных стекол с различным содержанием FLiNaK.

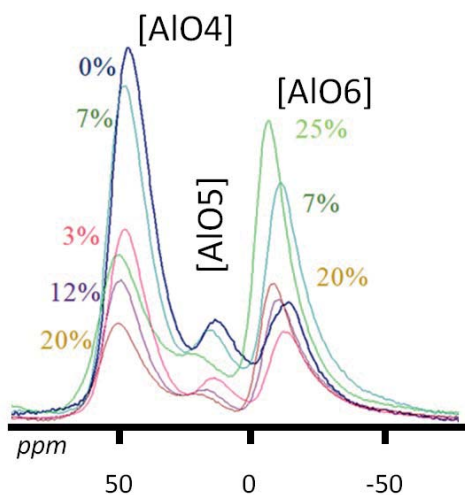


Рис. 3. ЯМР-спектры, полученные на ядре алюминия в стеклах с различным содержанием FLiNaK (мас.%).

1. Власов М.И., Ведерникова Е.Д., Першина С.В., Быков В.А., Кисель М.Д., Сунцов Д.Ю., Тучкова А.И., Демин-Гейнер Р.Д., Штивель Д.С., Лаврентьева А.А. Оценка влияния хлорида лития на свойства борофосфатного стекла при иммобилизации РАО от пирохимической переработки ОЯТ // Стекло и керамика. 2025. Т. 98. № 1. С. 3–16.

2. Riley B.J., McFarlane J., DelCul G.D., Vienna J.D., Contescu C.I., Forsberg C.W. Molten salt reactor waste and effluent management strategies: A review // Nuclear Engineering and Design. 2019. V. 345. P. 94–109.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-73-10162 (<https://rscf.ru/project/24-73-10162/>).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С ДОБАВКОЙ СМЕСИ ФТОРИДОВ ЦМ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Власов М.И.¹, Ведерникова Е.Д.¹, Старцев Ю.К.²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации
имени Главного маршала авиации А.А. Новикова, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: m_vlasov@ihte.ru

Фосфатные стекла, содержащие различные фторидные соединения, в том числе щелочных и редкоземельных металлов и актинидов, имеют широкий круг применений и достаточно хорошо представлены в литературе. Они уже нашли применение в качестве оптических материалов и активных сред лазеров в ИК диапазоне [1], а также для ряда медицинских применений [2]. В целом ряде работ упоминается и перспективность фосфатных стекол для задач иммобилизации фторидных радиоактивных отходов (РАО), которые будут образовываться в результате эксплуатации жидкосолевых реакторов [3]. В первую очередь, к таким РАО относится сама топливная соль, представляющая собой смесь фторидов щелочных и/или щелочноземельных металлов, одним из рассматриваемых вариантов которой является эвтектика LiF-NaF-KF (или FLiNaK). В этой связи, актуальна задача комплексного изучения физико-химических свойств фосфатных стекол, содержащих фториды щелочных металлов, в том числе смесь FLiNaK. Составы стекол, исследованных в данной работе, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Номинальный состав исследованных стекол.

Обозначение матрицы стекла	Содержанием компонента (мас.%)					
	Матрица					Добавка FLiNaK (мас.% от матрицы)
	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
3K	50	25	25	-	-	-
4K	52	26	19	3	-	-
5K	51	25,5	18,5	3	2	0, 3, 7, 20

Нами методом импедансной спектроскопии в переменном-токовом режиме в широком диапазоне частот (1 МГц – 3000 кГц) исследована активная проводимость фосфатных стекол в зависимости от состава матрицы и добавки смеси фторидов щелочных металлов FLiNaK. Измерения выполнены в широком интервале температур, охватывающем интервалы стеклования всех стекол. Показано, что добавка FLiNaK приводит к существенному – практически на 2 порядка при 20 мас.% FLiNaK – снижению электропроводности и увеличению энергии ее активации. Проведено сопоставление результатов с полученными ранее структурными данными и результатами молекулярно-динамического моделирования, обсуждены причины обнаруженного эффекта. Показано, что причиной снижения электропроводности является связывание ионов натрия с вводимыми в структуру стекла анионами фтора, что в целом, как известно, заметно снижает подвижность основных носителей тока во всех щелочесодержащих стеклах.

1. Mura E., Lousteau J., Milanese D., Abrate S., Sglavo V.M. Phosphate glasses for optical fibers: Synthesis, characterization and mechanical properties // Journal of Non-Crystalline Solids. 2013. V. 362. P. 147–151.
2. Knowles J.C. Phosphate based glasses for biomedical applications // Journal of Materials Chemistry. 2003. V. 13. P. 2395–2401.
3. Riley B.J., McFarlane J., DelCul G.D., Vienna J.D., Contescu C.I., Forsberg C.W. Molten salt reactor waste and effluent management strategies: A review // Nuclear Engineering and Design. 2019. V 345. P. 94–109.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 24-73-10162 (<https://rscf.ru/project/24-73-10162/>).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$:
ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ворожцов В.А.¹, Шилов А.Л.¹, Столярова В.Л.^{1,2}, Лопатин С.И.^{1,2}, Шугуров С.М.²,
Федорова А.В.^{1,2}, Альмяшев В.И.^{1,3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова, Сосновый Бор, Россия
e-mail: v.vorzhcov@rambler.ru

Стеклокерамика на основе системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ является основой для современных материалов с уникальными оптическими, механическими и огнеупорными свойствами, перспективными в том числе для захоронения радиоактивных отходов [1]. Информация о высокотемпературных физико-химических свойствах системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ необходима для выбора оптимальных условий синтеза и эксплуатации материалов на её основе. Однако в настоящее время требуемые высокотемпературные данные фрагментарны либо отсутствуют в литературе. В этой связи в данной работе изучены термодинамические свойства и процессы испарения образцов системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в температурном интервале 1800-2400 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии (BTMC).

Образцы системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ синтезированы методом прокаливания шихты, полученной в результате гидротермальной обработки предшественников, как описано ранее [2]. Химический и фазовый состав образцов системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ охарактеризован методами рентгенофлуоресцентного анализа и РФА. Методом BTMC показано, что пар над расплавами изученной системы состоит преимущественно из Sr, SiO и кислорода. Определены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара Sr и SiO, а также активности SrO и SiO₂ в исследованных расплавах. Это позволило впервые оценить величины парциальных молярных энтальпий испарения и смешения SrO и SiO₂ в расплавах системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Рассмотрена возможность расчёта термодинамических свойств в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах методом Колера [3] и на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов [4]. Рассчитанные значения термодинамических свойств в расплавах системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности и были сопоставлены с соответствующими данными, полученными экспериментально методом BTMC. Показано взаимное соответствие между экспериментальными и рассчитанными термодинамическими величинами, что позволяет использовать полученные данные, а также указанные выше модельные подходы для дальнейшего прогнозирования высокотемпературного описания и условий эксплуатации многокомпонентных оксидных систем и материалов, в частности в рамках подхода CALPHAD.

1. Jain S., Onuaguluchi O., Banthia N., Troczynski T. Advancements in immobilization of cesium and strontium radionuclides in cementitious wasteforms – A review // Journal of the American Ceramic Society. 2025. V. 108. N 1, article e20131, pp. 1–26.

2. Fedorova A.V., Pestova O.N., Selyutin A.A., Stolyarova V.L. Peculiarities of phase formation in the $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system prepared from precursors obtained by hydrothermal synthesis // Glass Physics and Chemistry. 2025. V. 74. N 1. P. 58–65.

3. Kohler F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // Monatshefte für Chemie. 1960. V. 91. N 4. P. 738–740.

4. Barker J.A. Cooperative orientation effects in solutions // The Journal of Chemical Physics. 1952. V. 20. N 10. P. 1526–1532.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС «Материалы нового поколения для инновационного развития энергетики» (0081-2025-0002) № 1024030700042-1-1.4.3.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИДАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ I–IV ГРУПП

Егорова А.А., Марьина Г.Е., Барановская В.Б.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: ana.egorova13@ya.ru*

Фторидные стекла представляют перспективный класс материалов, нашедших применение во многих областях науки и техники, таких как оптика, фотоника, сцинтилляционная техника, медицинская диагностика, благодаря высокой вариативности состава, широкому диапазону пропускания в ИК-области, уникальным оптическим характеристикам. Разнообразие состава фторидных стекол определяет широкий спектр их физико-химических и механических свойств [1]. Организация аналитического контроля на всех этапах технологического процесса получения фторидных стекол требует применения современных высокоточных и чувствительных инструментальных методов. Одновременное обеспечение высокой прозрачности и устойчивости к кристаллизации при проведении синтеза требует тщательного подбора элементного состава, а также оценки степени влияния введения отдельных компонентов на свойства получаемого стекла.

В рамках данной работы в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН исследован высокодисперсный материал, широко применяемый в качестве исходного сырья для получения фторидных стекол, состава BaF_2 , AlF_3 , NaF , ZrF_4 , LaF_3 и HfF_4 . Измерения проведены с использованием комплекса твердофазных методов, включающих рентгенофлуоресцентный анализ, инфракрасную спектроскопию, рентгенофазовый анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния света и рентгеноспектральный микроанализ.

Проведен предварительный обзорный анализ представленных проб методом волновой рентгенофлуоресцентной спектрометрии; с помощью метода фундаментальных параметров, учитывающего возможные спектральные и инструментальные помехи, установлено отсутствие примесей на уровне 10^{-2} – 10^{-3} % масс. По результатам ИК-спектроскопии в исследуемых образцах не выявлено полос поглощения, характерных для гидроксильных групп, в то время, как по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света в ряде соединений (AlF_3 , BaF_2 , HfF_4 , NaF) зафиксированы полосы в области 3200 – 3700 см^{-1} , свидетельствующие о присутствии примесей ОН-групп. Рентгенофазовый анализ подтвердил соответствие исследованных соединений эталонным фазам. Качественный рентгеноспектральный микроанализ химического состава предложен для идентификации различных фаз и включений во фторидных стеклах на основе Al, Ba, Hf, Na, Zr и La; установлено наличие кислорода и углерода во всех исследуемых образцах.

Предложенный комплексный анализ позволил охарактеризовать исходное сырье для получения фторидных стекол и выявить признаки присутствия кислородсодержащих примесей. Их наличие способно оказывать негативное влияние на оптические и люминесцентные характеристики конечного продукта и снижать прозрачность [2]. Полученные результаты подчеркивают необходимость всестороннего контроля состава на всех этапах технологического производства фторидных стекол, учитывая их высокую чувствительность к присутствию нежелательных примесей.

1. Poulain M. Heavy metal fluoride glasses: A tutorial review // APL Photonics. 2024. V. 9, article 091103, pp. 1–10.

2. Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V., Demina L.I., Vinokurova V.V., Vaimugin L.A. Influence of xenon difluoride on the optical properties of fluorozirconate and fluorohafnate glasses // Mendelevov Communications. 2023. V. 33. N 4. P. 525–527.

Работа выполнена в рамках Государственного задания по фундаментальным научным исследованиям ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕГРАДАЦИИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ,
СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ (10 МАСС. %),
ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ**

Карпович Н.Ф., Алой А.С., Чуркина А.В., Сластихина П.В.
АО Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: knf@khlopin.ru

Одним из вариантов обращения с высокорadioактивными отходами является их иммобилизация в устойчивую твердую матрицу, такую как боросиликатное стекло. Выделение цезий-стронциевой фракции дает возможность остекловывания повышенного количества этих нуклидов и позволяет перевести отходы в категорию, пригодную для приповерхностного захоронения. Для прогнозирования долгосрочной стабильности стекла и скорости высвобождения радионуклидов в воду требуется понимание основных реакций, происходящих со стеклом и окружающей его средой.

Целью работы было изучение кинетики и механизма деградации боросиликатных стекол с цезием и стронцием (10 масс. %) при взаимодействии с водой в течение 1 года.

Состав стекломатрицы для введения оксидов цезия и стронция для иммобилизации модельных ВАО ОДЦ ГХК и аналогичен [1]. Выщелачивание производили в дистиллированной воде в течение 1 года при комнатной температуре со сменой воды каждые 30 сут. Для количественной оценки водостойкости рассчитывали нормализованные потери и скорости выщелачивания компонентов стекла. Механизм выщелачивания элементов из образцов оценивали согласно модели де Гроота и Ван дер Слоота по углу наклона (K) прямой зависимости логарифма выхода элемента $\lg B_i$ от логарифма времени $\lg(t)$. Тангенс угла наклона (K) соответствует механизму: $>0,65$ – растворение, $0,35-0,65$ – диффузия, $<0,35$ – вымывание с поверхности образца (в том числе с обеднением поверхностного слоя) [2].

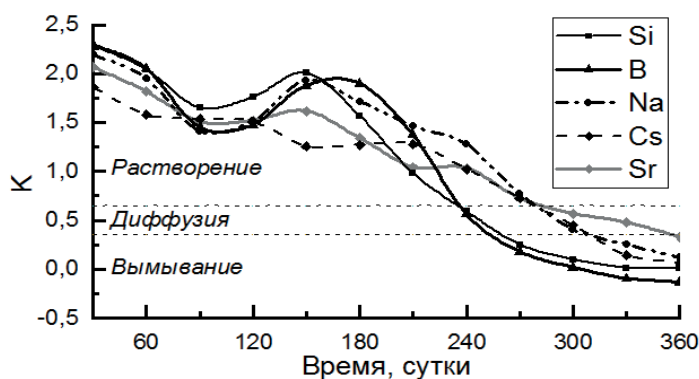


Рис. 1. Зависимость механизма выщелачивания от времени

Обнаружено, что на первом этапе, растворение, является доминирующим механизмом выщелачивания как компонентов стекломатрицы, так цезия и стронция. После 300 сут механизм выщелачивания стронция остается диффузионным, в то время как для всех остальных элементов переходит на стадию вымывания (Рис. 1). Отличие механизма выщелачивания стронция возможно связано с растворимостью его соединений, образующих слой на поверхности стекла.

1. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 67–75.
2. de Groot G.J., van der Sloot H.A. Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification. In T.M. Gilliam, G. Wiles (Eds.), Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, ASTMSTP 1123, Philadelphia: American Society for Testing and Materials. 1992. V. 2. P. 149–170.

**СИНТЕЗ, ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ МАРГАНЦА**

Клюшев Ф.К.^{1,2}, Конон М.Ю.¹, Аликин М.Б.², Анфимова И.Н.¹, Данилович Д.П.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vivi.veve.vivi@gmail.com

В литературе имеется обширная информация о том, что оксиды марганца придают стеклам интересные оптические, электрические и иные физико-химические свойства [1]. Однако наибольшее число работ посвящено окрашивающей способности соединений марганца. Данные по исследованию специальных стекол, легированных оксидами марганца, имеют разрозненный и несистематический характер. В особенности это касается стёкол натриевоборосиликатной (НБС) системы, которые обладают широкой областью метастабильной ликвации, и находят применение в мембранных и сорбционных технологиях в качестве базы для получения пористого стекла (ПС) [2]. Данная работа посвящена исследованию фазового разделения и физико-химических свойств стёкол НБС системы, легированных Mn_2O_3 , с целью оценки влияния его введения на ликвацию и пригодность таких стекол для получения ПС.

В качестве объектов исследования были выбраны группы стёкол с постоянным содержанием SiO_2 – 70 мол. %, в которых содержание оксида марганца варьировалось от 0.3 до 10 мол. %, а концентрация оксида натрия менялась от 2 до 12 мол. %. Синтез стёкол проводили методом варки из шихты. В качестве компонентов использовали молотое кварцевое стекло как источник SiO_2 , Na_2CO_3 и H_3BO_3 . Марганец в шихту вводили в виде оксида марганца III (Mn_2O_3). Варку проводили в платиновом тигле при 1450–1500 °С с последующим отжигом. Стёкла были термообработаны для формирования в них ликвационной структуры по двум режимам (при 550 °С в течение 96 ч и при 700 °С в течение 2 ч). Изучение фазового состава образцов проводилось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD–6100. Ликвационная структура была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH. Предварительно свежий скол образцов стекол протравливали в 5% водном растворе HF в течение 5 сек. Структура синтезированных стекол была исследована с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии. Измерения проведены на ИК спектрометре с Фурье-преобразованием Shimadzu IRTracer-100. Плотность (d) стекол определяли при комнатной температуре (23.8 °С) методом гидростатического взвешивания в воде в качестве инертной жидкости. Погрешность измерения – ± 0.005 г/см³.

По данным РФА все синтезированные стекла имеют рентгеноаморфную природу. Для всех образцов наблюдается широкое аморфное гало в области $2\theta = 10\text{--}35^\circ$, что характерно для силикатных стекол. Единственный выраженный дифракционный максимум наблюдается при $2\theta \approx 26.5^\circ$, что соответствует низкотемпературному α -кварцу. При этом рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам, содержащим марганец, не обнаружены. Результаты СЭМ были проанализированы по 2-м группам. Стёкла с постоянным содержанием Mn_2O_3 (8 мол. %) и переменным содержанием Na_2O (2–12 мол. %): При минимальном содержании Na_2O (2 мол. %) наблюдается выраженная капельно-матричная ликвационная структура. С увеличением содержания Na_2O до 4 мол. % становятся заметны признаки появления капельно-канальной ликвационной структуры, где капли начинают соединяться между собой узкими каналами («тяжами») нестойкой фазы. При 6 мол. % Na_2O ликвационная структура становится двухкаркасной с взаимопроникающими фазами. Травление свежих сколов образцов в HF выявляет ликвационный рельеф, но растворяет верхний слой SiO_2 -каркаса. В связи с этим на снимке каркас имеет вид зерноподобных образований, а пустоты между ними отвечают положению ликвационных каналов (Рис. 1). По мере увеличения содержания Na_2O до 8-10 мол. % уменьшаются размеры участков кремнеземного каркаса. При дальнейшем увеличении Na_2O до 12 мол. % морфология изменяется от

двухфазной к однофазной. Стёкла с постоянным содержанием Na_2O (6 мол. %) и переменным содержанием Mn_2O_3 (2–10 мол. %) имеют следующую морфологию распределения фаз – при минимальном содержании Mn_2O_3 (2 мол. %) наблюдается двухфазная структура с «червеобразными» каналами, необходимая для создания пористых стёкол. С увеличением Mn_2O_3 до 10 мол. % двухкарасная структура сохраняется, размеры ликвационных каналов при этом увеличиваются.

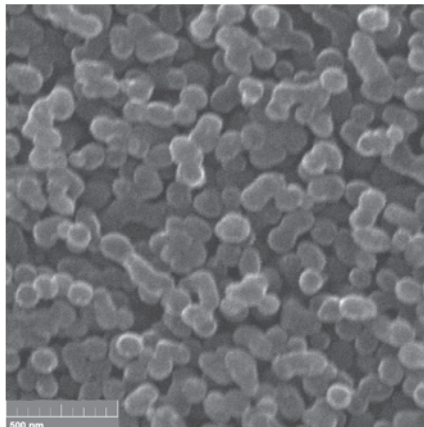


Рис. 1. Микрофотография стекла, содержащего 8 мол. % Mn_2O_3 и Na_2O .

На ИК-спектрах выявлены низкочастотные полосы при $465\text{--}467\text{ см}^{-1}$, которые могут соответствовать δSiO_4 деформационным колебаниям в кремний-кислородных группах [2]. В среднечастотной области спектра полосы в интервале $667\text{--}700\text{ см}^{-1}$ можно отнести к В-О-Si валентные колебания, δBO_3 и деформационным колебаниям связи В-О-В в боратной составляющей [2]. Полосу при 760 см^{-1} можно отнести к колебаниям связей Mn-O [4]. Наиболее интенсивные полосы при $1097\text{--}1102\text{ см}^{-1}$ относятся к антисимметричным валентным колебаниям связей О-Si-O в тетраэдрах SiO_4 для тетраэдров с тремя мостиковыми ионами кислорода (Q^3). Плечи около 900 см^{-1} соответствуют Si-O- валентным колебаниям связей с одним или двумя немостиковыми кислородами [2]. В высокочастотной области полоса при 1462 см^{-1} в стеклах вероятно относится к колебаниям различных боратных колец (пента, мета и пироборатных колец) [5]. С увеличением содержания Mn_2O_3 от 2 до 10 мол. % при постоянном содержании Na_2O – 6 мол. % наблюдается закономерный рост плотности: от 2.285 г/см^3 до 2.598 г/см^3 . Рост содержания Na_2O от 2 до 12 мол. % также приводит к увеличению плотности, но в меньшей степени, чем в случае Mn_2O_3 (от 2.442 до 2.651 г/см^3). Также следует упомянуть образец с 0.3 мол. % Mn_2O_3 , выделяющийся на общем фоне: его плотность 2.291 г/см^3 в пределах погрешности равна плотности стекла с 2 мол. % Mn_2O_3 , что может говорить о малой роли оксида марганца при концентрации < 2 мол. % и влиянии Na_2O .

1. Саруханишвили А.В. О состоянии марганца в стеклах силикатных, боросиликатных и боратных систем // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. №. 6. С. 660–665.
2. Konon M., Antropova T., Zolotov N., Simonenko T., Simonenko N., Brazovskaya E., Kreisberg V., Polyakova I. Chemical durability of the iron-containing sodium borosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. V. 584. P. 121519.
3. Ling F.T., Post J.E., Heaney P.J., Kubicki J.D., Santelli C.M. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of triclinic and hexagonal birnessites // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2017. V. 178. P. 32–46.
4. Lakshmi P.V., Rao T.G.V.M., Neeraja K., Krishna Reddy D.V., Rami R.M. Investigation of optical, structural properties of Eu^{3+} by Mn^{2+} in barium alumino borosilicate glasses // Journal of Molecular Structure. 2016. V. 1125. P. 136–143.

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС на 2025-2027 гг. (номер государственной регистрации №1024030700034-2-1.4.3, Тематика 3).

**ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМ
B₂O₃–Al₂O₃–Me₂O/MeF (Me = Li, Na, K) ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИФТОРИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Григорян Т.В., Еганян Дж.Р., Оганесян М.Р., Гаспарян Л.А., Тороян. В.П., Ященко Н.В.,
Манукян Г.Г., Князян Н.Б.

*Институт общей и неорганической химии им.М.Г. Манвеляна, НАН РА, Ереван, Армения
e-mail: knigo51@mail.ru*

Алюмооборотные стекла – высокотехнологичные материалы, сочетающие в себе ряд важных химических и физических свойств, обеспечивающих их широкое применение в различных областях. Состав стекла, включающий оксиды алюминия и бора, определяет его механическую, термическую и химическую устойчивость, что особенно важно для приборов, работающих при высоких температурах, а также оптических технологий и электроники.

В работе исследованы области стеклообразования, физико-химические и оптические свойства систем B₂O₃–Al₂O₃–Me₂O/MeF (Me = Li, Na, K) в зависимости от соотношения оксидов и фторидов щелочных металлов. Выявлено влияние ионных радиусов металлов и частичного замещения кислорода фтором на области стеклообразования, кристаллизации и свойства стекол. Разработаны оптические стекла нового состава с низким показателем преломления, и высоким значением дисперсии, которые располагаются в области легких кронов на диаграмме Аббе.

Стеклообразование в исследованных псевдобинарных системах B₂O₃–Li₂O/LiF, B₂O₃–Na₂O/NaF, B₂O₃–K₂O/KF ограничено кристаллизацией расплавов, содержащих 45, 40 и 38 мол.% 0,8Me₂O/0,2MeF (Me = Li, Na, K соответственно). Псевдобинарная система B₂O₃–0,8Na₂O/0,2NaF отличается тем, что стеклообразование прерывается в интервале содержания 0,8Na₂O/0,2NaF 40–60 мол.%, что объясняется резким повышением температуры ликвидуса системы и свидетельствует о наличии фторсодержащего соединения Li₈B₁₆O₂₈F. При соотношении оксида-модификатора и фторида 0,8Me₂O/0,2MeF в тройных системах интервалы стеклообразования расширяются на 7–10 мол.% по сравнению с оксидными системами. Это свидетельствует о том, что частичная эквимольная замена кислорода на фтор и образование в расплаве дополнительных оксифторидных групп Me(O,F)₄ и Me(O,F)₆ способствуют стеклообразованию расплавов. Следовательно, присутствие оксифторидов щелочных металлов в алюмооборотных системах снижает кристаллизационную способность расплавов, способствует получению химически устойчивых стекол и расширению интервала изменения оптических свойств.

Выявлено, что в присутствии оксифторидов щелочных металлов наблюдается монотонное увеличение плотности, что свидетельствует об отсутствии резких изменений в структуре стекол. В основном влияние оксифторидов на плотность и молярный объем стекол не отличается по характеру в ряду B₂O₃–0,8Li₂O/0,2LiF>B₂O₃–0,8Na₂O/0,2NaF>B₂O₃–0,8K₂O/0,2KF, так как в одном и том же интервале концентраций рост плотности обусловлен изменениями координации BO₃>BO₄ и величиной значений молярной массы оксифторидов. В системе бората лития рост плотности стекол составил 0,44 г/см³, в натриевой – 0,46 г/см³, а в калиевой – 0,56 г/см³. В случае введения модификаторов близкие значения изменения плотности стекол можно объяснить тем, что рост плотности обусловлен в основном изменениями координации и плотной упаковкой структурных групп. Примечательно, что литиевые стекла отличаются от стекол других систем значениями плотности и с учетом значений их молекулярных масс занимают практически равные объемы, изменяющиеся в диапазоне 22,25–37,20 см³/моль. В целом зависимость молярного объема от состава нелинейна, а введение оксифторидов приводит к монотонному уменьшению молярного объема стекол. Если предположить, что небольшое увеличение плотности при введении фторидов обусловлено малыми массами вводимых веществ, то происходящие объемные изменения свидетельствуют о плотной упаковке ионов в стеклах системы в единице объема стекла.

Как мы уже упоминали, во фторсодержащих литиевых стеклах структурными группами, образующими пространственную сетку, могут быть и группы Li(O,F)₄, что обусловлено малым радиусом иона лития Li⁺ (0,74 Å). Это позволяет получать стекла с высоким содержанием фторидов

(10–15 мол.%) с более крупной пространственной сеткой, поскольку пространственная сетка, построенная группами $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ и $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$ будет характеризоваться низкими значениями свободного объема, что может уменьшить свободное перемещение ионов под воздействием внешних полей.

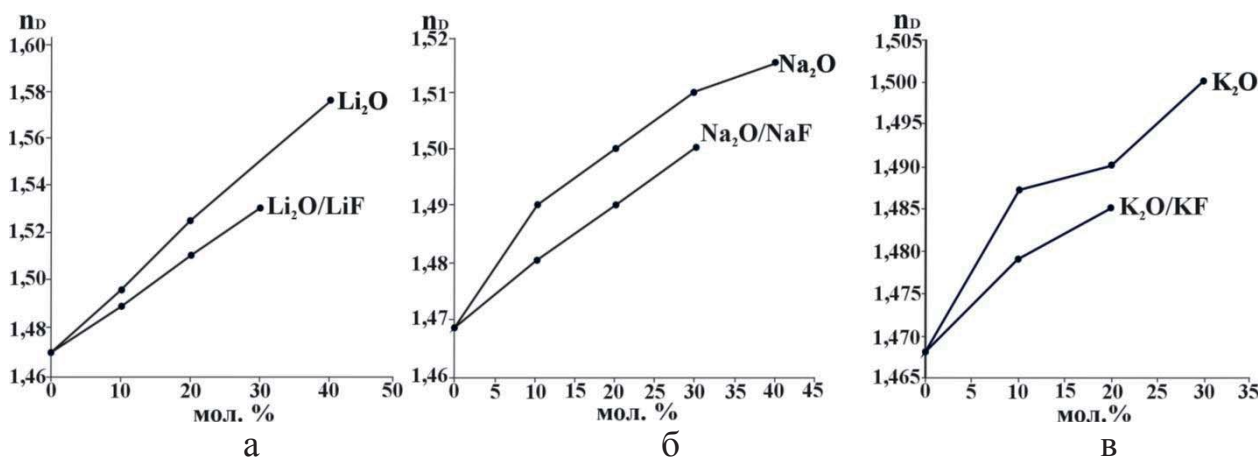


Рис. 1. Зависимость показателя преломления стекол бинарных систем от состава:
а. $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{Li}_2\text{O}/0,2\text{LiF}$; б. $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{NaO}/0,2\text{NaF}$; в. $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{K}_2\text{O}/0,2\text{KF}$.

На рисунке представлена зависимость показателя преломления n_D стекол оксидных и оксифторидных бинарных систем от состава. Интересен эффект изменения значений показателя преломления n_D в зависимости от ионного радиуса введенных катиона и аниона, то есть в зависимости от поляризации катионов и анионов. n_D стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{Li}_2\text{O}/0,2\text{LiF}$: равен 1,468–1,531; n_D стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{NaO}/0,2\text{NaF}$: 1,468–1,502; $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{K}_2\text{O}/0,2\text{KF}$ – n_D : 1,468–1,485.

Молярная рефракция напрямую зависит от поляризации ионов, следовательно, медленное увеличение показателя преломления стекол связано с замещением сильно поляризуемого кислорода (рефракция свободного иона кислорода $R_{\text{O}^{2-}} = 6,93$) на менее поляризуемый фтор ($R_{\text{F}^-} = 2,44$). Наименьшие значения молярной рефракции имеют стекла системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{Li}_2\text{O}/0,2\text{LiF}$: $R = 7,98\text{--}8,1$; стекла системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{NaO}/0,2\text{NaF}$: $R = 8,32\text{--}8,46$; стекла системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{K}_2\text{O}/0,2\text{KF}$: $R = 9,48\text{--}9,56$.

Значения коэффициента дисперсии стекол изменяются в следующих пределах: для стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{Li}_2\text{O}/0,2\text{LiF}$: $v_D = 60,1\text{--}64,2$; у стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{NaO}/0,2\text{NaF}$: $v_D = 59,8\text{--}62,1$; стекла системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{K}_2\text{O}/0,2\text{KF}$: $v_D = 62,8\text{--}64,7$.

Таким образом, было изучено совместное влияние оксифторидов щелочных элементов на стеклообразование, кристаллизацию и физико-химические свойства стекол в бороалюминатных системах. Установлено, что присутствие оксидов B_2O_3 и Al_2O_3 способствует расширению области стеклообразования. Наличие катионов-модификаторов и фтора позволяет целенаправленно варьировать свойства стекол в широком диапазоне. Выявлено снижение показателя преломления стекол на величину $\Delta n_D = 0,10\text{--}0,18$ при совместном введении оксифторидов. На основе проведенных исследований получены составы стекол с повышенной устойчивостью к кристаллизации, пониженным показателем преломления и высокими значениями коэффициента дисперсии ($n_D = 1,468\text{--}1,531$; $v_D = 60,1\text{--}64,7$), что соответствует требованиям для стекол типа «лёгкие кроны». Разработанные новые составы стекол характеризуются улучшенными оптическими свойствами, высокой термической и химической устойчивостью, и могут быть применены в области оптического приборостроения.

НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Конон М.Ю.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: marina-konon@mail.ru*

В последние несколько десятилетий, благодаря своим исключительным электрическим, оптическим и магнитным свойствам, стекла, легированные оксидами 3d-элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu), привлекают все больший интерес исследователей, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Ионы переходных металлов существуют в стекле в более чем одном валентном и координационном состоянии, что определяет уникальные физические свойства легированных стекол и, в свою очередь, определяет широкий спектр их практического применения в таких областях, как волоконно-оптические технологии, микроэлектроника, электрооптика и т. д. (см. обзор в [1]). В частности, легирование стекол натриевоборосиликатной (НБС) системы, склонной к фазовому разделению (ликвации), оксидами переходных металлов (ОПМ) позволяет получать пористые стекла (ПС) с ферритмагнитными свойствами (было показано на примере Fe_2O_3 и FeO) [2, 3]. Такие ПС могут служить базовой пористой матрицей для введения различных веществ с получением новых функциональных композиционных материалов [4, 5]. Настоящая работа посвящена исследованию влияния легирования ОПМ стекол НБС системы в диапазоне составов, склонных к ликвации на их структуру, кристаллизацию, фазовое разделение и физико-химические свойства.

Объектами исследования являлись стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Me}_2\text{O}_3$ с постоянным содержанием SiO_2 – 70 мол. %, где $\text{Me}=\text{Cr, Mn, Fe, Ni}$. Стекла были синтезированы методом варки из шихты в силитовой печи на воздухе с последующим отжигом, после которого была проведена термообработка по различным режимам (в диапазоне температур 550-700°C, длительность выдержки до 144 ч) для формирования ликвационной структуры. Стекла были исследованы различными методами, такими как рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), оптическая и ИК- спектроскопия и др. Были изучены различные физико-химические свойства стекол (плотность, молярный объем, химическая устойчивость и др.).

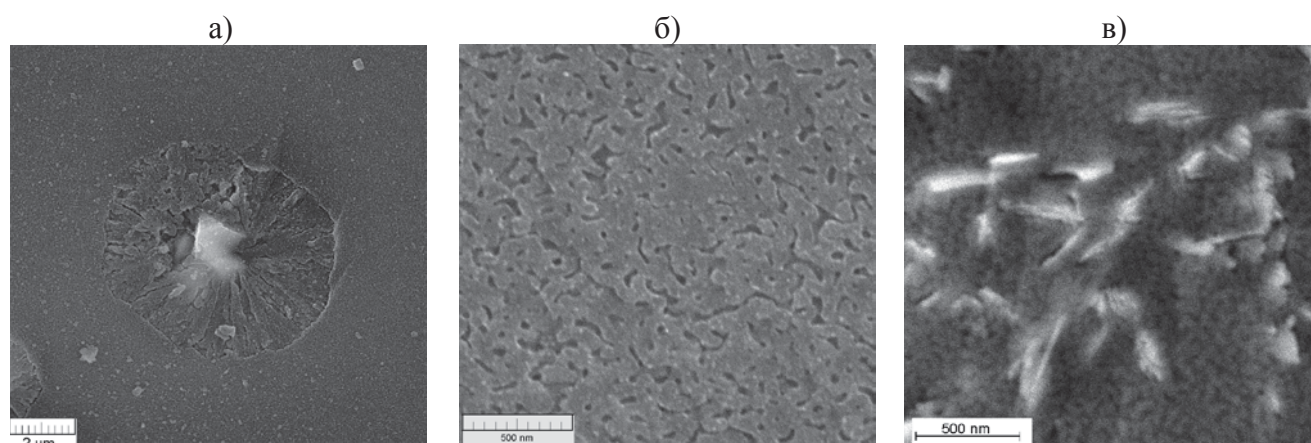


Рис. 1. Микрофотографии исследованных стекол: а) $6\text{Na}_2\text{O}-22\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (увеличение 20 тыс. раз), термообработка 550°C, 72 ч, б) $6\text{Na}_2\text{O}-22\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-2\text{Mn}_2\text{O}_3$ (увеличение 100 тыс. раз), термообработка 550°C, 96 ч, в) $6\text{Na}_2\text{O}-20\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-4\text{Ni}_2\text{O}_3$ (увеличение 100 тыс. раз), термообработка 550°C, 144 ч.

Установлено, что во всех исследованных стеклах, введение ОПМ при постоянном

СЕКЦИЯ 2

содержании Na_2O – 6 и 8 мол. %, в ходе термообработки формируется двухкаркасная ликвационная структура (рис.1). На фоне данной структуры для всех стекол, кроме тех, что легированы оксидом марганца, наблюдаются кристаллические включения (рис. 1, а, в, табл. 1). Марганецсодержащие стекла являются рентгеноаморфными (р/а). Введение в состав стекла Cr_2O_3 помимо кристаллизации эсколаита (α - Cr_2O_3) вызывает также интенсивную кристаллизацию кристобалита (рис. 1, а) при чрезвычайно низкой для него температуре (550°C), чего не происходит при легировании остальными ОПМ [1]. В таблице 1 приведены основные характеристики и свойства исследованных стекол, полученных различными методами на примере разреза с постоянным содержанием Na_2O – 6 мол. %. Все изученные стекла в этом разрезе пригодны для создания ПС со сквозной пористостью.

Таблица 1. Основные характеристики и свойства стекол НБС системы, легированной оксидами переходных металлов для разреза 6 мол. % Na_2O , термообработанных при 550°C . Минимальная концентрация ОПМ составляла 2 мол. %.

	ОПМ			
Характеристики	Cr	Mn	Fe	Ni
Степень окисления в стекле	+3	+2, +3	+2, +3	+2
Координация по кислороду	Октаэдрическая	Октаэдрическая	Октаэдрическая Тетраэдрическая	Октаэдрическая Тетраэдрическая
Окраска/прозрачность	Изумрудно-зеленая/непрозр.	Бордовая/прозр.	Черная/непрозр.	Оливковая/непрозр.
Область ликвации простирается до __. Мол. % ОПМ	6	10	10	6
Кристаллические фазы	α - Cr_2O_3 кристобалит	р/а	Fe_3O_4	Ni_2SiO_4 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$
Свойства стекол на примере состава $6\text{Na}_2\text{O}-22\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-2\text{Me}_2\text{O}_3$, мол. %				
Плотность, г/см ³	2.286	2.295	2.248	2.352
Молярный объем, см ³ /моль	27.92	27.27	28.48	27.03
Можно ли получить ПС?	Да	Да	Да	Да
Объем пор ПС, см ³ /г	_*	_*	0.31	0.24
Пористость, %	_*	_*	40	35
$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	64	_*	52	103
Остается ли ОПМ в ПС после выщелачивания	Да	Нет	Нет	Нет

*-измерения не проводились.

1. Konon M., Polyakova I., Mazur A., Saratovskii A., Danilovich D., Alikin M. Crystallization of Cristobalite in Sodium Borosilicate Glass in the Presence of Cr_2O_3 // Materials. 2023. V. 16. 5016.

2. Патент RU 2791915 «Способ получения магнетитсодержащего пористого стекла» / Конон М. Ю., Анфимова И. Н., Полякова И. Г., Антропова Т. В.; заявитель и патентообладатель ИХС РАН; заявл. 27.06.2022; опубл. 14.03.2023. Бюл. 8.

3. Патент RU 2540754 «Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами» / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В.; заявитель и патентообладатель ИХС РАН; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.

4. Патент RU 2594183 «Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла» / Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А.; заявитель и патентообладатель ИХС РАН; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 22.

5. Патент RU 2810343 «Способ получения стеклообразных магнитных композиционных материалов с двумя магнитными подсистемами ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_x\text{O}_y$)» / Антропова Т. В., Пшенко О. А., Анфимова И. Н., Куриленко Л. Н.; заявитель и патентообладатель ИХС РАН; заявл. 23.03.2023; опубл. 27.12.2023. Бюл. № 36.

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС на 2025-2027 гг. (номер государственной регистрации №1024030700034-2-1.4.3, Тематика 3).

ВЛИЯНИЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ НА КАЧЕСТВО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Корекина М.А.¹, Савичев А.Н.¹, Жабоедов А.П.², Игуменцев К.В.³

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

³Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
e-mail: maria@mineralogy.ru

Кварцевое стекло представляет собой уникальный материал, обладающий рядом ценных свойств, что определяет широкий диапазон сфер его использования. Основным сырьем для производства кварцевого стекла является продукт переработки природного кварца, в виде крупки. В составе природного кварца месторождений Южного Урала часто присутствуют микровключения, представляющие собой оксиды различных минералов (рис. 1). Микровключения определяют микроэлементный состав кварцевой крупки и при высоких температурах плавления стекла могут вступать в реакции и образовывать сложные соединения, что может негативно сказаться на свойствах получаемого стекла в виде появления в нем разноокрашенных свилей.

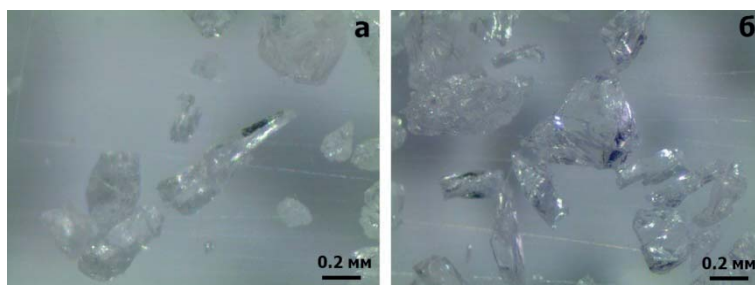


Рис. Микровключения в кварце Ларинского (а) и Пугачевского (б) месторождений.

Установлено, что основными микровключениями в кварце месторождений Южного Урала являются: гетит, магнетит, лимонит, титанит, рутил, слюды (мусковит, биотит), микроклин, гранат, ортит, апатит, сфен, альбит, ортоклаз, роговая обманка, вермикулит, цоизит, турмалин, эпидот. Преобладание тех или иных минералов зависит от условий формирования кварцево-жильных объектов. Сложность удаления микровключений из кварцевой крупки в процессе обогащения связана с их незначительными размерами и особенностями нахождения в виде сростков и в объеме зерна. в связи с этим основная задача исследования – определение влияния микровключений в природном кварце на качество направленного стекла.

Процесс обогащения включает операции: дробления кварца, в том числе и до промышленно используемой фракции $-0,4...+0,1$ мм с помощью дисковой мельницы DM200 Retsch; классификации материала по размерам на полиэтиленовых ситах; трехкратная электромагнитная полиградиентная сепарация кварца на сепараторе ЭВС-10/05 при последовательной смене силы тока намагничивающей катушки (2, 5 и 10 А); сверхвысокочастотная (СВЧ) декрипитация флюидных включений с использованием бытовой микроволновой печи; кислотная обработка кварца смесью соляной и плавиковой кислот при нагревании до 60°C в течение 2 часов; промывка кварцевой крупки деионизированной водой до нейтрального pH; финишная сушка порошков.

Синтез стекла осуществлялся по двухэтапной технологии, включающей последовательное вакуумное и компрессионное плавление. Вакуумное плавление приводит к образованию в стекле пузырей различного размера, причиной появления которых являются водосодержащие дефекты, присутствующие в природном кварце. Применение компрессионного плавления, обеспечивающего избыточное давление, способствует устранению данных пузырей.

Наплав стекла из обогащенного кварцевого концентрата проводился на лабораторной установке «ЛЮН» с мощностью 10 кВт, способной нагреваться до 2200°C . Нагревательным элементом установки служил цилиндр, состоящий из вольфрамовых стержней. Для минимизации загрязнения исходного сырья процесс плавления осуществлялся в герметичных кварцевых стаканах

из стекла марки КИ, которые помещались внутрь цилиндрического молибденового каркаса.

Эксперимент по очистке кварца и последующему получению кварцевого стекла показал, что используемый метод обогащения эффективно уменьшает концентрацию примесных элементов в кварцевой крупке и улучшает характеристики конечного продукта. Тем не менее, микровключения, присутствующие в сростках с зернами кварца, не удаляются в процессе обогащения и при плавлении образуют в стекле неоднородности в виде свилей различной окраски.

Сравнение результатов элементного состава кварцевого стекла и обогащенной кварцевой крупки по данным ICP-OES спектроскопии показало близкие концентрации основных элементов, таких как Al, Na, K, Li, Mg, Fe, Mn, Cr, и т.д (рис. 2).

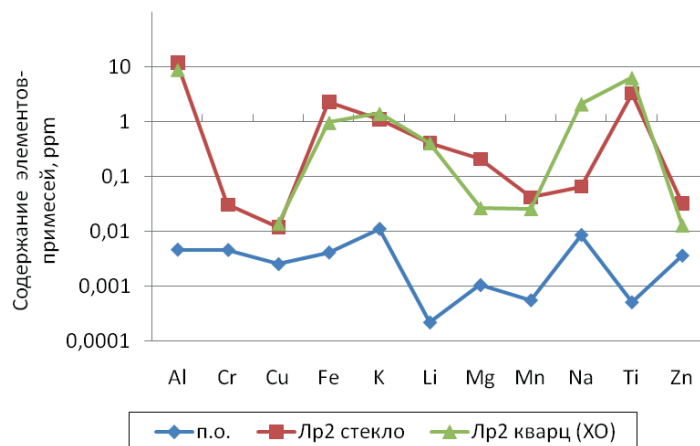


Рис. 2. Содержание микроэлементов (ICP-OES) в кварцевом стекле и кварцевой крупке после обогащения, ppm (Ларинское месторождение).
п.о. – предел обнаружения.

Незначительные различия в концентрациях отдельных элементов, вероятно, связаны с попаданием микроскопических включений в область абляции при анализе кварцевых пластин. Преобладание алюминия наблюдается как в стекле, так и в кварце. Хотя алюминий и не влияет на прозрачность кварцевого стекла, он негативно воздействует на его устойчивость к радиационному воздействию. Присутствие щелочных металлов в кварце, включая Na, K и Li, облегчает процесс плавления, снижая необходимую температуру и при этом ускоряет кристобалитизацию.

Выполненное исследование показало, что микроэлементный состав, определяемый наличием микровключений в исходном кварцевом сырье, влияет на пригодность дальнейшего применения кварца для изготовления прозрачного кварцевого стекла.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда и Челябинской области (проект № 25-27-20047).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ GeAsSeSnSbTe В ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Кропотов Г.И.¹, Шахмин А.А.¹, Андрианов А.В.², Петров А.Г.², Сивов Н.В.¹

¹ООО «Тидекс», Санкт-Петербург, Россия

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: grigorykropotov@tydex.ru

Халькогенидные стеклообразные полупроводники или халькогенидные стекла являются перспективными материалами для создания элементов оптических систем ИК диапазона и уже используются в оптических приборах, работающих в области 2-12 мкм. Вместе с тем, халькогенидные стекла прозрачны и в субтерагерцовом частотном диапазоне (или в дальнем ИК диапазоне) на длинах волн свыше 300–500 мкм. Поэтому такие материалы могут быть использованы

для создания оптических элементов, работающих в субтерагерцовой области спектра. Несмотря на большой интерес к этим материалам, их оптические характеристики в терагерцовой (ТГц) области спектра остаются малоизученными. Исследования ТГц свойств таких материалов ограничены лишь единичными работами.

В настоящей работе проведено исследование оптических характеристик халькогенидных стекол $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y-z-s-t}\text{Sn}_z\text{Sb}_s\text{Te}_t$ различного состава (с различными x, y, z, s, t) методом ТГц спектроскопии во временной области (THz-TDS). Исследовались материалы, полученные с помощью технологии охлаждения расплава [1]. Образцы для измерений были подготовлены в виде полированных плоскопараллельных пластин толщиной 2 мм. Эксперименты проводились на THz-TDS спектрометре Tera K8 MenloSystems, созданном на базе фемтосекундного C-Fiber лазера, генерирующего излучение с длиной волны 780 нм, длительностью импульсов 90 фс и частотой повторения 100 МГц. В качестве эмиттера и детектора ТГц излучения использовались фотопроводящие антенны на основе LT-GaAs. Исследовалось ТГц пропускание материалов при нормальном падении излучения.

Получены спектры показателя преломления n и коэффициента экстинкции k в спектральной области 0.1–2.5 ТГц. Показатель преломления имеет слабую зависимость от частоты. Его значение меняется от 2,6 до 3,5 в зависимости от состава образцов. Спектры коэффициента экстинкции материалов демонстрируют широкую полосу поглощения с максимумом ($f_{\max}$) при 0.9–1.5 ТГц, при этом положение полосы в спектре изменяется с составом. Коэффициент ТГц поглощения по мощности в максимуме полосы также зависит от состава стекла и может достигать величин порядка 70 см^{-1} . Свойства наблюдаемой полосы поглощения, в частности, форма ее спектра, имеющая универсальный вид в координатах $k/k_{\max} - f/f_{\max}$ и аналогичная наблюдаемой во многих аморфных материалах самой различной природы [2, 3, 4], позволяют интерпретировать данную полосу как «бозонный пик» (БП). Численно рассчитаны частоты Дебая для набора исследованных халькогенидных стекол. Результаты расчетов указывают на определенную корреляцию между частотами БП и частотами Дебая для исследованных материалов. Эти и другие данные будут обсуждаться в докладе.

1. Stronski A., Achimova E., Paiuk O., Meshalkin A., Prisacar A., Triduh G., Lytvyn P. Direct Magnetic Relief Recording Using As₄₀S₆₀: Mn–Se Nanocomposite Multilayer Structures // *Nanoscale Res Lett.* 2017. V. 12, article 286, pp. 1–7.

2. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. О наноструктуре неупорядоченных тел // УФН. 1993. Т. 163. № 5. С. 119–124.

3. González-Jiménez M., Barnard T., Russell B.A. Understanding the emergence of the boson peak in molecular glasses // *Nat Commun.* 2023. V. 14, article 215, pp. 1–11.

4. Kojima S., Kitahara H., Nishizawa S., Yang Y.S., Wada Takeda M. Terahertz time-domain spectroscopy of low-energy excitations in glasses // *Journal of Molecular Structure.* 2005. V. 744–747. P. 243–246.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Лаврова М.К.^{1,2}, Конон М.Ю.¹, Семенова Е.А.¹, Дикая Л.Ф.¹, Куриленко Л.Н.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: may.lavrova@mail.ru

Фазовое разделение в щелочных боросиликатных стеклах (БС) делает возможным создание новых функциональных материалов различного назначения. Благодаря этому явлению можно получать пористые стекла (ПС) путем кислотного травления двухфазных стекол, в ходе которого химически нестойкая фаза (НФ) удаляется из ликвационных каналов. Оставшиеся после этого процесса кремнеземные остовы могут быть пропитаны различными растворами с целью создания композиционных наноматериалов с заданными свойствами.

БС системы с двумя оксидами щелочных металлов также склонны к фазовому разделению [1, 2]. Преимуществом этих систем можно считать введение дополнительного плавня,

СЕКЦИЯ 2

снижающего температуру и длительность синтеза стекол, что приводит к уменьшению затрат ресурсов и энергии. Однако, для таких составов вероятно проявление полищелочного эффекта (ПЩЭ), сказывающегося на транспорт мигрирующих ионов Na^+ и K^+ [2, 3] и связанные с ним свойства. Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию химической устойчивости натриевокалиевоборосиликатных (НКБС) двухфазных стекол и оценке влияния ПЩЭ на получение ПС.

Исследование химической устойчивости проведено на двухфазных стеклах с двухкаркасной структурой составов $(6-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-34\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$, где $x = (0-6)$ мол.% (серия 6/60), ранее полученных и описанных в работе [1]. Они обладают ликвационной структурой с взаимопроникающими каналами диаметрами (14–35) нм. Процесс выщелачивания осуществляли в 3М растворе HCl при кипячении в условиях термостатирования (± 1 °C) в течение 5 часов, затем выщелоченные образцы промывали и сушили. В течение кислотного травления стекол сначала через 15, 30 мин, а затем через каждый 1 ч в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора определяли концентрации компонентов: бора – потенциометрическим титрованием, натрия и калия – эмиссионным пламеннофотометрическим методом, кремния – спектрофотометрическим измерением интенсивности кремнемолибденового комплекса на ФЭК-60. По данным анализа выщелачивающих растворов рассчитаны выход компонентов каждого стекла в раствор, а также эффективные коэффициенты диффузии D^* (погрешность $\pm 0.7 \cdot 10^{-7}$ см²/с) согласно работе [4]. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициент диффузии (D^*) и выход компонентов стекла в выщелачивающий раствор (%)

$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	$D^* \cdot 10^{-7}$, см ² /с			Выход компонентов, %			
	Na	K	B	Na_2O	K_2O	B_2O_3	SiO_2
0	4.1	-	2.1	100	0	80	12
0.25	1.4	0.4	0.7	100	63	83	6
0.5	0.9	0.8	0.7	88	81	100	9
0.75	2.1	1.0	1.3	100	67	86	9
1	-	0.8	0.7	0	69	83	8

Примечание – Значение коэффициента диффузии определено через 15 мин после начала эксперимента.

По значениям выхода компонентов НФ видно, что K_2O полностью не переходит в раствор в течение пятичасового процесса выщелачивания стекол. Сравнивая данные таблицы 1 для натриевых и калиевых БС, можно видеть ухудшение химической проработки последних, связанное с видом диффузии щелочных катионов. Для малощелочных стекол транспорт ионов происходит как по собственным вакансиям, так и по свободным пространствам между структурными образованиями решетки стекла. Движение катионов по междузлиям происходит с затратой дополнительной работы на расширение полостей, тем большей, чем больше размеры катионов [3]. С другой стороны, склонность к фазовому разделению щелочных БС уменьшается при увеличении радиуса катиона, и тогда калиевые стекла будут труднее выщелачиваться, чем натриевые [5]. В связи с этим, найденные значения параметров D^*_{Na} и выхода компонента Na_2O оказываются выше, чем аналогичных для K_2O . При последовательном введении оксида калия в состав стекол заметно снижаются коэффициенты диффузии Na и B, свидетельствующие о снижении скорости процесса взаимодействия образцов с раствором кислоты [4]. Коэффициент диффузии Na_2O изменяется несистематически при последовательной замене этого оксида на K_2O . Минимальное значение D^*_{Na} , полученное при $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 0.5$, предположительно, обусловлено тормозящим эффектом ионов K^+ , превосходящих по размеру ионы Na^+ . Достижение равной концентрации щелочных оксидов в

составе приводит к накоплению такого количества этих катионов, которые препятствуют их миграции и, как следствие, замедляют их выход из ликвационных каналов. Данные, полученные в ходе исследования НКБС стекол серии 6/60, указывают на увеличение их химической устойчивости при последовательной замене оксида натрия на оксид калия вплоть до получения состава с равным содержанием щелочных оксидов, который оказывается наиболее стойким к действию кислот и наименее пригодным для получения ПС. Для этой цели могут быть использованы другие стекла исследованной серии.

После выщелачивания состава, содержащего 4 мол. % Na_2O и 2 мол. % K_2O , получены пластины пористых стекол с размерами $10 \times 10 \times 1$ мм, пористостью 46%, объёмом пор $0.40 \text{ см}^3/\text{г}$ и кажущейся плотностью 1.234 г/см^3 . Целостность образцов других составов нарушена в ходе химического взаимодействия. Подобное поведение наблюдалось при кислотной проработке стекол серии 8/60 и было объяснено возникновением напряжений на границе выщелоченный-невывощелоченный слой и возможным наличием дефектов стекла, которые могли проявиться при синтезе стекол в лабораторных условиях [2].

1. Конон М.Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$: Дис. кан. хим. наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. СПб, 2016. – 139 с.
2. Пшенко О.А. Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков на их основе: Дис. канд. хим. наук по специальности 02.00.04. – Физическая химия. СПб, 2017. – 212 с.
3. Жданов С.П. О взаимном влиянии ионов натрия и калия на их диффузию при выщелачивании стекол ряда $(20-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-80\text{SiO}_2$ // Физ. и хим. стекла. 1983. Т. 9. № 6. С. 716–724.
4. Роскова Г.П. Воздействие растворов кислот на пластины из двухфазных натриевоборосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1984. Т. 10. № 3. С. 354–364.
5. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Б.Г. Варшала. Авторы: Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Л.: Наука, 1991. 276 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС на 2025-2027 гг. (номер государственной регистрации №1024030700034-2-1.4.3, Тематика 3).

МЕТОД ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ТЯЖЕЛЫХ СТЕКЛАХ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Леонидова А.А., Асеев В.А., Никоноров Н.В.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aaleonidova@itmo.ru

Синтез однородных свинцово-силикатных и свинцово-германатных стекол связан с рядом трудностей. Температура плавления оксида свинца (около 886°C) значительно ниже температуры плавления диоксида германия (около 1116°C) и диоксида кремния (около 1700°C). Это означает, что оксид свинца может начать плавиться и взаимодействовать с другими компонентами шихты и с компонентами, входящими в состав тигля, при более низких температурах, что может привести к неравномерному распределению соединений свинца в стекле. При высоких температурах, необходимых для плавления оксида кремния и германия, оксид свинца может уже находиться в расплавленном состоянии, что может привести к его агрегации или формированию неравномерных фаз или кристаллических образований в стекле [1]. Также, если компоненты шихты не перемешиваются при охлаждении расплава, это приводит к образованию неоднородных структур (свили) и дефектам стекла (газовые пузырьки, трещины) [2-3].

Данное исследование посвящено разработке бесконтактного метода определения однородности химического состава тяжелых оптических свинцово-силикатных и свинцово-германатных стекол на основе лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС). Данный метод перспективен для стекольной промышленности, поскольку позволяет решить проблему высокой энергозатратности и низкой эффективности традиционных методов синтеза и отбраковки оптического стекла, при которых лишь малая часть продукции соответствует требованиям качества.

Предлагаемый метод ЛИЭС позволяет визуализировать распределение химических элементов на поверхности и в объеме заготовки неразрушающим способом, автоматизировать процесс отбраковки и соотнести карту распределения химических элементов с технологией синтеза стекла. Метод ЛИЭС, получивший широкое распространение с появлением компактных лазерных устройств, основан на измерении спектра вторичной эмиссии, возбуждаемого лазерным импульсом, и позволяет определять качественный элементный состав вещества, а также получать количественную информацию о содержании элементов.

По спектрам, полученным методом лазерной эмиссионной спектроскопии, на рядах бинарных свинцово-силикатных ($x\text{SiO}_2-(1-x)\text{PbO}$ где $x=10, 20, 30, 40, 50$ масс.%) и свинцово-германатных стекол ($x\text{GeO}_2-(1-x)\text{PbO}$ где $x=10, 20, 30, 40$ масс.%) получены карты распределения свинца, кремния и германия по поверхности заготовок. Показано изменение распределения элементов (Pb, Ge, Si) в объеме заготовки при различных соотношениях PbO/SiO_2 и PbO/GeO_2 в составе образцов. Также оптимизированы параметры воздействия лазерного излучения на поверхность образцов (энергия импульса, частота повторения лазерных импульсов, длина волны лазера, задержка между импульсом и регистрацией сигнала) для повышения точности определения концентраций элементов.

1. Alderman, O. L., Hannon, A. C., Holland, D., Umesaki, N. On the germanium–oxygen coordination number in lead germanate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. V. 386. P. 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.032>.

2. Храмов В.П., Чугунов Е.А. Материалы для производства и обработки стекла и стеклоизделий. М.: Высшая школа. 1987, с. 104. С. 16–25.

3. Шелаева Т.Б. Механохимическая активация стекольной шихты. Дисс. канд. техн. наук. М.: РХТУ. 2015. с. 133. С. 7–9.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24–43–20020).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С МОДЕЛЬНЫМИ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИМИ РАО

Лодонова Е.Б., Карпович Н.Ф., Сластихина П.В., Орлова В.А.
АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия
e-mail: lodonova@khlopin.ru

В результате пирохимической переработки отработанного ядерного топлива образуется два основных вида радиоактивных отходов (РАО) – нерезицилируемый солевой электролит и фосфатный осадок, который представляет собой смесь фосфатов продуктов деления урана, включая редкоземельные элементы, и продуктов коррозии. Многие из радиоактивных изотопов, содержащихся в фосфатном осадке, являются долгоживущими или обладают высокой удельной активностью, что требует их иммобилизации в прочные, химически устойчивые матрицы для обеспечения безопасности при хранении и захоронении [1]. Таким материалом является боросиликатное стекло, обладающее относительно высокими термическими, прочностными характеристиками и способностью удерживать практически все радионуклиды.

В современной литературе существует не много информации о получении боросиликатных стекол с фосфором и о влиянии его количества на их свойства. Известно, что растворимость пентаоксида фосфора в боросиликатных расплавах ограничена [2]. Увеличение концентрации пентаоксида фосфора в боросиликатной стекломатрице до 3 мол. % может приводить к фазовому разделению, что влияет на вязкость расплава и химическую стойкость стекла. Изучение ряда простых натрийборосиликатных стекол с P_2O_5 показало, что при его содержании 4 мол. % в стекле появляются кристаллические фазы ортофосфата натрия, при увеличении концентрации P_2O_5 до 6 мол. % были идентифицированы фазы пиррофосфата натрия [3].

Фосфатсодержащие отходы представляют собой сухой порошок, это затрудняет прямое дозирование таких РАО в печь варки стекла из-за большого уноса мелкодисперсных частиц. Дозирование таких отходов возможно в виде пульпы на основе кремнезоля, в которую могут быть добавлены реактивы других элементов стекломатрицы (например, H_3BO_3 , NaNO_3 , CaO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2).

СЕКЦИЯ 2

Целью работы являлось получение и сравнительная оценка свойств боросиликатных стекол на основе кварцевого песка и кремнезоля с модельными фосфатсодержащими отходами, для дальнейшей разработки технологии остекловывания.

Подбор боросиликатной стекломатрицы производился путем варьирования соотношений $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$, с последующим определением водоустойчивости и укреплением матрицы стекла добавками CaO , Al_2O_3 , TiO_2 . Выщелачивание проводили по ГОСТ Р 52126-2003. Синтез стекол производили из шихты на основе кварцевого песка и пульпы на основе кремнезоля. Включение модельных отходов составляло 10, 15 и 20 масс. %, что по P_2O_5 составляло 4,1, 5,8 и 8,2 масс. %. Состав модельных фосфатсодержащих РАО по данным рентгеноспектрального микроанализа представлен в Таблице 1.

Таблица 1. Химический состав модельных фосфатсодержащих РАО (в пересчете на оксиды)

Оксид	Масс. %	Оксид	Масс. %
Al_2O_3	3,16	CeO_2	3,76
Na_2O	10,39	Cr_2O_3	1,94
Fe_2O_3	14,79	CaO	7,46
La_2O_3	16,40	SrO	1,55
P_2O_5	40,55	Сумма	100,00

По результатам РФА все синтезированные стекла с содержанием до 15 масс. % фосфатов аморфны и, согласно данным СЭМ/РСМА, – однородны. Содержание 20 масс. % отходов приводило к образованию в стекле кристаллических фаз двойного ортофосфата – $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$, поэтому далее это стекло как перспективное не рассматривали.

Замена прекурсора кремния - кварцевого песка на золь кремниевой кислоты оказывает незначительное влияние на свойства боросиликатных стекол – плотность, микротвердость, термические свойства. Однако, согласно данным КР-спектроскопии, соотношение структурных единиц Q SiO_4 в стеклах различно, что может свидетельствовать о разной степени полимеризации. Фосфор включается в виде ортофосфатных единиц с низкой степенью связности, интенсивность полосы, связанной с колебанием связи P-O-P в группе PO_4^{3-} , увеличивается при повышении содержания P_2O_5 в стекле. Несмотря на это, стекла с количеством до 15 масс. % фосфатсодержащих модельных РАО имеют высокие показатели водоустойчивости (Таблица 2). По результатам изучения водоустойчивости стекол, представленным в Таблице 2, наблюдается тенденция увеличения скоростей выщелачивания всех элементов при повышении содержания модельного фосфатного осадка до 15 масс. %, исключая скорость выщелачивания бора и фосфора стекол, синтезированных на основе кремнезоля. При этом лантан, церий (имитаторы продуктов деления урана), железо и хром не были обнаружены методом атомно-эмиссионной спектроскопии ни в одном из исследуемых контактных растворов.

Таблица 2. Скорости выщелачивания R_i на 28 сут при температуре 25 °С.

Образец	Содержание модельного фосфатного осадка, масс. %	Прекурсор кремния	$R_i \cdot 10^5$, г/(см ² ·сут) (на 28 сут)			
			Si	Na	B	P
БСС-10-К	10	Кварцевый песок	0,9	1,2	0,4	3,9
БСС-15-К	15		3,7	2,7	0,6	4,9
БСС-10-З	10	Золь кремниевой кислоты	1,1	2,2	0,8	4,8
БСС-15-З	15		2,8	2,5	0,7	3,2

Следует так же отметить, что скорости выщелачивания кремния, натрия и бора исследуемых нами стекол имеют более низкие значения, чем скорости выщелачивания этих элементов стекла Magnox-waste glass, которое используется для иммобилизации отходов в Великобритании [4].

Температуры стеклования (T_g) стекол на основе кварцевого песка и кремнезоля имеют

близкие значения – 547 ± 1 °C и 550 ± 1 °C, температуры кристаллизации – 617 ± 1 °C и 621 ± 1 °C соответственно, и согласуются с величинами T_g , характерными для БСС с ВАО опытно-демонстрационного центра Горно-химического комбината (ОДЦ ГХК) [5].

Таким образом, показана перспективность использования боросиликатного стекла в качестве матрицы для фосфатсодержащих отходов с содержанием до 15 масс. % и применения кремнезоля в качестве прекурсора оксида кремния для дальнейшей разработки технологии остекловывания такого вида РАО.

1. Zaikov Y.P., Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Dedyukhin A.E., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Volkovich V.A., Polovov I.B. Research and Development of the pyrochemical processing for the mixed nitride uranium-plutonium fuel // Closed Nuclear Fuel Cycle. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2020. V. 1475, article 012027, pp. 1–10.

2. Park H.-S., Cho I.-H., Eun H.C., Kim I.-T., Cho Y.Z., Lee H.-S. Characteristics of Wasteform Composing of Phosphate and Silicate To Immobilize Radioactive Waste Salts // Environmental Science & Technology. 2011. V. 45. N 5. P. 1932–1939.

3. Skerratt-Love K.L., George J.L., Bell A.M.T., Sweeney F., Cutforth D., Lonergan C.E., Dixon D.R., Kruger A.A., Bingham P.A. The effects of phosphorus pentoxide additions on the thermal, rheological and structural properties of sodium borosilicate glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2023. V. 600, article 121999, pp. 1–18.

4. Ojovan M.I., Pankov A., Lee W.E. The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses // Journal of Nuclear Materials. 2006. V. 358. №1. P. 57–68.

5. Алой А. С., Трофименко А. В., Кольцова Т. И., Никандрова М. В. Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. Т. 4. №. 5. С. 67–75.

К ВОПРОСУ ВЛИЯНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ОСНОВНОСТИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Eu-ДОПИРОВАННОГО БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

Мальчукова Е.В.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru*

Редкоземельные (РЗ) ионы, помещенные в оксидные соединения, обычно существуют в трехвалентном состоянии, и их спектры излучения состоят из относительно резких линий $f-f$ переходов конфигурации $4f^n$. В частности, интенсивное излучение ионов европия (III) – Eu^{3+} – в красной области активно используется в различных оптических устройствах, например, люминофорах, усилителях, лазерах и т.д. В некоторых случаях ионы Eu присутствуют в двухвалентном состоянии и тогда такие материалы рассматриваются как потенциальные кандидаты для устройств памяти высокой плотности. Поскольку для достижения желаемых характеристик материала необходимо контролировать валентное состояние ионов РЗ элементов, к способам и механизмам восстановления ионов европия в различных матрицах проявляется большой интерес. Существуют две широко принятые модели для объяснения восстановительного процесса редкоземельных ионов и ионов переходных металлов в кристаллических и аморфных матрицах в условиях воздуха, а именно, модель компенсации заряда и модель оптической основности. Первая модель была предложена, в основном, для объяснения механизма восстановления в кристаллах, тогда как последняя обычно применяется для анализа этого процесса в стеклянных материалах. Известно, что восстановление ионов европия (III) до двухвалентного состояния может происходить в условиях воздуха, когда значение оптической основности стеклянной матрицы не превышает определенного критического значения.

В данной работе была изучена связь между оптическими свойствами алюмоборосиликатных стекол, содержащих примеси Eu_2O_3 (0.2–5.0 вес.%), и их оптической основностью. Образцы стекол были охарактеризованы с помощью оптического пропускания, люминесценции и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для всех исследованных образцов (в диапазоне используемых концентраций европия) было рассчитано теоретическое значение оптической основности, которое хоть и оказалось значительно меньше указанной критической величины [1], но обнаруживает тенденцию к небольшому росту при увеличении концентрации допанта. Но при этом

увеличивается и количество ионов Eu^{2+} согласно результатам исследования ЭПР. Однако, согласно теории оптической основности [1], меньшая оптическая основность матрицы приводит к меньшему значению зарядового состояния Eu. Таким образом, можно заключить, что восстановление ионов Eu^{3+} в алюмоборосиликатных стеклах в процессе синтеза не связано с оптической основностью боросиликатной матрицы. Обсуждаются механизмы восстановительного процесса ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} и факторы, ответственные за протекание этой реакции.

1. Lin Zh., Zeng H., Yang Y., Liang X., Chen G. The Effect of Fluorine Anions on the Luminescent Properties of Eu-Doped Oxyfluoride Aluminosilicate Glasses // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93(10). P. 3095–3098.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМ $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--MeO/MeF}_2$ ($\text{Me} = \text{Zn, Cd}$)

Еганян Дж.Р., Оганесян М.Р., Григорян Т.В., Гаспарян Л.А., Ященко Н.В., Манукян Г.Г., Князян Н.Б.
Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна, НАН РА, Ереван, Армения
e-mail: gmanukyan@sci.am

Развитие современной науки и техники неразрывно связано с созданием новых материалов с функциональными свойствами. В этом смысле важную роль имеют стёкла и стеклокристаллические материалы, которые благодаря возможности широкого варьирования химического состава и особенностей стеклообразного, аморфного состояния могут обладать новыми ценными свойствами. Особый интерес представляют боросиликатные системы для производства легкоплавких связующих, электротехнических и оптических стекол.

В работе изучены области стеклообразования системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--MeO/MeF}_2$ ($\text{Me} = \text{Zn, Cd}$), диаграммы плавкости, физико-химические свойства стекол в бинарных и тройных системах с целью разработки легкоплавких стекол и стеклокристаллических материалов нового состава. Исследованы координационные изменения в структуре стекла в зависимости от состава, кристаллических фаз, образующихся при кристаллизации стекол, влияния оксидов и фторидов двухвалентных металлов на структуру и свойства стекол.

На рисунке 1 показаны области стеклообразования, устойчивой ликвации и кривые ликвидуса системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{ZnO}/0,2\text{ZnF}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{CdO}/0,2\text{CdF}_2$.

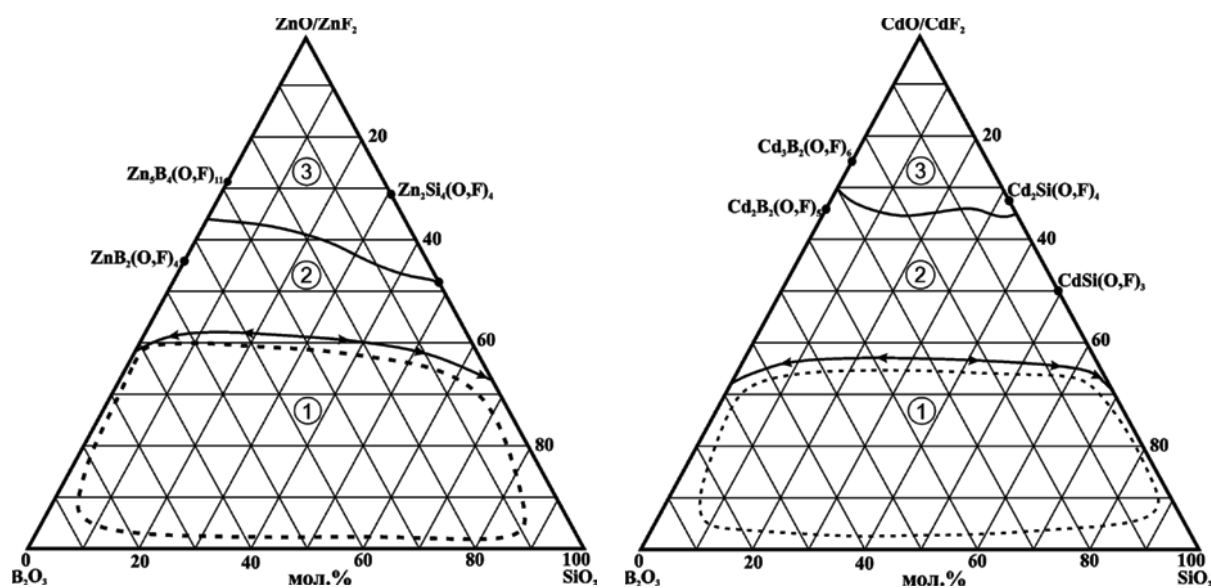


Рис. 1. Области стеклообразования и ликвации систем $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{ZnO}/0,2\text{ZnF}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{CdO}/0,2\text{CdF}_2$

1-область расслоения расплава; 2-область стеклообразования; 3-область кристаллизации

Области стеклообразования исследованных трехкомпонентных систем непрерывны и примыкают к двухкомпонентным системам. Со стороны, примыкающей к оксифторидной двухкомпонентной системе, при содержании $0,8\text{ZnO}/0,2\text{ZnF}_2$ 20–35 мол.%, образуются прозрачные стекла с высокой устойчивостью к кристаллизации, на верхнем пределе стеклообразования количество оксифторидов в боратных системах изменяется в пределах 40,0–66,0 мол.%, в силикатной бинарной системе от 35,0–54,0 мол.%, при больших количествах фторидов расплавы кристаллизуются.

В кадмиевой системе область стеклообразования шире, а количество оксифторидов в боратной и силикатной системах колеблется в пределах 35,0–70,0 мол.% и 34,0–63,0 мол.% соответственно. Стеклообразование в системе SiO_2 – $0,8\text{ZnO}/0,2\text{ZnF}_2$ прерывается в зоне кристаллизации фторсодержащего виллемита $\text{Zn}_2\text{Si}(\text{O},\text{F})_4$ из-за высокой температуры ликвидуса ($T_{\text{пл.}} = 1510^\circ\text{C}$)

Известно, что при введении оксидов-модификаторов в структуру стекол боратных систем происходят координационные превращения $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$, что способствует изоморфному замещению групп BO_4 и SiO_4 и формированию в стекле общей пространственной структуры с высокой однородностью. Указанные процессы способствуют образованию области стеклообразования в оксифторидных системах.

В системе SiO_2 – B_2O_3 – $0,8\text{CdO}/0,2\text{CdF}_2$ кристаллизация завершается образованием соединений $\text{Cd}_3\text{B}_2(\text{O},\text{F})_6$ и $\text{Cd}_2\text{Si}(\text{O},\text{F})_4$ в области высоких концентраций оксифторидов. Для снижения кристаллизационной способности стекла были выявлены эвтектические составы и соотношение компонентов. Поэтому можно утверждать, что в тройных системах стекла отличаются высокой однородностью и не наблюдается расслоение расплавов. Установлено, что наиболее вероятны к образованию устойчивых и однородных стекол те составы, которые расположены в низкотемпературной области диаграммы состояния системы, расплавы которых имеют низкую склонность к кристаллизации. В случае больших количеств оксифторидов температура ликвидуса системы понижается, образуются однородные расплавы, но увеличение числа концевых связей фтора в структуре расплава увеличивает их склонность к кристаллизации.

На рисунке 2 представлена зависимость значений плотности и молярного объема исследуемых бинарных систем B_2O_3 – CdO/CdF_2 , SiO_2 – ZnO/ZnF_2 . Системы SiO_2 – B_2O_3 – MeO/MeF_2 ($\text{Me} - \text{Zn}, \text{Cd}$) характеризуются тем, что замещение B_2O_3 эквимольным количеством SiO_2 происходит с ростом плотности и молярных объемов стекол, что свидетельствует об объемных изменениях в структуре стекол.

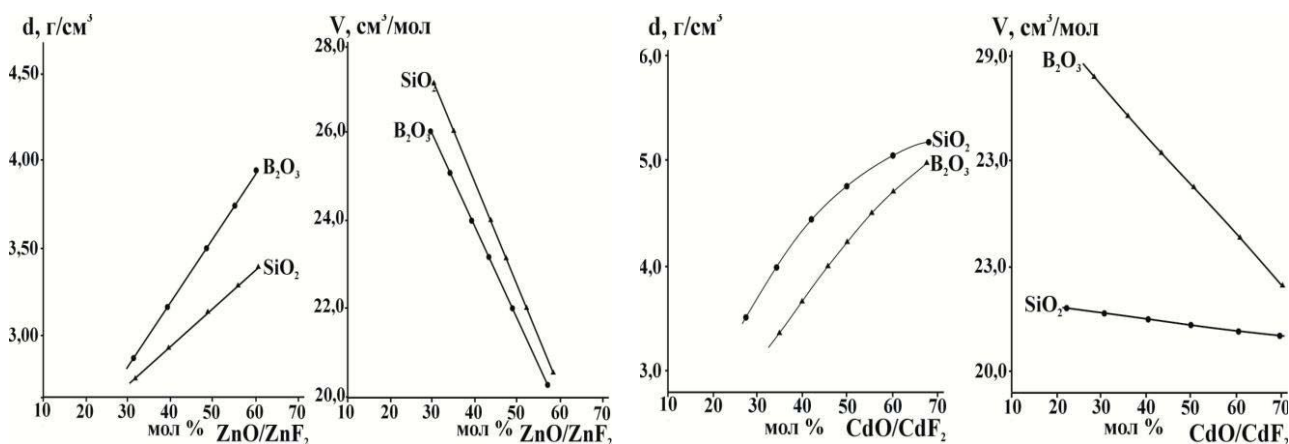


Рис. 2. Зависимость плотности (d) и молярного объема (V) стекол исследованных систем SiO_2 – B_2O_3 – $0,8\text{ZnO}/0,2\text{ZnF}_2$ и SiO_2 – B_2O_3 – $0,8\text{CdO}/0,2\text{CdF}_2$ от состава

Вероятно, увеличение молярного объема исследованных стекол обусловлено в основном не координационными изменениями, а длиной связей Si–O (1,2 Å), B–O (1,52 Å) в группах BO_3 и SiO_4 . Монотонное увеличение молярного объема обусловлено изоморфным замещением групп SiO_4 и BO_4 в структуре стекла.

В основном влияние CdO/CdF_2 отличается по своей природе от влияния ZnO/ZnF_2 , тем, что в одном и том же интервале концентраций увеличение плотности стекол в первом случае составляет $2,00 \text{ г/см}^3$, тогда как во втором случае составляет всего $1,6 \text{ г/см}^3$. В целом зависимость молярного объема от состава линейна, а введение фторида приводит к монотонному уменьшению молярного объема стекол.

Разработанные легкоплавкие стекла обладают улучшенными физико-химическими и оптическими свойствами и могут быть применены в области микроэлектроники.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА НИОБИЯ (V) НА МИГРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЩЕЛОЧНЫХ ИОНОВ В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ

Марков В.А.^{1,3}, Добош А.Ю.¹, Поволоцкий А.В.², Соколов И.А.^{1,3}

¹Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия,

²Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: viktor.a.markov@gmail.com

Интерес к оксидным стеклам, с содержанием Nb_2O_5 , в первую очередь связан с их уникальными оптическими характеристиками, что позволяет получить стеклообразные и стеклокристаллические материалы, обладающие нелинейно оптическими свойствами [1].

Данная работа связана с химическими и электрохимическими особенностями получения оптических 3D элементов с объемными аморфными или кристаллическими неоднородностями посредством воздействия фемтосекундного лазерного излучения.

Из литературы известно, что, несмотря на ряд различий, между фосфатными и силикатными стеклами наблюдается и некоторое сходство: основными структурными мотивами в них являются тетраэдры $[\text{PO}_{4/2}]$ и $[\text{SiO}_{4/2}]$. Тем не менее, различия электронного строения этих тетраэдров определяют различия в способах сочленения этих тетраэдров между собой, что определяет различное строение фосфатных и силикатных стекол.

Различается и роль щелочных катионов в структуре фосфатных и силикатных стекол.

Усложнение структуры щелочных фосфатных стекол, состоящей из цепочек тетраэдров $[\text{PO}_{4/2}]$ и структурных фрагментов $\text{O} = \text{PO}_{2/2}\text{O}^- \text{Me}^+$ и $\text{Me}^+\text{O}^-\text{PO}_{3/2}$ (где Me – щелочной катион) введением оксида ниобия Nb_2O_5 приводит к появлению и увеличению концентрации октаэдров $[\text{NbO}_6]$. При этом, фрагменты структуры с участием ниобия не содержат в своем составе щелочные ионы. Это подтверждается спектральными исследованиями, а также тем, что при высоком содержании в стеклах Me_2O , при отжиге кристаллизуются сложные фосфаты ниобия (NbOPO_4 и NbPO_5) и пирофосфаты щелочных металлов ($\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7$) [2].

Рост концентрации Nb_2O_5 приводит к тому, что в фосфатных стеклах ниобийсодержащие фрагменты «выдавливают» щелочные катионы в фосфатную составляющую структуры.

Для этих стекол значения удельной электропроводности (и энергии активации) практически совпадают с аналогичными параметрами для чисто фосфатных составов с равной объемной концентрацией щелочных ионов, рис.1. Однако полной картины для этих стекол получить не удастся из-за ограниченных областей стеклообразования.

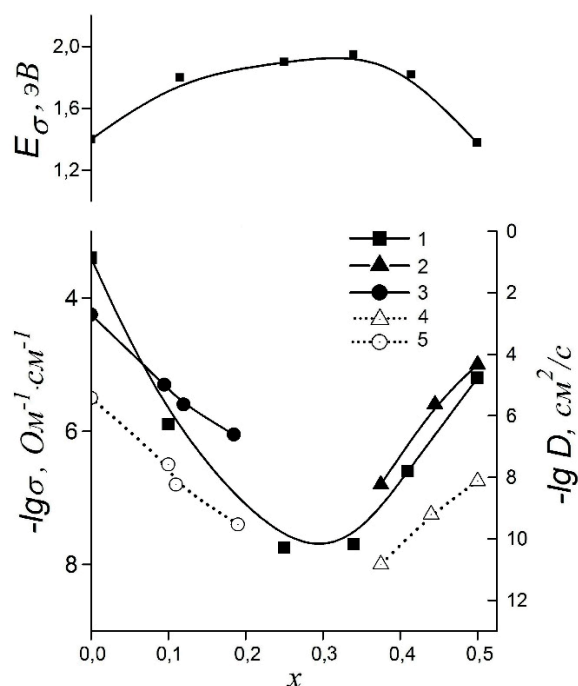


Рис. 1. Зависимость электропроводности (при 473K), энергии активации электропроводности (1-3) и коэффициентов диффузии ионов Li^+ (5) Na^+ (4) от состава для стекол систем $0,5(\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O})-0,4\text{P}_2\text{O}_5-0,1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (1), $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (2) и $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (3).

В силикатных же стеклах параллельно существуют щелочные структурные фрагменты как на основе SiO_2 , так и с участием Nb_2O_5 (в основном соответствующие метаниобатам щелочных металлов [3]).

В свете модели микрон неоднородного строения стекла, все эти фрагменты являются полярными и ионогенными и при достаточно высоких концентрациях Me_2O образуют сплошную среду, способствующую как диссоциации, так и миграции ионов Me^+ . В итоге это определяет одновременную соизмеримую миграцию Me^+ по силикатным и ниобатным фрагментам, а общая проводимость стекла соответствует объемной концентрации этих ионов (рис.2).

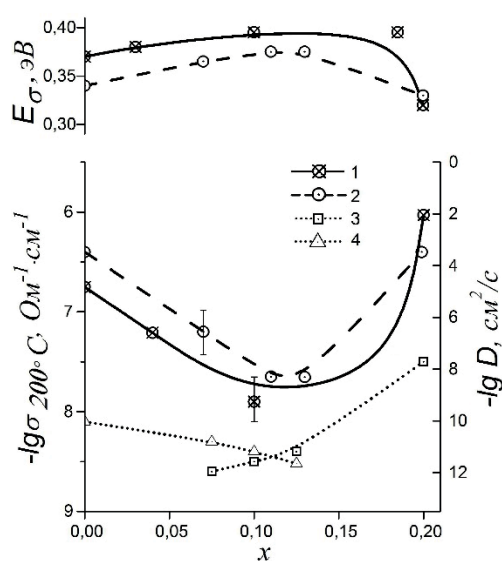


Рис. 2. Зависимость электропроводности (при 573K), энергии активации электропроводности (1-2) и коэффициентов диффузии ионов Li^+ (4) и Na^+ (3) от состава для стекол систем $(0,2-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-0,7\text{SiO}_2-0,1\text{Nb}_2\text{O}_5$ (1) и $0,2(\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O})-0,8\text{SiO}_2$ (2).

В стеклах этих систем эквивалентное замещение одного щелочного иона другим, сопровождается нелинейным изменением электрических параметров, что в рамках модели микронеоднородного строения стекла удовлетворительно описывается аддитивной схемой

$$\sigma_{\Sigma} = (\sigma_{M'} + \sigma_{M''}) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S'}{2R}\right)$$

при условии образования смешанных полиметаллических группировок, которые исключают часть подвижных ионов из миграционных процессов (рис.1 и 2) [4].

1. Zhilin A.A., Petrovsky G.T., Golubkov V.V., Lipovskii A.A., Tagantsev D.K., Tatarintsev B.V., Shepilo M.P. Phase transformations in $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ glasses // J. of Non-Cryst. Solids. 2004. V.345&346. P.182–186.

2. Маньшина А.А., Марков В.А., Ольшин П.К., Поволоцкий А.В., Соколов И.А. Оптические свойства ниобофосфатных стекол, содержащих оксиды лития, натрия и калия // Физика и химия стекла. 2017. Т.43. №4. С.294-297.

3. Fanelli E., Pernice P., Xiao M., Aronne A., Sigaev V.N. Crystallization behaviour and nanostructuring in alkali niobosilicate glasses // J. Mater. Sci. Technol. 2011. V 27(2). P. 189-192.

4. Добош А.Ю., Химич Н.Н., Соколов И.А. Полищелочной эффект в стеклах различных классов в рамках модели микронеоднородного строения стекла // Электрохимия. 2024. Т.60. № 6. с. 415-429.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Мурашев А.А., Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт») - ПИЯФ-ИХС,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: moorashev7@gmail.com*

Керамические материалы на основе системы $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (BSAS) привлекают внимание благодаря высокой температурной стойкости, химической инертности и низкому коэффициенту термического расширения, что делает их перспективными для применения в радиопрозрачных конструкциях и тепловых барьерах [1]. Особый интерес представляет исследование твердых растворов на основе $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, формирующих изоморфный ряд.

Цель настоящей работы – исследовать физико-химические свойства керамики в системе $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ при варьировании соотношения Sr/Ba и времени термообработки.

В настоящей работе было исследовано 9 образцов, при соотношении компонентов: $x\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - (1-x)\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($x = 0.1-0.9$, шаг 0.1). В качестве исходных реагентов использовали Al_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , SiO_2 , марки чда. Полученную шихту перемешивали при помощи планетарной мельницы Retsch PM100. Гомогенизированный порошок прессовали в таблетки диаметром 1 см и высотой 5 мм. Обжиг спрессованных таблеток проводился в муфельной печи при температуре 1350°C и изотермических выдержках 5 и 10 часов. Кристаллические фазы идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре DX-2700 (Cu-K α излучение). Измерения проводились в непрерывном режиме при углах дифракции 2θ от 10 до 70 со скоростью сканирования 20/мин. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. Обработка данных и уточнение параметров кристаллической решётки выполнены в программе MAUD методом Ритвельда. Для оценки параметров элементарной ячейки и расчётов по закону Вегарда использованы эталонные структуры $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ICSD № 9000433) и $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ICSD № 2013138). В области составов с содержанием $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \leq 50$ мол.% расчёты проводились относительно $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, а при содержании > 50 мол.% — относительно $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, что отражает преобладающий катионный тип в соответствующем составе и обеспечивает более корректное описание структурной эволюции твёрдого раствора.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все образцы состава $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($x = 0.1-0.9$), синтезированные при 1350°C в течение 5-10 часов, являются однофазными и кристаллизуются в структуре цельзианового типа (гексагональная модификация). Дополнительные фазы на дифрактограммах не выявлены.

На рис. 1 представлена характерная зависимость параметра a от содержания соединения

$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, подтверждающая выполнение закона Вегарда. Сравнение образцов после 5 и 10 ч отжига показало, что изменения параметров решетки не превышают $\pm 0.005 \text{ \AA}$, что указывает на достижение равновесного состояния структуры уже после основной выдержки.

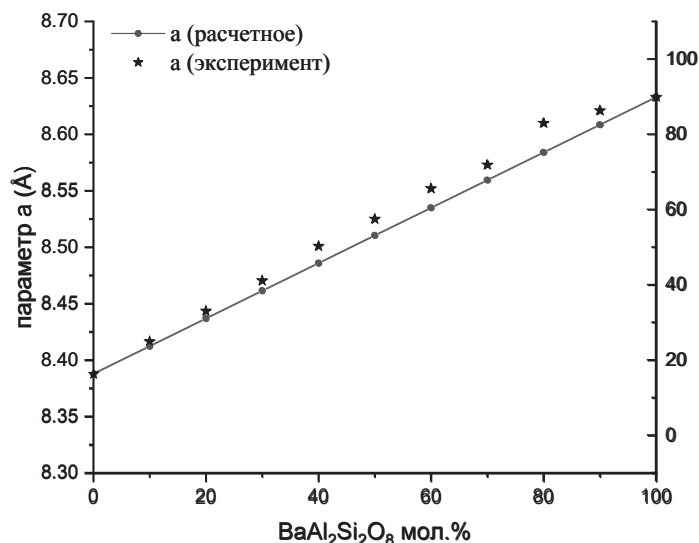


Рис. 1. Зависимость параметра a кристаллической решетки от содержания $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в твердых растворах $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, термообработанных при 1350°C в течение 5 ч (слева) и 10 ч (справа). Точки — экспериментальные данные, линия — расчетные значения, полученные по закону Вегарда на основе параметров граничных соединений $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ICSD № 9000433) и $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ICSD № 2013138)

В данной работе были исследованы физико-химические свойства, такие как пористость, модуль Юнга и плотность, для образцов, синтезированных при температуре 1350°C с выдержками 5 и 10 часов. Для этого термообработанные образцы перетирались, затем прессовались в бруски размерами $10 \times 4 \times 5 \text{ мм}$.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что при $x = 0.1\text{--}0.9$ в системе $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ формируется сплошной твердый раствор, о чём свидетельствует плавное линейное изменение параметров решетки и отсутствие побочных фаз.

При увеличении времени термообработки с 5 до 10 ч при 1350°C наблюдается рост плотности образцов с $2.52\text{--}3.19 \text{ г/см}^3$ до $2.88\text{--}3.21 \text{ г/см}^3$ и снижение пористости с $18\text{--}29\%$ до $17\text{--}32\%$, тогда как модуль Юнга изменяется от $46\text{--}70 \text{ кПа}$ до $47\text{--}67 \text{ кПа}$. Параметры элементарной ячейки остаются неизменными, что свидетельствует о достижении фазового равновесия и более полном уплотнении структуры. Полученные данные позволяют оптимизировать составы радиопрозрачной теплозащитной керамики.

1. Eldridge J.I., Lee K.N. Phase evolution of BSAS in environmental barrier coatings // 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001. V. 22. N 4. P. 383–390.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научно-исследовательских работ по проектам № 1024031700022-6-1.4.3 и № 1024030700034-2-1.4.3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНАТОВ ЦЕЗИЯ

Репин Д.А.¹, Шугуров С.М.², Синельщикова О.Ю.¹

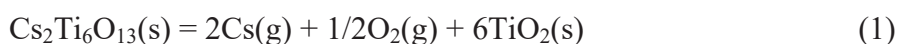
¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dan1larepin.a@gmail.com

Разработка эффективных и безопасных методов захоронения радиоактивных отходов (РАО) является одной из ключевых задач современной радиохимии и ядерной энергетики. Среди большого числа радионуклидов цезий является одним из самых проблемных для иммобилизации по ряду причин: длительный период полураспада ^{135}Cs (порядка 2,3 миллиона лет); большое выделение тепла от ^{137}Cs ; высокая летучесть при повышенных температурах; образование водорастворимых соединений при спекании [1]. Сложные титаносодержащие оксиды типа голландита, с общей формулой $\text{A}_x\text{B}_8\text{O}_{16}$ ($0 \leq x \leq 2$), где А одновалентный или двухвалентный катион (в нашем случае Cs), а катионы В имеют валентность от 2 до 4 (например, Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ti^{4+}), являются перспективной основой матриц материалов для захоронения радиоактивных отходов. Увеличение содержания цезия в фазе голландита приводит к улучшению удержания радионуклидов [2-4]. Исследование термодинамических свойств и процессов испарения титанатов цезия необходимо для прогнозирования их поведения в условиях длительного хранения и потенциального воздействия высоких температур при аварийных ситуациях или переработке РАО.

В настоящей работе образцы для исследования были получены методом твердофазового синтеза (ТФС). Идентификацию проводили методом рентгенофазового анализа. Определение термодинамических характеристик титанатов цезия было выполнено методом высокотемпературной масс-спектрометрии, представляющим собой сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы. В работе был использован масс-спектрометр МС-1301, предназначенный для проведения высокотемпературных термодинамических исследований. Образцы испаряли из сдвоенной однотемпературной вольфрамовой эффузионной камеры. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой.

Исследования термодинамических свойств осуществлялось для образца $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, который переходит в пар согласно уравнению (1):



Для реакции испарения (1) было определено значение энтальпии. Определение теплот газозафазных и гетерофазных реакций основано на применении уравнения (2):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} \quad (2)$$

В частном случае, когда исследуется фазовый переход (испарение, сублимация), константа равновесия равна давлению насыщенного пара ($K_p = p$). Тогда уравнение (2) совпадает с уравнением Клаузинга-Клапейрона (3):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} \quad (3)$$

В масс-спектральных экспериментах при определении энтальпий сублимации (испарения) измеряется температурная зависимость интенсивностей ионных токов и строится график зависимости $\ln(I^+ \times T) = f(1/T)$. Наклон прямой дает энтальпию процесса.

Методами сравнения ионных токов (с использованием серебра как внутреннего стандарта давления) и методом полного изотермического испарения было получено значение парциального

давления Cs над Cs₂Ti₆O₁₃. Зависимость парциального давления Cs (Па) от температуры в интервале 900-1500 К можно представить в виде уравнения (4):

$$\lg p(\text{Cs, Па}) = \frac{-7345 \pm 264}{T} + 6,69 \pm 0,20 \quad (4)$$

Предполагается, что внедрение заместителей в структуры титанатов цезия, будет приводить к изменению термодинамических свойств соединений, в частности, изменение ионного радиуса и валентности заместителя может привести к деформации кристаллической решетки, что, в свою очередь, повлияет на энергию связи цезия в структуре голландита и, следовательно, на его летучесть. Сравнение термодинамических параметров позволит выявить наиболее перспективные составы для создания матриц (или стекломатриц) с улучшенными характеристиками удержания радионуклидов, а также получить ценные для моделирования поведения материалов при высоких температурах.

1. Leinekugel-le-Cocq A.Y., Deniard P., Jobic S., Cerny R., Bart F., Emerich H. Synthesis and characterization of hollandite-type material intended for the specific containment of radioactive cesium // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. N 10. P. 3196–3208.

2. Sinel'shchikova O.Yu., Besprozvannykh N.V., Rogova D.A., Kuchaeva S.K., Galankina O.L. Synthesis and study of phases with a hollandite-type structure, crystallizing in the systems Cs₂O–M₂O₃(MO)–TiO₂ (M = Al, Fe, Cu, Ni, Mg) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. V. 67. N 7. P. 963–969.

3. Zhao M., Xu Y., Shuller-Nickles L., Amoroso J., Frenkel A.I., Li Y., Gong W., Lilova K., Navrotsky A., Brinkman K.S. Compositional control of radionuclide retention in hollandite-based ceramic waste forms for Cs-immobilization // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. N 7. P. 4314–4324.

4. Grote R., Zhao M., Shuller-Nickles L., Amoroso J., Gong W., Lilova K., Navrotsky A., Tang M., Brinkman K.S. Compositional control of tunnel features in hollandite-based ceramics: structure and stability of (Ba,Cs)_{1.33}(Zn,Ti)₈O₁₆ // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 1112–1125.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТЕКОЛ GeS₂ И As₃Te₂

Тверьянович А.С.¹, Циок О.Б.², Бычков Е.А.³, Бражкин В.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

²Институт Физики Высоких Давлений РАН, Троицк, Москва, Россия

³Université du Littoral, Dunkerque, France

e-mail: andr.tver@yahoo.com

Воздействие высокого давления (8 ГПа) приводит к кардинальному изменению свойств халькогенидных стекол. Так, например, ширина запрещенной зоны уменьшается на 0,80 эВ для GeS₂ и на 0,26 эВ для As₃Te₂, увеличиваются плотность, показатель преломления, электропроводность. Фотография стекла GeS₂ до давления и после приведена на Рис. 1. С точки зрения структуры, давление приводит к увеличению доли нестехиометрических связей (увеличивается химический беспорядок), кроме того, вторые атомные соседи в структуре стекла приближаются к первым (уменьшаются углы химических связей).



Рис. 1. Фотография исходного стекла GeS₂ и после давления

Исследование релаксации стекол после давления показало, что новое состояние стекла после давления очень устойчиво. При комнатной температуре для того, чтобы образец вернулось в исходное состояние необходимо $6.8 \cdot 10^{12}$ лет для стекла GeS_2 и $2.1 \cdot 10^4$ лет для стекла As_3Te_2 . Таким образом, в результате относительно кратковременного воздействия давления система попадает в локальный минимум энергии с большим энергетическим барьером. Как и в случае фотоструктурных превращений в халькогенидных стеклах, стекла после давления быстро возвращаются в исходное состояние только при температурах отжига близких к T_g . При этом изменения свойств при воздействии давления кардинально более значимые, чем при фотоструктурных превращениях. Кроме того, величина и характер их изменений не так сильно зависят от химического состава стекла, как в случае фотоструктурных превращений.

Такое сильное изменение свойств стекол после давления, устойчивость нового состояния и в то же время возможность локально возвращать систему в исходное состояние, например, за счет воздействия лазерного излучения имеют потенциал практического применения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 24-12-00037.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЕЙ ПРОТЕКАНИЯ В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Еремина А.Ф., Арчегова О.Р., Чулухадзе Г.К.

Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

e-mail: ramazanovgena@yandex.ru

Свинцово-силикатное стекло весьма востребовано в оптике, фотонике, оптронике, микроэлектронике и других высокотехнологичных областях, поскольку представляет собой уникальный материал, обладающий особыми оптическими свойствами, такими как широкий спектр прозрачности, высокий показатель преломления и др. [1]. Понимание механизмов изменения и преобразования его различных параметров, в частности поглощательных, эмиссионных свойств, способствует эффективному поиску направленного преобразования его характеристик, а также созданию новых материалов с заданными качествами [2, 3].

Целью данной работы явилось изучение края поглощения свинцово-силикатного стекла, широко используемого в производстве изделий вторично-эмиссионной электроники и структур, выполненных на его основе. Исследование направлено на выявление закономерностей изменения оптических характеристик стекла в зависимости от его состава и внешних условий.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи: изучение теоретических основ оптических свойств свинцово-силикатного стекла, разработка методики исследования взаимодействия стекла с частицами (электронами и протонами), проведение соответствующих экспериментов и анализ результатов.

Для исследования поглощательных характеристик свинцово-силикатного стекла использовались методы спектрофотометрии, которые позволяют точно измерять спектры поглощения и выявлять изменения в зависимости от состава и внешних условий (*6Ba4* или *H 230* прошедших травление, термоводородное восстановление). Измерение проводилось при комнатной температуре на УФ-спектрометре марки Thermo Evolution 300 на образцах стекол со специально обработанными поверхностями.

Исследовались образцы свинцово-силикатного стекла *6Ba4*, *H230*, восстановленные и невосстановленные заготовки (прошедшие и не прошедшие термоводородное восстановление). С помощью УФ-спектрометра были получены спектры в интервале 190–1100 нм, для исходного *6Ba4*, *H230*, невосстановленного нетравленного образца заготовки, травленной пластины в растворе концентрированной H_2SO_4 , (Выбор травителя обусловлен тем что на поверхности стекла был нанесён тонкий слой хрома для определения термоЭДС) а также стекла, облучённого электронами с энергией 9 МэВ и протонами 150 МэВ.

На основании предварительных исследований установлено, что исходные стекла *6Ba4* и *H230*

имеют четкий край поглощения (290–324 нм), что подтверждает вывод теории Мотта и Дэвиса [4] о существовании щели запрещённых состояний. Термообработка меняет положение уровней протекания в стекле *6Ba4* от 5,5 эВ до 3 эВ, в образцах, прошедших термоводородное восстановление.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения для двух типов необлучённых стекол, а на рис. 2 спектр поглощения стекла *6Ba4*, облучённого электронами с энергией 9 МэВ. Цифры 2,3,4 и 10 показывают количество дней через сколько производился съём данных.

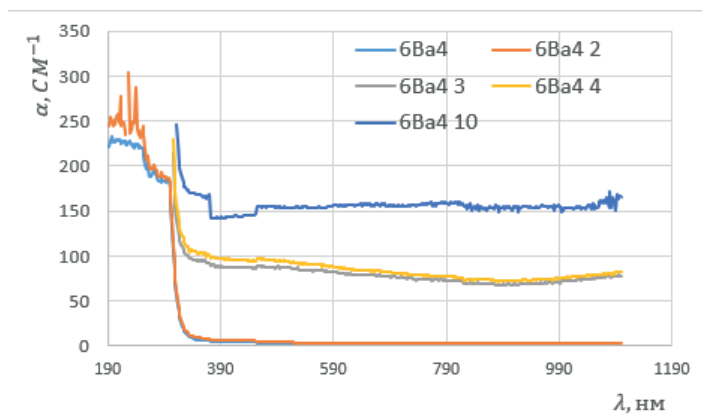


Рис. 1. Спектр поглощения необлученных стекол

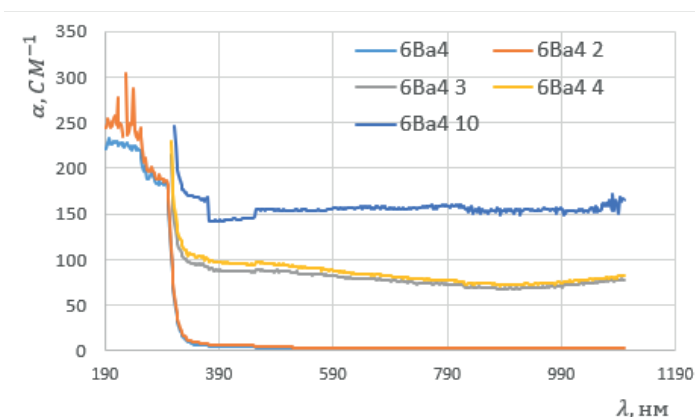


Рис. 2. Спектр поглощения облучённого 6Ba4

По принятой классификации образцы стекла с соответствующим E_g можно считать высокоомными полупроводниковыми материалами. Природа носителей заряда в зоне проводимости и валентной зоне до сих пор не выяснена. Можно предположить, что источниками носителей заряда в стеклах являются дефекты как в подрешетке SiO_4 , так и в подрешетке PbO . Наиболее распространенным дефектом можно считать E' – центры, создаваемые немостиковым кислородом в конце обрыва непрерывной силикатной сетки, которые доминируют при окрашивании стекол в процессе облучения.

1. Кулов С.К., Уртаев А.К., Савенко В.И., Щапова Ю.В., Самканашвили Д.Г. Модификация поверхностных и приповерхностных наноплёнок в каналах микроканальных пластин // Инженерный вестник Дона. 2011. № 2 (16). С. 88–93.
2. Ерёмкина А.Ф., Арчегова О.Р., Эсенов Р.С., Накусов А.Т. Определение степени восстанавливаемости PbO в свинцово-силикатных стеклах // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. С. 101–107.
3. Арчегова О.Р., Ерёмкина А.Ф., Эсенов Р.С. Релаксационные процессы в свинцово-силикатных стеклах // Вестник Владикавказского научного центра. 2016. С. 56–60.
4. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир. 1982. 230 с.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ

Шарагов В.А., Олару И.Н., Агаки М.И.

Бельцкий государственный университет имени Алеку Руссо, Бельцы, Республика Молдова

e-mail: sharagov@mail.ru

Взаимодействие неорганических стекол с электромагнитными полями (ЭМП) изучается со второй половины прошлого столетия. Большинство публикаций посвящено воздействию ЭМП на одно-, двух- и трёхкомпонентные синтезированные стекла [1]. Обработка промышленных стеклоизделий ЭМП представлена в исследованиях Л. Е. Макаровой, болгарских ученых и нашего университета [1–3].

Цель проведенных экспериментов состояла в изучении влияния ЭМП на структуру и эксплуатационные свойства промышленных стеклоизделий разного назначения.

Исследования проводили в лабораторных условиях и на стекольных заводах. В экспериментах применяли: образцы листового стекла вертикального вытягивания; стеклянную тару (бутылки, банки, флаконы) из прозрачного обесцвеченного стекла; бутылки из темно-зеленого стекла; изделия из сортового прозрачного обесцвеченного стекла; рассеиватели и декоративные элементы из прозрачного обесцвеченного, розалинового и молочного стекла; ампулы из прозрачного бесцветного медицинского стекла. Химический состав стекол представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав промышленных стекол по данным заводских анализов

Вид стекла	Содержание оксидов (массовая доля, %)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Другие
Листовое	72,23	1,86	0,09	7,71	3,68	13,67	0,38	0,33	-
Тарное обесцвеченное	71,92	2,63	0,07	6,43	4,54	13,65	0,40	0,32	-
Бутылочное темно-зеленое	71,86	2,51	0,73	9,90	0,32	13,94	0,17	0,35	0,15 Cr ₂ O ₃
Сортовое обесцвеченное	71,83	3,74	0,04	7,12	0,21	16,63	0,22	0,28	-
Светотехническое розалиновое	71,67	3,13	0,04	7,25	0,25	16,94	0,28	0,31	0,02 Se, 0,15 Sb
Светотехническое молочное	65,27	6,24	0,04	3,80	0,18	19,23	0,26	0,23	4,74 F ⁻
Медицинское бесцветное	72,81	4,52	0,05	6,05	0,82	8,15	1,64	-	6,11 B ₂ O ₃

Образцы стекол и стеклоизделий подвергали воздействию постоянного, переменного и импульсного магнитных полей (МП). Для создания постоянного и переменного МП применяли электромагниты, в воздушных зазорах которых обрабатывали образцы стеклоизделий. Импульсное МП получали с помощью емкостного накопителя энергии, разрядника и индуктора. Форма индуктора разработана с учетом размеров образцов стеклоизделий.

Режимы обработки образцов стекол ЭМП в лабораторных экспериментах: температура – от 300 до 700 °С; модуль вектора магнитной индукции (МВМИ) – до 160 мТл; длительность – от 1 до 300 с.

Лабораторные эксперименты показали, что механическая прочность ампул на сжатие под воздействием импульсного МП возрастает в среднем на 10–20 %. Упрочнение происходит при температуре обработки не ниже 500 °С. Увеличение значения МВМИ, длительности обработки и повышение температуры способствуют повышению прочности ампул. Микротвердость образцов промышленных стекол под воздействием всех видов ЭМП возрастает на 10–20 %. Значение

СЕКЦИЯ 2

прироста микротвердости стекла зависит от режима обработки ЭМП и от химического состава образцов.

Основные режимы обработки стеклоизделий постоянным и переменным МП на заводских технологических линиях следующие: температура – от 450 до 700 °С, МВМИ – до 250 мТл, продолжительность – от 1 до 8 с. Основные параметры импульсного МП: МВМИ – до 60 мТл, напряженность – 50 кА/м, число импульсов на одно изделие – от 5 до 10. Термомагнитную обработку стеклоизделий осуществляли на конвейере для перемещения свежотформованных горячих изделий в печь отжига.

Механические свойства стеклянной тары характеризовали сопротивлением внутреннему гидростатическому давлению, сопротивлением усилию сжатия в направлении вертикальной оси корпуса, сопротивлением усилию сжатия в направлении перпендикулярном к стенкам корпуса (СУСНПС) и микротвердостью. Производственные испытания показали, что примерно 5–10 % банок по прочностным показателям не соответствовали техническим требованиям стандарта.

После обработки постоянным МП механическая прочность всех банок превышала допустимый минимальный уровень. Пример влияния постоянного МП на механическую прочность банок представлен в табл. 2.

Таблица 2. Влияние МВМИ постоянного МП на СУСНПС стеклянных банок вместимостью 0,65 л

МВМИ, мТл	СУСНПС F, кН					
	F _{ср}	ΔF _{ср} , %	F _{min}	ΔF _{min} , %	F _{max}	ΔF _{max} , %
0	2,23	-	1,25	-	3,28	-
50	2,36	5,7	1,35	7,9	3,70	12,8
100	2,54	14,1	1,49	19,1	4,09	24,8
150	2,69	20,8	1,59	27,5	4,19	27,6
220	2,94	31,9	1,94	55,0	4,57	39,4

Табличные данные показывают, что увеличение МВМИ при термомагнитной обработке способствует повышению механической прочности банок. Следует отметить высокую стабильность и воспроизводимость полученных результатов. Применение переменного МП для обработки стеклоизделий приводит к уровню упрочнения близкому при использовании постоянного МП. Воздействие импульсного МП на промышленные стеклоизделия также сопровождается упрочнением, однако достигаемый уровень ниже эффекта, получаемого при использовании постоянного МП, что в первую очередь связано с меньшим значением МВМИ.

Средняя механическая прочность банок в результате обработки ЭМП возрастает на 30–40 %, причем минимальный уровень прочности увеличивается в 1,5–2 раза, что особенно важно. Микротвердость промышленных стекол после термомагнитной обработки возрастает на 10–20 %, что позволяет снизить потертость поверхности изделий при их выработке и транспортировке. Термомагнитная обработка повышает максимальную термостойкость промышленных стеклоизделий на 5–10 % и не влияет на их водостойчивость.

Данные по измерению микротвердости и HF-секционированию поверхностных слоев образцов свидетельствуют об изменении структуры промышленных стекол под воздействием ЭМП, в результате чего повышаются их термомеханические свойства.

1. Шарагов В. А. Термомагнитная обработка промышленных стеклоизделий // Развитие технологий будущего: монография. Одесса, 2018. С. 44–54.

2. Макарова Л. Е. Структурные и прочностные изменения силикатных стекол в квазистационарном электромагнитном поле / Гидравлические и прочностные характеристики машин и конструкций // Межвузовский сборник научных трудов. Пермь, 1976. С. 103–108.

3. Андонов А., Василев В. Качествен модел на въздействие на импулсни магнитни полета върху материали (стъкло) // Машиностроене и машинознание. 2015. Год. X. Кн. 3. С. 54–57.



СЕКЦИЯ 3
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ.
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ.

НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $M_2O - M'_2O - ZnO - P_2O_5$ (M, M' - Cs, Rb, K)

Аксентьева Е.Г.^{1,2}, Цыганкова Д.И.^{1,3}, Деркачева Е.С.¹, Синельщикова О.Ю.^{1,3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
 Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
 Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина),
 Санкт-Петербург, Россия
 e-mail: seniakategeo@gmail.com

Разработка нелинейно-оптических кристаллов (НЛО) глубокого ультрафиолета с высокой производительностью имеет решающее значение для расширения длин волн лазера в ультрафиолетовую область. НЛО-бораты, прозрачные в глубоком ультрафиолете, которые имеют π -сопряженные группы, привлекают внимание своими более высокими коэффициентами отклика генерации второй гармоники по сравнению с фосфатами, однако фосфаты обычно показывают более короткие края поглощения. Для увеличения генерации второй гармоники при сохранении границ прозрачности в фосфатах было предложено использование искаженных полимеризованных групп P–O, таких как изолированные $C_1-[P_3O_{10}]^{5-}$ и $[P_2O_7]^{4-}$ [1]. Примером НЛО-структуры, каркас которой построен изолированными димерами $[P_2O_7]^{4-}$ является сложный оксид $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ [2]. На основе данного соединения с помощью допирования ионами Mn^{2+} успешно разработаны эффективные эмиссионно-настраиваемые люминофоры [3]. Однако, несмотря на очевидный интерес к подобным дифосфатам, до настоящего времени не проводились исследования концентрационных границ существования твердых растворов цинкофосфатов, содержащих два щелочных катиона, на основе данного соединения.

Учитывая вышеизложенное, изучение образования фаз, отвечающих общей формуле $M_{2-x}M'_xZn_3(P_2O_7)_2$ стеклообразующей системы $M_2O - M'_2O - ZnO - P_2O_5$ (M, M' - Cs, Rb, K), является актуальной задачей, дающей представление о концентрационных границах существования твердых растворов дифосфатов, перспективных для практического применения.

Синтез образцов был произведен методом твердофазных реакций в несколько стадий. Первоначально были получены индивидуальные соединения: $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$, $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ и $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ из KPO_3 , $RbNO_3$, $CsNO_3$, ZnO и $NH_4(H_2PO_4)$. Исходные реагенты, взятые в стехиометрическом соотношении, измельчались и гомогенизировались в планетарной мельнице. Далее образцы прессовались и обжигались в несколько ступеней с промежуточным перетиранием и прессованием. Температуры предварительного обжига составляли: 400–550 °С и выбирались в зависимости от температур разложения используемых солей, а конечного – исходя из температурной стабильности синтезируемых соединений. Однофазный цинкофосфат рубидия был получен обжигом при 650°С, калия при 730°С, а цезия при 750°С. Полученные таким образом составы использовали для синтеза образцов, отвечающих общей формуле: $M_{2-x}M'_xZn_3(P_2O_7)_2$ при $x = 0.2-1.8$ с шагом 0.2. Взятые в мольных соотношениях порошки сложных оксидов смешивали вручную в агатовой ступке, после чего прессовали и обжигали в интервале температур 650-750°С с выдержкой от 5 до 20 ч. Температура и длительность термообработки подбирались для каждого состава индивидуально по результатам РФА продуктов реакции.

Описанным выше способом были получены новые сложные оксиды, отвечающие общей формуле $M_{2-x}M'_xZn_3(P_2O_7)_2$ (M = K, Cs, Rb) на основе структуры $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ (пр. гр. $P2_1$) в следующих концентрационных интервалах: $K_{2-x}Rb_xZn_3(P_2O_7)_2$ при $0.6 \leq x \leq 2.0$, $Cs_{2-x}Rb_xZn_3(P_2O_7)_2$ при $1.6 \leq x \leq 2.0$ и $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ при $0.4 \leq x \leq 0.6$.

Твердый раствор на основе $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ (пр. гр. $P2_1/c$) образуется в образцах состава $Cs_{2-x}Rb_xZn_3(P_2O_7)_2$ при $0.0 \leq x \leq 1.2$. А фаза на основе $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ (пр. гр. $P2_12_12_1$) ограничена составами $K_{2-x}Rb_xZn_3(P_2O_7)_2$ и $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ при $0.0 \leq x \leq 0.2$.

Для полученных твердых растворов на основе структуры $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ рассчитаны параметры элементарной ячейки, они подчиняются правилу Вегарда и хорошо соотносятся со

средним ионным радиусом щелочного катиона. Показано, что минимальный объем ячейки имеет твердый раствор состава $K_{1.4}Rb_{0.6}Zn_3(P_2O_7)_2$ – $672.49(5) \text{ \AA}^3$, а максимальный $Cs_{0.4}Rb_{1.6}Zn_3(P_2O_7)_2$ – $691.24(9) \text{ \AA}^3$.

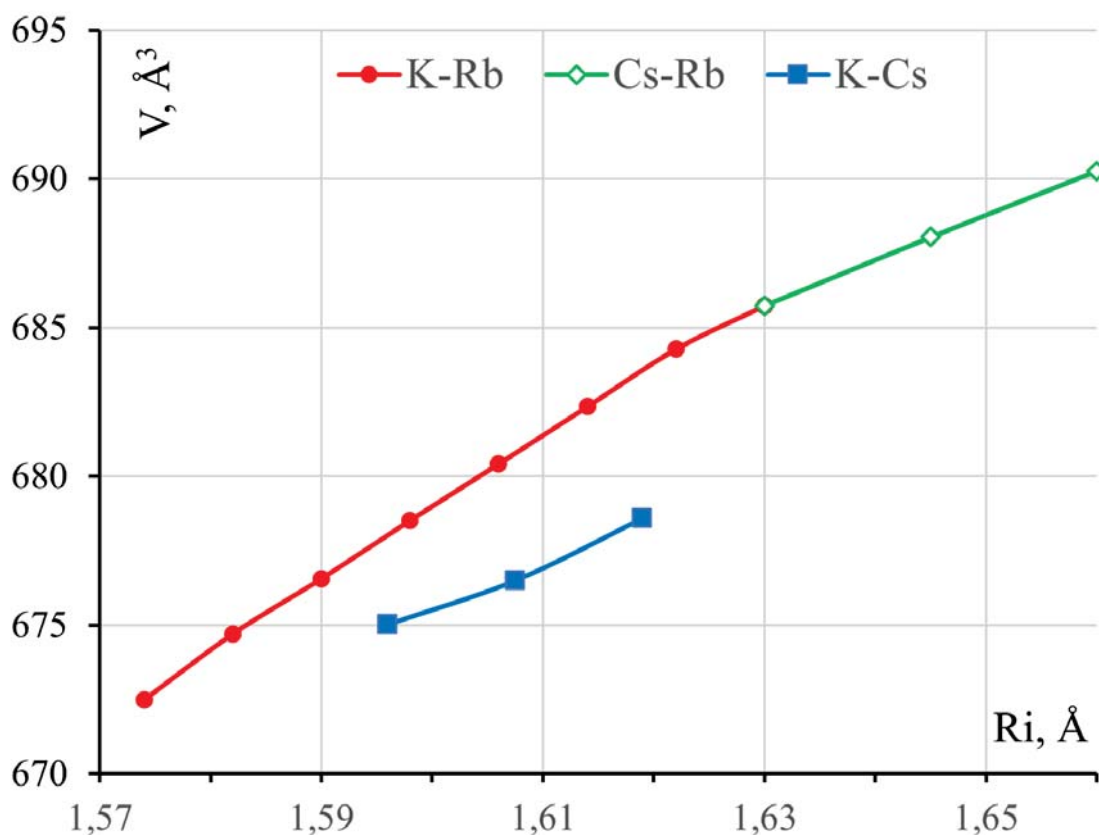


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки от среднего ионного радиуса щелочных катионов в твердых растворах на основе структуры $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ (пр. гр. $P2_1$). Обозначения:

K-Rb – $K_{2-x}Rb_xZn_3(P_2O_7)_2$; Cs-Rb – $Cs_{2-x}Rb_xZn_3(P_2O_7)_2$;

Cs-K – $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$

Полученные дифосфаты интересны, как матрица для создания люминофоров прозрачных в УФ-диапазоне.

1. Zhao H.-J., Zhang J.-X., Lin H. Deep-Ultraviolet Transparent Nonlinear Optical Phosphates: A New Alternative to Conventional Borates // Chemistry – A European Journal. 2025. V. 31. N 8, article e202403991, pp. 1–14.

2. Song Zh., Yu H., Wu H., Hu Zh., Wanga J., Wu Y. Syntheses, structures and characterization of non-centrosymmetric $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ and centrosymmetric $Cs_2M_3(P_2O_7)_2$ ($M = Zn$ and Mg) // Inorganic Chemistry Frontiers. 2020. V. 7. N 12. P. 3482–3490.

3. Liu Q., Dang P., Zhang G., Lian H., Li G., Molokeev M.S., Cheng Z., Lin J. Broad luminescence tuning in Mn^{2+} -doped $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ via doping level control based on multiple synergies // CrystEngComm. 2022. V. 24. N 31. P. 5622–5629.

Работа выполнена в рамках государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС, тема 1024030700042-1-1.4.3 «Материалы нового поколения для инновационного развития энергетики».

НОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Беликова К.И., Филиппова Е.А.

Общество с ограниченной ответственностью «Институт стекла», Москва, Россия

e-mail: k.belikova@glassinfo.ru

Цветная металлургия является одной из ведущих отраслей мировой промышленности. В ходе выплавки металлов возникают отходы, утилизация которых представляет собой актуальную проблему, требующую особого внимания, как для российских, так и для зарубежных металлургических компаний. Малую часть данных отходов утилизируют, а большая часть складывается в отвалах. По актуальным данным, в России накоплено около 100 миллиардов тонн различных отходов металлургии. Хранение шлаков не только занимает значительное количество территорий, но и оказывает негативное влияние на экологию и жизнедеятельность человечества [1]. Металлургические шлаки содержат тяжелые металлы, такие как свинец, цинк и кадмий. Накапливаясь в тканях, тяжелые металлы способны вызвать целый ряд серьезных заболеваний. В связи с чем, целью работы являлось получение стекол на основе шлаков цветной металлургии с последующим получением стеклокристаллических материалов – для решения вопроса утилизации отходов. Поскольку утилизация отходов является основной целью работы, то на первом этапе исследования был спроектирован состав стекла, содержащий большее количество шлака (60 масс.%). Однако это привело к непровару и образованию кристаллической корки на поверхности стекла ввиду высокой температуры плавления шлака. Снижение содержания шлака до 50 масс.% позволило уменьшить слой кристаллизационной корки на поверхности с 1 см до 2 мм, а снижение до 40 масс.% позволило получить однородное стекло без признаков кристаллизации. При увеличении объема тигля для варки (до 1 л) и последующей термообработке синтезированного стекла, образец имел большое количество пор как на поверхности, так и в объеме, что негативно сказалось на физико-механических свойствах конечного материала. Помимо этого, в процессе варки было обнаружено обильное газовыделение, связанное с большим содержанием серы в составе шлака. Данная проблема приводит к неисправности карбидокремниевых нагревателей, что способствует негативному влиянию на футеровку печи, да и в целом безопасности окружающей среды и жизни человека. Таким образом, не позволяя проводить варку в больших объемах на производстве, что не соответствует цели данного исследования.

Для решения данной проблемы в оптимальный состав стекла (SiO_2 – 41-43; Fe_2O_3 – 11-13; MgO – 3-5; Al_2O_3 – 8-10; CaO – 8-10; MnO – 2-4; SO_3 – 1-2, масс. %) на основе шлака был введен осветлитель. В результате удалось получить глянцевую плитку шлакоситалла практически без пор. Снижение пористости до минимума в стеклокристаллических материалах на основе шлаков цветной металлургии требует дополнительных исследований.

Разработка состава шлакоситалла имеет не только экологическое преимущество, но и открывает возможность получить новый отечественный строительный материал. Анализ свойств полученного шлакоситалла показал, что данная плитка обладает высокой плотностью (3200 кг/м^3), твердостью (по Моосу – 7), прочностью при сжатии (102 МПа) и минимальным водопоглощением (0,06%), что делает ее конкурентоспособной среди аналогов.

1. Li L., Wu Y., Liu T., Yu H. Characteristics and properties of glass-ceramics using lead fuming slag // Journal of Cleaner Production. 2018. V. 175. P. 251–256.

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ И $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$

Волокитина А.А.^{1,2}, Дымшиц О.С.^{1,2}, Алексеева И.П.², Ценер М.Я.², Запалова С.С.², Богданов К.В.³, Баранов А.В.³, Жилин А.А.⁴

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

²АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

⁴АО «Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры имени Д. В. Ефремова», Санкт-Петербург, Россия
e-mail: anna.itmo@gmail.com

Люминофоры видимого диапазона широко используются как в промышленности, так и в медицине. Нами были получены стеклокристаллические материалы (СКМ) с возможностью настройки цветовых свойств. Исходные стекла литиевоалюмосиликатной системы были синтезированы с добавлением оксидов гольмия, иттрия и ниобия, а также оксидов гольмия, иттербия, иттрия и ниобия. СКМ были получены термической обработкой исходных стекол при температуре 720 °С в течение 6 или 24 ч, или двухстадийной термической обработкой, в которой первая стадия проводилась при температуре 720 °С в течение 6 ч, а вторая стадия в диапазоне температур от 800 до 1000 °С в течение 6 ч. После термообработки при температуре 1050 °С СКМ были полупрозрачными, а после термообработки в интервале 1100–1350 °С – непрозрачными.

Структура исходных стекол и роль ионов Yb^{3+} и Ho^{3+} в фазовых превращениях СКМ при термической обработке, а также средние размеры кристаллов были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Было установлено, что исходные стекла рентгеноаморфны, а полученные в результате термообработки СКМ содержат наноразмерные (от 7 до 15 нм) кристаллы: $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ или $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ тетрагональной и моноклинной сингонии и твердый раствор со структурой β -кварца.

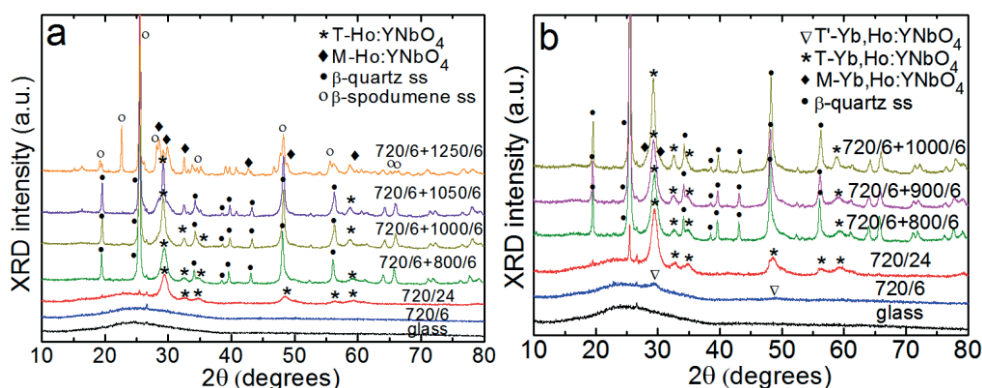


Рис. 1. Дифрактограммы исходных стекол и СКМ, допированных ионами (а) Ho^{3+} и (б) $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$.

После термообработки при 720 °С в течение 6 ч стекло, не содержащее Yb_2O_3 , остается рентгеноаморфным и содержит ликвационные области размером 5-7 нм (рис. 1(а) и 2). При такой же термообработке исходного стекла с Yb_2O_3 в полученном СКМ формируются кристаллы $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ с неупорядоченной тетрагональной структурой (Т') (рис. 1). Продолжение этой термообработки в течение 24 ч приводит к кристаллизации тетрагональных (Т) кристаллов $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ (или $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$), также появляются следы твердого раствора β -кварца. После термообработки при 800–1000 °С СКМ содержат две кристаллические фазы: $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ (или $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$) и твердый раствор β -кварца. Высокая термостойкость СКМ обеспечивается

кристаллизацией последней фазы. Моноклинные (М) кристаллы $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ (или $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$) появляются дополнительно к тетрагональным после термообработки при 1000 °С.

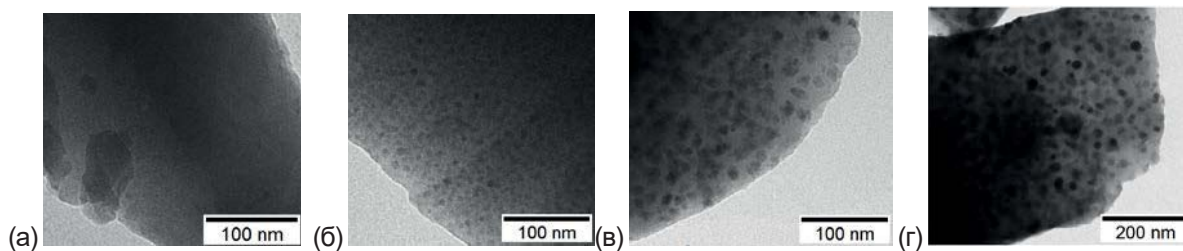


Рис. 2. Снимки ПЭМ исходного стекла (а) и СКМ (б-г), содержащих ионы Ho^{3+} . Режимы термообработки: 720 °С / 6 ч (б), 720 °С / 6 ч + 800 °С / 6 ч (в) и 720 °С / 6 ч + 1000 °С / 6 ч (г).

Оптические свойства СКМ были исследованы методом спектроскопии поглощения света и люминесценции в видимой области спектра. Спектры изменяются в соответствии со структурными превращениями кристаллов ниобатов в СКМ, а именно: широкие неструктурированные полосы, характерные для ионов Ho^{3+} в стекле, становятся сильно структурированными в спектрах СКМ. Это подтверждает, что ионы Yb^{3+} и Ho^{3+} входят в состав нанокристаллов YNbO_4 .

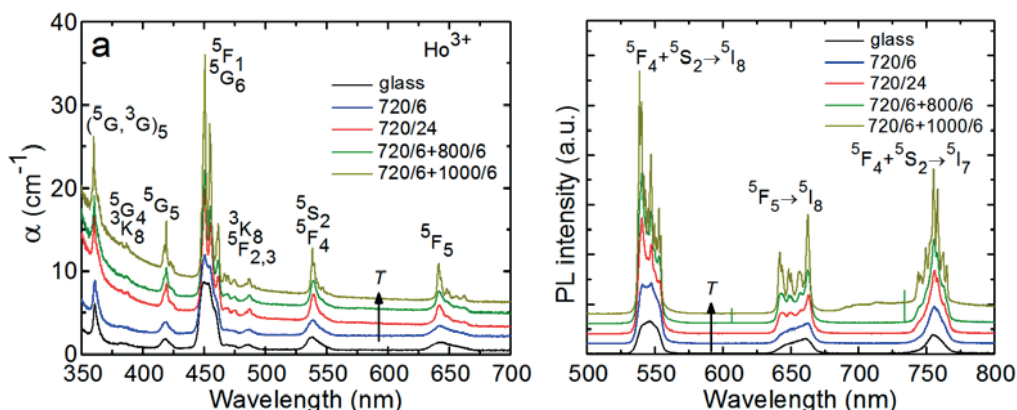


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и спектры люминесценции (б) исходного стекла и СКМ с нанокристаллами $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$. ($\lambda_{\text{exc}} = 488$ нм).

При возбуждении на длине волны 488 нм СКМ демонстрировали интенсивную зеленую люминесценцию (основная полоса в диапазоне 535–555 нм связана с переходом $^5\text{F}_4+^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ в ионах Ho^{3+}), интенсивность которой усиливалась с ростом температуры термической обработки. При возбуждении люминесценции в стекле и СКМ, содержащих кристаллы $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$, коммерческим лазерным диодом InGaAs на длине волны ~962 нм (в состояние $^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+}) наблюдалось интенсивное видимое излучение исходного стекла и СКМ. Оно связано с апконверсией в паре ионов ($\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$). Примечательной особенностью СКМ является перераспределение интенсивности между зеленой (535–555 нм) и красной (635–670 нм) апконверсионной люминесценцией при изменении режима термической обработки, что приводит к возможности настройки цветовых свойств люминесценции этих материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-23-20131).

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОАКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Mn^{2+} И
НАНОКРИСТАЛЛАМИ $CsPbI_3$

Дадыкин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dadykin99@mail.ru

Последние годы внимание ученых привлекают стекла, активированные нанокристаллами галогидных перовскитов. Контролируемое легирование данных стекол двухвалентными катионами позволяет изменять их люминесцентные характеристики, такие как цвет или квантовый выход люминесценции.

Решение изучить влияние марганца на стекла, содержащие нанокристаллы $CsPbI_3$, было принято из предположения, что, поскольку марганец и йодный перовскит имеют люминесценцию в красной области спектра (600-700 нм), может наблюдаться увеличение квантового выхода. Вследствие того, что время жизни люминесценции марганца составляет от 0,8 до 4 мкс, а перовскита – до 0,02 мкс, при измерении их спектрально-люминесцентных характеристик использовался метод спектроскопии с временным разрешением.

Был получен ряд стекол, соактивированных нанокристаллами перовскита $CsPbI_3$ при изменении концентрации ионов Mn^{2+} от 2 до 20 мол. %. Нанокристаллы перовскита $CsPbI_3$ были сформированы в бесцветных стеклах в процессе дополнительной термической обработки выше температуры стеклования.

В спектрах люминесценции стекол без дополнительной термической обработки наблюдалась только широкая полоса длительной люминесценции ионов марганца с длиной волны 635-670 нм. Люминесценция перовскита $CsPbI_3$ не наблюдалась.

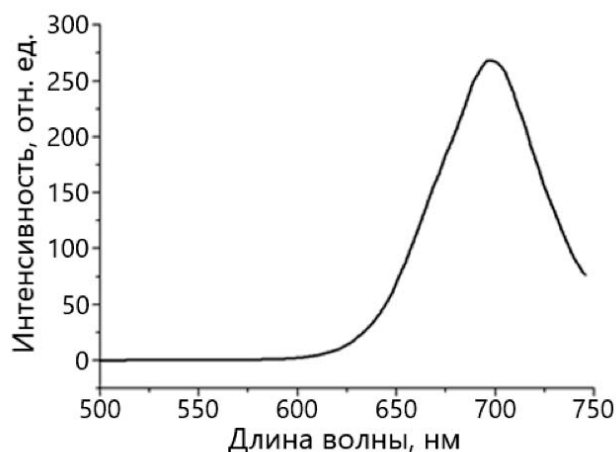


Рис. 1. Спектры люминесценции (возбуждение 360 нм) стекол, активированных ионами Mn^{2+} , без дополнительной термообработки

После дополнительной термообработки в спектрах люминесценции наблюдались пики быстрой люминесценции, длина волны которых составляла 685-695 нм. Положение пиков и их смещение в сторону больших длин волн соответствовало люминесценции НК $CsPbI_3$. Также в спектрах люминесценции наблюдались широкие полосы длительной люминесценции марганца. Отсутствие смещения в спектрах люминесценции перовскита по мере увеличения концентрации марганца показывает, что ионы Mn^{2+} не встраиваются в структуру НК $CsPbI_3$.

Помимо этого, по мере увеличения длительности термообработки в спектрах проявлялся

второй пик длительной люминесценции, длина волны которого увеличивалась по мере роста НК.

Положение наблюдаемого пика длительной люминесценции было сдвинуто на 3-5 нм в сторону больших длин волн относительно пиков быстрой люминесценции перовскита для изучаемых образцов. Для наблюдаемых пиков были получены спектры возбуждения. Спектр возбуждения пика длительной люминесценции, наблюдаемой при росте НК, соответствовал спектру возбуждения ионов марганца в стекле.

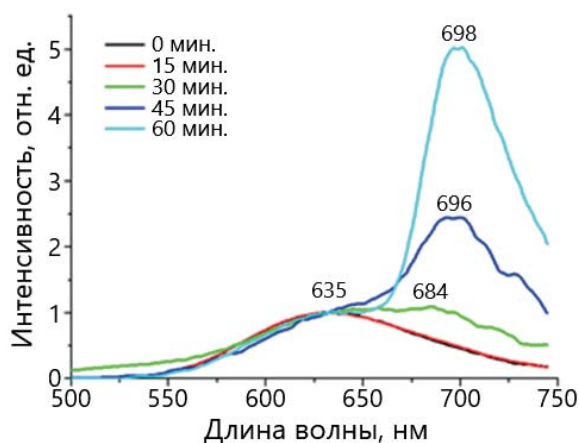


Рис. 2. Спектры фосфоресценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 695 \text{ нм}$) стекол в зависимости от времени термообработки

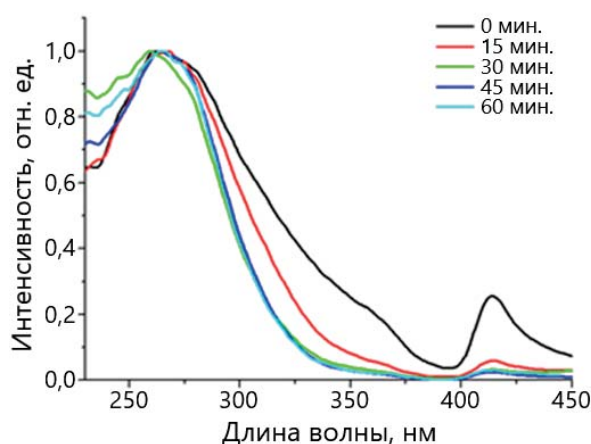


Рис. 3. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 695 \text{ нм}$) стекол в зависимости от времени термообработки

Это может быть следствием того, что, после формирования НК CsPbI_3 , при возбуждении ионов Mn^{2+} происходит перенос энергии от марганца к перовскиту. Перенос энергии провоцирует в НК перовскита длительную люминесценцию. Это объясняет близость длины волны появляющихся пиков к пикам быстрой люминесценции перовскита, смещение положения пика длительной люминесценции при увеличении времени термообработки, а также полное совпадения спектров возбуждения появляющихся пиков со спектрами возбуждения фосфоресценции марганца.

**ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ЛИТИЕВОГАЛЛИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
ДОПИРОВАННЫХ FeO**

Дымшиц О.С.¹, Жохова Ю.Р.¹, Алексеева И.П.¹, Данилович Д.П.², Жилин А.А.³

¹ АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

³ АО «Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры имени Д. В. Ефремова»,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vodym@goi.ru

Прозрачные и непрозрачные стеклокристаллические материалы (СКМ) литиевогаллиевосиликатной системы были получены термообработкой стекол состава (мол%) 13 Li₂O, 23 Ga₂O₃, 64 SiO₂, допированных 0.1–1.0 мас.% FeO. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), исходные стекла, закаленные и отожженные при температуре 580 °С, рентгеноаморфны и микронеоднородны. Спектры поглощения исходных стекол и стекол, полученных термообработкой при 620 °С, имеют широкую асимметричную полосу поглощения с максимумом при ~1070 нм, обусловленную октаэдрически координированными ионами Fe²⁺.

Прозрачные СКМ на основе нанокристаллов со структурой шпинели размером от ~2 до 16 нм получены термообработкой при температурах от 650 до 800 °С. Их параметр элементарной ячейки *a* постепенно уменьшается от 8.216 до 8.195 Å, свидетельствуя об изменении состава этой фазы от γ-Ga₂O₃ до LiGa₅O₈ (параметр ячейки γ-Ga₂O₃ *a*=8.22 Å, PDF #20-0426, а параметр ячейки LiGa₅O₈ составляет 8.203 Å, PDF #15-0638 и #76-0199). Интенсивность полосы поглощения октаэдрически координированных ионов Fe²⁺ в спектрах СКМ на основе шпинели ниже, чем в спектрах исходных стекол, а положение максимума смещено к 1000 нм. Появление и рост интенсивности полосы поглощения в области 1500–2500 нм с максимумом при 2140 нм свидетельствует о том, что ионы Fe²⁺ из исходного стекла входят в тетраэдрические позиции кристаллов со структурой шпинели.

В непрозрачных СКМ, полученных термообработкой при температурах от 850 до 1180 °С, дополнительно к кристаллам LiGa₅O₈ выделяются кристаллы основной фазы, литиевогаллиевого сподумена, LiGaSiO₆.

Кинетика кристаллизации монолитных образцов и порошков закаленных стекол исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Температура стеклования *T_g* всех стекол составляет ~630 °С. На кривых ДСК монолитных образцов обнаружен один экзотермический пик при температуре ~710 °С, обусловленный, согласно данным РФА, кристаллизацией γ-Ga₂O₃, и два эндотермических пика, обусловленные плавлением, интенсивный при температуре ~1120 °С и более слабый при ~1148 °С. Появление второго экзотермического пика, обусловленного кристаллизацией LiGaSiO₆, только на кривой ДСК порошка при температуре ~920 °С свидетельствует о поверхностной кристаллизации LiGaSiO₆ и объемной кристаллизации фазы со структурой шпинели.

СКМ, полученные термообработкой при температуре 1100–1180 °С, наряду с литиевогаллиевым сподуменом содержат кристаллы моноклинной стабильной фазы оксида галлия, β-Ga₂O₃. Эти кристаллы в СКМ литиевогаллиевосиликатной системы обнаружены впервые. Изменение морфологии стекол при их термообработке исследовано методом СЭМ, определены плотности и коэффициенты термического расширения стекол и СКМ.

Прозрачные СКМ на основе галлийсодержащих шпинелей предназначены для создания насыщающихся поглотителей импульсных лазеров, работающих в спектральной области 2.0–2.4 мкм.

Работа выполнена с использованием оборудования инженерингового центра СПбГТИ(ТУ).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ТОТЭ, ИССЛЕДОВАННАЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И IN-SITU РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Жигачев А.О.¹, Катрич Д.С.¹, Зверькова И.И.¹, Дубовцев Д.Ю.², Вепрева А.И.², Бредихин С.И.¹

¹Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук,

Черноголовка, Россия

²Вятский государственный университет, Киров, Россия

e-mail: zhigachev@issp.ac.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – электрохимические устройства, которые преобразуют химическую энергию водорода или углеводородного топлива в электрическую. Процесс преобразования энергии происходит напрямую через электрохимические реакции, минуя стадию сгорания топлива. Отсутствие движущихся частей обеспечивает высокую эффективность и длительный интервал работы без технического обслуживания. Совместимость ТОТЭ с углеводородным топливом, высокая эффективность делает энергоустановки на основе ТОТЭ привлекательными для промышленной генерации энергии.

Для надёжной длительной работы ТОТЭ необходимо: газонепроницаемое разделение топливного и воздушных каналов, а также изоляция внутреннего пространства батареи ТОТЭ от внешней среды (герметизация). Кроме того, нужна механическая консолидация отдельных элементов в батарею при помощи электроизолирующего состава. Все эти функции выполняет один материал, так называемый герметик. Поскольку ТОТЭ работают при высокой температуре, обычно при 700–900 °С, то для герметизации используют стекло- и стеклокерамические герметики, обычно, на основе силикатов, боросиликатов или алюмосиликатов.

Выбор химического состава стеклогерметиков, условий их термообработки при заклейте и определение целевой рабочей температуры – комплексная задача, поскольку герметики должны удовлетворять множеству требований. Среди этих требований термомеханическая совместимость с компонентами ТОТЭ, фазовая и химическая стабильность, адгезия к поверхности склеиваемых компонентов. Термомеханическая совместимость, в свою очередь, определяется не только химическим составом, но и процессами кристаллизации, то есть степенью кристаллизации, количественным и качественным соотношением образовавшихся кристаллических фаз и их коэффициентами термического расширения.

В этой работе рассмотрены герметики системы $0,17\text{BaO-}0,17\text{CaO-(}0,61\text{-}0,52\text{)SiO}_2\text{-}0,05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}0\text{-}0,09\text{)B}_2\text{O}_3$. Далее составы обозначены в формате SiXXBY, где XX и YY, мольные доли SiO_2 и B_2O_3 . Произведена оценка степени их кристаллизации и состава кристаллических фаз после изотермического отжига и термообработки, имитирующей заклейте и длительную работу (100 ч) при рабочих температурах ТОТЭ. Исследование проведено с использованием рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и высокотемпературной *in-situ* Рамановской спектроскопии.

При изотермическом отжиге в температурном диапазоне 750–950 °С в течение 1,5 часов было обнаружено, что кристаллизация всех составов, кроме Si61B00 начинается при 850 °С. Основная фаза, кристаллизующаяся во всех исследованных составах, – валстромит $\text{Ba}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$, наблюдается также небольшое количество гексацельзиана $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (содержание не более 15 масс. %). Обе эти фазы являются благоприятными с точки зрения термомеханической совместимости стеклогерметика с другими компонентами ТОТЭ. В герметике состава Si55B06 мы наблюдали образование значительного количества псевдоволластонита CaSiO_3 .

С помощью высокотемпературной микроскопии мы установили рекомендованные температуры заклейте и длительность работы для каждого из исследованных составов герметиков и провели исследование эволюции фазового состава при длительной выдержке при рабочей температуре в течение 100 ч. Результаты рентгенофазового состава показаны на рисунке 1.

Из рисунка видно, что по мере уменьшения доли оксида бора увеличивается первоначальная степень кристаллизации на этапе заклейте и заметно падает степень продолжающейся

кристаллизации. Стоит отметить, что в составах Si52B09 и Si55B06 кроме уже упомянутых фаз образуется большое количество итсиита $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BSi}_2\text{O}_7)_2$. А в составах Si58B03 и Si61B00 по-прежнему основной фазой остаётся валстромит.

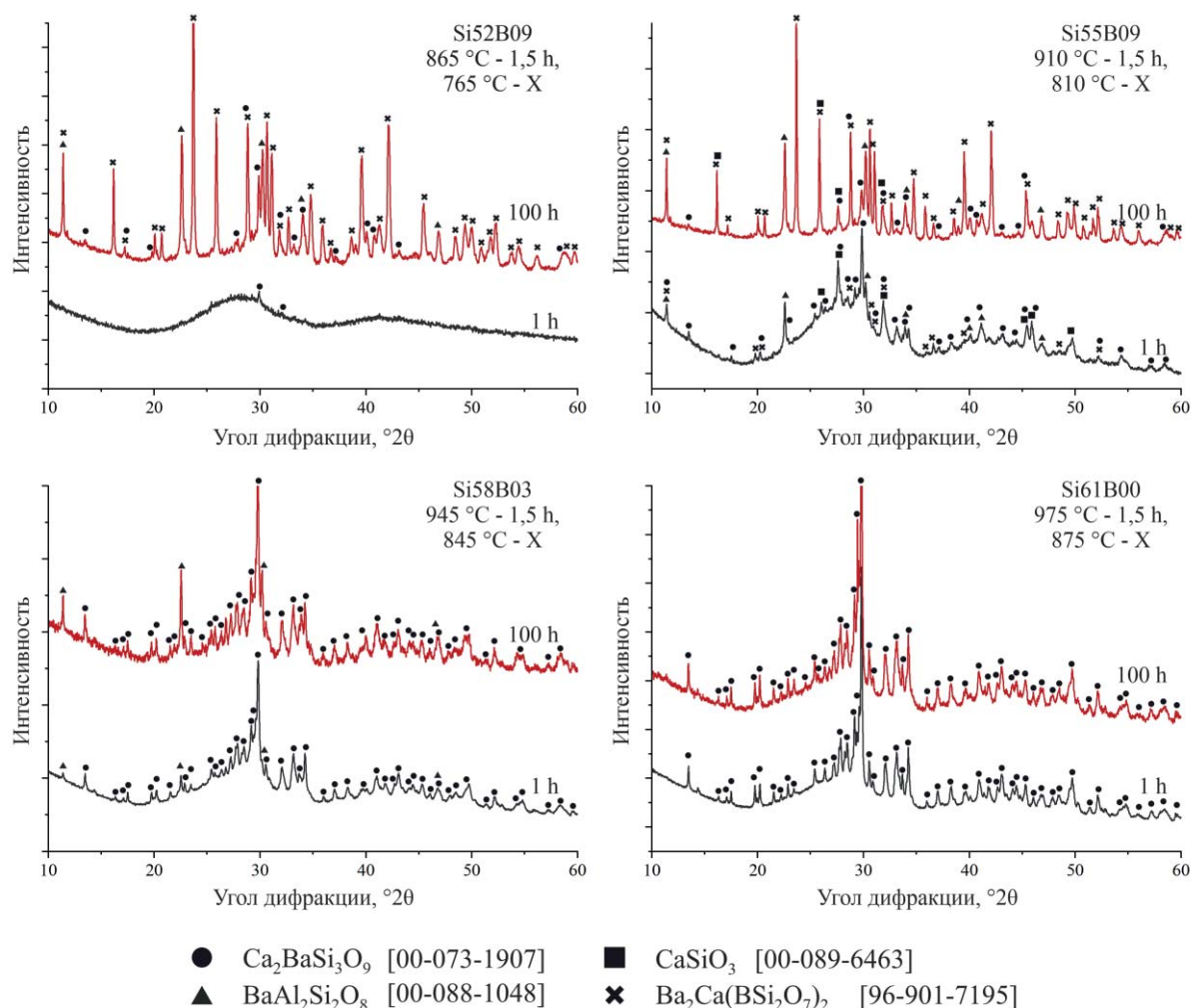


Рис. 1. Диффрактограммы герметиков после заклейки и выдержки при рабочей температуре в течение 1 и 100 часов

Для *in-situ* отслеживания кристаллизации мы использовали *in-situ* Рамановскую спектроскопию. Рамановская спектроскопия обнаруживала кристаллизацию, происходящую на этапе заклейки, подтверждая данные рентгенофазового анализа после 1 часа выдержки. Однако эта методика оказалась нечувствительна к кристаллизации, продолжающейся при выдержке при рабочей температуре: спектры комбинационного рассеяния не менялись на всём протяжении выдержки (100 ч). Комбинированный анализ данных дифракционных данных и данных комбинационного рассеяния света указывает на то, что кристаллизация при рабочей температуре ТОТЭ на поверхности стеклогерметика протекает намного медленнее, чем в его объёме.

Работа выполнена при финансовой Российской научной фонды (РНФ), Грант № 24-79-10211

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ В ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ФТОРФОСФАТНЫМ СТЕКЛОМ, СОДЕРЖАЩИМ ПРЕКУРСОРЫ ПЕРОВСКИТА

Кузьменко Н.К.¹, Колобкова Е.В.^{1,2}, Сергеев М.М.¹, Никоноров Н.В.¹

¹ *Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

² *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),*

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: nataliakuz01@yandex.ru

Взаимодействие фемтосекундных лазерных импульсов со стеклом активно изучается в последние годы. Ультракороткие импульсы длительностью около 100 фс позволяют модифицировать структуру материала в области расположения перетяжки пучка микронных размеров, где интенсивность излучения максимальна. Локальная модификация стекла без разрушений позволяет использовать его в качестве среды для хранения данных, так как запись информации может осуществляться по трем координатам и с высокой плотностью. Одним из наиболее актуальных с точки зрения применения и, одновременно, представляющий научный интерес, методов записи и считывания является люминесцентный метод. В его основе лежит процесс формирования люминесцирующих нанокристаллов в объеме стеклянной матрицы. Воздействие лазерного излучения и термообработки на уже люминесцирующие нанокристаллы позволяет тушить и восстанавливать люминесценцию, что делает возможным процесс записи и стирания информации. Детальное понимание механизмов и стадий процесса кристаллообразования при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения со стеклянной матрицей позволит получить нанокристаллические структуры в объеме стекла с управляемыми люминесцентными и, соответственно эксплуатационными свойствами.

В качестве матрицы в работе было выбрано фторфосфатное стекло, содержащие ионы цезия, свинца и брома, которые после воздействия излучения образуют нанокристаллы перовскита CsPbBr₃.

Для понимания процесса кристаллизации была оценена температура в области взаимодействия излучения со стеклом, а также время, в течение которого эта область сохраняла температуру, превышающую температуру стеклования. Для оценки температуры была использована модель теплового источника [1], которая учитывает параметры лазерного излучения, характеристики стекла, форму источника и порядок нелинейного процесса поглощения. Согласно модели, лазерная энергия рассматривается как мгновенный тепловой источник, энергия от которого расходуется на генерацию свободных электронов в зоне проводимости, которые в свою очередь передают энергию решётке, после чего последняя начинает остывать. Температуры, посчитанные с помощью модели, находятся в промежутке от 1500°C до 9000°C для частоты следования импульсов 50кГц (Длина волны лазерного излучения 1030 нм, длительность импульса 130 фс).

Для экспериментальной оценки температуры в области взаимодействия был предложен метод, основанный на люминесцентной термометрии. Одной из вариаций метода является использование редкоземельного иона, например, эрбия, имеющего термосвязанные уровни энергии с небольшим энергетическим зазором между ними. Изменение температуры в стекле с эрбием приводит к перераспределению интенсивности полос люминесценции, соответствующих переходам с термосвязанных уровней в основное состояние.

Таким образом в работе представлен расчет температуры стекла при воздействии на него излучения, а также предложен экспериментальный метод оценки этой температуры.

1. Miyamoto I., Cvecek K., Okamoto Y., Schmidt M. Novel fusion welding technology of glass using ultrashort pulse lasers // Physics Procedia. 2010. V. 5. P. 483–493.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект номер 24-43-20020).

СТАРЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ПО ДАННЫМ ДТА

Лушникова Е.О., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Полякова И.Г.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: elitovchik@mail.ru

Ряд стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, лежащих в ее диборатном разрезе $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, были предоставлены нам для исследования авторами работы [1]. Стекла были сварены в 1998 году, хранились на воздухе, но следов коррозии не имели, несмотря на то, что составы одного-двух из них были близки к составу дибората натрия, имеющего довольно высокую гигроскопичность. Вторая часть стекол из того же разреза была сварена нами в 2018 году по технологии [1]. Основным методом исследования был дифференциально-термический анализ (ДТА, дериватограф 1500, скорость нагрева 10 К/мин). На рис. 1 представлена типичная кривая ДТА для стекла изучаемого разреза и указано положение на ней характерных термических эффектов. Комбинация величин этих эффектов позволяет рассчитать коэффициент склонности стекла к кристаллизации $K_{кр}$ (рис. 1, формула), который, в отличие от многих других коэффициентов, линейно изменяется с составом и может быть использован на больших участках фазовых диаграмм [2].

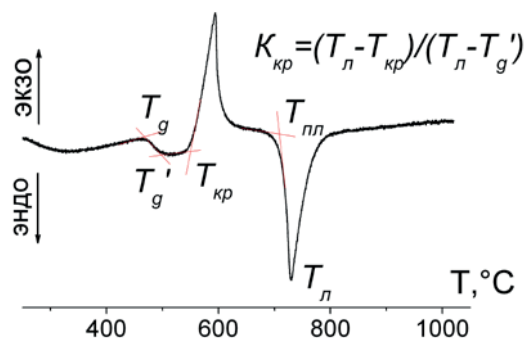


Рис. 1. Кривая ДТА порошка стекла $31.8\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{BaO} \cdot 66.7\text{SiO}_2$. Термические эффекты: начало и конец стеклования T_g и T'_g ; температура начала экзотермического эффекта кристаллизации $T_{кр}$, и начала и экстремума эндотермического пика плавления $T_{пл}$ и $T_{л}$.

На рис. 2 приведены, в зависимости от состава, T_g старых и новых стекол. Они ложатся на общую зависимость, что свидетельствует о «попадании в состав» обеими группами исследователей и о закономерных структурных изменениях стекол из обеих групп с составом.

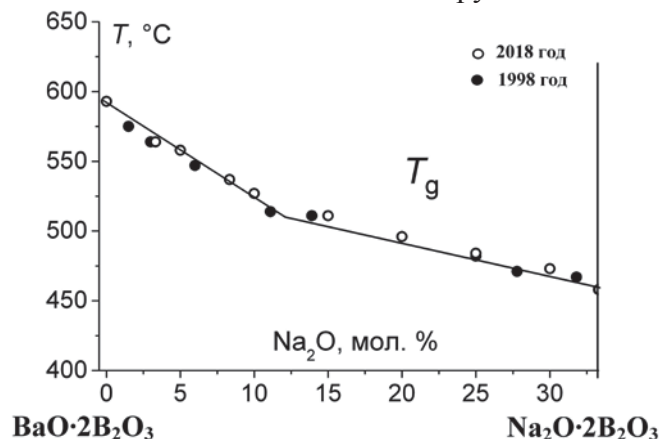


Рис. 2. Температуры стеклования стекол разреза $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

На рис. 3 в верхней части рисунка представлена диаграмма плавкости изучаемого разреза, идентификация фаз выполнялась методом рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3). Диаграмма сопоставлена с концентрационными зависимостями коэффициента $K_{кр}$ (нижняя часть) на всем участке составов от дибората бария до дибората натрия.

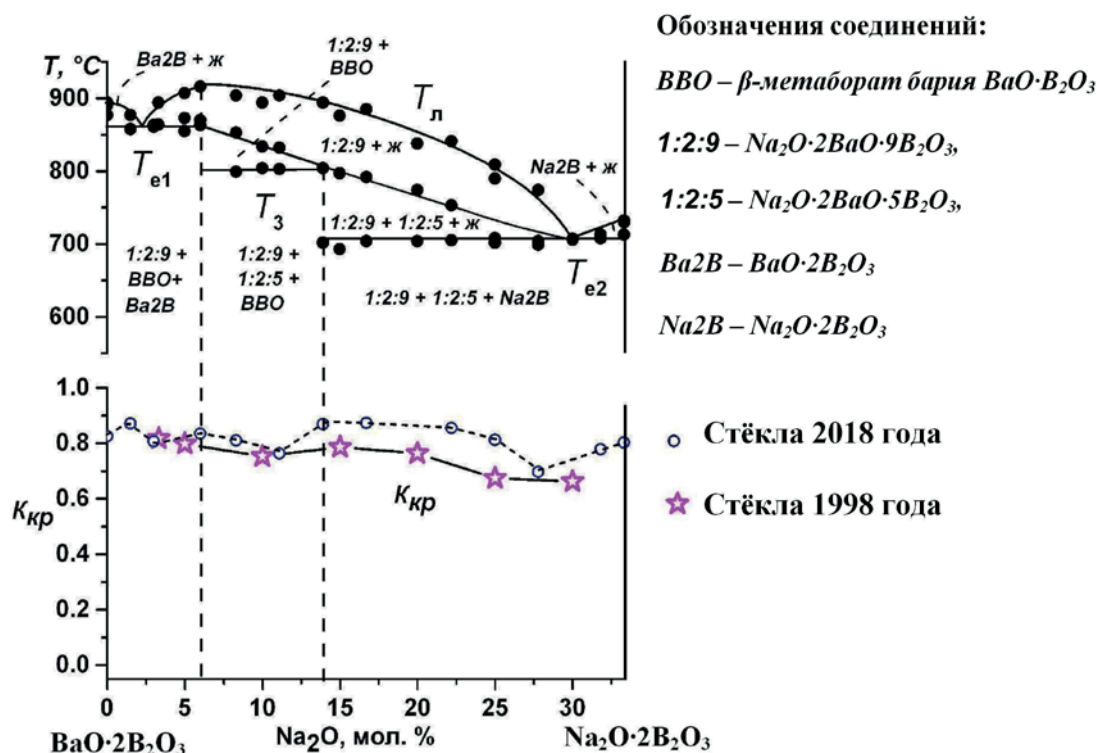


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $Na_2O-BaO-B_2O_3$ в диборатном разрезе по данным ДТА (верхняя часть диаграммы) и коэффициенты кристаллизации $K_{кр}$

Обсуждаемый разрез ни на одном своем участке не образует псевдобинарной системы, он является частным сечением тройной системы $Na_2O-BaO-B_2O_3$, пересекающим три треугольника сосуществующих фаз: $1:2:9+BVO+BaO \cdot 2B_2O_3$, $1:2:9+1:2:5+BVO$ и $1:2:9+1:2:5+Na_2O \cdot 2B_2O_3$. Для подавляющей части разреза (от $e1$ до $e2$) фазой первичной кристаллизации является $1:2:9$. На всех горизонтах солидусов при T_{e1} , T_{e2} и T_3 и на прямой, ограничивающей снизу поле первичной кристаллизации соединения $1:2:9$, данные для старых и новых стекол практически неразличимы. На линии ликвидуса разброс данных возрастает, но наибольшим он становится для $K_{кр}$ порошков стекол на участке от 12 до 27 мол. % Na_2O . В результате старения стекол, синтезированных 20 лет назад, они стали кристаллизоваться в указанной области составов заметно хуже, чем стекла новые. Область «стареющих» стекол практически совпадает с областью кристаллизации дибората натрия, наиболее гигроскопичного компонента разреза. По-видимому, встраивание структурных фрагментов воды в стекло не приводит к образованию новых центров кристаллизации, а создает «антикристаллическую» структуру стекла.

Наша работа наглядно показывает эффективность использования $K_{кр}$ для оценки свойств стёкол, в частности старения.

1. Певзнер Б.З., Ключев В.П. Проявление поликатионного эффекта на dilatометрических свойствах боратных стекол состава $RO(R_2O) \cdot 2B_2O_3$ при замещении Na_2O на BaO , Na_2O на MgO и BaO на MgO // Физ. и химия стекла. 2004. Т. 30. № 6. С. 689-700.

2. Polyakova I.G. The Criterion for the Crystallization Ability Assessment as Applied to Borate Glass Powders and Monoliths// Entropy 2019, 21, 994-1014.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту № 1024030700034-2-1.4.3 (0081-2025-003).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Полякова И.Г., Лушникова Е.О., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ira_pp@list.ru

Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (сокращение NaBaB), вызывают интерес в связи с попытками найти столь же выдающееся нелинейно-оптическое (НЛО) соединение, каким оказался $\beta\text{-BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (ВВО). В системе действительно было найдено несколько соединений, но нужными свойствами они не обладали. Область стеклообразования при этом интереса не вызывала, однако два кристаллических соединения в ней были установлены: $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ (1:2:9) и $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ (1:2:5).

Целью данной работы было построение фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ путем изучения кристаллизации стекол и их плавления при дальнейшем нагревании во всей области стеклообразования системы, т.е. при содержании B_2O_3 более 50 мол. %. Исследование проводилось методом дифференциально-термического (ДТА, дериватограф 1500, скорость нагрева 10 К/мин) и рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3, излучение CuK_α). Изотермические выдержки проводили в печах СШОЛ. Изучались политермические сечения фазовой диаграммы с содержанием B_2O_3 85, 80, 75, 66.7, 60 и 50 мол. %.

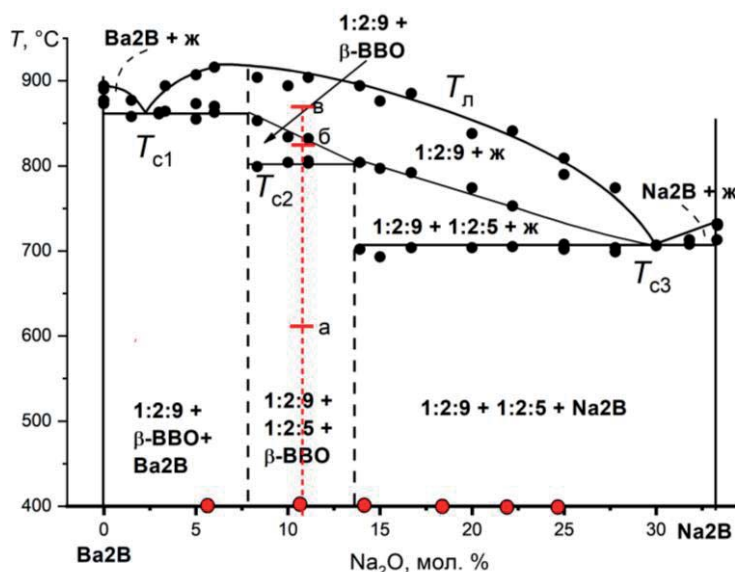


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ в диборатном сечении $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (содержание B_2O_3 – 66.7 мол. %). Обозначения: $T_\text{л}$ — температура ликвидуса, $T_\text{с}$ — температуры солидусов, ж — жидкость. Пунктирная вертикаль с поперечными рисками показывает положение стекла NaBaB 11.1/66.7 на диаграмме и поясняет выбор температур выдержек. Точки на горизонтальной оси – составы стекол данного разреза, для которых использовался метод ступеней.

Наиболее сложным, и поэтому наиболее изученным оказался разрез 66.7 мол. % B_2O_3 (рис. 1). Ни один участок этого разреза не совпадает с какой-либо бинарной системой, не проходит через соединения (кроме концевых диборатов). Он пересекает три треугольника сосуществующих фаз (рис. 1). В ряде случаев для выяснения последовательности смены фаз при нагревании изотермической кристаллизации стекол было недостаточно, и использовался так называемый метод ступенчатого нагрева с привлечением информации, получаемой из метода ДТА. На рис. 2 и 3

показано применение ступенчатого нагрева при исследовании стекла $11.1\text{Na}_2\text{O} \cdot 22.2\text{BaO} \cdot 77.7\text{B}_2\text{O}_3$ (сокращение NaBaB 11.1/66.7). На кривой ДТА (рис. 2) показан выбор температур изотермических выдержек (красные стрелки): а – вблизи начала пика кристаллизации; б – после первого эффекта плавления, в – после второго эффекта плавления. На рис. 3 приведены рентгенограммы, соответствующие этим этапам. Фазой первичной кристаллизации (ФПК) здесь является соединение 1:2:9.

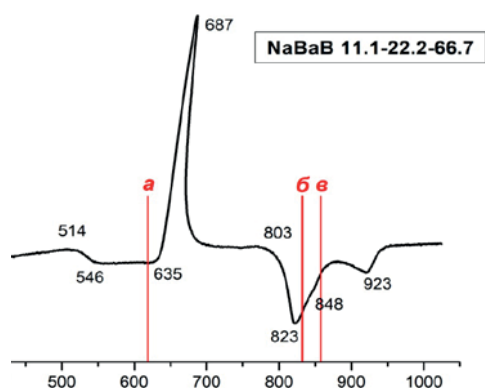


Рис. 2. Кривая ДТА стекла NaBaB 11.1/66.7 и выбор по ней температур изотермических выдержек.

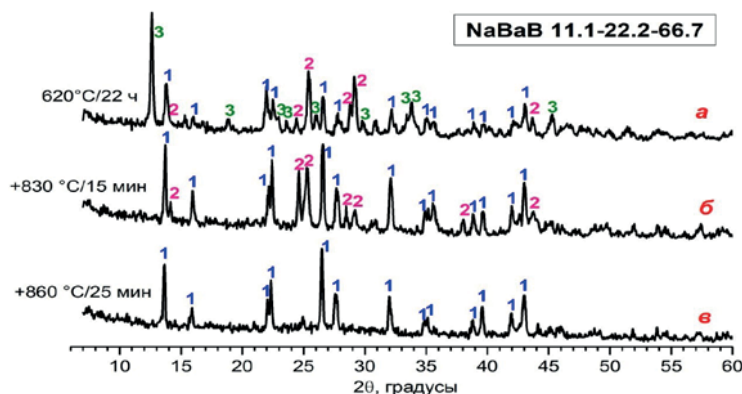


Рис. 3. Рентгенограммы закристаллизованного стекла NaBaB 11.1/66.7 (а), выплавление фазы 3 при 830 °С (б) и фазы 2 – при 860 °С (в). Кристаллические фазы: 1 – 1:2:9, 2 – ВВО, 3 – 1:2:5

Подобные эксперименты были выполнены во всех перечисленных выше разрезах, что позволило нам предложить триангуляцию для всей высокооборотной части системы и построить изотермы ликвидуса (рис. 4). На границе исследованной области образуется единственная бинарная система, опирающаяся на двойные соединения – метаборатный разрез $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Остальные бораты натрия и бария опираются на тройные соединения 1:2:9 и 1:2:5. Определяющую роль играет соединение 1:2:9, замыкающее на себя семь двойных систем. На соединение 1:2:5 опирается 5 треугольников сосуществующих фаз.

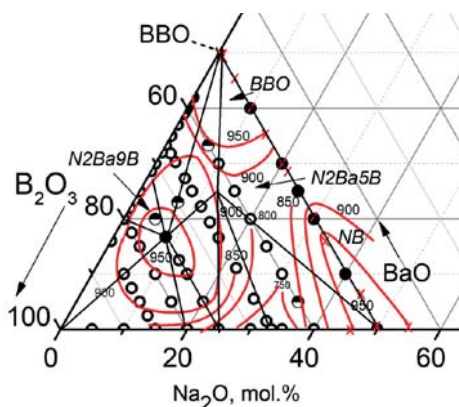


Рис. 4. Триангуляция в высокооборотной части системы NaBaB и изотермы ликвидуса. Цифры у изотерм – температура в градусах Цельсия.

Большую часть поверхности ликвидуса, от разреза 85 мол. % до 60 мол. % B_2O_3 занимает поле первичной кристаллизации (ППК) соединения 1:2:9, при этом ППК двойных боратов натрия и бария оказываются подавлены, размеры их полей составляют 2 – 3 мол. % (рис. 1) и в масштабе рис. 4 изображены быть не могут.

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СТЕКЛЕ $K_2O-PbO-CaO-P_2O_5-SiO_2$,
ДОПИРОВАННОМ ЗОЛОТОМ

Салахеев И.Р., Дроздов А.А., Андреев М.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: i.salaheev2006@gmail.com

Для изучения влияния золота на фазовое разделение в системе $K_2O-PbO-CaO-P_2O_5-SiO_2$ была получена серия стекол 1-4. Для стабилизации наночастиц золота в шихту вводили микродобавку SnO_2 . Синтез проводили в электропечи при температуре $1400^\circ C$ в течение 4 часов, стекла вырабатывали на стальную пластину и отжигали. Составы стекол, определенные методами ИСП-АЕС и ИСП-МС, представлены в таблице 1. Некоторые образцы подвергались вторичной термообработке.

Таблица 1. Составы стекол согласно ИСП-АЕС и ИСП-МС

Образец	Состав стекла мас. % или ppm (только для Au, SnO_2)						
	K_2O	PbO	SiO_2	CaO	P_2O_5	Au	SnO_2
1	12.6	23	64.4	-	-	-	-
2	12.7	20.7	52.2	8.2	6.2	-	-
3	12.7	20.7	52.2	8.2	6.2	172	432
4	12.6	23	64.4	-	-	200	500

В образцах 2 и 3 было обнаружено фазовое разделение, проявляющееся в виде образования капель обогащенного фосфатом стекла в матрице силикатного стекла (рис. 1). В образце 2 после отжига при $800^\circ C$ в течение 50 часов методом РФА было обнаружено несколько кристаллических фаз. На рентгенограмме наиболее интенсивные рефлексы соответствуют фазе $KCaPO_4$, однако сдвиг их влево свидетельствует о частичной замене кальция на свинец. Помимо этого, в стекле присутствует апатитоподобная фаза, лучше всего описываемая гидроксипапатитом состава $Ca_{2.5}Pb_{7.5}(PO_4)_3(OH)_2$. Вода, необходимая для формирования подобных кристаллических структур, может попадать в стекло из-за процесса диффузии водяных паров во время вторичной термообработки [1].

Образец 3 сразу после выработки окрашивается в красный цвет. ПЭМ изображение этого образца показало наличие в некоторых каплях фосфатного стекла круглых темных областей, представляющих собой сферические наночастицы золота диаметром 15-20 нм (рис. 2). Схожее образование наночастиц золота внутри капель второй фазы было обнаружено в стекле $SnO_2-Na_2O-TiO_2-ZrO_2-ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [2]. В стекле 4, не содержащем фосфата, наночастицы золота формируются только при вторичной термообработке, это свидетельствует о том, что фазовое разделение предшествует образованию наночастиц.

После вторичной термообработки в течение 50 часов при $800^\circ C$ размеры капель в образце 3 увеличиваются до 110-350 нм (рис. 3). В стекле 2, не содержащем золото, с аналогичным временем вторичной термообработки при $800^\circ C$ капли фосфатного стекла (рис. 4) оказываются меньше, чем в стекле 3. Можно предположить, что причиной этого является укрупнение наночастиц золота в каплях фосфатного стекла 3, в следствие диффузии золота в обогащенную фосфатом фазу во время термообработки. По данным EDX в обогащенной кремнеземом фазе золото практически отсутствует, что подтверждает предположение о переходе золота в капли. Таким образом, наночастицы растут и увеличивают тем самым размеры капель.

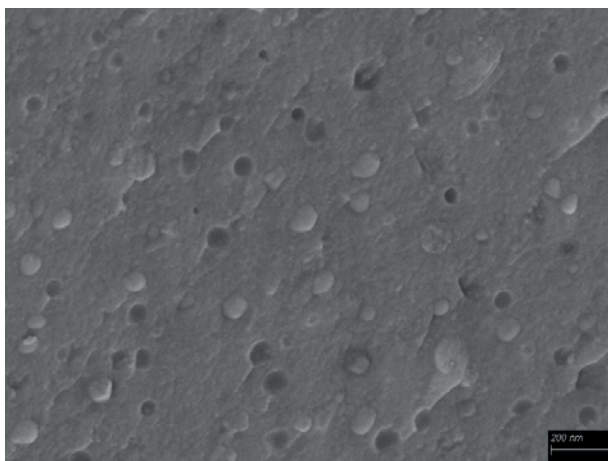


Рис. 1. СЭМ изображение образца 3

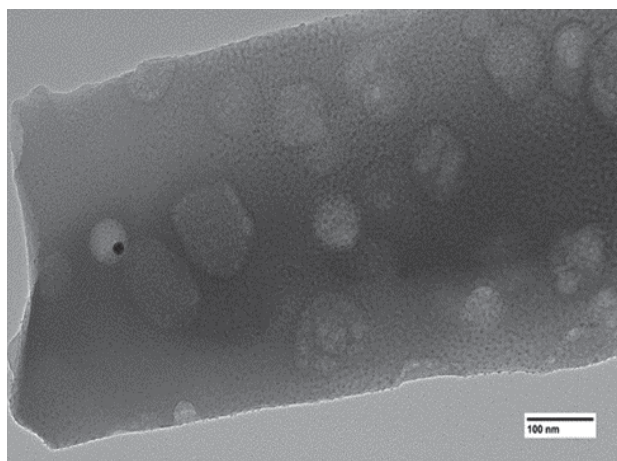


Рис. 2. ПЭМ изображение образца 3

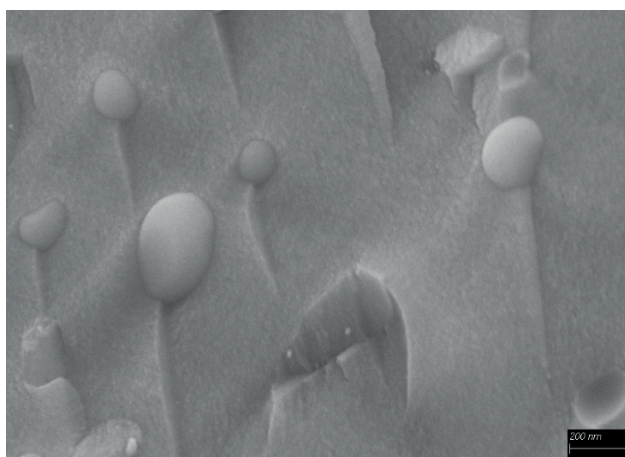


Рис. 3. СЭМ изображение образца 3 после вторичной термообработки при 800 °C

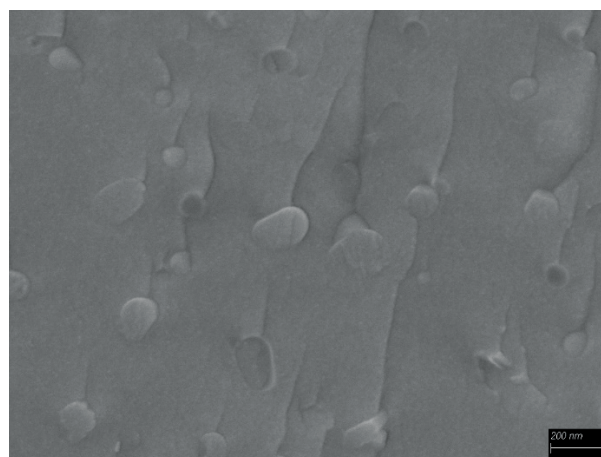


Рис. 4. СЭМ изображение образца 2 после вторичной термообработки при 800 °C

В спектре поглощения образцов 3 и 4 после отжига при 600 °C наблюдается полоса плазмонного резонанса, максимум которой претерпевает батахромный сдвиг при увеличении времени термообработки с 1.5 до 96 часов. Это свидетельствует о росте размеров наночастиц в процессе отжига [3].

Таким образом, фазовое разделение в исследуемой системе предшествует образованию наночастиц. Наночастицы золота образуются в каплях фосфатной фазы, вызывая увеличение их размеров. Это позволяет достигать направленного изменения окраски и рассеивания света в стеклах, созданных путем введения модификаторов в промышленные хрустальные составы.

1. Fujita S., Sakamoto A., Tomozawa M. Behavior of water in glass during crystallization // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 320. N 1-3. P. 56–63.

2. Shakhgildyan G., Avakyan L., Ziyatdinova M., Atroshchenko G., Presnyakova N., Vetchinnikov M., Lipatiev A., Bugaev L., Sigaev V. Tuning the plasmon resonance of gold nanoparticles in phase-separated glass via the local refractive index change // Journal of Non-Crystalline Solids. 2021. V. 566. P. 120893.

3. Link S., El-Sayed M.A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry B. 1999. V. 103. N 21. P. 4212–4217.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В НАТРИЕВОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЕ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Полякова И.Г.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: turnina.zg@iscras.ru*

Среди природных и искусственных минералов диоксид кремния – кремнезем, является уникальным по разнообразию полиморфных разновидностей. В системе SiO_2 только при нормальном давлении установлены и изучены три основные кристаллические полиморфные модификации: кварц (две разновидности), тридимит (три разновидности), кристобалит (две разновидности).

Кристобалит имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную тетрагональную β -модификацию и высокотемпературную кубическую α -модификацию. Структура высокотемпературного кристобалита не является устойчивой (как, например, у β -кварца), а зависит от температуры образования и состава примесей. Чистый кристобалит, образующийся в области температур $>1400^\circ\text{C}$, имеет упорядоченную трехслойную структуру, образованную тетраэдрами SiO_4 .

В технологии получения и переработки кварцевого стекла не приходится сталкиваться с тридимитом, однако он образуется при термообработке кварца в присутствии минерализаторов. Считается, что тридимит образуется в случае, если количество посторонних примесей в нем превышает 0.1 %. В связи с этим, в научной литературе дискутируется вопрос – является ли тридимит самостоятельной модификацией кремнезема. Высокотемпературный тридимит имеет двухслойную структуру, для образования которой требуется присутствие щелочных ионов. Поэтому тридимит может рассматриваться как кристобалит с дефектной структурой, содержащей значительное количество щелочных примесей.

В связи с вышеизложенным, цель данной работы заключалась в изучении фазовых превращений в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ в области с высоким содержанием диоксида кремния.

В данной работе для проведения исследований был использован природный/очищенный особо чистый диоксид кремния SiO_2 (содержание 99,999 %) и карбонат натрия Na_2CO_3 , марки чда. Образцы кварцевой крупки массой 10 гр помещались в чашку Петри, к которым добавлялось нужное количество минерализатора – Na_2CO_3 , концентрация которого варьировалась от 0.39 до 2.91 мол. % в пересчете на Na_2O . В качестве смачивающей жидкости использовали дистиллированную воду. Также было приготовлено два образца без добавления минерализатора, а только с добавлением дистиллированной и проточной воды.

После всех этапов приготовления образцов, полученные смеси были высушены и термообработаны в электрической печи ПМ – 1800 с дисилицид молибденовыми нагревателями. Термообработка проводилась при температуре 1400°C при различной длительности изотермической выдержки (30 мин.; 1 ч.; 2 ч.; 3 ч.; 4 ч.; 5 ч.). Образцы устанавливались в разогретую до рабочей температуры печь, выдерживались 30 минут, доставались из горячей печи, отбиралась часть пробы от всех образцов, и далее образцы снова помещались в печь. Таким образом, были отобраны пробы образцов кварцевых крупок.

Фазовый состав полученных материалов контролировался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре DX-2700 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Измерения проводились в непрерывном режиме при углах дифракции 2θ от 10° до 70° со скоростью сканирования $2^\circ/\text{мин}$. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью баз данных порошковой дифрактометрии COD и PDF-2.

В ходе данной работы изучены фазовые превращения в высококремнеземной части системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, в интервале концентраций Na_2O 0.39 – 2.91 мол. % при температуре 1400°C . По данным рентгенофазового анализа, установлено, что в процессе термообработки кварцевой крупки формируется кристобалит соответствующий низкотемпературной модификации,

тридимит в моноклинной форме, и кварц в гексагональной форме. Так же стоит отметить, что в процессе термообработки кварцевой крупки, предварительно пропитанной дистиллированной водой, даже без минерализатора через 1-2 часа, помимо кварца начинает фиксироваться кристобалит. При использовании минерализатора процессы ускоряются, фаза кварца даже уже не фиксируется при самой минимальной концентрации 0.39 мол% Na_2O и самой короткой выдержке 30 мин. Взаимодействие кремнезема с оксидом натрия приводит к образованию кристобалита, который затем частично или полностью превращается в тридимит. Увеличение содержания оксида натрия в интервале 0.39 – 2.91 мол % приводит к уменьшению содержания равновесного кристобалита и росту тридимита. Чем чище исходное сырье, тем медленнее идут процессы превращения и переход кристобалита в тридимит.

Количественный фазовый анализ осуществлялся методом Ритвельда в программном обеспечении MAUD (Materials Analysis Using Diffraction), основанном на аппроксимации полной дифрактограммы модельным профилем с одновременным уточнением множества параметров. Модели фазовых структур формировались на основе кристаллографических данных из файлов формата CIF, загружаемых из Crystallography Open Database (COD) или базы PDF-2. С помощью программы Maud был также произведен расчет параметров элементарной ячейки кристаллических фаз, сформированных в образцах с добавкой разного количества оксида натрия (Na_2O). Образцы на основе кварцевой крупки были выбраны так, чтобы их составы располагались в предполагаемом поле твердых растворов тридимита. Изменения объема элементарной ячейки с составом подтвердили это предположение.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при 1400 °С содержит двухфазную область кристобалит + тридимит, ограниченную со стороны кремнезема узким полем кварц+кристобалит, со стороны больших содержаний оксида натрия – более широким полем твердых растворов на основе тридимита (рис.1).

2. Положение фазовых границ и протяженность однофазных областей определяются в первую очередь химическим составом используемого кварца.

3. В отличие от последовательности превращений, диктуемых диаграммой Феннера, кварц непосредственно в тридимит не превращается. Превращение кварца при 1400 °С начинается с образования кристобалита, который в присутствии минерализатора частично или полностью преобразуется в тридимит – в соответствии с описанной выше фазовой диаграммой.

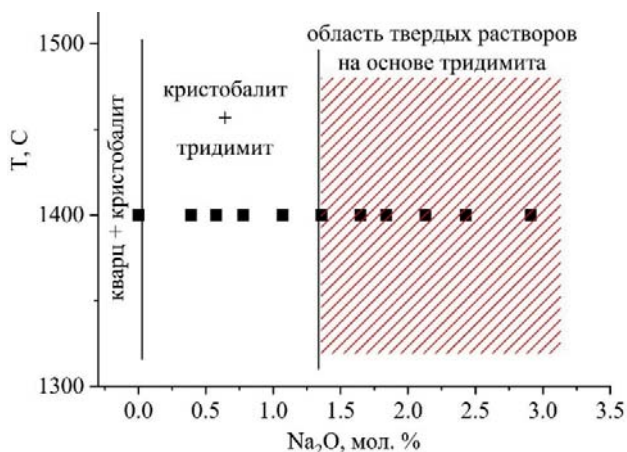


Рис. 1. Уточненная часть фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, в интервале концентраций 0.00-2.91 мол. % Na_2O при температуре 1400 °С.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научно-исследовательских работ по проектам № 1024031700022-6-1.4.3 и № 1024030700034-2-1.4.3.

РАЗЛИЧИЕ В ПУТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ
И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: turnina.ng@iscras.ru

Хорошо известно, что взаимодействия веществ и их фазовые превращения охотнее происходят на поверхности, чем в объеме. Фазовые диаграммы силикатных и боратных систем обычно изучаются посредством твердофазного синтеза (ТФС), поскольку вещества с высокой дисперсностью позволяют достигать равновесия быстрее и при более низких температурах, чем в монолитных или крупнодисперсных образцах. Так, однако, происходит не всегда. В работе [1] тщательное и многостороннее исследование твердофазного взаимодействия между SrCO_3 и SiO_2 показало, что реакция между этими веществами ведет к конечным продуктам – метасиликату стронция и кристобалиту – только через предварительное очень затрудненное образование орто- и пиросиликатов. Термодинамические причины такого сложного и неочевидного взаимодействия кремнезема и щелочноземельных металлов обсуждаются в монографии [2]. Области стеклообразования и кристаллизация стекол в бинарных стронциевоборатной и стронциевосиликатной системах были изучены нами ранее [3, 4]. В пределах этих областей кристаллизуются из стекла диборат и дисиликат стронция, соединения $2\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $4\text{SrO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ и, с большой вероятностью, $2\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Большинство этих соединений метастабильно и со временем распадается.

Задачей работы было изучение взаимодействий в стронциево-боросиликатной шихте при 900 °С посредством ТФС в сравнении с кристаллизацией стронциево-боросиликатных стекол. Было приготовлено 11 составов шихт из разреза $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (сокращения – SrSi и SrB, соответственно). Каждый из этих составов использовали как для ТФС, так и для синтеза стекла.

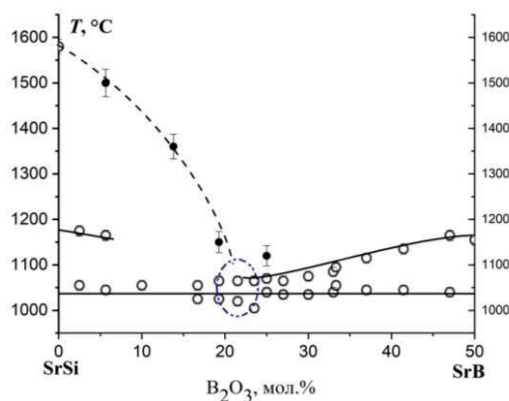


Рис. 1. Диаграмма плавкости в разрезе $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ по данным высокотемпературного микроскопа (черные кружки) и ДТА (белые кружки). Вблизи 1180°С метасиликат стронция претерпевает полиморфный переход.

На рис. 1 представлена диаграмма плавкости системы, которую можно рассматривать как эвтектическую с температурой эвтектики 1030 °С и с составом 22 мол. % B_2O_3 . Вместе с тем, конфигурация центральной части диаграммы может указывать на более сложные отношения фаз. Для выяснения этой проблемы были предприняты термообработки шихт при 900 °С, то есть существенно ниже температуры эвтектики, с последующим анализом фазового состава. Время выдержки для образцов, полученных ТФС, менялось от 4 часов до 16 суток. Характерные рентгенограммы приведены на рис. 2, а.

Была сделана также попытка синтезировать из подготовленных шихт стекла, но удалась она только в сравнительно низкотемпературной стронциевоборатной части системы, для составов,

содержащих от 3 до 28.5 мол. % SiO_2 (то есть от 21.5 до 47 мол. % B_2O_3 на рис. 1). Стекла кристаллизовались в течение 3 ч при 845 °С, характерные рентгенограммы приведены на рис. 2, б. Все стекла распались при кристаллизации на смеси SrSi и SrB , то есть разрез метасиликат — метаборат стронция можно считать псевдобинарным, а систему — эвтектической.

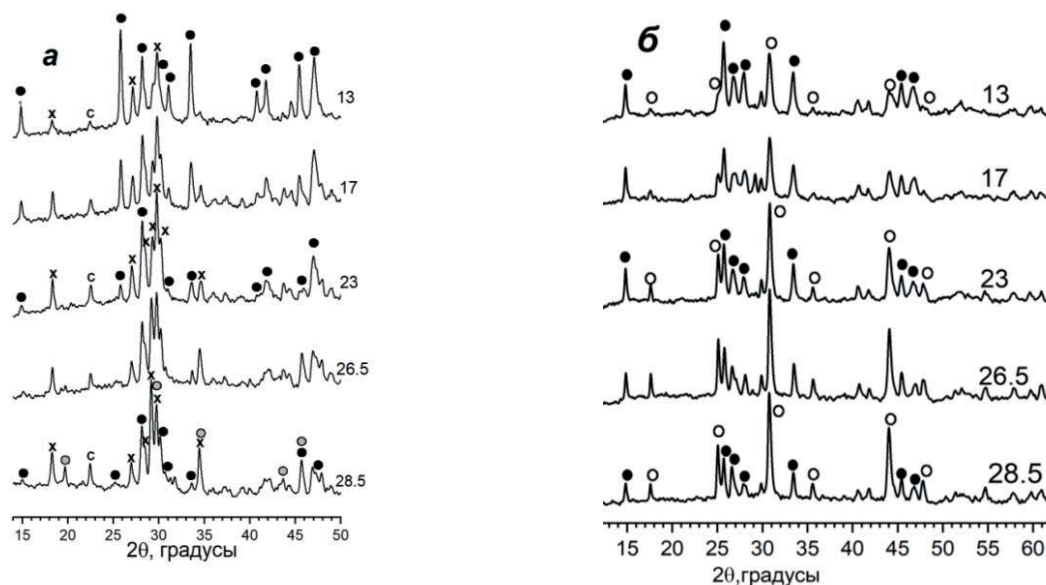


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, прошедших тепловую обработку: а – ТФС, 900 °С, 4 часа, б – стекла, 845 °С, 3 часа. Цифры справа от дифрактограмм – содержание SrSi , мол.%. Обозначения кристаллических фаз; ● – SrB , x – 2SrB , ● – 3SrB , ○ – SrSi , c – кристобалит.

Совершенно иначе происходят взаимодействия в образцах ТФС. На рис. 2, а, приведены рентгенограммы для образцов тех же составов, что представлены для стекол, а также составов, для которых не удалось получить стекла. Распад на SrSi + SrB не наблюдался нигде. При малых содержаниях SiO_2 в образцах, в них образовывались мета- и ортобораты стронция (SrB и 2SrB), и присутствовали следы кристобалита. Возможно, в образцах присутствовала и аморфная фаза, обогащенная кремнеземом, что необходимо для соблюдения баланса масс. Увеличение содержания SiO_2 в образцах до 26 мол. % сопровождалось образованием пиробората 3SrB , и только при 33 мол. % SiO_2 впервые образовывался силикат стронция 2SrSi . Увеличение содержания SiO_2 в образцах сопровождалось образованием ортосиликата стронция 2SrSi , и только в образце состава метасиликата действительно образовывался метасиликат SrSi . Тройное соединение 3SrBSi ни в образцах ТФС, ни в стеклах не проявлялось. В большинстве образцов ТФС изменения фазового состава продолжались в течение 16 суток выдержки при 900 °С. Таким образом, взаимодействия компонентов шихты $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ – $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ в расплаве при варке стекла позволяют реализовать равновесное строение и равновесную кристаллизацию стекла, которые практически недостижимы путем твердофазных реакций.

1. Глушкова В.Б., Келер Э.К. Изучение условий образования силиката стронция. Журнал прикладной химии. 1957. № 4. С. 516–523.
2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. Стройиздат. 1972. 551 с.
3. Полякова И.Г., Тюрина Н.Г. Кристаллизация новых силикатов стронция в области стеклообразования системы $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № S6. С. 841–845.
4. Полякова И.Г., Литовчик Е.О. Кристаллизация стекол системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 4. С. 488–502.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту № 1024030700034-2-1.4.3 (0081-2025-003).



СЕКЦИЯ 4
ТЕХНОЛОГИИ, ВКЛЮЧАЯ АДДИТИВНЫЕ, СТЕКОЛ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ
ОСНОВЕ. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СТЕКОЛ. СТАНДАРТИЗАЦИЯ И
СЕРТИФИКАЦИЯ.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИТТЕРБИЕВЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Абрамов А.Н.¹, Лобанов А.С.¹, Лихачев М.Е.², Михайлов Е.К.², Заушицына Т.С.²,
Семенов И.А.², Липатов Д.С.¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Н. Новгород, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова,
Москва, Россия

e-mail: abramov@ihps-nnov.ru

Активные волоконные световоды, легированные редкоземельными элементами (РЗЭ), играют ключевую роль в современной фотонике при разработке мощных волоконных лазеров и усилителей. Переход к сложным многокомпонентным стеклам отражает подход «проектирования» материалов по заданным свойствам. Происходит активный поиск все более высоких эксплуатационных характеристик волоконных лазеров и усилителей, таких как повышенная выходная мощность, специфические длины волн генерации и подавление нежелательных эффектов. В полностью волоконной схеме источников лазерного излучения достижение высокой пиковой мощности является сложной задачей из-за низкого порога нелинейных эффектов. Повысить порог нелинейных эффектов возможно за счет использования световодов с большим диаметром поля моды (LMA). По совокупности свойств (устойчивость к фотопотемнению, высокая эффективность усиления) для изготовления Yb-LMA световедущих структур мы отдали предпочтение $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (APS) стеклу, поскольку при эквимольном количестве Al_2O_3 и P_2O_5 происходит полное связывание этих оксидов в AlPO_4 , имеющий нулевой вклад в показатель преломления кварцевого стекла, что существенно упрощает задачу компенсации показателя преломления сердцевин. Увеличение выходной мощности волоконных источников лазерного излучения невозможно без увеличения концентрации активной добавки, в нашем случае оксида иттербия, вносящего свой «избыточный» вклад в показатель преломления стекла сердцевин. Одним из решений этой проблемы может быть использование световодов с квази-одномодовым режимом работы (пьедестальный профиль показателя преломления) [1]. В настоящей работе предложен альтернативный подход для реализации LMA геометрии в Yb-APS световоде, показатель преломления сердцевин которого, был снижен посредством дополнительного легирования B_2O_3 .

Впервые предложена новая многокомпонентная матрица $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (BAPS) для изготовления Yb-LMA световодов, с показателем преломления ниже, чем у нелегированного кварцевого стекла. Серия высоколегированных оксидом иттербия (0.8-2.4 мол.%) заготовок волоконных световодов была синтезирована оригинальной газофазной методикой отдельного осаждения компонентов стекла. Достигнутый уровень легирования BAPS матрицы ($\text{CaPO}_4 \sim 15\text{-}16$ мол.%, $\text{CB}_{2\text{O}_3} \sim$ до 20 мол.%) является рекордно высоким для преформ, изготавливаемых MCVD методом и ограничивался растрескиванием преформы на стадии изготовления, вследствие большой разницы в КТР материалов сердцевин и кварцевой оболочки.

С целью установления влияния добавки оксида бора на ионы Yb^{3+} были проведены исследования Yb-APS и Yb-BAPS световодов, содержащих одинаковое предельно высокое количество $\text{Yb}_2\text{O}_3 \sim 2.4$ мол.%, близкие концентрации AlPO_4 , но различающихся только наличием 10 мол.% B_2O_3 в сердцевине Yb-BAPS световода. В схеме усилителя с накачкой по сердцевине (длина волны 976 нм) оба световода продемонстрировали крайне низкую эффективность усиления, менее 3%, несмотря на достаточно низкие спектрально-неселективные оптические потери (менее 20 дБ/км на 1200 нм), т.е. световоды утратили способность усиливать сигнал. Причиной снижения эффективности усиления сигнала является, вероятно, миграционно-ускоренное тушение люминесценции на примесях (например, на OH группах; на центрах окраски, генерируемых процессом фотопотемнения) [2]. Таким образом, наличие большой концентрации оксида бора в стекле (для данного состава) не способствовало подавлению концентрационного тушения люминесценции активных ионов. В тоже время, введение оксида бора существенно снизило показатель преломления сердцевин (коэффициент молярной рефракции $-4.33 \cdot 10^{-4}$) и позволило (в отличие от Yb-APS световода) изготовить маломодовый 20/125 мкм световод перспективный для

схемы усилителя с накачкой по оболочке с использованием более мощного многомодового лазерного диода на длине волны 915 нм. При использовании накачки на длине волны 915 нм влияние непроектируемых оптических потерь (балластный иттербий) ниже. В итоге эффективность усиления сигнала на длине волны 1064 нм составила 40%.

В настоящее время проводятся исследования усилительных свойств Yb-BAPS световода с оптимальной концентрацией оксида иттербия (~1.4 мол.%), профиль показателя преломления которого изображен на рис. 1. Результаты будут представлены на конференции.

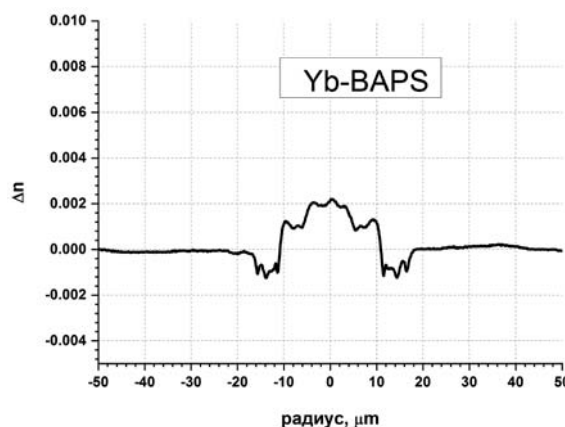


Рис. 1. Профиль показателя преломления, измеренный в Yb-BAPS световоде оптимального состава.

1. Bobkov K.K., Lipatov D.S., Salgansky M.Yu., Guryanov A.N., Bubnov M.M., Likhachev M.E. All-Fiber Chirped-Pulse Amplifier Emitting 670 Fs Pulses With 92 mW Peak Power // IEEE Photonics Technology Letters. 2022. V. 34. N 18. P. 977–980.

2. Bobkov K.K., Mikhailov E.K., Zaushitsyna T.S., Rybaltovsky A.A., Aleshkina S.S., Melkumov M.A., Bubnov M.M., Lipatov D.S., Yashkov M.V., Abramov A.N., Umnikov A.A., Guryanov A.N., Likhachev M.E. Properties of Silica Based Optical Fibers Doped With an Ultra-High Ytterbium Concentration // Journal of Lightwave Technology. 2022. V. 40. N 18. P. 6230–6239.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 24-19-00302.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОФИЛЕЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА СИЛИКАТНОЙ ОСНОВЕ ОТ СОСТАВА СЕРДЦЕВИН И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ

Агаханова В.А.¹, Лаврищев С.В.¹, Лобанов А.С.², Липатов Д.С.², Заушицина Т.С.¹,
Исхакова Л.Д.¹, Лихачёв М.Е.^{1,2}

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, Москва, Россия

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
e-mail: vita@fo.gpi.ru

При производстве волоконных световодов (ВС) традиционного применения и создании ВС с новыми свойствами важной задачей является возможность моделирования профиля показателя преломления (ППП), оптимизируя состав и распределение элементов в сердцевине и технологические условия процесса. ВС на силикатной основе являются наиболее значимыми в развитии волоконно-оптических линий связи и многочисленных областей их применения в современных технологии и науке.

Цель работы состояла в сопоставлении оптических свойств ВС и преформ для их изготовления. При одинаковом элементном составе сердцевин преформа - ВС эти образцы (помимо размеров) радикально отличаются термодинамическими условиями, в которых сформировалась структура стекла сердцевин. Преформы для ВС были изготовлены MCVD методом с осаждением

всех компонентов стекла из газовой фазы внутри высокочистых кварцевых труб фирмы Heraeus марки Suprasil F300. После осаждения пористого слоя нужного состава в процессе нагрева до 1000-1200°C труба была консолидирована в сплошную цилиндрическую преформу с внешним диаметром $d_o \sim 10$ мм и диаметром сердцевины d_c до ~ 1.5 мм. Вытяжка ВС ($d_o = 125$ мкм и d_c до 50 мкм) проводилась после нагрева преформ в печи до 1800-1900°C с последующим быстрым охлаждением в процессе вытяжки со скоростью 30м/сек. Сердцевины силикатных ВС содержали одну или несколько легирующих добавок, а именно: Al_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , B_2O_3 и F. Анализ распределения компонентов в образцах выполнен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДМА) на сканирующем электронном микроскопе JSM 5910-LV с аналитической системой AZtec ENERGY (Oxford Instruments). Измерения ППП в ВС проведены при помощи анализатора световодов NR9200HR компании EXFO, измерения в преформах - с помощью анализатора преформ Photon Kinetics PK2600.

На основании полученных данных ЭДМА по распределению элементов в образцах проведено моделирование ППП в них с использованием двух подходов – на основе принципа аддитивности и с использованием известных коэффициентов рефрактивности (КР). Сопоставление экспериментальных данных для ППП с результатами моделирования показало ограниченность условий применения первого подхода и отсутствие данных по КР для всех возможных составов сердцевины и зависимости ПП и КР от термодинамической предыстории образца. Для сердцевины ВС с составами SiO_2 - B_2O_3 , SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 и SiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 определены КР оксидов бора, алюминия и фосфора.

В результате сопоставления измеренных в данной работе ППП и опубликованных в [1] данных для пар преформа – ВС показано, что при аналогичных составах показатель преломления в ВС отличается от его величины для преформ. Это явление показано на рис. 1 на примере алюмофосфоросиликатного световода, содержащего до 11 мол.% оксидов алюминия и фосфора. При сопоставлении ППП ВС и преформы проводилась нормализация данных с учётом фактора масштабирования размеров сердцевины образцов.

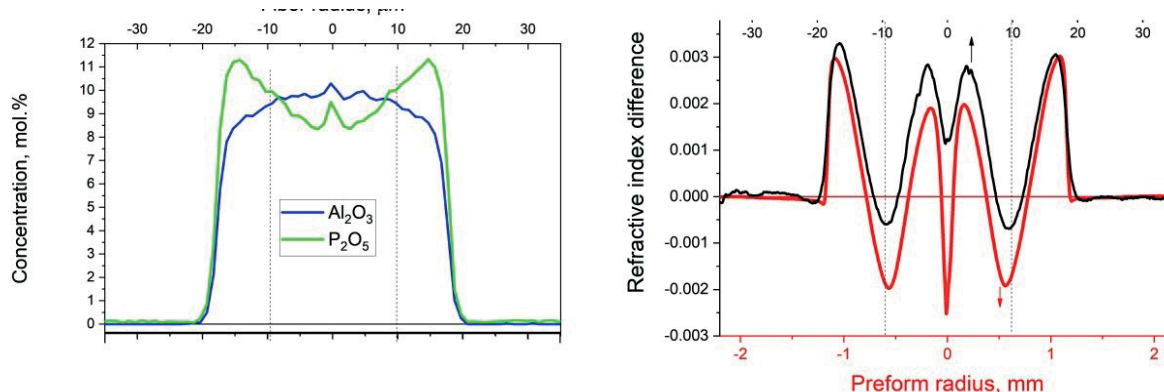


Рис. 1. Элементный состав ВС и сравнение ППП ВС (чёрная кривая) и преформы (красная кривая)

Различие в ПП для ВС и преформы зависит как от состава сердцевины, так и от содержания легирующих добавок. В образцах, где состав сердцевины соответствует бинарным системам SiO_2 - B_2O_3 , SiO_2 - P_2O_5 и SiO_2 - GeO_2 ПП преформ выше, чем ПП ВС. При этом разница Δn , равная $n_{\text{преф.}} - n_{\text{вс}}$, максимальна для составов SiO_2 - P_2O_5 и достигает 0.002 [1]. Та же положительная величина Δn характерна и для многокомпонентных систем за исключением тройной системы SiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 (APS). Так, например, в случае состава SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 величина Δn мала и не превышает 0.0005. Для образцов с сердцевиной SiO_2 - P_2O_5 - B_2O_3 она равна 0.004 [1], для составов SiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - GeO_2 - B_2O_3 - порядка 0.003. Как указывалось выше, образцы состава APS являются особым случаем, где величина Δn становится отрицательной, т.е. ПП ВС превышают ПП преформ на ~ -0.0005 – -0.0012 . В данной системе при мольном соотношении $[Al_2O_3]/[P_2O_5] = 1$ реализуется

минимальная разница между ПП силикатной оболочки и сердцевины. Таким образом, сечение в тройной системе APS с эквимоларным соотношением оксидов алюминия и фосфора можно рассматривать как бинарную систему $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$ и характеризовать изменение ПП в ней с использованием КР для AlPO_4 .

Анализ данных по сравнению ПП в силикатных ВС и преформах проведен с учётом строения формирующих стекло структурных единиц и их зависимости от температур консолидации преформ и вытяжки ВС, влияния возникающих напряжений в сердцевинах из-за различия в коэффициентах термического расширения между сердцевиной и оболочкой.

I. B. Meehan, A.R. Pietros, B. Topper, P. Karki, A.M. Rao, J. Liu, M. Urban, M.J. Jercinovic, R. Youngman, Th.W. Hawkins, P.D. Dragic, J. Ballato. Insights into draw-induced refractive index changes in intrinsically low nonlinearity MCVD preforms and optical fibers// Opt. Mat. Express. 2025. V. 15. P. 661-673. <https://doi.org/10.1364/OME.551286>

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-19-00302.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Алферов Д.Л., Липатьев А.С., Пухова П.П., Спицына Ю.В., Федотов С.С.,
Зиятдинова М.З., Сигаев В.Н.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: alferov.d.l@muctr.ru*

В современном мире все большую популярность набирают аддитивные технологии, как способ изготовления изделий сложной формы из различных материалов. Перспективным материалом для создания изделий с помощью аддитивных технологий является кварцевое стекло, обладающее рядом уникальных свойств: высокой прозрачностью в широком диапазоне длин волн, значительными термической и химической стойкостями. Традиционный синтез кварцевого стекла требует высоких температур, а процесс формования и механической обработки изделий характеризуется повышенной технической сложностью из-за физико-химических свойств стекла [1]. Поэтому разрабатываются новые подходы к получению прозрачных стеклянных элементов путем синтеза композиций на основе нанопорошков стекол [2,3].

В данной работе исследованы возможности получения прозрачных образцов кварцевого стекла при использовании различных нанопорошков диоксида кремния (Aerosil A200, Aerosil OX50 и др.). Синтез жидкого композита с уровнем наполненности SiO_2 40–60 об.%, осуществляли путем постепенного добавления в органическое связующее нанопорошка диоксида кремния и интенсивного перемешивания. Связующее для получения композита состояло из 2-гидроксиэтилметакрилата, диметакрилового эфира триэтиленгликоля и феноксиэтанола в соотношении 1:0,1:0,35 соответственно. Формование заготовок осуществляли путем отливки композита в форму и его фотополимеризации. Для печати заготовок был использован 3D-принтер, работающий по стереолитографической технологии. Получаемый полимерный композиционный материал (рис. 1 А) был подвергнут многоступенчатой термообработке для удаления полимерного связующего. После удаления органической составляющей (рис. 1 Б) образец спекали в атмосфере воздуха при температуре 1175 °С в течение трёх часов (рис. 1 В).



Рис.1. Фотографии полимерного композита (А), образца после удаления

Исследовано влияние наполненности и марок нанопорошка на вязкость получаемого композита и на усадку образца после спекания. Наилучший результат был достигнут при 60 об.% наполненности полимерной матрицы нанопорошком Aerosil OX50. Усадка образца при этом достигает порядка 30%. Дальнейшие работы будут направлены на оптимизацию состава разрабатываемых композиций и температурно-временного режима с целью уменьшения усадки и улучшения качества (снижения пузырности) формируемых прозрачных изделий из кварцевого стекла.

1. Fanderlik I. Silica glass and its application. Amsterdam: Elsevier, 2013. 320 p.
2. Zhang D., Liu X., Qiu J. 3D printing of glass by additive manufacturing techniques: a review //Frontiers of Optoelectronics. 2021. V. 14. P. 263–277.
3. Kotz F., Plewa K., Bauer W., Schneider N., Keller N., Nargang T., Helmer D., Sachsenheimer K., Schäfer M., Worgull M., Greiner C., Richter C., Rapp B. Liquid glass: a facile soft replication method for structuring glass //Advanced Materials. 2016. V. 28. N 23. P. 4646–4650.

СОЗДАНИЕ ПОЛНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА И ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА В ПАО «ПНППК»

Бурдина А.С., Генералова К.Н., Фофанов А.В., Ряпосов И.В.

*ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия
e-mail: BurdinaAS@pnppk.ru*

Высокочистое кварцевое стекло – это уникальный материал, обладающий высокой прозрачностью в широком спектре (от ультрафиолета до инфракрасного диапазона), исключительной чистотой, низким коэффициентом теплового расширения, высокой прочностью, а также устойчивостью к экстремальным температурам, лазерному излучению, радиации и биологической инертностью. Благодаря этим свойствам оно широко применяется в передовых областях науки и техники: полупроводниковой промышленности, оптике и оптоэлектронике, фотонике и лазерных технологиях, солнечной энергетике, аэрокосмической индустрии, медицине и биотехнологиях [1].

Одним из перспективных методов производства высокочистого кварцевого стекла является золь-гель технология. В 1976-1989 годах сотрудники ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН разрабатывали технологию получения синтетического кристобалита из тетраэтоксисилана с последующим плавлением в блоки кварцевого стекла марки КС-4В [2]. Позже эта технология была внедрена на предприятии ОАО «ММЗ», которое производило блоки кварцевого стекла по техническим условиям ТУ 5933-030-12617929-98. Однако в последние годы производство кварцевого стекла в России значительно сократилось или полностью прекратилось: многие предприятия, ранее занимавшиеся его выпуском, либо свернули деятельность, либо приостановили производство. Данная ситуация требует принятия решительных мер по развитию национальной технологической базы и стимулированию внутреннего производства высокочистого кварцевого стекла, являющегося ключевым материалом для высокотехнологичных отраслей науки и промышленности.

ПАО «ПНППК» освоила технологию производства блоков кварцевого стекла с использованием золь-гель метода на основе тетраэтоксисилана. В рамках проекта «Особо чистый кварц» коллектив Завода особо чистого кварца самостоятельно разработал, собрал, смонтировал и модернизировал необходимое оборудование. Завершена интеграция разработанной опытной технологии в промышленное производство. Создан полный комплект конструкторской и технологической документации для производства кварцевого стекла особой чистоты марок КС-1, КС-15, КС-1.1 и КС-15.1. Освоена механическая обработка простых форм (резка, шлифовка, полировка, сверление) с чистотой поверхности на отдельных операциях до Ra = 0,2 нм. Освоены методики анализов стекла по [3]: показатель поглощения в ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной области ($\pm 0,01$ ppm); содержание ОН-групп в кварцевом стекле ($\pm 0,01$ ppm);

СЕКЦИЯ 4

двулучепреломление (± 5 нм/см); пузырность; включения; свили; мелкозернистая неоднородность. Разработаны уникальные методики контроля качества исходных компонентов, кварцевой крупки и кварцевого стекла: микропримеси в тетраэтоксисилане с пределом обнаружения не более 0,02 ppb ($2 \cdot 10^{-9}$ %); содержание ОН-групп в кварцевой крупке (± 1 ppm); содержание ОН-групп в кварцевом стекле ($\pm 0,01$ ppm), степень кристалличности кварцевой крупки (± 2 %); микропримеси в кварцевом стекле и кварцевой крупке с пределом обнаружения не более 0,001 ppm ($1 \cdot 10^{-7}$ %); температура стеклования кварцевого стекла (± 10 °С); внутренние напряжения в кварцевом стекле ($\pm 0,1$ нм/см). Основные свойства кварцевого стекла особой чистоты марок КС-1, КС-15, КС-1.1 и КС-15.1 согласно ПИКВ.200007.001 ТУ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства кварцевого стекла особой чистоты марок КС-1, КС-15, КС-1.1 и КС-15.1 согласно ПИКВ.200007.001 ТУ

№ п/п	Параметр		Значения параметров				Категория/класс по [2]
			КС-1	КС-15	КС-1.1	КС-15.1	
1	Размеры заготовок		Согласуются с заказчиком				
2	Показатель поглощения*, см ⁻¹ , не более	240 нм	0,030		0,055	0,060	Категории 01, 1, 2, 3
		Видимая область	0,005				
		2600-2800 нм	0,010	0,070	0,010	0,070	Категории 1, 2
3	ОН-группы, ppm, не более	На длине волны 2720 нм	1	15	1	15	
4	Люминесценция		Не допускается				Категория 1
5	Двулучепреломление, нм/см, не более		5		30		Категории 01, 1
6	Мелкозернистая неоднородность		Не допускается				Категория 01
7	Пузырность (пузыри диаметром менее 0,03 мм не учитывают)	Суммарная площадь, мм ² , сечений пузырей**	1		1		
		Среднее число пузырей**	6		6		Класс а
		Диаметр наибольшего пузыря, мм	0,2		0,2		Категории 01, 1, 2
8	Включения	Размер наибольшего включения**	0,2		0,2		Категории 01, 1
9	Содержание металлических примесей, ppm, суммарно не более <i>K, Na, Li</i> <i>Al, Ca, Fe, Mg, Ti, Cu, Cr, Mn</i>		0,5 0,3		0,7 0,5		

* Десятичный логарифм.

** В 100 см³, не более.

На сегодняшний день мощности Завода особо чистого кварца составляют порядка 2 500 кг кварцевого стекла в год. Кварцевое стекло производства ПАО «ПНППК» успешно прошло испытания в качестве толстостенных жакетных труб при изготовлении оптического волокна типа «Панда» и в качестве материала для производства чувствительных элементов твердотельных волновых гироскопов (ЧЭ ТВГ). Ведутся разработки в области изготовления кварцевых вейферов, объемной оптики, особо чистых материалов. Запланировано масштабирование технологии с целью увеличения мощности, размеров получаемых блоков, а также развитие направлений производства легированного кварцевого стекла.

Economics and Finance. 2015. V. 24. P. 734–742.

2. Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г. Прикладные разработки Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова от создания до 1990-х гг. Историческая справка // Пространство науки. 2024. Т. 1. № 2. С. 219–235.

3. ГОСТ 15130-86. Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ СО СТЕКЛОМ СЕРДЦЕВИНЫ СОСТАВА $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ

Бурмистров Д.Ф.¹, Яшков М.В.¹, Абрамов А.Н.¹, Лобанов А.С.¹, Липатов Д.С.¹, Елопов А.В.²,
Рюмкин К.Е.², Фирстов С.В.², Мелькумов М.А.²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
Нижний Новгород, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Научный центр волоконной оптики
им. Е.М. Дианова, Москва, Россия
e-mail: denburmistrov2001@gmail.com

Волоконные лазеры, работающие на висмутовых активных центрах [1], ассоциированных с кремнием (ВАЦ-Si), изготовленные на световодах со стеклом сердцевины на основе $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, с накачкой по оболочке в области 808 нм, испытывают эффект насыщения выходной мощности, вызванный большим временем релаксации с высоколежащего (3-го) уровня на метастабильный уровень [2]. Для изменения люминесцентных свойств ВАЦ-Si было предложено добавить к стеклу сердцевины оксид B_2O_3 , который сильно изменяет фононный спектр с образованием фононов с высокой энергией за счет образования связи В-О. В отличие от добавки фосфора, за счет которого большая часть висмута в стекле переходит в форму ВАЦ-Р, легирование бором, как оказалось, позволяет сохранить большую часть ВАЦ-Si.

Методом MCVD изготовлена серия заготовок и волоконных световодов с сердцевиной состава $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, легированных висмутом. В качестве прекурсоров бора и висмута использовались высокочистые BBr_3 и BiBr_3 . В изготовленных заготовках были измерены профили показателя преломления и распределения интенсивности люминесценции ВАЦ-Si по длине заготовки. Для измерения интенсивности люминесценции по длине заготовки применялась методика, описанная в работе [3]. В волоконных световодах, вытянутых из заготовок, измерены спектры оптических потерь и концентрации оксидов GeO_2 и B_2O_3 с помощью рентгеновского микроанализа. Для исследования влияния оксида бора на люминесцентные свойства ВАЦ-Si были отобраны образцы с низкой концентрацией оксидов $\text{GeO}_2 \sim 3$ моль% и $\text{B}_2\text{O}_3 \sim 4.5\text{-}6$ моль% и высокой концентрацией $\text{GeO}_2 \sim 11$ моль% и $\text{B}_2\text{O}_3 \sim 20\text{-}23$ моль%.

В Таблице 1 представлены поглощение слабого сигнала на длине волны 1400 нм, полученное методом “обрыва”; мольная доля оксидов GeO_2 и B_2O_3 ; разница показателей преломления сердцевины и оболочки, исследованных световодов.

Таблица 1. Свойства германо- и боросиликатных волоконных образцов

Образец	Поглощение@1.4мкм (дБ/м)	B_2O_3 (мол.%)	GeO_2 (мол.%)	$\Delta n \cdot 10^{-3}$
NoB	2.7	-	4.5	6
NoBi	0.25	20	10	10
LowB1	0.8	4.5	3.0	2
LowB2	0.55	6	3	3
HighB1	2.7	20	11	8
HighB2	1.25	23	11	9

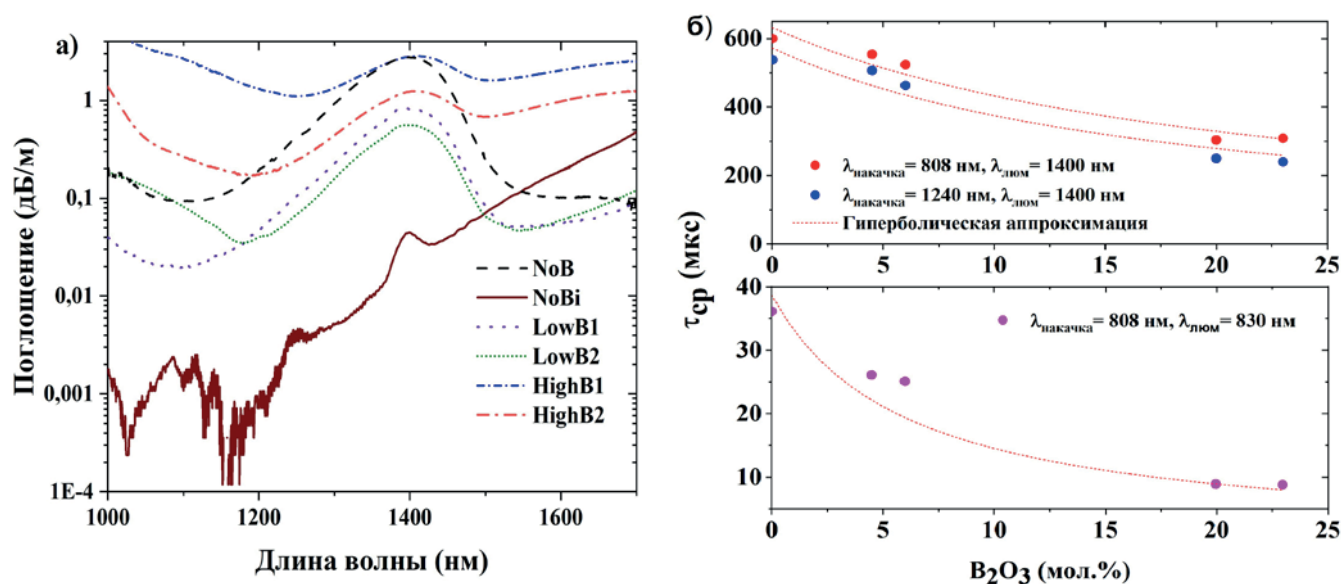


Рис. 1 а) Поглощение слабого сигнала в волоконных световодах. б) Зависимость среднего времени жизни люминесценции ВАЦ-Si на 830 и 1400 нм от концентрации бора.

На рис. 1 а) представлено поглощение слабого сигнала в изучаемых образцах. Поглощение на длине волны 1400 нм показывают относительную концентрацию ВАЦ-Si. Наличие плеча в длинноволновой области для образца NoBi является следствием наличия в стекле высокоэнергетичных фононов. Возникновение плеча в области 1,1 мкм обусловлено поглощением ВАЦ-B при наличии бора в образцах. В исследованных образцах были проведены измерения времени жизни люминесценции на длине волны 830 и 1400 нм при накачке на длине волны 808 и 1240 нм. Получена зависимость времени жизни люминесценции от мольной доли B_2O_3 , рис. 1 б). Уменьшение времени жизни с увеличением доли оксида бора в матрице стекла вызвано увеличением вероятности многофононной релаксации при увеличении числа фононов с высокой энергией.

В результате проделанной работы была изготовлена серия образцов висмутовых световодов с различной концентрацией оксида бора. В данных образцах измерены оптические потери и время жизни 2-го и 3-го уровней ВАЦ-Si. Результаты измерений показали, что, несмотря на высокую концентрацию оксида бора и образование ВАЦ-B, большая часть активного висмута сохранилась в форме ВАЦ-Si. Повышение концентрации бора от 0 до 20 моль% приводит к снижению времени жизни 3-го уровня ВАЦ-Si более чем в 3 раза, а 2-го уровня примерно в 2 раза. Таким образом, с одной стороны можно ожидать снижения эффекта насыщения выходной мощности лазеров с накачкой по оболочке за счет ускорения расселения 3-го уровня, но, в то же время, падение времени жизни 2-го уровня может существенно понизить КПД таких лазеров. В дальнейшем планируется провести исследование влияния оксида бора на свойства лазерной генерации в висмутовых световодах.

1. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Riumkin K.E., Shubin A.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. Bi-doped optical fibers and fiber lasers // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2014. V. 20. P. 111–125.

2. Vakhrushev A., Ososkov Y., Alyshev S., Khagai A., Umnikov A., Afanasiev F., Riumkin K., Firstova E., Guryanov A., Melkumov M., Firstov S. Output Power Saturation Effect in Cladding-Pumped Bismuth-Doped Fiber Lasers // J. Light. Technol. 2022. V. 41. N 2. P. 709–715.

3. Хопин В.Ф., Умников А.А., Гурьянов А.Н., Бубнов М.М., Сенаторов К.А., Дианов Е.М. Легирование заготовок волоконных световодов методом пропитки пористого слоя кварцевого стекла растворами солей // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 3. С. 363–368.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-19-00302.

СВЕТОВОДЫ С ПРЕДЕЛЬНО ВЫСОКИМ УРОВНЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ ОКСИДАМИ БОРА И ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Бурмистров Д.Ф.¹, Яшков М.В.¹, Липатов Д.С.¹, Заушыцина Т.С.², Цветков С.В.², Исакова Л.Д.²,
Агаханова В.А.², Лихачёв М.Е.^{1,2}

¹*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук
Нижний Новгород, Россия*

²*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Научный центр волоконной оптики
им. Е.М. Дианова, Москва, Россия
e-mail: denburmistrov2001@gmail.com*

Для целого ряда практических задач требуется создание волоконных световодов на основе кварцевого стекла, стекло сердцевин которых, имеют нестандартные составы для придания им новых свойств. Одним из интересных составов стекол сердцевин является кварцевое стекло, легированное двумя оксидами – германия и бора. Такие световоды представляют интерес для повышения фоточувствительности сердцевин (и, соответственно, увеличения наводимого показателя преломления и коэффициента отражения решеток показателя преломления, формируемых в световодах) [1]. Кроме того, такие световоды крайне интересны своими нестандартными акустическими свойствами, которые позволяют существенно изменять акустические свойства световода и повышать порог вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ) [2]. В обоих случаях крайне желательным оказывается достижение максимальных концентраций оксида германия и оксида бора в сердцевине при сохранении положительного, но при этом приемлемо низкого показателя преломления сердцевин ($\Delta n \sim 0.010$).

Целью настоящей работы являлось исследование получения стекол сердцевин световодов с максимально возможными концентрациями оксидов германия и бора, которые можно ввести в сердцевину световода, а также исследование свойства таких световодов.

Для изготовления заготовок световодов был использован стандартный MCVD процесс, где в качестве прекурсора бора использовался высокочистый BBr_3 (осч. 11-4). Если при небольших концентрациях оксидов GeO_2 и B_2O_3 изготовление таких заготовок не представляет собой трудную задачу, то при введении больших концентраций, заготовки световодов могут растрескиваться из-за высоких механических напряжений, связанных в основном с оксидом бора. Кроме того, с повышением концентрации оксидов GeO_2 и B_2O_3 в слоях наносимого стекла, возможно возникновение пузырей, что также приводит к разрушению заготовок.

Из полученных заготовок были вытянуты тестовые многомодовые световоды, в которых измерялись оптические потери и концентрации оксидов бора и германия с помощью рентгеновского микроанализа. Согласно данным микроанализа, максимально достигнутая концентрация оксидов GeO_2 и B_2O_3 составила суммарно немного менее 50 моль%. Измерения оптических потерь показали, что в области до 1300 нм, где не проявляется интенсивная полоса поглощения, связанная с фоновым краем поглощения в боросиликатных стеклах, оптические потери были менее 10–20 дБ/км. Такой уровень оптических потерь свидетельствует о высокой чистоте применяемого прекурсора бора и высокой оптической однородности стекла.

На конференции будут представлены результаты использования стекол такого состава для формирования специального акустического профиля в световоде, позволяющего подавить усиление ВРМБ более чем на порядок.

1. Mizunami T., Fukuda T., Hayashi A. Fabrication and characterization of long-period-grating temperature sensors using Ge–B-co-doped photosensitive fibre and single-mode fibre // Measurement Science and Technology. 2004. V. 15. N 8. P. 1467–1473.

2. Dragic P.D. Brillouin Gain Reduction Via B_2O_3 Doping // Journal of Lightwave Technology. 2011. V. 29. N 7. P. 967–973.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00302.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ УПРОЧНЕНИЕ СТЕКОЛ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В ИЗДЕЛИЯХ КОНСТРУКЦИОННОЙ ОПТИКИ

Виноградов Д.В., Шахгильдян Г.Ю.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: vdvhostagedaniil@yandex.ru

В настоящее время изделия конструкционной оптики (далее ИКО) активно применяются в авиации и космонавтике [1]. Стекло является основным материалом для создания ИКО, поэтому улучшение оптических и прочностных характеристик стекла являются важными задачами современного материаловедения. Термохимическое упрочнение стекла, или ионный обмен, на данный момент, является главным способом повышения прочности стекол для создания ИКО сложной геометрической формы, при этом другие возможные способы повышения прочности стекла, такие как воздушная или водная закалка, не всегда удовлетворяют необходимым требованиям [2]. В этой связи разработка режимов ионного обмена стекла, которые будут обеспечивать значительное увеличение его прочностных характеристик, при сохранении оптической прозрачности, является актуальной задачей.

Современные исследования в области ионного обмена стекол для ИКО концентрируются на изучении стекол алюмосиликатной системы. Так, в исследовании Селин Рагоен и др. [3] о влиянии содержания Al_2O_3 на свойства стекол, упрочненных ионным обменом, указывается, что стекла с повышенным содержанием Al_2O_3 обладают большим потенциалом для достижения наилучших прочностных характеристик, чем натриевосиликатные стекла. Эта особенность, в том числе, объясняется тем, что с увеличением содержания Al_2O_3 в стекле возрастает температура стеклования T_g (в рассматриваемой работе значение T_g стекла системы Na_2O-SiO_2 находится на уровне $500\text{ }^{\circ}C$, введение в состав 15 мол. % Al_2O_3 приводит к повышению T_g на $100\text{ }^{\circ}C$). Зная, что увеличение разницы между температурой стеклования и температурой проведения ионного обмена (T_{ex}) повышает величину образующихся в поверхностном слое стекла сжимающих напряжений, можно сделать вывод о том, что с повышением количества Al_2O_3 возрастает и величина сжимающих напряжений, за счет которых и увеличивается прочность стекла, что было экспериментально доказано в рассматриваемой работе [3]. Также перспективность использования алюмосиликатных стекол, упрочненных термохимическим способом, описана в работе Бруно Нуньеса и др. [4]. Авторы исследовали свойства стекол системы $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и установили, что в данной системе стекла обладают высшими показателями физико-механических свойств, которые дают возможность для их применения в качестве материала для экранов различных электротехнических приборов.

В ходе экспериментальных исследований было проведено упрочнение методом ионного обмена подготовленных образцов алюмосиликатного стекла (размером $15 \times 15 \times 3$ мм). Ионный обмен проводили при различных температурно-временных режимах ($440, 450, 460, 480\text{ }^{\circ}C$ в течение 1, 6, 24, 48 часов), используя печь сопротивления с фехрелевыми нагревателями, металлическую ванну с расплавом KNO_3 и металлическую сетку для погружения образцов в расплав.

В дальнейшем у термохимически упрочненных и исходных образцов стекла измеряли микротвердость по Виккерсу, в соответствии с ГОСТ 9450-76, с помощью микротвердомера HVS-1000. Измерение для каждого образца проводилось 10 раз, после чего полученные результаты усредняли. Полученные данные (рис. 1) демонстрируют повышение значений микротвердости исследуемого стекла с $5,75\text{ ГПа}$ (для исходного стекла) до $8,05\text{ ГПа}$ (для стекла, упрочненного в течение 48 часов при $450\text{ }^{\circ}C$). Также наблюдается выход значений на плато при длительности ионного обмена в 6 часов для всех четырех исследуемых температурных режимов.

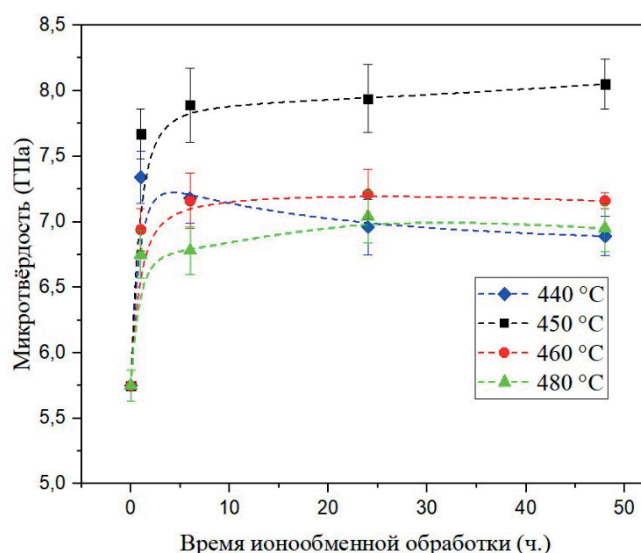


Рис. 1. Зависимость значений микротвердости исследуемых стекол от времени ионообменной обработки при 440 (синие ромбы), 450 (черные квадраты), 460 (красные круги) и 480 °C (зеленые треугольники).

Также исходные и упрочненные в течение 48 часов при различных температурах (440, 450, 460, 480 °C) образцы стекла, были исследованы на сканирующем двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600, при комнатной температуре в диапазоне волн: 300-1000 нм. Результаты показали, что термохимическое упрочнение незначительно влияет на коэффициент светопропускания (Т). Так, в сравнении с исходным, наибольшее снижение Т (до 1,21 %) наблюдается в диапазоне от 330 до 480 нм для образцов, обработанных при 480 °C. С уменьшением температуры влияние ионного обмена на Т уменьшается. При этом, для образцов стекол, упрочненных при оптимальном температурном режиме (450 °C), максимальное снижение Т не превышает 0,57 % и так же относится к диапазону от 330 до 480 нм, что является допустимым отклонением от коэффициента пропускания для исходного стекла.

Таким образом, в ходе исследования был разработан оптимальный температурно-временной режим термохимического упрочнения алюмосиликатного стекла, который включает в себя обработку стекла в расплаве KNO_3 при 450 °C в течение 48 часов. При указанном режиме значения микротвердости стекла достигают наибольших средних значений (8,05 ГПа), при этом коэффициент светопропускания снижается в допустимых пределах. Также необходимо отметить, что образцы стекла, упрочненные в течение 6 и 24 часов, обладают близкими к наибольшим значениям микротвердости, что может способствовать повышению вариативности при производстве ИКО, за счет сокращения времени стадии упрочнения, при малых потерях в прочности. Исследования этой темы остаются крайне актуальными, в виду необходимости дальнейшего изучения влияния ионного обмена на различные свойства стекол, которые важны для создания новых ИКО.

1. Конструкционная оптика / М. А. Артюхина, С. Р. Бекмухамедова, В. А. Брест [и др.]; Под ред. В.Ф. Солинова – Москва: АБ «Интер», 2017. 284 с.
2. Бутаев А. М. Прочность стекла. Ионообменное упрочнение. Махачкала: Изд-во ДГУ, 1997. 133 с.
3. Ragoon C., Sen S., Lambricht T., Godet S. Effect of Al_2O_3 content on the mechanical and interdiffusional properties of ion-exchanged Na-aluminosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2017. V. 458. P. 129–136.
4. Nunes B., Pinho I., Fernandes J.C., Almeida R.M., Santos L.F. Mechanical properties of ion-exchanged alkali aluminosilicate glass // International Journal of Applied Glass Science. 2023. V. 14. N 1. P. 155–164.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ИМИТАТОРА ПЕРЛИТСОДЕРЖАЩИХ РАО

Власова Н.В., Козлов П.В., Поляков Е.В., Зорин Е.С., Ремизов М.Б., Брайчун Е.С.
ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск, Россия
e-mail: cpl@po-mayak.ru

На ФГУП "ПО "Маяк" при очистке азотнокислого раствора ОЯТ от взвесей применяются патронные фильтры с намывным слоем перлита. После окончания фильтроцикла патронные фильтры подвергаются регенерации, в ходе которой перлит вместе с взвесями направляется в специализированные щелевые хранилища. При длительном хранении перлитной пульпы возможна разгерметизация емкостей за счет коррозионного воздействия отходов на материал емкости и поступление радионуклидов в окружающую среду.

Технологии извлечения и переработки перлитных пульп в настоящее время не существует, поэтому все образующиеся отходы этой группы продолжают направляться в хранилище и, по мере заполнения хранилищ, все более острой становится проблема утилизации данных отходов.

Одним из способов переработки перлитсодержащей пульпы может быть ее остекловывание [1]. В данной работе синтезированы и исследованы алюмофосфатные стекла (АФС) с различным включением модельной перлитсодержащей пульпы. Для исследований был выбран следующий состав стеклофритты, близкий к регламентным значениям цеха остекловывания радиохимического завода ФГУП «ПО «Маяк»: Na_2O – 27,2 %, P_2O_5 – 54,7 %, Al_2O_3 – 18,1 %.

Модельная перлитсодержащая пульпа получена фильтрованием имитатора растворенного высокообогащенного ОЯТ через перлитный фильтр [2].

Для варки стекол использован лабораторный индукционный плавитель типа «горячий тигель», главным элементом которого является индукционный нагреватель Микроша-3000.

Были рассчитаны четыре состава алюмофосфатных стекол с массовым содержанием модельной перлитсодержащей пульпы по сухому остатку – 5%, 10%, 15%, 20%. Количества алюмофосфатной фритты, перлитсодержащей пульпы и металло-сферического порошка (МСП) приведены в таблице 1. МСП добавляли для моделирования металлической фазы, присутствующей в растворенном ОЯТ, которая представляет собой не растворившиеся конструкционные элементы ОЯТ.

Таблица 1 – Соотношение пульпы, фритты и МСП в образцах АФС – 5,10,15,20

Образец	Содержание пульпы сухой/влажной, %	Объем пульпы, см ³	Масса пульпы (влажной), г	Масса пульпы (сухой), г	Масса фритты, г	Масса МСП, г
АФС-5	5/15	9,19	10,39	3,5	66,5	0,34
АФС-10	10/30	15,75	17,82	6	54	0,58
АФС-15	15/45	23,62	26,73	9	51	1,02
АФС-20	20/59	31,50	35,64	12	48	1,16

В металлический тигель помещали навеску стеклофритты, перлитсодержащей пульпы и МСП в расчетных количествах, перемешивали. Смесь высушивали на песчаной бане при температуре 350°C. После сушки остывший тигель с подсушенной смесью помещали в плавильный узел индукционного нагревателя. На всем диапазоне температур контролировали процесс путем визуального осмотра содержимого тиглей. По мере стабильного оседания содержимого тигля проводили подъем мощности индуктора, соответственно и температуры.

Термопара была размещена над поверхностью расплава, по ее показаниям определяли динамику изменения температуры, периодически опускали термопару в расплав и также фиксировали температуру в расплаве. После выдержки составов при температуре 1150°C (в расплаве) в течение двух часов тигель со стеклом извлекали из плавильного узла и, либо сливали в

изложницы, либо оставляли остывать в тигле на воздухе.

Однородность образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В результате исследований однородности АФС образцов методами РФА и СЭМ можно заключить, что среди исследованных образцов полностью соответствующие требованиям НП-019-15 по однородности отсутствуют, поскольку все образцы содержат не полностью растворившиеся частицы МСП. Однако, следует отметить, что образец АФС-5 полностью рентгеноаморфен и коэффициенты вариации содержания основных матричных компонентов для него не превышают 10 %. Остальные образцы имеют в своем составе кристаллические фазы (графит, SiO_2 , AlPO_4 , NaAlPO_4 , Al_2SiO_5), доля которых прогнозируемо растет с увеличением степени включения имитатора перлитной пульпы, а также коэффициенты вариации содержания основных матричных компонентов превышают 10 %.

Провели исследование на прочность образцов стекол, показавших наилучшие результаты по однородности материала. Испытание на сжатие проводилось на образцах цилиндрической формы. Перед отливкой образцов стекломатериал выдерживали при температуре 1150 °С в течение 2 ч в индукционном нагревателе Микроша-3000. Далее расплав стекла отливали в металлическую форму диаметром 15 мм и высотой 20 мм так, чтобы полусферическая отлитая часть возвышалась над формой. После этого образец шлифовали до достижения высоты 15 мм и параллельности плоских граней цилиндра и направляли на определение прочности на сжатие с использованием универсальной гидравлической машины.

Значение предела прочности для наиболее однородного образца АФС-5 составляет 55 МПа, что превышает значение 41 МПа, удовлетворяя требования НП-019-15 в отношении прочности стеклоподобного компаунда.

Исследование химической устойчивости стекол проводили по методу длительного выщелачивания, согласно ГОСТ Р 52126-2003. Растворы анализировали на содержание элементов методом ICP-MS. Определение химической устойчивости выполняли только для образца стекла, характеризующегося лучшими показателями однородности – АФС-5. Рассчитали показатели скорости и степени выщелачивания для основных матричных компонентов: Na, Al, P. Скорость выщелачивания Na на 1 сут составила $1,1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), что очень близко к нормативной величине для цезия – $1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Для стекла АФС-5 по выщелачиванию натрия нормативная величина достигается уже на 3 сут. Низкие скорости выщелачивания остальных матричных компонентов (менее $4 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) на 1 сут) также свидетельствуют о высокой химической устойчивости полученного стекла. Можно заключить, что включение в алюмофосфатное стекло перлитсодержащей пульпы в количестве 5 % массовых незначительно влияет на химическую устойчивость стекла.

По итогам данного этапа работы определено, что для АФС наиболее соответствующим требованиям НП-019-15 является вариант включения перлитной пульпы в АФС со степенью включения не более 5 %. Работы по поиску оптимального состава стекломатрицы для включения перлитной пульпы на сегодняшний день не закончены и будут продолжены.

1. Шайдуллин С.М., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Ремизова В.А., Бобров П.А., Зубриловский Е.Н. // Разработка технологии иммобилизации перлитных пульп, образующихся при переработке ОЯТ // Тезисы докладов 6-ого научно-технического семинара «Проблемы переработки и кондиционирования РАО». – Санкт-Петербург. – 26-29 июня 2023. – С. 59-63.

2. Бобров П.А., Ремизова В.А. Определение состава осадков, образующихся при фильтрации растворов от переработки облучённого ядерного топлива реактора БН-600 // Вопросы радиационной безопасности. – № 2, 2023. – С. 28-33.

**ВЫСОКОДИСПЕРСНОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО В ТЕХНОЛОГИИ ВКВС И
КЕРАМОБЕТОНОВ В СИСТЕМАХ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$**

Дякин П.В.^{1,2}, Пивинский Ю.Е.¹, Вихман С.В.²

¹ ООО Научно-Внедренческая Фирма “Керамбет-Огнеупор”, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dyakin@mail.ru

Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) высокоглиноземистого состава применяются в технологии формованных и неформованных керамобетонов в системах: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$. При получении ВКВС в состав мелющей загрузки вводится 10-12 % (по твердому) высокодисперсное кварцевое стекло –ВДКС ($d_{\text{max}} = 30\text{--}40$ мкм). С учетом эффекта селективного измельчения в конечной суспензии размер частиц плавленого кварца составляет 2-3 мкм и значительная доля (5-10 %) находятся в нанодисперсном состоянии. Мокрый помол ВКВС боксита совместно с добавкой высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) осуществляется в щелочной области pH, что способствует увеличению доли растворимого кремнезема как наиболее активного нанохимического компонента, способствующего проявлению вяжущих свойств суспензий. В отличие от метода с постадийной загрузкой, применяющегося при помоле ВКВС на основе боксита, в случае введения ВДКС последние получены при одностадийной загрузке. При этом значительно сокращается время мокрого помола. Кроме положительного “технологического” не менее важным оказался и обнаруженный коллоидно – химический эффект. ВКВС боксита, полученные совместным мокрым помолом с ВДКС, по своим реотехнологическим характеристикам кардинально отличаются от ВКВС боксита. Характерно, что оба положительных фактора (как технологический, так и коллоидно-химический) были обнаружены не только на ВКВС боксита с различным содержанием Al_2O_3 , но и на ВКВС муллита, высокоглиноземистого шамота, плавленого корундомуллита, корунда, а также ВКВС композиционного состава: боксит-корунд, боксит - плавленый бокситокорунд и др. Изучен фазовый состав и структура наночастиц ВДКС матричной системы на основе ВКВС боксита композиционного состава. Определена их комплексная положительная роль в технологии ВКВС и керамобетонов: на стадии получения ВКВС и формовочных систем они способствуют достижению оптимальных реотехнологических свойств; на стадии разогрева, обжига или службы определяют существенный рост прочности; способствуют формированию нанопористой структуры, непроницаемой для шлаков и расплавов; образованию вторичного муллита, что сопровождается определенным ростом, компенсирующим усадочные эффекты. При этом достигается объемопостоянство керамобетонов. На рисунке 1 представлены электронные снимки структуры матричной системы после сушки при 120 °С (рис. 1а) и обжига при 1400 °С (рис. 1б).

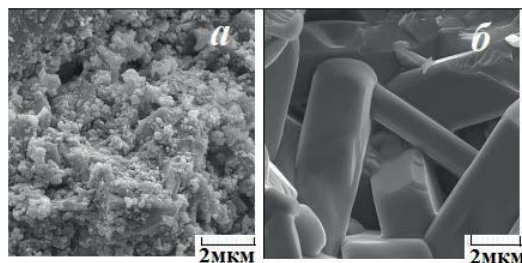


Рис. 1. Электронные снимки структуры матричной системы после сушки при 120 °С (а) и обжига при 1400 °С (б)

Из рисунка 1 следует, что основным процессом при $T_{\text{обж}} 1400$ °С является образование кристаллов вторичного муллита призматической формы (рис.1 б).

**ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ СУСПЕНЗИИ
КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА И ЛИТЕЙНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Дякин П.В.^{1,2}, Пивинский Ю.Е.¹, Вихман С.В.²

¹ООО Научно-Внедренческая Фирма “Керамбет-Огнеупор”, Санкт-Петербург, Россия

²СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dyakin@mail.ru

Высококонтрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) кварцевого стекла нашли широкое применение в АО “Динур” в производстве центробежноформованных сталеразливочных стаканов, труб и изделий для различных областей промышленности [1]. В настоящей работе поставлена задача изучения влияния дисперсности и зернового распределения частиц твердой фазы ВКВС непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца) на кинетику спекания и свойства материалов на его основе. Получение ВКВС кварцевого стекла осуществляют методом мокрого измельчения в шаровых мельницах объемом 3,2 м³. Процесс проходит при высокой концентрации твердой фазы, предельном разжижении, повышенной температуре (70 - 90 °С). На конечной стадии измельчения ВКВС имеет полидисперсное распределение частиц по размерам, при этом за счет механохимических процессов “нарабатываются” наночастицы.

В таблице 1 и 2 представлены характеристики исходных ВКВС и литейных систем с зернистым заполнителем. Составы ВКВС и литейных систем на их основе характеризуются существенно разными показателями. Основными из них являются исходная концентрация твердой фазы (C_V), зерновой состав и пористость полученного полуфабриката.

Таблица 1. Характеристика исходных ВКВС

Суспензия	Плотность, г/см ³	Объемная концентрация C_V	Содержание частиц, %, размером, мкм			Медианный диаметр d_{med} , мкм	$P_{отл}$, %
			<2	<5	>63		
1	1,91	0,76	15	40	13	7,5	11,1
2	1,73	0,61	61	95	–	1,5	21,6
3	1,80	0,67	43	73	5,2	4,7	17,3
4	1,91	0,76	27	41	9,3	9,2	12,5

ВКВС составов 1 и 4 получены в промышленных мельницах и характеризуются плотностью 1,91 г/см³, их отличием является содержание тонкодисперсных фракций (<2 мкм). Суспензия 2 представлена высокодисперсным сливом центробежного формования, суспензия 3 приготовлена на основе комбинации двух составов - 1 (40 %) и 2 (60%).

Для получения литейных систем с зернистым заполнителем (табл. 2) использовали дробленое стекло фракции 0,1–1,0 мм. Содержание частиц крупнее 0,315 мм - 55 %, более крупных 0,45 мм — 35 %.

Таблица 2. Характеристика литейных систем с зернистым заполнителем

Литейная система	Плотность, г/см ³	C_V	Состав, % (по сухому)		Содержание частиц, %, размером, мкм			$P_{отл}$, %
			суспензия	заполнитель 0,063–1 мм	<2	<5	0,063–1мм	
1	1,95	0,775	70	30	10,5	29	38	10,2
2	1,85	0,71	40	60	25	38	60	15,2
3	1,88	0,73	55	45	19	40	47	10,9

В исследованиях изучено влияние процесса спекания на показатели пористости, плотности, пределов прочности при изгибе и сжатии образцов на основе ВКВС кварцевого стекла с различными

дисперсностью и плотностью, а также аналогичных отливок с керамобетонной структурой, с разным содержанием зернистого заполнителя. Максимальные значения механической прочности достигнуты после выдержки (1 час) при 1250 °С. При этом усадка при спекании образцов основного состава не превышает 1 %, прочность при изгибе достигает 45 МПа, пористость в интервале 7–9 %.

Исследованы свойства наночастиц, определена их эффективность в технологии ВКВС кварцевого стекла и литейных систем на их основе. На рис 1 (а) представлено распределение частиц твердой фазы слива центробежного формования (табл. 1, состав 2), (б) - снимок АСМ-трехмерное изображение поверхности, (в)-электронный снимок наночастиц, выделенных из слива ВКВС кварцевого стекла.

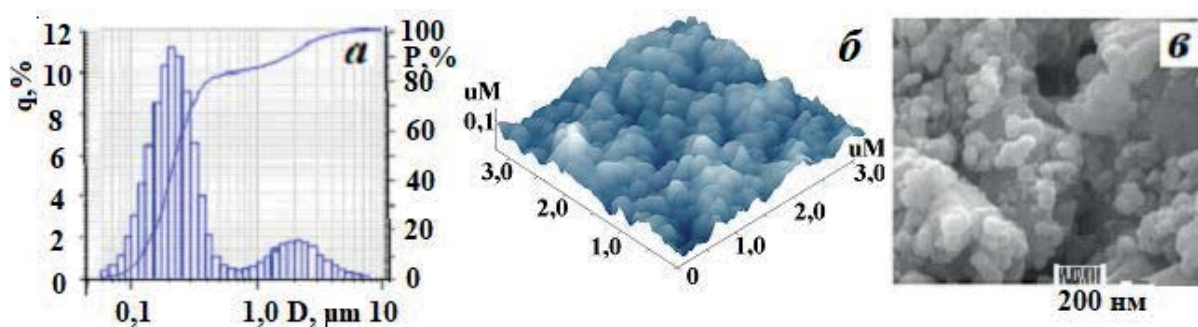


Рис. 1. а – распределение частиц твердой фазы слива (табл.1, состав 2), б – снимок АСМ, в – электронный снимок структуры наночастиц, выделенных из слива ВКВС.

Установлена комплексная положительная роль наночастиц в технологии ВКВС и литейных систем. Так, на стадии получения ВКВС и литейных систем они способствуют достижению оптимальных реотехнологических свойств, на стадии сушки и обжига - росту механической прочности, формированию тонкопористой структуры, непроницаемой для расплавов и шлаков, что значительно увеличивает срок службы изделий.

Состав № 1, (таблица 2) литейной системы с зернистым заполнителем использован в производстве кварцевых стаканов. На рис. 2 представлены изделия с применением литейных систем на основе ВКВС, а также кварцевый сталеразливочный стакан до и после службы (д).

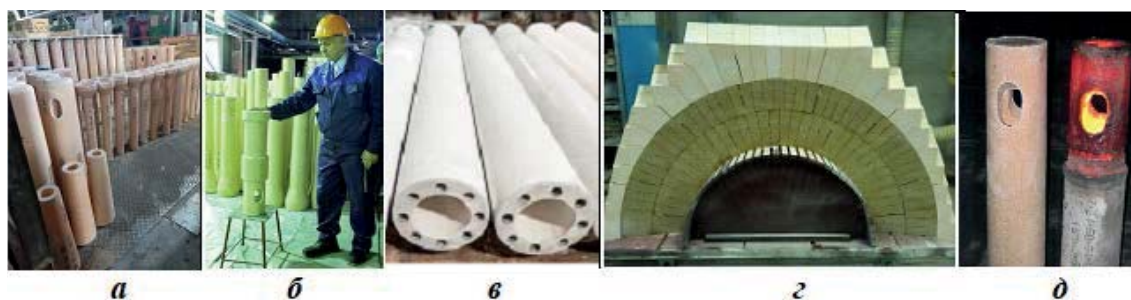


Рис. 2. Изделия на основе ВКВС кварцевого стекла: а – кварцевые изделия (трубы, стаканы); б – кварцевый сталеразливочный стакан с утолщенной стенкой шлакового пояса; в – оболочки роликов печей для термообработки специальных марок листовой стали; г – штуцер горячего дутья воздухонагревателя доменной печи, собранный из комплекта кварцевых керамобетонных блоков; д – кварцевый сталеразливочный стакан до и после службы.

1. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В. Бесцементные огнеупорные бетоны: монография. Санкт-Петербург: Химиздат, 2023. 240 с.

ОСТЕКЛОВАНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ПЕРЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПУЛЬП

Еремяшев В.Е.¹, Власова Н.В.^{1,2}, Кориневская Г.Г.¹, Шайдуллин С.М.^{1,2}, Живулин Д.Е.^{1,3}

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии
Уральского отделения Российской академии наук, Миасс, Россия

²Производственное объединение «Маяк», Озерск, Россия,

³Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
e-mail: vee-zlat@mineralogy.ru

В рамках поиска подходов к остекловыванию ранее накопленных перлитсодержащих радиоактивных пульп выполнено исследование образцов стеклосодержащих матричных материалов, полученных на основе двух видов алюмоборосиликатной фритты с добавлением разного количества перлитового материала, применяемого в фильтрах очистки радиоактивных растворов.

Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции зафиксировано формирование однородного вещества со структурой стекла, определен его конечный химический состав. Установлены диапазоны содержаний основных компонентов в расплаве, обеспечивающие полное плавление исходной смеси и достижение необходимой вязкости расплава при температурах промышленного остекловывания ВАО. Методами ИК спектроскопии и спектроскопии КР выполнена оценка структуры вещества на анионном уровне, определены основные структурные единицы сетки образующего стекла, оценка и сравнение их структурно-химических особенностей.

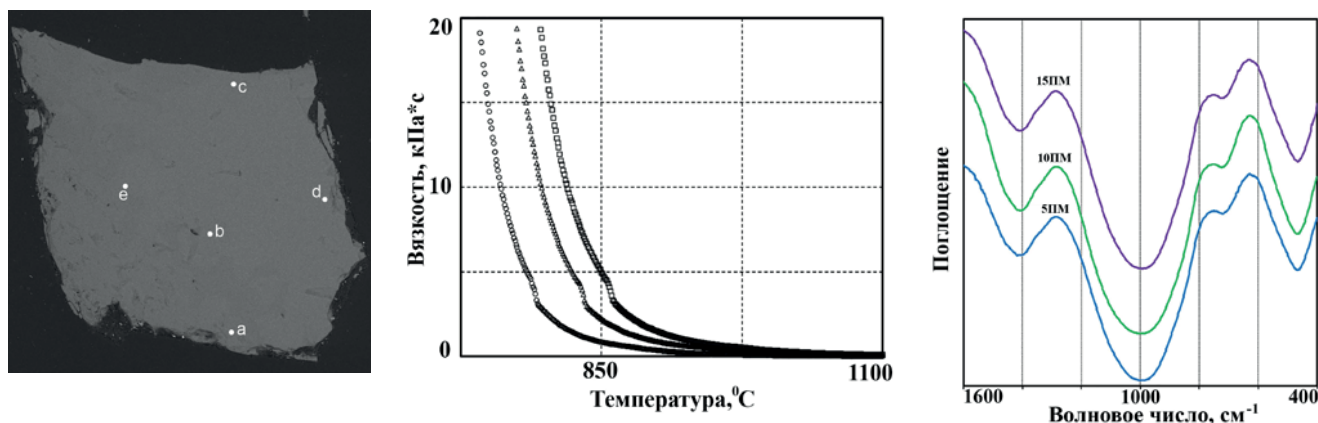


Рис. 1. Изображение полированной поверхности одного из синтезированных образцов с обозначением исследованных точек во вторичных электронах(слева), данные определения вязкости и ИК спектры образцов матричных материалов одной из серий

В рамках стандартных экспериментальных процедур произведена оценка термической устойчивости получаемых материалов, установлены закономерности плавного изменения плотности и термических свойств в зависимости от типа фритты и концентрация компонентов перлитового материала в исходной смеси. На основе полученных данных для каждого вида алюмоборосиликатной фритты сделан вывод об оптимальном содержании перлита в составе смеси при остекловывании перлитсодержащих радиоактивных пульп.

Сформулированы рекомендации о возможности применения исследованных составов и рецептур при остекловывании высокоактивных перлитсодержащих пульп в соответствии с регламентными требованиями с необходимой корректировкой этих требований к конечному состоянию получаемых материалов, а также рекомендации по совершенствованию методов применения данного вида материалов для иммобилизации других видов ВАО.

Исследование выбранными методами и обработка результатов выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00252, <https://rscf.ru/project/25-23-00252/>

**ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ МЕТОДОМ
ВАКУУМНОГО МОЛЛИРОВАНИЯ ИЗ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА**

Козицын И.П.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kozitsyn.1968@mail.ru*

Моллирование, как метод формования плоского стекла, известен уже не одно тысячелетие. Если до 20-го века он имел вспомогательное значение, как одна из стадий производства листового стекла, то с появлением современных способов изготовления листового стекла он приобрел новое направление применения.

Несмотря на усложнение требований к изделиям принципиальные приемы их изготовления остаются на прежнем уровне и сводятся в основном к методам гравитационного моллирования и плоской деформации листа стекла. В некоторых случаях в качестве вспомогательных применяют приемы механической или вакуумной деформации. При этом используется крайте узкий интервал температур для моллирования 620–750 °С, позволяющий проводить деформацию стекла лишь на больших радиусах кривизны. Использование преимуществ метода моллирования листового стекла для создания изделий с малыми радиусами кривизны и сложным рельефами поверхности известными методами не представляется возможным [1].

Целью работы являлась разработка технологии моллирования листового стекла в вакуумную форму с закрепленным краем для создания изделий со сложным несимметричным рельефом.

Объектом исследования было листовое оконное стекло состава 71,5–72,5 % SiO₂, 2,8–4,2% Al₂O₃, 13–14,3% Na₂O, меньше 0,2% K₂O, 8–9%CaO, 2,8–4% MgO все остальное менее 0,1%. Предметом исследования было влияние отклонения составов стекла по свойствам допустимых ГОСТ 111-2014 «Стекло листовое» на процесс моллирования.

В результате проведенной работы были исследованы и установлены зависимости в системе температура-деформация-вязкость для плоского стекла в диапазоне $9 > \lg(\eta) > 5$ [2]. Разработан метод определения вязкости стекла по имеющемуся аналогу для листовых стекол, позволяющий корректировать температуру моллирования без проведения большого количества лабораторных исследований. Получены функциональные зависимости разряджения в форме и температуры моллирования

$$T = 3,8 \exp(3,25 \cdot P) + 775$$

$$P = 0,31 \ln(T - T_o) - 0,41$$

где T – температура моллирования, °С;

T_o – температура заполнения при нулевом остаточном давлении в форме, °С;

P – остаточное давление в форме моллирования, МПа

Был разработан и запатентован метод объемной деформации плоского стекла при моллировании в вакуумную форму с закрепленным краем [3]. Преимущества метода – возможность изготовления объемных изделий методом моллирования с малыми радиусами поверхности и с отрицательными углами моллирования. Кроме того, вакуумный способ моллирования ведет к значительному снижению времени моллирования, что особенно важно при моллировании стекол, склонных к кристаллизации. Определенные в ходе эксперимента технологические параметры процесса (температура, разряджение, время) показывали возможность достижения полного заполнения формы при температурах, гораздо более низких, чем при классическом моллировании.

Установлены зависимости и предложен расчет изменения толщины плоского стекла при моллировании в вакуумную форму от типа формы, температуры и разряджения.

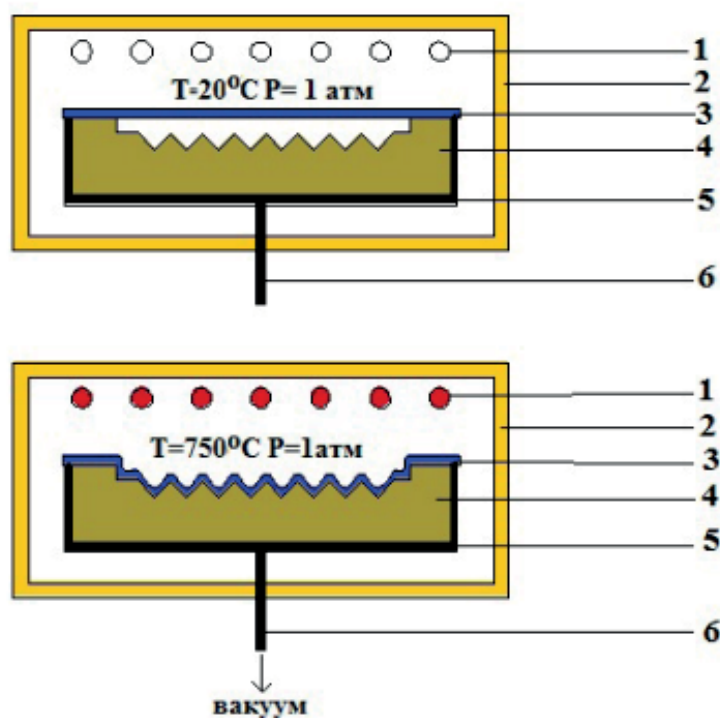


Рис. 1. Схема вакуумного моллирования плоского стекла: 1 – нагреватели; 2 – камерная печь; 3 – моллируемое стекло; 4 – форма для моллирования; 5 – опока; 6 – вакуумная трубка

1. Козицын И.П., Жукова Л.Т. Технологические проблемы применения объемного моллирования стекла в ювелирном искусстве // Дизайн. Материалы. Технология. 2021. № 1(61). С. 90–95.

2. Жукова Л.Т., Козицын И.П. Исследование влияния геометрии формирующих элементов на процесс вакуумного моллирования плоского стекла // Технология художественной обработки материалов: материалы XXIV всероссийской научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 08–12 ноября 2021 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2021. С. 313–319.

3. Патент № 2607841 С1 Российская Федерация, МПК C03B 23/035. Способ вакуумного моллирования и устройство для его реализации: № 2015149541: заявл. 18.11.2015; опубл. 20.01.2017 / И. П. Козицын; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургская Государственная художественно-промышленная Академия имени А.Л. Штиглица".

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ СТЕКЛОВИДНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ SnO_2 ПЛЕНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ ФТОРОМ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОПТО- И МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Коваленко А.С.¹, Кушакова А.И.^{1,2}, Николаев А.М.¹, Бондарь Е.А.³, Шилова О.А.^{1,2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ), Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Физико-технический институт, Satbayev University, Алматы, Казахстан
e-mail: anastasia.kushakova@mail.ru

Диоксид олова (SnO_2) – перспективный материал для прозрачных электропроводящих плёнок, используемых в электронике и фотонике благодаря высокой прозрачности, электропроводности и химической стабильности. Он широко применяется в солнечных элементах, дисплеях и сенсорах [1]. Фторирование SnO_2 -плёнок, особенно полученных золь-гель методом, снижает сопротивление и повышает концентрацию носителей заряда, улучшая электронные свойства для оптоэлектронных устройств [1]. Однако при этом возникает проблема сохранения

высокой прозрачности пленок.

Целью данного исследования является изучение влияния условий синтеза фторированных тонких пленок SnO_2 , полученных золь-гель методом, на их прозрачность, морфологию и электропроводность.

Тонкие пленки получали золь-гель методом, используя $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NH_4F в качестве прекурсоров. Три фактора, характеризующие условия синтеза, варьировали на 3-х уровнях – А, В, С (Таблица 1). Золь наносили на стеклянную подложку методом спин-коатинга, затем высушивали при комнатной температуре. Термообработка проводилась при 450°C , что способствовало формированию кристаллической структуры и улучшению проводимости пленок [2].

Таблица 1. Планирование эксперимента по методу латинского квадрата.

Фактор В: количество фтора, ат. %	Фактор А: тип органического растворителя		
	А1 – этанол	А2 – бутанол-1	А3 – изопропанол
В1 – 5	С1 – 10 слоев (№1)	С3 – 20 слоев (№2)	С2 – 15 слоев (№3)
В2 – 10	С2 – 15 слоев (№4)	С1 – 10 слоев (№5)	С3 – 20 слоев (№6)
В3 – 15	С3 – 20 слоев (№7)	С2 – 15 слоев (№8)	С1 – 10 слоев (№9)

Прозрачность пленок оценивали с помощью УФ-спектрометрии (Рис. 1). Пленки обладали прозрачностью в видимой области от 70 до 86 %. Пленки, изготовленные с использованием этилового спирта и минимальным количеством фтора, продемонстрировали наилучшую прозрачность в видимой области (86%). Это связано с изменением микроструктуры материала.

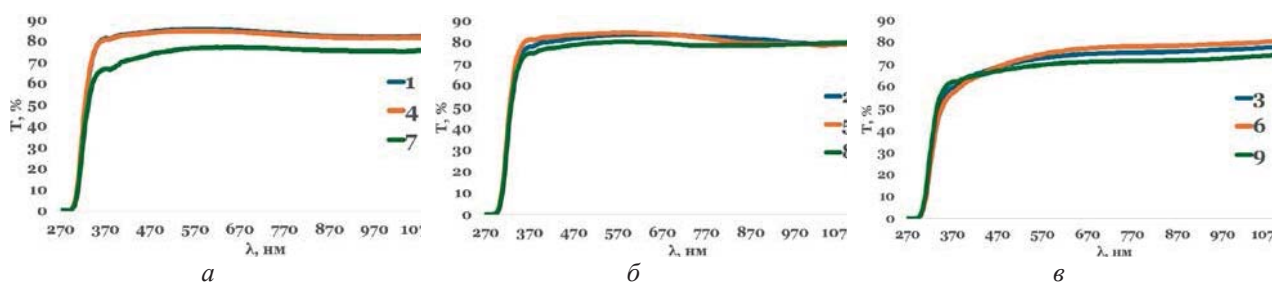


Рис. 1. Спектры пропускания тонких пленок $\text{SnO}_2\text{-F}$, полученных на основе спиртов: а – этиловый (позиция в квадрате: 1,4,7); б – бутиловый (позиция в квадрате: 2,5,8); в – изопропиловый (позиция в квадрате: 3,6,9).

Исследование морфологии пленок визуально (невооруженным глазом) и с помощью оптического микроскопа (Рис. 2) выявило, что пленки имеют гладкую и однородную поверхность с минимальным количеством дефектов. Увеличение содержания в пленках фтора приводит к увеличению количества кристаллов в них.

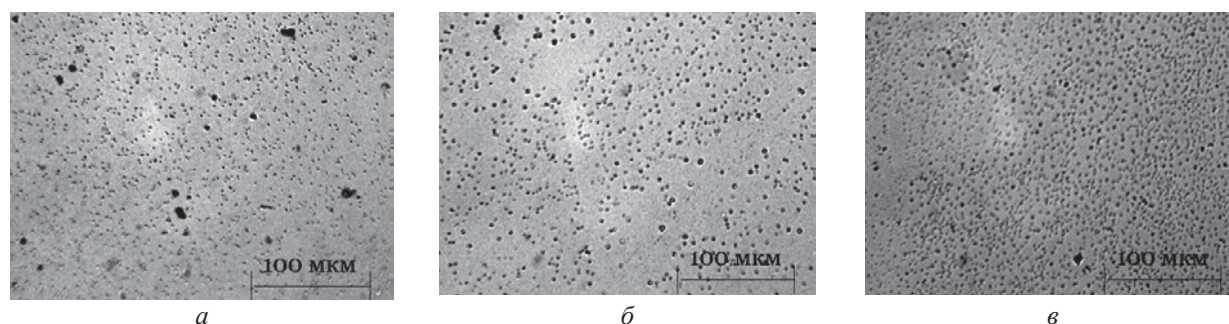


Рис. 2. Морфология тонких пленок $\text{SnO}_2\text{-F}$, полученных из пленкообразующих растворов на основе этилового спирта. Позиция в квадрате: а – 1, б – 4, в – 7.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление полученных пленок исследовали четырехзондовым методом с использованием циклической вольтамперометрии. Значения варьировались от $3 \cdot 10^9$ до $14 \cdot 10^{10}$ Ом/квадрат (Рис. 3). Наименьшее удельное сопротивление ($3 \cdot 10^9$ Ом/квадрат) было зафиксировано у пленки, полученной из золя на основе изопропилового спирта, с максимальным содержанием F и при наибольшем количестве слоев (положение в таблице: 6). Пленки на основе бутилового спирта обладали сопротивлениями, близкими к показателям стеклянной подложки без покрытия.

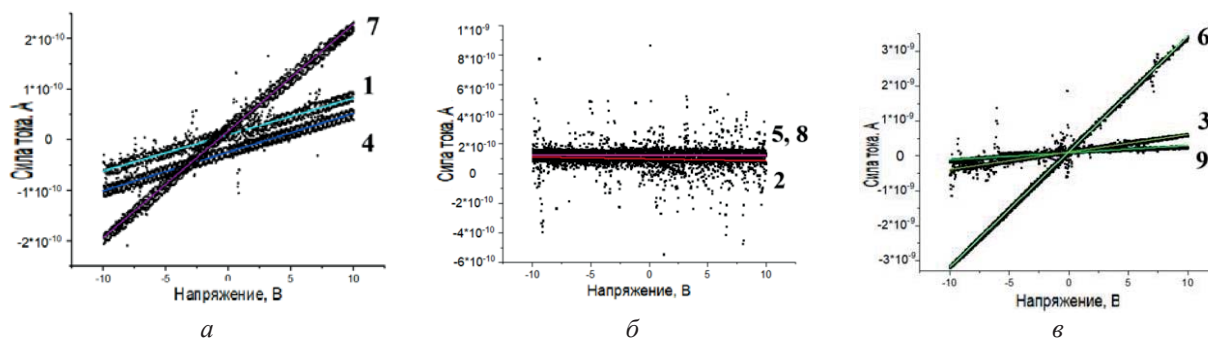


Рис. 3. Вольтамперные характеристики пленок, полученных на основе спиртов: а – этиловый (1,4,7), б – бутиловый (2,5,8), в – изопропиловый (3,6,9).

Проведённое исследование показало, что условия синтеза существенно влияют на свойства фторированных плёнок SnO_2 , полученных методом золь-гель. Наилучшие оптические и электрические характеристики продемонстрировали плёнки, изготовленные с использованием изопропилового спирта и с повышенным содержанием фтора. Такие плёнки обладают высокой прозрачностью, однородной структурой и низким удельным сопротивлением, что делает их перспективными для применения в оптоэлектронных устройствах нового поколения.

1. Jiang L., Li Q., Li B., Guo S., Li S., Zhang X., Tang X. Efficient and stable perovskite solar cells via oxalic acid doped SnO_2 nanocrystals with surface-defect passivation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024. Vol. 702, P. 2, 135052. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135052>.

2. Adamczyk A, Brylewski T, Szymczak P. The Influence of Ag Addition and Different SiO_2 Precursors on the Structure of Silica Thin Films Synthesized by the Sol–Gel Method // *Molecules*. 2024. Vol. 29. No. 19. 4592. <https://doi.org/10.3390/molecules29194592>.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОВОДОВ С СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ АЛЮМОФОСФОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО Nd И V

Лобанов А.С.¹, Абрамов А.Н.¹, Афанасьев Ф.В.¹, Давыдов Д.А.², Алешкина С.С.²,
Хегай А.М.², Лихачев М.Е.², Фирстов С.В.², Липатов Д.С.¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН, Москва, Россия

e-mail: lobanov@ihps-nnov.ru

Уникальные свойства кварцевого стекла, такие как прозрачность в видимой и ближней ИК области, химическая инертность, механическая прочность (обусловлено прочной кремнекислородной сеткой) делают его основным материалом для изготовления волоконных световодов. Вместе с тем, малое количество немостиновых атомов кислорода ограничивает концентрационный предел вхождения ионов РЗЭ (имеющих большой радиус и положительный заряд) менее 0.1 ат.%. Свойства кварцевого стекла как основы (матрицы) можно улучшить введением оксидов фосфора или алюминия, снижающих прочность кварцевой сетки, что увеличивает растворимость оксидов РЗЭ на 2 порядка [1]. Одновременное введение в кварцевое стекло равных количеств Al_2O_3 и P_2O_5 приводит

к полной ассоциации легирующих оксидов в AlPO_4 , причем берлинитная форма AlPO_4 по параметрам кристаллической ячейки полностью аналогична α -кварцу. В этом случае структура алюмофосфоросиликатного (APS) и кварцевого стекол полностью аналогична, вследствие чего данные стекла имеют одинаковый показатель преломления и близкие значения плотности и КТР. Однако наличие AlPO_4 тетраэдров резко повышает растворимость оксидов РЗЭ в APS матрице по сравнению с кварцевым стеклом.

К настоящему времени APS стекла широко использовались для изготовления высоколегированных одномодовых эрбиевых и иттербиевых световодов с LMA (large mode area) геометрией, предназначенных для волоконных источников излучения с высокой выходной мощностью [2]. Тем не менее, несмотря на уникальные свойства APS матрицы данные стекла до сих пор не использовались для изготовления Nd- и Bi-световодов.

Интерес создания Nd-APS LMA световодов обусловлен возможностью получения лазерной генерации на длине волны 920 нм, поскольку для LMA световодов разность коэффициентов усиления на длинах волн 920 и 1064 нм становится минимальной при максимальной инверсии ионов Nd^{3+} . Еще одной интересной легирующей добавкой для этой матрицы является Bi, который обладает уникальными возможностями, позволяющими усиливать и генерировать оптическое излучение в различных диапазонах прозрачности кварцевого стекла. Известно, что оптические свойства висмутсодержащих материалов зависят от физико-химических и структурных особенностей стекла. В этом отношении APS матрица, в которой происходит формирование структурных элементов AlPO_4 , способных влиять на формирование висмутовых активных центров и их свойства, представляет научный и практический интерес.

Заготовки световодов были получены полностью газовой MCVD методикой, с использованием мало-летучих $\text{Nd}(\text{thd})_3$ и BiBr_3 , которые были нагреты до температуры 190 °C. Сердцевину изготавливали оригинальной методикой отдельного осаждения оксидов матрицы и активной добавки. Сплавление слоев с неодимом проводили в присутствии хлор-агента для связывания большого количества водородсодержащих примесей, образующихся при конверсии $\text{Nd}(\text{thd})_3$. Висмутсодержащие слои сплавливали без хлорагента для исключения потери висмута в форме BiCl_3 . Методика отдельного осаждения позволяла проводить синтез стекол в оптимальных условиях, исключая нежелательное взаимодействие прекурсоров друг с другом, обеспечила низкий уровень содержания гидроксильных групп, высокую концентрацию активной добавки и однородность синтезируемых стекол по длине преформы.

Поиск оптимальной концентрации ионов неодима является одной из важных задач для достижения максимальной эффективности работы волоконных лазеров. Помимо необходимости согласовать оптимальную длину активного световода и величину избыточных потерь на длине волны нежелательной спонтанной люминесценции (1064 нм), необходимо также учитывать концентрационные эффекты в таких средах, в частности, кросс-релаксационные процессы, вызванные кластеризацией ионов неодима. Следовательно, концентрация ионов неодима должна быть достаточно низкой для подавления данных эффектов, но и достаточно высокой для того, чтобы на эффективность работы световода существенно не влияли спектрально-неселективные оптические потери.

Для определения оптимальной концентрации ионов неодима была изготовлена серия световодов, сердцевина которых содержала 5 мол.% P_2O_5 и 4-4.5 мол.% Al_2O_3 , с различным содержанием Nd_2O_3 (от 0.002 до 0.12 мол.%). Диаметр сердцевины и оболочки во всех случаях выбирались равными 30 и 125 мкм, соответственно. Поглощение слабого сигнала на длине волны 808 нм в исследуемых световодах изменялось от 6 до 270 дБ/м. В результате было установлено, что для достижения эффективности преобразования накачки в сигнал более 40% необходимо, чтобы концентрация ионов неодима не превышала 0.02 мол.% (Рис.1). В этом случае оптимальная длина световода составляла 6 м. При более высоких концентрациях Nd_2O_3 эффективность преобразования существенно снижается за счет концентрационных эффектов, тогда как при <0.02 мол.% Nd_2O_3 – заметное снижение эффективности преобразования связано с уровнем спектрально-неселективных оптических потерь в световодах.

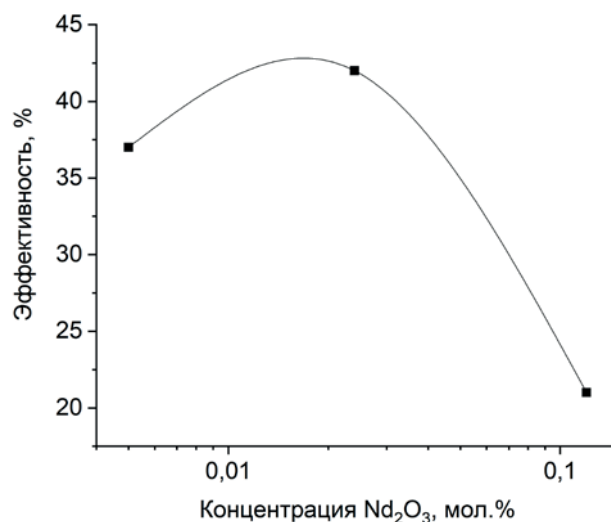


Рис. 1. Эффективность преобразования накачки в сигнал

Кроме того, получена серия преформ и световодов, легированных висмутом, с различным содержанием AlPO_4 комплексов (5–20 мол.%) в стекле сердцевин. Для создания световедущей структуры в стекло сердцевин добавляли избыток оксида фосфора или дополнительный компонент в виде оксида германия. Исследованы люминесцентные свойства активных центров и их радиальное распределение в образцах полученных преформ. Определены разновидности, формирующихся висмутовых активных центров в APS матрице.

1. Исхакова Л.Д., Милович Ф.О., Лихачёв М.Е., Липатов Д.С. Характеристика состава и строения стекол сердцевин, активированных редкоземельными элементами силикатных волоконных световодов // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 5. С. 509–519.

2. Bobkov K.K., Lipatov D.S., Salgansky M.Yu., Guryanov A.N., Bubnov M.M., Likhachev M.E. All-Fiber Chirped-Pulse Amplifier Emitting 670 Fs Pulses With 92 mW Peak Power // IEEE Photonics technology letters. 2022. V. 34 (18). P. 977–980.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 24-19-00302.

МНОГОМЕРНАЯ ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ В ОБЪЁМЕ КВАРЦОИДНОГО СТЕКЛА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ САМАРИЯ

Михайлов Ю.В., Липатьев А.С., Стопкин С.И., Зиятдинова М.З., Федотов С.С.,
Липатьева Т.О., Сигаев В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: golpertm@icloud.com

Современные технологии в области миниатюризации и совершенствования систем хранения данных, сталкиваются с фундаментальным вызовом, обусловленным экспоненциальным ростом объемов цифровой информации.

Одним из перспективных подходов к решению указанной проблемы является метод многослойной и многомерной записи информации в объеме кварцевого стекла и других силикатных стекол. В основе метода лежит формирование нанорешеток под действием фемтосекундных лазерных импульсов [1, 2]. Нанорешетки обладают двулучепреломлением формы, в параметрах которого можно кодировать несколько бит информации [1]. Такие носители из стекла обладают потенциалом неограниченного срока эксплуатации, так как наноструктуры создаются в объеме стекла, которое имеет высокую механическую, термическую и химическую стойкость.

Наиболее близким по структуре и свойствам к кварцевому стеклу является кварцоидное стекло, синтезируемое методом спекания нанопористого высококремнеземистого (содержание SiO_2 более 90 масс.%) стекла (НПС) [3]. Важным преимуществом НПС является возможность его объемного допирования различными элементами путем пропитки в растворах, содержащих легирующие добавки.

Ранее нами была показана реализация перехода ионов Sm^{3+} в Sm^{2+} при воздействии фемтосекундных импульсов на кварцоидное стекло, легированное ионами самария, что хорошо согласуется с предыдущими результатами по лазерной обработке стекол, содержащих ионы Sm^{3+} [4]. В настоящей работе предложен подход к многомерной записи информации в кварцоидном стекле, легированном ионами самария, где данные кодируются в параметры двулучепреломления и люминесценции лазерно-индуцированных вокселей.

Для записи был применен фемтосекундный регенеративный усилитель Pharos SP (Light Conversion Ltd.). Режим генерации лазерного излучения был настроен на частоту следования импульсов 200 кГц. Энергия и длина волны импульсов составляли 120 нДж и 1030 нм соответственно. С помощью управления углом поляризации лазерного пучка были сформированы информационные массивы из 16×16 вокселей с заданной ориентацией медленной оси двулучепреломления (4 ориентации – 2 бита данных). В каждом вокселе дополнительно был закодирован один бит в уровне оптической разности хода лучей и один бит в соотношении интенсивностей люминесценции ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} , которые зависели от количества записывающих импульсов, а также длительности импульсов.

В результате работы показана возможность успешного декодирования информации, закодированной в параметрах люминесценции и двулучепреломления. Полученные результаты открывают путь к разработке технологии защищенной записи и хранения архивной информации.

1. Shimotsuma Y., Kazansky P.G., Qiu J., Hirao K. Self-assembled nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses // *Physical review letters*. 2003. V. 91, article 247405, pp. 1–4.
2. Fedotov S., Lipatiev A., Lipateva T., Lotarev S., Mel'nikov E., Sigaev V. Femtosecond laser-induced birefringent microdomains in sodium-borate glass for highly secure data storage // *Journal of the American Ceramic Society*. 2021. V. 104. N 9. P. 4297–4303.
3. Hood H.P., Nordberg M.E., US Patent 2106744. 1934.
4. Kojima K., Kubo A., Yamashita M., Wada N., Tsuneoka T., Komatsubara Y. Optical spectra of Sm^{3+} and Sm^{2+} in chloride glass // *Journal of Luminescence*. 2000. V. 87-89. P. 697–698.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10231-П).

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПРЕФОРМ ВИСМУТОВЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СТЕКЛА СЕРДЦЕВИНЫ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$

Олейник Д.И.¹, Умников А.А.¹, Липатов Д.С.¹, Абрамов А.Н.¹, Лобанов А.С.¹, Афанасьев Ф.В.¹,
Алышев С.В.², Мелькумов М.А.², Фирстов С.В.²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова,

Москва, Россия

e-mail: od@ihps.ru

В настоящее время активно ведутся работы в области разработки висмутовых волоконных лазеров и усилителей, которые являются перспективными для получения лазерной генерации и усиления в широком диапазоне длин волн 1.1–1.8 мкм. В зависимости от состава стекла сердцевины висмут в кварцевых световодах демонстрирует разные люминесцентные характеристики, и, в частности, световоды на основе $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ стекла предназначены для области длин волн 1360–1500 нм, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ – для 1250–1350 нм и $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ – для 1100–1200 нм. Такие различные люминесцентные свойства висмута характеризуются его внешней электронной оболочкой $6p^3$

которая чувствительна к внешнему окружению в матрице стекла. Ранее нами была получена многослойная световедущая структура из $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ стекол, легированных висмутом, что позволило получить широкополосное усиление в диапазоне от 1.25 до 1.55 мкм [1]. В данной работе мы старались улучшить этот показатель за счёт добавления в сердцевину слоев стекла $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой висмута, что теоретически позволит добиться контролируемого создания висмутовых активных центров (ВАЦ) нужного типа.

Кварцевые преформы изготавливались полностью газовой технологией MCVD. В качестве прекурсора висмута использовался бромид висмута (III), который термостатировался при температуре $\sim 170\text{--}185^\circ\text{C}$, в качестве газа-носителя использовался гелий. Профиль показателя преломления световедущей структуры формировался отдельным осаждением каждого из составов стекол $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, где Δn каждого из слоев был в диапазоне 0.005–0.007 (рис. 1). Легирование слоёв сердцевины висмутом производилось двухстадийным методом, где осаждённые обратным проходом слои кварцевого стекла нужного состава спекались в потоке BiBr_3 . Таким образом, формировалась сердцевина с необходимым профилем распределения показателя преломления. После чего производилось схлопывание кварцевой опорной трубы с осажденными слоями в потоке O_2 и CCl_4 для снижения концентрации водородосодержащих соединений.

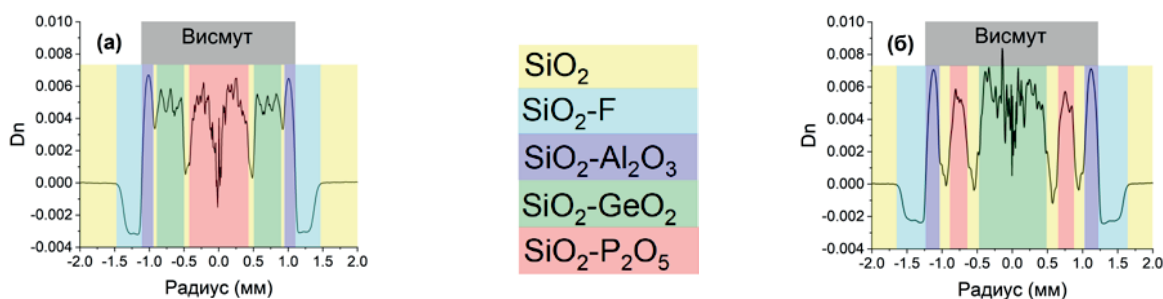


Рис. 1. Профили показателя преломления, измеренные в сердцевине кварцевых преформ.

1. Vakhrushev A., Umnikov A., Khagai A., Riumkin K., Oleinik D., Abramov A., Kharakhordin A., Alyshev S., Firstova E., Iskhakova L., Lipatov D., Melkumov M., Firstov S. Ultra-wideband amplification in telecom bands with Bi-doped multi-layered glass fibers // *Journal of Lightwave Technology*. 2025. V. 43. N 5. P. 2291–2297.

Работа выполнена в рамках госзадания ИХВВ РАН № FFSR-2025-0005.

ВИСМУТОВЫЕ ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ СО СЛОЖНЫМ ПРОФИЛЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ И УСИЛИТЕЛЕЙ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

Умников А.А.¹, Олейник Д.И.¹, Абрамов А.Н.¹, Афанасьев Ф.В.¹, Алышев С.В.², Вахрушев А.С.², Мелькумов М.А.², Фирстов С.В.²

¹ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН, Москва, Россия
e-mail: od@ihps.ru

Одним из наиболее ярких достижений современной лазерной физики и волоконной оптики является разработка волоконных лазеров, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с лазерами на объемных элементах. Волоконные лазеры на световодах из кварцевого стекла, легированного ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), таких как Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} , генерируют излучение только в определенных (и достаточно узких) спектральных областях. Для построения на основе таких активных сред лазерных систем с высокой выходной мощностью используется подход, основанный на использовании световодов с двойной отражающей оболочкой.

В этом случае излучение накачки, получаемое от многомодовых лазерных диодов, вводится во внутреннюю оболочку, а лазерное излучение генерируется непосредственно в сердцевине активного световода. Данный подход успешно применяется для создания волоконных лазеров высокой яркости, поэтому дальнейшее развитие направления мощных лазерных систем основано именно на световодах с двойной оболочкой. Это касается и лазеров, работающих в новых спектральных областях, где волоконные световоды, легированные висмутом, активно развиваются, поскольку подходят для получения лазерной генерации в широком диапазоне длин волн – от 1.1 до 1.8 мкм [1].

В данной работе рассматриваются перспективные световедущие структуры, которые могут найти или уже нашли применение для создания волоконных лазеров с накачкой по оболочке. В случае висмутовых световодов специфический профиль легирования активной добавкой, а также сложный профиль показателя преломления (ППП) световедущей сердцевины оказывает существенное влияние на формирование висмутовых активных центров (ВАЦ) определенного типа и важен с точки зрения повышения уровня активного поглощения, поскольку концентрация висмута в стекле сердцевины обычно мала (менее 0.1 вес. %), из-за того, что с ростом концентрации висмута наблюдается рост непросветляемых потерь [1, 2]. Кроме того, изменением профиля легирования активной добавки можно обеспечить лучший интеграл перекрытия нужной моды (“confined doping”) [3].

Как результат, полностью газофазным методом MCVD получена серия световедущих структур – волоконных световодов, активированных висмутом, показывающих свою перспективность для создания лазеров ваттного уровня и широкополосных усилителей телекоммуникационных областей спектра (O+E+S-диапазон длин волн) с использованием в качестве накачки многомодовых лазерных диодов. В частности, реализованы накачиваемые излучением на 793 нм и 808 нм в оболочку волоконные лазеры, генерирующие в области длин волн около 1400-1500 нм, с выходной мощностью до 1 Вт, на основе световодов с сердцевиной, имеющей градиентный профиль показателя преломления [3]. Достигнут ваттный уровень лазерного излучения на длине волны 1310 нм на основе световода с пьедестальным ППП [4]. Изготовлены активные одномодовые световоды с многослойной сердцевиной, в которых одновременно содержатся различные типы висмутовых активных центров (ВАЦ-P и ВАЦ-Si), позволяя добиться оптического усиления в сверхширокой области длин волн от 1250 до 1500 нм за счет перекрытия полос усиления ВАЦ [5]. Профиль показателя преломления подобной многослойной световедущей структуры приведен на рисунке 1, а измеренный спектр усиления в одномодовом световоде – на рисунке 2.

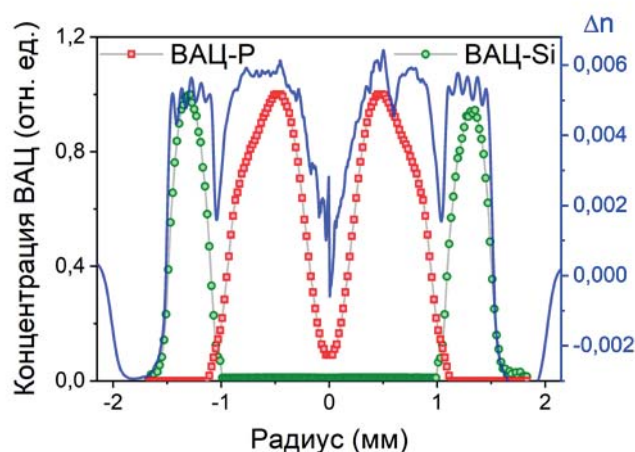


Рис. 1. Измеренный ППП (синий), распределение ВАЦ-P (красный) и ВАЦ-Si (зеленый) в сердцевине многослойной световедущей структуры на основе фосфогерманосиликатного стекла с добавкой висмута.

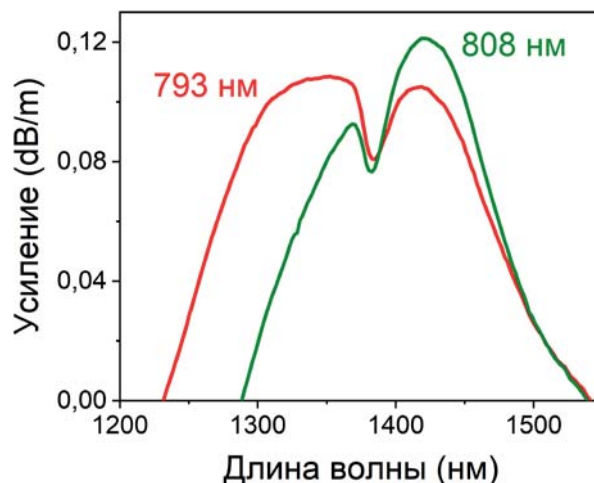


Рис. 2. Спектры усиления в световоде при накачке во внутреннюю оболочку с использованием многомодовых лазерных диодов на 793 и 808 нм.

1. Alyshev S., Khagai A., Umnikov A., Firstov S. Bismuth-doped fiber lasers and amplifiers operating from O- to U-band: Current state of the art and outlook // *Photonics*. 2024. V. 11. N 7, article 663, pp. 1–16.
2. Vakhrushev A.S., Umnikov A.A., Lobanov A.S., Firstova E.G., Evlampieva E.B., Riumkin K.E., Alyshev A.V., Khagai A.M., Guryanov A.N., Iskhakova L.D., Melkumov M.A., Firstov S.V. W-type and graded-index bismuth-doped fibers for efficient lasers and amplifiers operating in E-band // *Optics Express*. 2022. V. 30. N 2. P. 1490–1498.
3. Oleinik D.I., Umnikov A.A., Abramov A.N., Burmistrov D.F., Vakhrushev A.S., Alyshev S.V., Khagai A.M., Firstova E.G., Melkumov M.A., Firstov S.V. A graded-index confined bismuth-doped fiber for cladding-pumped E+S-band high-power amplifiers // 21-st International Conference Laser Optics (ICLO). Saint Petersburg. 01-05 July 2024. P. 93.
4. Vakhrushev A.S., Umnikov A.A., Oleinik D.I., Khagai A.M., Alyshev S.V., Firstova E.G., Kharakhordin A.V., Iskhakova L.D., Melkumov M.A., Firstov S.V. Watt-level cladding-pumped bismuth-doped fiber laser operating near 1.31 μm // *Optics & Laser Technology*. 2025. V. 180, article 111526, pp. 1–5.
5. Vakhrushev A., Umnikov A., Khagai A., Riumkin K., Oleinik D., Abramov A., Kharakhordin A., Alyshev S., Firstova E., Iskhakova L., Lipatov D., Melkumov M., Firstov S. Ultra-wideband amplification in telecom bands with Bi-doped multi-layered glass fibers // *Journal of Lightwave Technology*. 2025. V. 43. N 5. P. 2291–2297.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФ (грант номер 24-29-00704).

ПЕНОСТЕКЛО: ТРУДНЫЙ ПУТЬ В МАССОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Орлов А.Д.

Научно-исследовательский институт строительной физики РААСН, Москва, Россия
e-mail: aorlov2004@yandex.ru

Пеностекло, самый долговечный теплоизолятор, производится уже больше 80 лет, но при этом занимает премиальную, но ограниченную нишу на рынке.

Безусловно, это связано с объективно высокой себестоимостью и ограниченной сырьевой базой, по сравнению с более дешевыми, но недолговечными и небезопасными полимерными и минватными теплоизоляторами. Сдерживает рост производства малоизвестность пеностекла у реальных потребителей на оптовом, и на розничном уровне, что замыкает порочный круг.

Производство пеностекла, как производственная отрасль, в макроэкономическом смысле пока не состоялось – выпуск пеностекла не превышает 500 тыс. м³ в год, то есть менее процента рынка теплоизоляции.

До последних лет отсутствовала и нормативная база, пеностекло не существовало де юре, его применение в строительстве было вне закона. Однако в последние годы введены ГОСТ 33676-2015 «Материалы и изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений. Классификация,

термины и определения», ГОСТ 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений». Введен ГОСТ на пеностеклощебень. Гранулированное пеностекло добавлено в ГОСТ 32496-2013 «Заполнители пористые неорганические для легких бетонов. Технические условия».

Важно отметить поворот технической политики Минстроя от абстрактной энергоэффективности, навязанной производителями пенопласта и минваты, к приоритету безопасности и долговечности стройматериалов, что крайне благоприятно для пеностекла. Более того, в этом году пеностекло включено в перечень критических материалов и технологий Минстроя.

Очевидно, что такие изменения нормативной базы и технической политики Минстроя указывают, что производство пеностекла ждет быстрый рост.

Возможности роста создает и сырьевая база, прежде всего, извлечение стеклобоя из ТКО. Это придает производству пеностекла статус технологии замкнутого цикла и соответствующие меры господдержки. Однако, несмотря на рост объемов стеклобоя, рыночная цена собранного и сортированного стеклобоя быстро растет и составляет от 5 до 12 тыс руб/т. Это значит, что сырьевая составляющая по стеклобою велика – от 1 до 2 тыс. руб./м³, что ограничивает нижнюю границу себестоимости до 2,5–3,5 тыс. руб./м³.

Рост цен на стеклобой актуализирует технологии производства пеностекла из минерального сырья – опопо-трепеловидных и вулканических пород, которые имеют неограниченную сырьевую базу в большинстве регионов, включая новые регионы.

Если говорить о структуре выпуска, то сегодня классическая, но недоступно дорогая плита уходит на второй план, лидирует производство насыпных пеностекломатериалов, прежде всего, пеностеклощебня и пеностеклогранулята, которые могут заменить плитное пеностекло в 60–70 % применений.

Это связано с тем, что по цене пеностеклощебень и пеностеклогранулят уже сопоставимы с минватными материалами.

Ключевым поворотом в росте потребления пеностекла станет начало производства однослойных стеновых панелей из пеностеклобетона для сборного строительства, тем более что в Минпромторге разрабатываются новые ГОСТы на легкобетонные панели – это запрос крупных строительных компаний.

Что касается научных исследований пеностекла, следует ожидать роста ориентированных на создание новых производств прикладных исследований, а также тематики ультралегких пеностеклобетонов для жилищного строительства.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОПРИПОЯ ДЛЯ АЛЮМОНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ И СПАЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Потапенко Л.С., Дитц А.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

e-mail: lsp5@tpu.ru

Керамика на основе нитрида алюминия – это перспективный материал для изготовления электрических изоляторов. Сейчас в качестве изоляторов в электронике чаще всего применяют корундовую керамику (Al₂O₃), которая обладает низкой теплопроводностью (до 24 Вт/м*К). Керамика на основе нитрида алюминия не только не уступает по электро-физическим свойствам корундовой керамике, но и обладает теплопроводностью на уровне 160-180 Вт/м*К. Однако, при изготовлении изделий сложной формы из такого материала в керамике возникают различные дефекты (поры, трещины). Решением данной проблемы может стать получение изделий сложной формы соединением нескольких деталей простой формы пайкой стеклоприпоем. Использование применяемых для корундовой керамики составов стеклоприпоя невозможно, ввиду различия коэффициента термического расширения между оксидом алюминия и нитридом алюминия, а также отсутствия сродства компонентов стекла и керамики на основе нитрида алюминия.

СЕКЦИЯ 4

В работе [1] были описаны особенности выбора стеклообразующих систем для приготовления стеклоприпоя, выбор экспериментальных составов стекла, составы стекол представлены в таблице 1. Проведено моделирование основных свойств этих стекол (КТЛР, температура варки, вязкость расплава).

В соответствии с выбранными составами были рассчитаны и приготовлены шихты, сварены стекла. Качество варки стекла определяли рентгенофазовым анализом. На рентгеновских дифрактограммах состава стекла № 1 была обнаружена кристаллическая фаза, поэтому дальнейшие исследования этого состава не проводились.

Таблица 1. Составы стекол в пересчете на тройную систему

Шифр состава	Содержание компонентов в мас.% по расчету		
	B_2O_3	BaO	ZnO
2	55,0	35,0	10,0
	SiO_2	Al_2O_3	CaO
3	53,0	20,0	27,0
	SiO_2	B_2O_3	K_2O
4	70,0	22,0	8,0

Плотность стекла определяли пикнометрическим методом. Средний размер частиц порошка после помола определяли по газопроницаемости слоя на приборе системы Ходакова (ПСХ-2). На dilatометре измерили температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства стекол.

Свойство	Состав		
	№ 2	№ 3	№ 4
Плотность, г/см ³	2,83	2,36	2,38
Средний размер частиц, мкм	4,23	3,14	3,94
ТКЛР, $\cdot 10^6$, K ⁻¹	6,33	4,41	6,79
Краевой угол смачивания, ° (температура, °C)	5 (1000)	25 (1300)	26 (1300)

Краевой угол смачивания определяли, нагревая образец стекла в виде цилиндра, установленный на керамической подложке из нитрида алюминия со скоростью 250 °C/час.

Полученная зависимость угла смачивания от температуры представлена на рисунке 2.

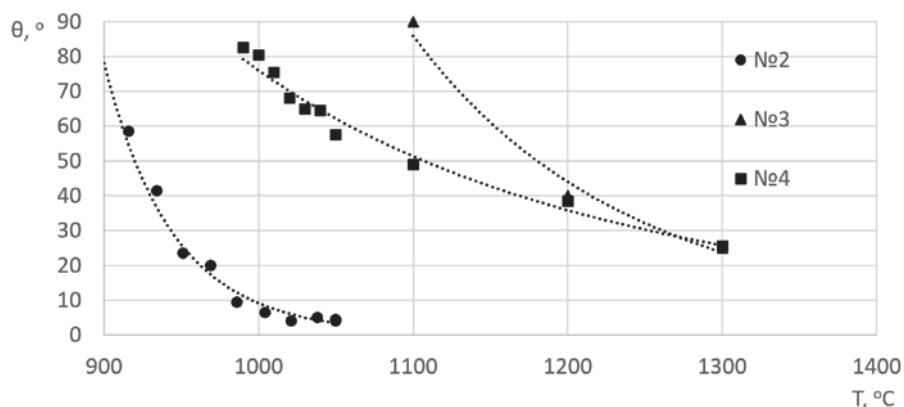


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания от температуры.

Не исключено, что для составов №3 и №4 при более высоких температурах происходило бы дальнейшее снижение краевого угла смачивания, однако, уже при температурах 1300 °С наблюдается вспенивание образцов стекла, поэтому дальнейшее повышение температуры пайки не целесообразно.

На основе выбранных составов стекол готовили пасту, которую методом трафаретной печати наносили на образцы нитрида алюминия. После сушки и контроля толщины нанесенного слоя стеклоприпоя проводили пайку дисков из нитрида алюминия при температуре 1000 °С для образца стеклоприпоя №2 и при 1250 °С для образцов №3 и №4, изотермическая выдержка для всех образцов составила 30 минут. На рисунке 3 представлены микрофотографии спаев.

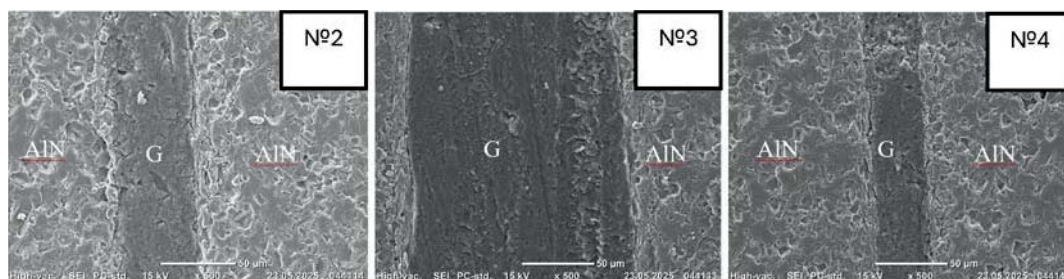


Рис. 3. Микрофотографии спаев (AlN – алюмонитридная керамика, G – стеклоприпой).

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис.3) все составы стеклоприпоя хорошо смачивают алюмонитридную керамику, заполняя все дефекты поверхности керамики. На границе стекло-керамика отсутствуют дефекты (раковины, пузыри, поры и трещины), что свидетельствует об отсутствии реакций с выделением газообразных продуктов и соответственно химического взаимодействия между стеклом и керамикой. Сплошность стекла тоже не нарушается, отсутствуют пузыри и раковины в стекле. Толщина спаев определялась по данным РЭМ и для состава №2 составила около 50 мкм, для состава № 3 около 120 мкм, для состава № 4 около 40 мкм.

1. Потапенко Л.С., Дитц А.А. Разработка составов стеклоприпоев для изготовления высокотеплопроводных изоляторов для перспективных установок электронно-лучевой сварки // Химия и химическая технология XXI века. 2024. Т. 1. С. 93–94.

2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов / Москва: Издательство «Стройиздат», 1979. 359 с.

ПОЛУЧЕНИЕ БЕСПОРИСТОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ТЕРМОУПЛОТНЕНИЯ

Спицына Ю.В., Липатьев А.С., Стопкин С.И., Михайлов Ю.В., Федотов С.С.,
Алферов Д.Л., Сигаев В.Н.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: spitsyna.i.v@muctr.ru*

В связи с возможностью формирования в объеме нанопористого стекла (НПС) двухлучепреломляющих микроструктур и канальных волноводов с помощью фемтосекундных импульсов открываются пути к разработке технологий оптической памяти [1], прямой лазерной записи фазовых элементов и оптических интегральных схем [2].

Однако из-за их сильно развитой поверхности, большой свободной энергии [3], наличию не замкнутых -Si-O- связей НПС относятся к термодинамически неустойчивым средам и, как следствие, данный материал обладает высокой склонностью к адсорбции газов и жидкостей из окружающей среды, что приводит к изменению оптических свойств стекла с течением времени.

Для защиты структуры пористого стекла от внешних воздействий в данной работе рассмотрено использование лазерного излучения для создания плотного беспористого слоя на

поверхности, с использованием углекислотного лазера с воздушно-охлаждаемой трубкой DAVI 30W с гальвосканатором и фокусирующей F-theta линзой модели SL1-10.6-110-150Z-LP с рабочим полем 110x110 мм и фокусным расстоянием ~157 мм. Установлены условия, при которых обеспечивается мягкий прогрев поверхности и сохранение монолитного слоя с минимизацией термических напряжений [4]. Исследование влияния многократного сканирования пучком CO₂-лазера позволило установить, что при увеличении количества повторов лазерного сканирования от 1 до 15 можно управлять толщиной термоуплотненного слоя в диапазоне 45 – 70 мкм.

Показана возможность записи поляризационно-контролируемых двулучепреломляющих структур фемтосекундными импульсами в и под термоуплотненным слоем стекла, который, сохраняя химическую и механическую стойкость, близкую к кварцевому стеклу, выполняет защитную функцию. Полученные результаты важны для разработки носителей информации на основе стекла для технологии архивной оптической памяти.

1. Piacentini S., Vogl T., Corrielli G., Lam P.K., Osellame R. Space qualification of ultrafast laser-written integrated waveguide optics // *Laser & Photonics Reviews*. 2021. V. 15. N. 2, article 2000167, pp. 1–8.

2. Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., Lotarev S.V., Vasetsky A.M., Stepko A.A., Shakhgildyan G.Yu., Piyanzina K.I., Glebov I.S., Sigaev V.N. Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses // *Applied optics*. 2018. V. 57. N. 4. P. 978–982.

3. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Шудегов В.Е. Структурное многообразие наномира // *Физика и химия стекла*. 2003. Т. 29. №. 6. С. 799–806.

4. Спицына Ю.В., Липатьев А.С., Стопкин С.И., Михайлов Ю.В., Федотов С.С., Алферов Д.Л., Лопатина Е.В., Сигаев В.Н. Лазерное термоуплотнение нанопористых стекол // *Стекло и керамика*. 2025. Т. 98. № 3. С. 3–10.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-79-10231).

МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАШИНЫ С МАГНИТОПРОВОДОМ ИЗ ЛЕНТОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Тимофеев С.С.

*Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sergio121@yandex.ru*

Современные тенденции в области электрических машин направлены на повышение их энергоэффективности, снижение потерь, уменьшение массы и габаритов, а также повышение надёжности. Одним из перспективных направлений в этом смысле является использование новых магнитных материалов в конструкции магнитопровода. Особый интерес представляют ленточные металлические стёкла, также известные как аморфные сплавы, обладающие уникальными магнитными и электрическими свойствами.

Аморфные сплавы характеризуются следующими преимуществами по сравнению с традиционными электротехническими сталями:

- высокая магнитная проницаемость;
- низкие удельные потери на перемагничивание;
- отсутствие гистерезисной задержки;
- высокая удельная электрическая сопротивляемость, способствующая снижению потерь на вихревые токи;
- малая толщина ленты (20–30 мкм), что дополнительно уменьшает вихревые потери.

Эти свойства делают аморфные сплавы особенно эффективными в компактных электрических машинах, где критичны потери и тепловые режимы.

Целью настоящей работы является разработка генератора для автономной электромеханической системы, которая позволит использовать энергию фреона для производства электроэнергии для вспомогательных потребителей.

Разработанный синхронный генератор выполнен на основе постоянных редкоземельных магнитов и магнитопровода из аморфного сплава. Конструкция генератора отличается компактностью и технологичностью, что упрощает его изготовление и снижает производственные

затраты.

Проведённые расчёты и моделирование с использованием САЕ систем показали, что применение аморфных сплавов в конструкции магнитопровода позволяет снизить потери на перемагничивание до 70% по сравнению с традиционными сталями. Компактная конструкция генератора и эффективная система охлаждения обеспечивают стабильную работу в широком диапазоне нагрузок и температур.

Применение ленточных металлических стёкол в конструкции синхронного генератора позволяет существенно повысить его энергоэффективность и снизить тепловые потери.

1. Тимофеев С.С., Решетникова Н.В. Расчет магнитных проводимостей машин с постоянными магнитами // Научный Лидер. 2022. № 36 (81). С. 8–13.

2. Решетникова Н.В., Тимофеев С.С. Мировая практика применения программных пакетов для анализа магнитных полей электротехнических устройств // Российская наука в современном мире: Сборник статей XLVIII международной научно-практической конференции, Москва, 31 августа 2022 года. – М.: Общество с ограниченной ответственностью "Актуальность. РФ", 2022. С. 47–51.

3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025618095 Российская Федерация.

ПРИМЕНЕНИЕ 3D ПЕЧАТИ В НАНЕСЕНИИ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Толстобров И.В., Широкова Е.С., Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Саётова Н.С., Кузьмин А.В.

Вятский государственный университет, Киров, Россия

e-mail: usr08669@vyatsu.ru

Разработка методов герметичного соединения нескольких твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в блок остается сложной задачей. Чаще всего в качестве герметизирующих материалов применяют стеклогерметики. Для герметизации планарных ТОТЭ применяются различные подходы, такие как: литье стеклополимерных лент и нанесение герметиков на отдельную пластину с помощью трафаретной печати. Но такие методы почти не подходят для трубчатых ТОТЭ из-за их формы, что требует специального подхода к нанесению герметика, повторяющего зазор между единичным ТОТЭ и металлическим токосъемом (рис. 1).

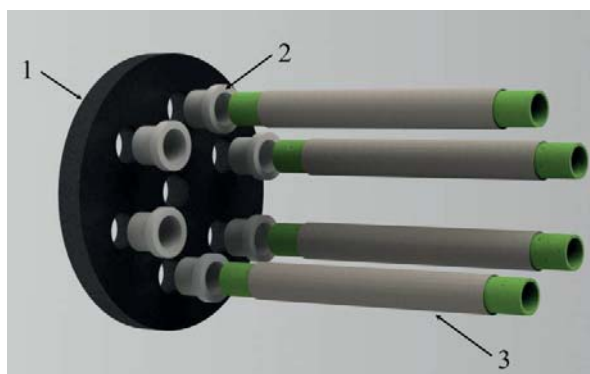


Рис. 1. Схема герметизации топливного элемента, где 1 – токосъем, 2 – напечатанная стеклополимерная деталь, 3 – трубчатый топливный элемент

FDM-печать является одним из самых доступных и экономичных способов создания трехмерных объектов. Для этого процесса необходимы расходные материалы — стеклонаполненные филаменты. Разработка композитного материала «термопластичное связующее – стеклогерметик», который можно применять в недорогих 3D-принтерах, является актуальной задачей. В ВятГУ был разработан и протестирован ряд стеклополимерных композитных составов с высоким содержанием алюмосиликатного стеклогерметика [1, 2] состава $54,4\text{SiO}_2\text{-}13,7\text{Na}_2\text{O-}11,3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}12,4\text{MgO-}5,0\text{CaO-}1,7\text{K}_2\text{O-}0,9\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0,6\text{Y}_2\text{O}_3$. На основе этих материалов был экструдирован филамент для FDM

принтера, и успешно напечатаны композитные изделия для герметизации ТОТЭ, содержащие до 47 об. % стеклогерметика.

Установлено, что после склейки в объеме стеклогерметика формируются пузырьки небольшого объема из-за выгорания полимерного связующего. Методом измерения потенциала разомкнутой цепи на единичном трубчатом ТОТЭ при 850 °С показано, что герметизируемое соединение остается газоплотным в течение свыше 120 ч. испытаний.

Таким образом, разработан ряд составов на основе композитных материалов «полимерная матрица–стеклогерметик», подходящих для 3D-печати на FDM-принтере. Изделия из данных филаментов могут быть использованы для надежной герметизации трубчатых ТОТЭ с высокой производительностью.

1. Saetova N.S., Shirokova E.S., Krainova D.A., Chebykin N.S., Ananchenko B.A., Tolstobrov I.V., Belozerov K.S., Kuzmin A.V. The development of 3D technology for the creation of glass sealants for tubular oxide fuel cells // Int. J. Appl. Glass. Sci. 2022. V. 13. N 4. P. 684–694. DOI: 10.1111/ijag.16578.

2. Tolstobrov I.V., Shirokova E.S., Vepreva A.I., Dubovtsev D.Yu., Chetvertnykh Yu.A., Kuzmin A.V., Saetova N.S. Fused deposition modeling of glass sealants: A new approach to SOFC sealing // Ceram. Int. 2024. V. 50. N 11. Part B. P. 19561–19570. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.03.068.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ С МАГНИТОПРОВОДАМИ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИННОВАЦИЯ

Тимофеев С.С.¹, Чубраева Л.И.^{1,2}

¹Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

^{1,2}Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sergio121@yandex.ru

В последнее время технологическим инновациям уделяется большое внимание. Под технологическими инновациями здесь понимается результат разработок, который существует в виде нового или усовершенствованного продукта и используется в практической деятельности. Инновационные материалы играют важную роль в развитии современной электротехники. Они улучшают характеристики и долговечность оборудования, повышают его эффективность.

Электротехника постоянно развивается, и новые материалы способствуют введению технологических инноваций, что, в свою очередь, решает многие проблемы в данной области. К таким материалам могут быть отнесены сверхпроводники и гиперпроводники, аморфные металлы и новые виды электрической изоляции.

Аморфные материалы, к которым относятся металлические стекла, позволяют расширить возможности экспериментальных исследований новых электротехнических устройств. Это очень существенный момент, поскольку изготовление магнитопроводов различной геометрии стало возможным в лабораторных мастерских без привлечения промышленного производства, связанного с изготовлением шихтованных магнитопроводов. Применение металлических стекол для совершенствования технологических процессов изготовления электротехнических устройств и улучшения их параметров начато нами более 15 лет назад [1, 2]. Особенности строения металлических стекол обеспечивают высокую магнитную проницаемость, улучшенные механические характеристики, а также малые потери на перемагничивание в готовых электротехнических изделиях.

В частности, в последние годы нами решена интересная задача по разработке установки на основе ветроэнергетической станции мощностью 1 МВА для выработки как тепловой, так и электрической энергии [3]. Магнитопроводы электрического генератора выполнены из ленточной аморфной стали. Разработка сверхпроводниковых устройств связана с необходимостью экранирования магнитных полей высокой интенсивности. Создание сверхпроводниковых униполярных машин для энергетических установок с топливными элементами может быть успешно

решено при использовании многослойных магнитных экранов, представляющих собой несколько концентрических цилиндров из металлических стекол и неметаллических материалов, которые могут поочередно наматываться на каркас. Такое решение возможно только при использовании металлических стёкол.

1. Чубраева Л.И., Тимофеев С.С. Многослойные магнитные экраны с использованием металлических стекол // Стекло: наука и практика (GlasSP2021): сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 года. Санкт-Петербург: ООО "Издательство "ЛЕМА", 2021. С. 178–180.

2. Chubraeva L.I., Timofeev S.S. HTSC synchronous condenser for wind power plant // Materials Science Forum. 2018. V. 915. P. 59–64.

3. Chubraeva L.I., Timofeyev S.S. Wind power axial flux alternator operating with a heat pump // 10. European conference on renewable energy systems (ECRES 2022). 7–9 May 2022, Istanbul, Turkey. P. 367–368.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и технической политики Российской Федерации (код научной темы FFGR-2025-000) и в рамках Госзадания НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИХС (регистрационный номер темы 1023032900322-9-1.4.3).



СЕКЦИЯ 5
НОВЫЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ СТЕКЛА (БИО-, БЕСКИСЛОРОДНЫЕ, МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ, ОРГАНИЧЕСКИЕ И ДР.), КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СТЕКЛА.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИТИЙ-БОРАТНО-МОЛИБДЕНОВЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Беляева А.В., Канищева Е.М., Шарафеев Ш.М., Казьмина О.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
e-mail: avb109@tpu.ru

Стекланные сцинтилляторы представляют значительный интерес для применения в медицинской диагностике, ядерном мониторинге и системах безопасности благодаря своей технологичности, возможности изготовления изделий сложной формы и больших размеров, а также более низкой себестоимости по сравнению с монокристаллическими аналогами [1,2]. Однако их широкое применение сдерживается относительно низким световыходом. В данной работе исследованы новые составы стекол на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, модифицированных добавками MoO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 и активированных ионами Tb^{3+} и Ce^{3+} , с целью создания эффективных сцинтилляционных материалов.

В качестве базового состава выбрано стекло 30 Li_2O -70 B_2O_3 (LB). Для повышения способности к поглощению рентгеновского излучения в состав введено 10 мол. % MoO_3 с эквимоларной заменой B_2O_3 (состав LMB). Установлено, что дальнейшее увеличение содержания MoO_3 приводит к кристаллизации стекла. Для улучшения химической стойкости исследованы составы с добавками Al_2O_3 (до 15 мол. %) и SiO_2 (до 15 мол. %) (таблица 1).

Таблица 1. Составы стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$.

Шифр состава	Содержание оксидов, % мол. в исходной шихте				
	Li_2O	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	MoO_3
LB	30	70	-	-	-
LMB	30	60	-	-	10
LMAB -0	30	45	15	-	10
LMASB -5	30	45	10	5	10
LMASB -10	30	45	5	10	10
LMASB -15	30	45	-	15	10

Методом дифференциального термического анализа показано, что все исследуемые стекла склонны к кристаллизации в интервале 546-623 $^{\circ}\text{C}$, о чём свидетельствует экзотермический эффект на термограммах. Максимальная температура кристаллизации (623 $^{\circ}\text{C}$) характерна для стекла с наибольшим содержанием B_2O_3 (состав LB), тогда как минимальная (546 $^{\circ}\text{C}$) наблюдается для состава LMAB-0 (с 15% Al_2O_3), что обусловлено изменением структуры при введении Al_2O_3 . Оптические исследования показали высокую прозрачность полученных стекол в видимой области спектра, однако введение SiO_2 приводит к снижению прозрачности из-за ликвации.

Для активации люминесцентных свойств стекла легировались ионами Tb^{3+} (0.1-5 мас.%) и Ce^{3+} (0.1-1 мас.%). Спектры катодолюминесценции демонстрируют интенсивное зеленое свечение (543 нм) для стекла LMB с 5 мас. % Tb_4O_7 без признаков концентрационного тушения (рисунок 1). Введение Ce^{3+} приводит к резонансному переносу энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ через MoO_4^{2-} центры, что подтверждается спектрами возбуждения и пропускания. Наибольший световыход в видимой области спектра достигнут для состава 30 Li_2O -60 B_2O_3 -10 MoO_3 с 5 мас. % Tb_4O_7 и 1 мас. % CeO_2 .

Оптимальным составом оказалось стекло 30 Li_2O -60 B_2O_3 -10 MoO_3 с добавками 5 % Tb_4O_7 и 1 % CeO_2 , которое проявляет интенсивную зеленую люминесценцию при возбуждении рентгеновским излучением. Особый интерес представляет механизм переноса энергии между ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} через молибдат-ионы, которые обеспечивают высокую эффективность люминесценции. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию состава стекол для достижения максимального световыхода и улучшения их эксплуатационных характеристик.

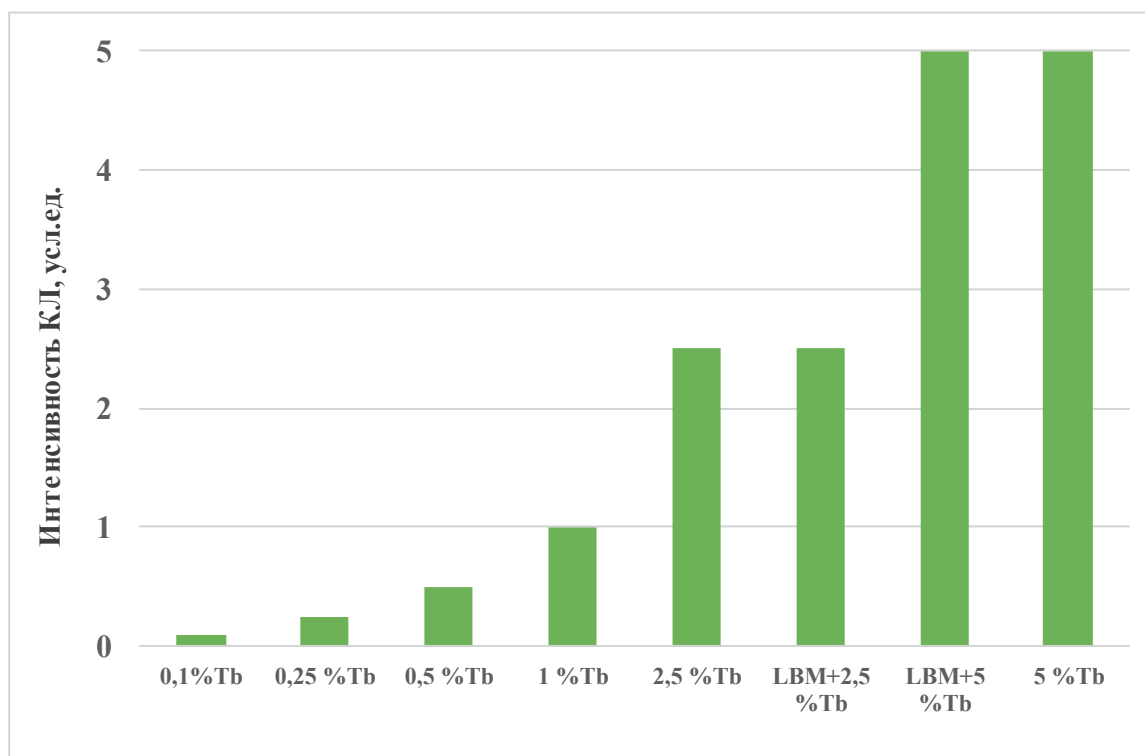


Рис.1 Изменение интенсивности люминесценции в зависимости от состава стекла

Разработанные литий-боратно-молибденовые стекла обладают комплексом свойств, делающих их перспективными материалами для сцинтилляционных применений. Сочетание высокой прозрачности, хорошей химической стойкости и эффективной люминесценции позволяет рассматривать эти материалы как альтернативу традиционным монокристаллическим сцинтилляторам. Особенно важно, что технология получения таких стекол относительно проста и может быть легко масштабирована для промышленного производства. Важным преимуществом разработанных материалов является отсутствие концентрационного тушения люминесценции ионов Tb^{3+} вплоть до высоких концентраций (5 мас.%), что свидетельствует об их равномерном распределении в стеклянной матрице.

Таким образом, разработанные литий-боратно-молибденовые стекла, активированные ионами Tb^{3+} и Ce^{3+} , демонстрируют перспективные характеристики для применения в качестве сцинтилляционных материалов, сочетая высокую люминесцентную эффективность, химическую стойкость и термическую стабильность. Представленные результаты имеют значительную практическую ценность для разработки новых сцинтилляционных материалов с улучшенными характеристиками, которые могут найти применение в различных областях, включая медицинскую диагностику, системы безопасности и научные исследования. Дальнейшая работа будет направлена на изучение радиационной стойкости разработанных стекол и оптимизацию их состава для конкретных практических применений. Особое внимание будет уделено исследованию механизмов переноса энергии в этих системах и возможностям дальнейшего повышения их люминесцентной эффективности.

Полученные результаты подтверждают перспективность использования литий-боратно-молибденовых стекол, активированных редкоземельными ионами, в качестве эффективных сцинтилляционных материалов.

1. Cha B.K., Jeon S., Lee M., Lee H., Cho H., Seo C.-W. Design and performance evaluation of different high-resolution scintillators in digital X-ray imaging detector // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2024. V. 1063. P. 169323.

2. Valiev D. T., Polisadova E. F. The Effect of Codopants on Spectral-Kinetic Characteristics of Luminescence of Scintillation Glasses Doped with Terbium Ions // Optics and Spectroscopy. 2016. V. 121. N 4. P. 492–496.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $As_{40}X_{60}$ ($X = S, Se, Te$)

Благин Р.Д.¹, Снетков И.Л.², Ширяев В.С.¹, Караксина Э.В.¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород, Россия

e-mail: blagin.roman@gmail.com

С каждым годом наблюдается рост, как практического, так и фундаментального [1] интереса к лазерному излучению ИК диапазона. Повышенный спрос на устройства ИК-оптики требует развития компонентов оптических систем, в их числе вращатели и изоляторы Фарадея – компоненты, основанные на эффекте вращения плоскости поляризации излучения и предназначенные для защиты источников излучения от нежелательной обратной связи, предотвращения повреждений чувствительных элементов из-за обратных отражений, организации многопроходных усилителей [2].

На данный момент для изготовления оптических изоляторов используются такие кристаллические материалы, как шпинель, ТГГ (тербий галлиевый гранат), ЖИГ (железо иттриевый гранат), имеющие ограничения технологического (сложность в получении массивных образцов оптического качества) и фундаментального (диапазон оптической прозрачности, анизотропия оптических свойств, полосы собственного и примесного поглощения в целевом диапазоне) характера. Альтернативой этим материалам в среднем и длинноволновом ИК диапазонах могут стать халькогенидные стекла, обладающие изотропией свойств, сравнительно простотой синтеза и последующей обработки, прозрачностью от 0,6 до 20 мкм, малым собственным поглощением, высокой лазерной прочностью, химической стойкостью [3].

Относительно высокие значения константы Верде в недавно исследованных нами стеклах [2,3], а также данные зарубежных исследователей [4] показали необходимость расширения спектра составов ХГС для разработки новых стекол для целей магнитооптики ИК диапазона. Одними из наиболее широко применяемых в качестве оптических материалов, на данный момент, являются стекла As_2S_3 и As_2Se_3 . Их широкая распространенность, низкие собственные оптические потери, высокая лазерная прочность [5] делают их перспективными материалами для изоляторов Фарадея.

Целью работы было получение высокочистых стекол системы $As_{40}X_{60}$ ($X = S, Se, Te$), исследование зависимости магнитооптических свойств и дисперсии показателя преломления от состава. На сегодняшний день, несмотря на большой объем знаний о свойствах стекол данной системы, магнитооптические свойства в должной мере не описаны.

Предложенные составы стекол отвечают областям стеклообразования с максимальной устойчивостью к кристаллизации, являются стехиометрическими и потенциально обладают наибольшей лазерной прочностью на длинах волн ИК диапазона.

Стекла были получены из особо чистых веществ марки 4N, прошедших дополнительную предварительную очистку, в вакуумированных кварцевых ампулах. С целью удаления оксидов и летучих примесей мышьяк и теллур предварительно прогревались при температуре 300–320 °С в динамическом вакууме, серу и селен сплавляли и дегазировали. Анализ макросостава образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой показал отклонение содержания от заданного состава не более 1.5 ± 0.2 ат. % по каждому из компонентов систем.

Спектры пропускания образцов обеих систем (полированные диски толщиной 2 мм) регистрировали в диапазоне 1,5–20 мкм на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия). С увеличением содержания халькогена с более высокой атомной массой наблюдается характерное смещение края поглощения в длинноволновую область.

Для изучения зависимости постоянной Верде от состава стекол была использована схема, описанная в [2]. Наиболее интересные результаты получены для стекол As-Se-Te как системы, содержащей атомы элементов, высоко поляризующих подводимое излучение. Зависимость постоянной Верде на длине волны излучения лазера 1940 нм от состава стекол систем As-S-Se и As-Se-Te приведена на Рис.1.

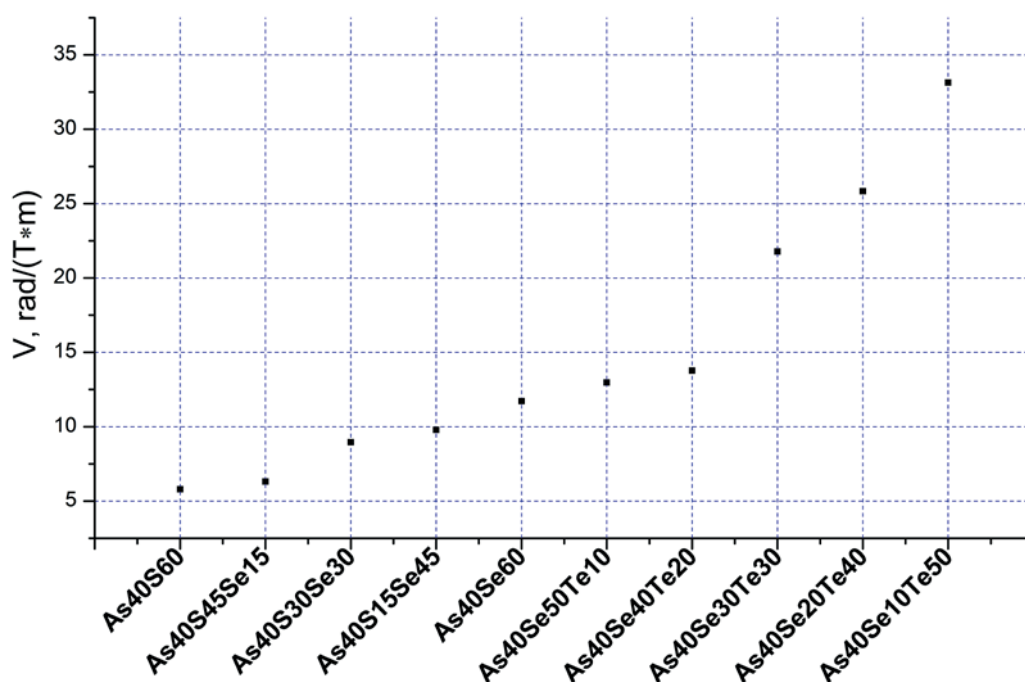


Рис. 1. Зависимость постоянной Верде на длине волны 1940 нм от состава.

Образцы демонстрируют рост константы Верде с увеличением содержания теллура, что согласуется с теоретически предсказуемым эффектом. Для образцов с высоким содержанием теллура экспериментально определено значение константы, сопоставимое со значениями для классических материалов магнитооптики ИК диапазона, и вдвое превышающее значение, опубликованное в [4] для аналогичной системы. Оптимизация состава стекол по совокупности спектральных, теплофизических и магнитооптических свойств позволит предложить новый материал на основе ХГС для сложных лазерных систем ИК диапазона.

1. Adam J.L., Zhang X. Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications // *Electronic and Optical Materials*. 2013. P. 704.
2. Snetkov I.L., Blagin R.D., Shiryayev V.S., Karaksina E.V. Magneto-optical and thermo-optical properties of Ge-Sb-As-S glasses // *Opt. Mater.* 2023. V. 143, article 114277, pp.1– 5.
3. Karaksina E.V., Blagin R.D., Sukhanov M.V., Snetkov I.L., Nezhdanov A.V., Stepanov B.S., Kurganova A.E., Shiryayev V.S. Preparation and properties of especially pure Ge-Sb-As-S glasses for IR optics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2024. V. 642, article 123158, pp. 1– 8.
4. Mollae M., Lucas P., Ari J., Zhu X., Lukowski M., Manzur T. Peyghambarian N. High Verdet constant of $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ glass in the mid-infrared // *Opt. Lett.* 2020. V. 45. P. 2183–2186.
5. Antipov O., Dobrynin A., Getmanovskiy Y., Karaksina E., Shiryayev V., Sukhanov M., Kotereva T. Thermal Lensing and Laser-Induced Damage in Special Pure Chalcogenide $\text{Ge}_{35}\text{As}_{10}\text{S}_{55}$ and $\text{Ge}_{20}\text{As}_{22}\text{Se}_{58}$ Glasses under Quasi-CW Fiber Laser Irradiation at 1908 nm // *Photonics*. 2023. V. 10, article 252, pp. 1–13.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственные задания FFUF-2024-0043, FFSR-2025-0005).

ДИЗАЙН ОПТИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК СИСТЕМЫ Ga-Ge-Se

Благин Р.Д.¹, Суханов М.В.¹, Замышляева О.Г.²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород, Россия

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
e-mail: blagin.roman@gmail.com

Халькогенидные стеклокерамики – перспективные функциональные материалы для ИК-оптики, обладающие улучшенными механическими и теплофизическими свойствами по сравнению с халькогенидными стеклами, сохраняющие высокую прозрачность в спектральном диапазоне 2–16 мкм [1].

Собственное поглощение в ближнем и среднем ИК диапазоне для халькогенидных стекол мало, примесное поглощение определяется чистотой исходных реактивов и применяемой методикой синтеза, поэтому определяющим фактором прозрачности стеклокерамик в диапазоне 1–5 мкм является рассеяние излучения на кристаллах.

Согласно [2], для халькогенидных стеклокерамик оптические потери, вызванные рассеянием излучения, с достаточной точностью описываются следующим законом:

$$\tau = \frac{14}{15\pi} \varphi (1 - \varphi) k^8 R^7 \left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2,$$

где φ – объемная доля кристаллических включений; Δn – разница показателей преломлений матрицы стекла и кристаллических включений, R – средний размер кристаллических включений, k – волновой вектор.

Ранее было показано, что в системе $\text{Ga}_x\text{Ge}_{100-x-y}\text{Se}_y$ имеется состав $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$, пригодный для получения стеклокерамики методом выращивания кристаллической фазы при закалке расплава. Полученные образцы обладали прозрачностью более 50% в диапазоне 5–16 мкм, высоким значением вязкости разрушения, модулем упругости, абразивной стойкостью и содержанием кристаллической фазы на основе твердых растворов селенидов галлия-германия со структурой сфалерита до 45–55 об.% [3]. Однако прозрачность полученной стеклокерамики в области 1–5 мкм, имеющей ряд практических применений, ограничена высоким уровнем рассеяния излучения.

Целью данной работы было исследование возможностей регулирования оптической прозрачности стеклокерамик следующими методами: изменения 1) фазового; 2) дисперсного состава кристаллических включений; 3) разницы показателей преломления матрицы и кристаллических включений в стеклокерамике состава $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$, легированного различными добавками.

В работе [4] было исследовано влияние условий получения стеклокерамик $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$ на оптическую прозрачность, однородность, дисперсный и фазовый состав. Предложен метод получения стеклокерамики методом закалки расплава. Подобраны оптимальные по оптическим и технологическим характеристикам условия получения, позволяющие получать образцы стеклокерамик с выходом до 80% и прозрачностью до 55% в диапазоне 5–16 мкм. Оценена разница показателей преломления матрицы и кристаллической фазы стеклокерамики.

Нами предложен подход к улучшению прозрачности полученных составов методом сближения показателей преломления компонентов стеклокерамики при помощи селективного легирования добавками, позволяющими снизить показатель преломления кристаллов и / или увеличить показатель преломления стеклянной матрицы.

На основании кристаллохимического анализа возможных замещений в структуре типа сфалерита в качестве макро- и микродобавок использованы S, Te, As, Sb, Sn, Zn, Pb, Al, In, Cd, PЗЭ. Получены образцы с уровнем легирования от 0.1 до 30 ат.%, методом СЕМ с ЭДРСМА исследовано распределение добавок в объеме стеклокерамик, определено их влияние на пропускание в диапазоне 1,5–16 мкм, на основании этих данных установлена селективность распределения добавок, предположен характер и степень влияния на показатель преломления соответствующих компонентов. Подробно такой подход описан в работе [5]. Прозрачность стеклокерамик в области 2–5 мкм улучшена

на 55 % относительно исходной.

Для исследования влияния размера частиц на прозрачность стеклокерамик и регулирования ее прозрачности предложено использовать добавку CsI. В серии образцов $100-x(\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60})-x(\text{CsI})$ ($x = 0-60$) установлен сложный характер влияния добавок CsI на прозрачность стеклокерамик. Применение малых количеств (0.1-0.5 мольн.%) CsI приводит к снижению размера кристаллических включений в 2 раза, уменьшению потерь на рассеяние излучения и увеличению оптической прозрачности стеклокерамик в диапазоне 1,5-7 мкм, добавление больших количеств не оказывает значительного влияния на дисперсный состав кристаллических включений, однако увеличивает Δn , что приводит к снижению прозрачности во всем спектральном диапазоне. Введение более 15 мольн.% CsI приводит к растворению кристаллической фазы. Это повышает прозрачность полученных образцов максимально на 25% в диапазоне 1.5 – 12 мкм. Составы, содержащие 50 и более мольн.% CsI содержат кристаллическую фазу CsI, что делает образцы непрозрачными.

Для установления механизма, объясняющего природу влияния малых добавок CsI на размер кристаллических включений получены стекла составов $100-x(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60})-x(\text{CsI})$ ($x = 0-40$), соответствующих составу матрицам стеклокерамик. Методами Рукенштейна и Оуэнса-Вендта определен вклад CsI в поверхностную энергию стекол. Полученный характер зависимости поверхностной энергии стекол от содержания CsI коррелирует с зависимостью среднего размера кристаллических включений от содержания CsI. Это согласуется с классической теорией о влиянии поверхностной энергии на критический размер зародыша при гомогенной кристаллизации. Полученные данные подтверждают возможность применения галогенидов щелочных металлов в роли ПАВ для халькогенидных стеклокерамик системы Ga-Ge-Se.

Применение предлагаемых подходов, позволит разработать методики получения массивных образцов халькогенидной стеклокерамики с высокой оптической прозрачностью и улучшенными механическими характеристиками.

1. Mecholsky Jun J.J., Moynihan C.T., Macedo P.B., Srinivasan G.R. Microstructure and properties of an infra-red transmitting chalcogenide glass-ceramic // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 1952–1960.
2. Ketkova L.A., Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Stepanov B.S. Transparent IR glass ceramics: Requirements for the dispersed structure and for the methods of its control // J. European Ceram. Soc. 2021. V. 41. N 15. P. 7852–7861.
3. Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Stepanov B.S., Blagin R.D., Plekhovich A.D., Ketkova L.A., Fadeeva D.A., Shiryaev V.S. Peculiarities of $\text{Ga}_x\text{Ge}_{100-x-y}\text{Se}_y$ glasses crystallization as potential materials for optical IR glass-ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. 2021. V. 570, article 121018, pp. 1–10.
4. Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Stepanov B.S., Blagin R.D., Ketkova L.A., Fukina D.G., Kotereva T.V., Modin I.A., Shiryaev V.S. The $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$ glass-ceramics as a promising long-wave IR optical material // J. Non-Cryst. Solids. 2022. V. 590, article 121700, pp. 1–9.
5. Sukhanov M.V., Blagin R.D., Velmuzhov A.P., Fukina D.G., Sidorenko K.V., Stepanov B.S., Shiryaev V.S. Selective doping of $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$ glass-ceramic matrix with lanthanum(III) selenide to increase its optical transparency in the 2–10 μm spectral range // J. Non-Cryst. Solids. 2025. V. 647, article 123270, pp. 1–8.

Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты» в рамках созданной лаборатории «Высокочистые халькогенидные стекла для фотоники среднего ИК-диапазона», государственное задание FFSR-2024-0001.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СМЕШАННОГО ОКСИДА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА С ITO ПОКРЫТИЕМ

Гаджимурадов С.Г.^{1,2}, Шуайбов А.О.¹, Сулейманов С.И.¹, Максумова А.М.^{1,2}, Абдулагатов И.М.^{1,2},
Абдулагатов А.И.¹

¹Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

²Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук, Махачкала, Россия
e-mail: gadjimuradov.sadr1@gmail.com

Поверхностная модификация стекол с прозрачными проводящими оксидными слоями представляет собой перспективное направление для таких областей, как оптоэлектроника, сенсорика и энергоэффективные покрытия. Молекулярное наслаивание (МН) предлагает уникальные возможности для создания ультратонких, конформных и композиционных пленок с прецизионным контролем состава и толщины. В данной работе исследовано влияние МН-покрытий на основе оксидов хрома в комбинации с оксидами алюминия (AlCr_xO_y) и титана (TiCr_xO_y) на оптические свойства стеклянных подложек с ITO (Indium Tin Oxide) покрытием.

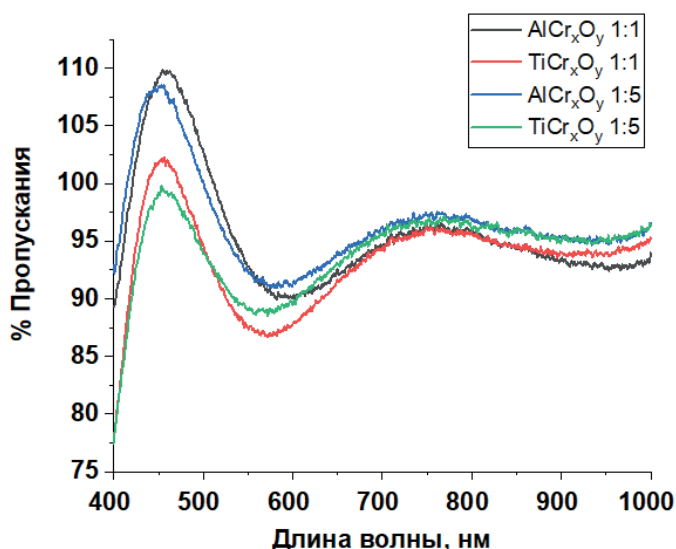


Рис. 1. Зависимость относительного коэффициента пропускания от длины волны для различных составов и соотношений субциклов.

На рисунке 1 представлена зависимость относительного коэффициента пропускания от длины волны для покрытий AlCr_xO_y и TiCr_xO_y и полученных при соотношениях субциклов 1:1 и 1:5. Значения нормированы по стеклянной подложке с проводящим ITO-покрытием. Плёнки, содержащие оксид алюминия, демонстрируют более высокий коэффициент пропускания по сравнению с плёнками на основе оксида титана до 600 нм. В области длин волн свыше 600 нм образцы, синтезированные при соотношении субциклов 1:1, характеризуются более выраженным поглощением по сравнению с плёнками, полученными при соотношении 1:5.

Таким образом, за счёт тонкой настройки архитектуры многослойной оксидной системы уже на этапе формирования покрытий (через управление составом и чередованием субциклов), возможно программируемое задание оптической функции, открывающее путь к новым типам устройств с настраиваемой спектральной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное Задание FZNZ-2025-0003).

**НОВЫЕ ВИСМУТ-СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ,
СОАКТИВИРОВАННЫЕ Sm^{3+} , НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ: СИНТЕЗ И
СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: girsovama@yandex.ru

Интерес к висмут-серебросодержащим материалам, особенно в присутствии редкоземельных элементов, обусловлен, их предназначением для фотоэлектрических солнечных элементов, датчиков, оптоэлектронных устройств, а также для биомедицинских и фотокаталитических приложений [1, 2].

В данной работе синтезированы новые твердотельные фотолюминофоры (ФЛ) – висмут-серебросодержащие композиционные материалы (КМ), соактивированные ионами самария. Для их получения матрицы (в форме пластин) из пористого стекла состава по анализу, мас.% $0.30\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.14\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 96.45\text{SiO}_2$ [3] пропитывали в подкисленных водно-солевых растворах $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии AgNO_3 или смеси AgNO_3 и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (при разном массовом соотношении солей в растворах: $\text{Bi}/\text{Ag} = 1:1, 10:1$ либо $\text{Bi}/\text{Ag}/\text{Sm} = 1:1:0.8, 1:0.1:0.8, 1:0.1:0.4$). После пропитки образцы сушили при 50°C , а потом подвергали тепловой обработке по разным многоступенчатым температурно-временным режимам в диапазоне $650\text{--}870^\circ\text{C}$. Методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific, США) было определено содержание висмута ($\sim 1.0\text{--}1.4$ мас.% в пересчете на Bi_2O_3) и серебра ($\sim 0.1\text{--}1.5$ мас.% в пересчете на Ag_2O) в КМ. Обнаружено влияние условий синтеза на распределение Bi, Ag, Sm по толщине образцов. Проведены исследования КМ методом оптической спектроскопии на спектрофотометре СФ-2000 («ИНФРАСПЕК», Россия, спектральный диапазон $200\text{--}1100$ нм) и методом ближней ИК спектроскопии на спектрофотометре ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия) в области частот $11000\text{--}4000$ см^{-1} . Для исследования КМ методом люминесцентной спектроскопии при комнатной температуре был использован спектрофлуориметр RF 6000, SHIMADZU Corp. (источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт).

Показано, что спектральные и люминесцентные свойства синтезированных ФЛ зависят от их состава и режима тепловой обработки в исследованном диапазоне температур. Экспериментально подтверждено, что они обладают фотолюминесценцией в широком спектральном диапазоне ($200\text{--}900$ нм) благодаря присутствию различных активных центров (Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^+ ионы, димеры висмута, висмутовые активные центры, ассоциированные с кремнием, Ag^+ ионы, нанокластеры серебра, кремниевые кислородно-дефицитные центры). Установлено, что введение ионов самария приводит к усилению желто-оранжево-красной люминесценции КМ в области $560\text{--}700$ нм с серией узких линий с главными максимумами при $568, 598\text{--}600, 646\text{--}648$ нм.

1. Ajiboye T.O., Mafolasire A.A., Lawrence S., Tyhali N., Mhlanga S.D. Composite and Pristine Silver Bismuth Sulphide: Synthesis and Up-to-Date Applications // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2024. V. 34. P. 433–457.

2. David S.P.S., Veeralakshmi S., Sandhya J., Nehru S., Kalaiselvam S. Room temperature operatable high sensitive toluene gas sensor using chemiresistive $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ nanocomposite // Sensors and Actuators B: Chemical. 2020. V. 320, article 128410, pp. 1–9.

3. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova, I., Vedishcheva N. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС (Государственная регистрация № 1023032900385-8-1.4.3 и № 1024030700034-2-1.4.3 (Тематика 3)).

СТЕКЛОКОМПОЗИТНЫЙ ИНКАПСУЛЯНТ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СБОРКИ КОСМИЧЕСКИХ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

Теруков Е.И.^{1,2}, Аболмасов С.Н.^{1,2}, Кочергин А.В.^{1,2}, Дмитриев И.Ю.²

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия,

²НТЦ «Тонкопленочных технологий в энергетике», Санкт-Петербург, Россия

e-mail: I.Dmitriev@hevelsolar.com

Рост потребности в низкоорбитальных спутниках требует масштабирования производства солнечных батарей и внедрения автоматизированных процессов сборки фотоэлектрических модулей (ФЭМ). Важнейшей задачей становится повышение надежности и технологичности инкапсуляции ФЭМ для работы в агрессивных условиях космического пространства.

В работе исследована альтернативная конструкция ФЭМ с использованием цепочек кремниевых гетероструктурных фотопреобразователей (НТ ФЭП) и инкапсуляции в оптически прозрачном стеклонаполненном композиционном препреге — стеклокомпозите. Предложено использовать стеклокомпозит на базе химически отверждаемой эпоксидированной акриловой системы. Композиционный препрег представляет собой многослойный материал, где основным наполнителем служит стекловолоконная ткань с удельной плотностью ~160–180 г/м², пропитанная термореактивным связующим на основе сополимера бутилметакрилата и глицидилметакрилата. Такая матрица обеспечивает химическую реакционную способность, что позволяет проводить технологический процесс в условиях, близких к массовому производству фотоэлектрических модулей. Такой подход объединяет преимущества стекла (оптическая прозрачность, влагонепроницаемость, химическая и механическая стойкость) и композитных материалов, что позволяет снизить массу и повысить технологичность сборки [1, 2].

Основные результаты:

Определён оптимальный состав и минимальная толщина стеклокомпозитного слоя, обеспечивающие прочную ламинацию ФЭП с минимальным весом и высокой технологичностью процесса.

Проведено сравнение вольтамперных характеристик образцов с различной толщиной шинок (50 и 200 мкм) и количеством басбаров.

Зафиксированы минимально возможные навески связующего для обеспечения прочности ламинирования.

Измерены параметры дегазации и потери массы ФЭМ при вакуумных испытаниях: потеря массы не превышает 0,20%, газовыделение — 5×10^{-5} мм рт. ст. л/с.

Термоциклирование (от –190 до +100 °С) показало высокую стойкость к перепадам температур: деградация мощности (P_{mpp}) после 50 циклов не превышает 5%.

После радиационного облучения (1 МэВ, 1×10^{15} см⁻²) КПД НТ ФЭМ р-типа снижается на ~30%; световой отжиг частично восстанавливает параметры вольтамперных характеристик.

Характер трещинообразования зависит от толщины стеклокомпозитного слоя; деградация P_{mpp} составляет 5–6% и может быть снижена оптимизацией рецепта ламинирования.

Таким образом, показано, что стеклокомпозитная технология инкапсуляции обеспечивает сочетание высокой оптической прозрачности, влагонепроницаемости и механической прочности, что критично для космических ФЭМ. Использование стеклокомпозита позволяет отказаться от традиционных полимерных связующих и клеев, минимизируя деградацию оптических и электрических свойств при длительной эксплуатации [1–3]. Такой подход открывает перспективы для масштабирования производства и автоматизации сборки ФЭМ для космических аппаратов нового поколения. В Таблице приведены характеристики ФЭМ, изготовленных по предлагаемой технологии и ФЭМ, изготовленному по традиционной технологии с заливкой ФЭП силиконовым компаундом между фронтальным стеклом и тыльным листом текстолита. Видно, что модули, изготовленные по композитной технологии, демонстрируют преимущество по массе и времени на сборку по сравнению с ФЭМ, изготовленным с применением силиконового компаунда. По таким параметрам, как стойкость к радиационному воздействию, термоудару, термовакуумированию все

испытанные ФЭМ показали сопоставимый уровень деградации характеристик.

Таблица. Сравнительные характеристики модулей.

Пример	Результаты испытаний модулей эквивалентного размера ФЭП		
	Потеря массы после дегазации, %	Масса ФЭМ, г	Усредненное время на сборку одного ФЭМ
Стеклокомпозит	-0,1	125	30
Стеклокомпозит с наружным слоем из пленки ETFE	-0,1	140	35
Силиконовый компаунд с фронтальным стеклом K208	-0,1	166	60

1. Guerin T., Jamin C., Voarino P., Vergnet D., Zevenbergen P., Cariou R. Large size flexible and laminated space photovoltaic arrays // Proceedings of the EUPVSEC 38th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2021. P. 1324–1328.

2. Дмитриев И.Ю., Кочергин А.В., Михайлов М.Ю., Яковлев С.А., Абрамов А.С., Теруков Е.И. Фотоэлектрический модуль и технология его изготовления. Пат. 2813103 Российская Федерация. заявл. 01.08.2023. опубл. 06.02.2024. Бюл. № 4. 2 с.

3. Fedoseyev A., Herasimenka S. Space radiation effects in silicon solar cells: Physics based models, software, simulation and radiation effect mitigation // AIP Conf. Proc. 2019. P. 120002-1-120002-8.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ TiO_2 , Ce_2O_3 И Nb_2O_5 НА БИОАКТИВНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

Дяденко М.В., Левицкий И.А., Курило И.И., Богдан Е.О., Подсосонная А.Д.
Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь
e-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Стекла на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ представляют собой перспективный материал биомедицинского назначения.

Ранее нами установлено, что наиболее высокой биологической активностью обладают стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, модифицированные MgO .

С целью увеличения интервала T_x-T_g , определяющего технологичность биостекол, при сохранении требуемого уровня их биоактивности синтезированы стекла на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, в состав которых поочередно вводились взамен SiO_2 оксиды TiO_2 , Ce_2O_3 и Nb_2O_5 в количестве от 2 до 8 мас. % с шагом 2 мас. %.

Выбор указанных оксидов обусловлен данными литературы [1–4], в соответствии с которыми TiO_2 , Ce_2O_3 и Nb_2O_5 обладают не только биоцидными свойствами, но и придают стеклам биоактивность.

Разработка составов биоактивных стекол достаточно тесно связана с исследованием таких их свойств, как кристаллизационная и химическая устойчивость, плотность и микротвердость. При этом также необходимо оценивать характер взаимодействия образцов стекол с SBF-раствором: степень изменения его pH, потери массы образца.

Исследование кристаллизационной устойчивости опытных стекол осуществлялось методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), по результатам которого установлено следующее.

С ростом содержания Nb_2O_5 склонность опытных стекол к фазовому разделению снижается, а температура экзоэффекта, соответствующая максимуму кристаллизации, смещается в область более высоких температур.

Увеличение в составах стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ оксида титана от 2 до 8 мас. % обуславливает повышение их склонности к кристаллизации, при этом образцы с

содержанием 8 мас. % TiO_2 , характеризуются более широким интервалом технологичности (интервалом $T_x - T_g$).

Плотность опытных стекол оценивалась методом гидростатического взвешивания. Выявлено, что по степени повышать данный показатель оксиды располагаются в следующем порядке: $\text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$ (рисунок 1). Это обусловлено отличием в молекулярной массе вводимых оксидов и различной плотностью упаковки структурных элементов.

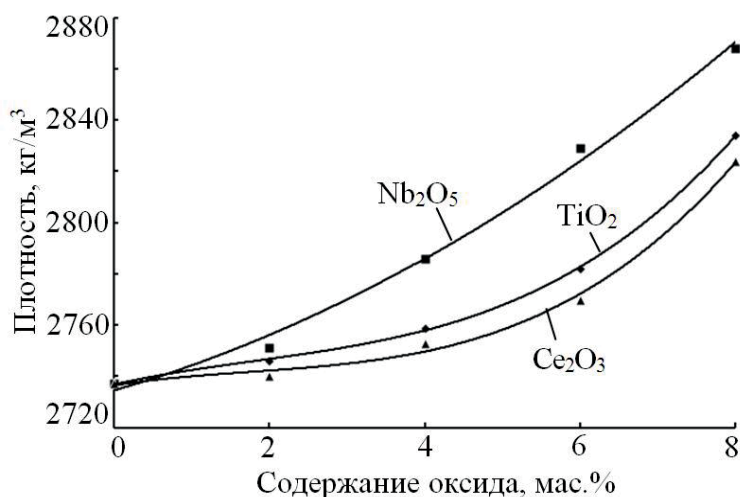


Рис. 1. Влияние Nb_2O_5 , TiO_2 и Ce_2O_3 на плотность опытных стекол

Установлено, что по степени повышать микротвердость исследуемых стекол оксиды располагаются в следующей последовательности: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$. Более высокие показатели микротвердости для церийсодержащих стекол обусловлены тем, что ионные радиусы церия и натрия соизмеримы, однако ион церия трехвалентен, в связи с чем его напряженность поля по Дитцелю выше, чем для Na^+ и, как результат, связь $\text{Ce}-\text{O}$ в структуре стекол имеет более высокую степень ковалентности. В свою очередь ковалентная природа связей требует более высокой энергии активации для осуществления любой структурной перестройки. Поэтому чем выше степень ковалентности связей, тем более высокой температурой ликвидуса, микротвердостью и более высокой химической устойчивостью обладает стекло.

Как известно, от уровня химической устойчивости стекол зависит степень их растворимости в биологических средах. По результатам проведенных исследований установлено, что введение оксидов титана и церия в исследуемых пределах концентраций обуславливает повышение химической устойчивости опытных стекол, а оксида ниобия — обратный эффект.

Данная закономерность находит подтверждение в характере образования кальцийфосфатных кристаллических фаз на поверхности опытных образцов стекол при их взаимодействии с модельной биологической средой (SBF-раствор с $\text{pH}=7,4$) в течение 28 сут. при температуре 37°C .

Установлено по данным электронной микроскопии, что наиболее выраженное формирование кальцийфосфатных кристаллических образований наблюдается в образцах стекол, включающих 2–4 мас. % TiO_2 и 2–4 мас. % Ce_2O_3 .

С целью установления зависимости между величиной исследуемых свойств и формируемой структурой опытных стекол проведено ее изучение методом инфракрасной спектроскопии.

Следует отметить, что наиболее заметные изменения в структуре опытных стекол происходят при введении в его состав оксидов церия и ниобия. Это проявляется в смещении максимума полосы в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, отвечающей кольцевым структурным мотивам, в область более низких волновых чисел.

Кроме того, возрастает ширина полос в области $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ со смещением их максимумов в низковолновую область. Все это косвенно свидетельствует о деполимеризирующей роли оксидов ниобия и церия, а также о снижении степени разветвленности структурного каркаса стекла с

увеличением числа концевых связей и в свою очередь служит предпосылкой для повышения растворимости таких стекол.

Таким образом, для получения стекол, обладающих биоактивными свойствами и достаточно широким интервалом технологичности T_x – T_g , наиболее предпочтительным является введение в составы стекол системы Na_2O – CaO – MgO – SiO_2 – P_2O_5 оксидов титана и церия в количестве до 4 мас. %.

1. Wo'jcik N.A., Ali S., Mielewczyk-Gryn A., Jonson B. Two-step synthesis of niobium doped Na–Ca–(Mg)–P–Si–O glasses // J. Mater. Sci. 2021. Vol. 56. P. 7613–7625.
2. Ryu J.-H., Kang T.-Y., Choi S.-H., Kwon J.-S., Hong M.-H. Cerium doping of 45S5 bioactive glass improves redox potential and cellular bioactivity // Scientific Reports. 2024. Vol. 14. P. 15837.
3. Lopes J. H., Magalhaes A., Mazali I.O., Bertran C. A. Effect of Niobium Oxide on the Structure and Properties of Melt-Derived Bioactive Glasses // J. Am. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. Is. 12. P. 3843–3852.
4. Cannio M., Bellucci D., Roether J.A., Boccaccini D.N., Cannillo V. Bioactive Glass Applications: A Literature Review of Human Clinical Trials // Materials. 2021. Vol. 14. P. 5440.

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.2.10 (НИР 1) ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» подпрограммы «Химические технологии, процессы и реагенты».

ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ С ДОБАВКАМИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Евдокимова Е.Н., Кочина Т.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт») - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Ekaterin4-evdokimova@yandex.ru*

Одним из путей решения проблемы разрушения металлических конструкций под действием естественных процессов биообрастания и коррозии является применение защитных покрытий. Актуальным направлением в этой области является создание покрытий с низко смачиваемой поверхностью, также называемой гидрофобной и супергидрофобной. Имея низкое сродство к воде, покрытия с гидрофобной поверхностью препятствуют прикреплению морских биообрастателей и развитию сложного сообщества микроорганизмов [1], а также задерживают адсорбцию молекулярного кислорода и других коррозионных агентов [2].

В качестве наполнителей для полимерных связующих широко используются наночастицы SiO_2 , модифицированные различными соединениями [3]. Большое количество поверхностных гидроксильных групп способствует успешной прививке различных молекул. В качестве перспективных модификаторов для наночастиц SiO_2 могут быть использованы бифункциональные силаны с общей формулой $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ (где $n = 1-3$, Y - функциональная группа (Cl, NH_2 , NR_2 , OH, OCOR, NCO, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, SH), X - легко подвергающаяся гидролизу группа (Cl, OR, OCOR)) [4]. Соединения с представленным составом широко используются в качестве связующих агентов в полимерных покрытиях, способствуя повышению прочности связывания между эпоксидной матрицей и наполнителями.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния модифицированных бифункциональными силанами наночастиц SiO_2 на гидрофобные свойства эпоксидных покрытий.

На первом этапе работы были получены модифицированные винилтриэтоксисиланом (SiO_2 -ВТЭС) и бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином (SiO_2 -БТМСПА) по схемам, представленным на рисунке 1.

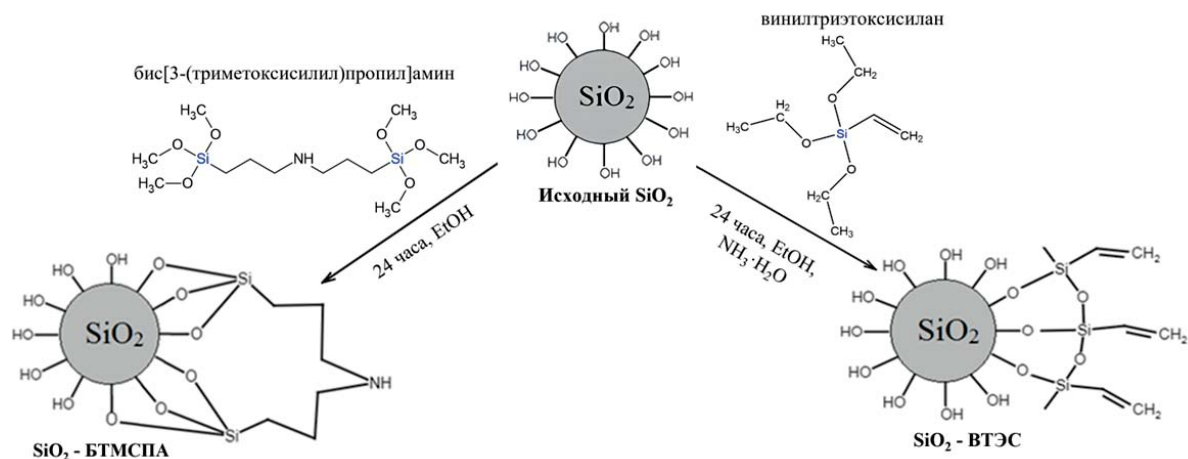


Рис. 1. Схемы синтеза модифицированных SiO_2

Во всех случаях модификации функционализация наночастиц диоксида кремния происходила за счет образования силоксановой связи —Si—O—Si— в результате взаимодействия фрагментов $\text{—Si(OCH}_3)_3$ в случае бис[3-(триметоксисилил)пропил]амин и фрагмента $\text{—Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ винилтриэтоксисилана и силанольных групп наночастиц диоксида кремния.

Полученные частицы были исследованы методами ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ. Появление новых полос в ИК-спектрах и изменение морфологии, которые видны на снимках сканирующего электронного микроскопа свидетельствуют о прохождении модификации.

На следующем этапе работы модифицированные частицы были введены в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы в количестве 20–50 мас. %. Во всех составах наблюдалась корреляция: с увеличением количества наночастиц твердость покрытий существенно уменьшалась. Введение модифицированного SiO_2 бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином позволяет повысить гидрофобность эпоксидного покрытия. Наибольший угол смачивания (93°) был достигнут в случае состава с содержанием частиц $\text{SiO}_2\text{—БТМСПА}$ в количестве 30 мас. %. Добавка модифицированных наночастиц $\text{SiO}_2\text{—ВТЭС}$ также приводит к повышению краевого угла смачивания эпоксидного покрытия, но наибольшее значения, которого удалось достичь - 80° , в случае содержания модифицированных наночастиц в количестве 40 мас. %.

Для улучшения физико-механических характеристик покрытий в составы, содержащие 30 мас. % модифицированных SiO_2 , были дополнительно введены наполнители: TiO_2 (5 мас. %) и слюда-мусковит (15 мас. %). Введение наполнителей не привело к существенному увеличению гидрофобности. Покрытие на основе модифицированных винилтриэтоксисиланом наночастиц SiO_2 показало хорошую твердость, адгезию и прочность при изгибе, а наибольший угол смачивания (97°) показало покрытие с модифицированными бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином наночастицами SiO_2 . Данные составы были выбраны для дальнейших исследований на устойчивость к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата в СР Вьетнам.

На образцах с модифицированными бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином SiO_2 (рис. 2, А) заметные следы коррозии по всей пластине наблюдались спустя 5 месяцев экспозиции. Образцы с модифицированными винилтриэтоксисиланом наночастицами SiO_2 (рис. 2, Б) показали высокую устойчивость к атмосферной коррозии – спустя 24 месяца испытаний наблюдались точечные следы коррозии по краю пластины и потемнение покрытия.

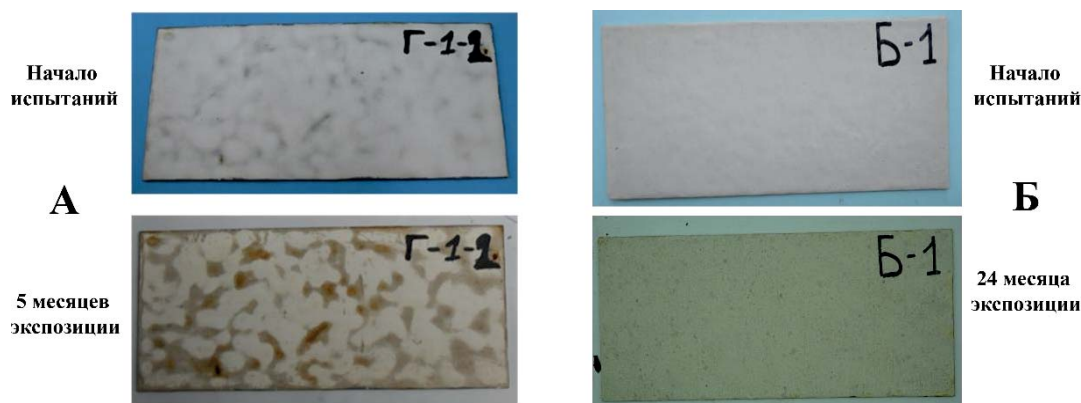


Рис. 2. Результаты антикоррозионных испытаний покрытий с модифицированными частицами SiO_2 : а – покрытие с SiO_2 -БТМСПА; б – покрытие с SiO_2 -БТЭС

1. Razavi S. M. R., Oh J., Haasch R. T., Kim K., Masoomi M., Bagheri R., Slauch J. M., Miljkovic N. Environment-Friendly Anti-Biofouling Superhydrophobic Coatings // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019. V. 7. N 17. P. 14509–14520.
2. Boinovich L. B., Emelyanenko A. M., Modestov A.D., Domantovsky A. G., Emelyanenko K. A. Not simply repel water: the diversified nature of corrosion protection by superhydrophobic coatings // Mendeleev Communications. 2017. V. 27. P. 254–256.
3. Su H. L., Hsu J. M., Pan J. P., Chern C. S. Silica nanoparticles modified with vinyltriethoxysilane and their copolymerization with N,N'-bismaleimide-4,4'-diphenylmethane // Journal of Applied Polymer Science. 2007. V. 103. N 6. P. 3600–3608.
4. Chruściel J. J., Leśniak E. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates // Progress in Polymer Science. 2015. V. 41. P. 67–121.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩЕГО КВАРЦОИДНОГО СТЕКЛА

Лушанкин Я.П.¹, Цыганова Т.А.¹, Лисицкая Т.Б.², Галушко А.С.³, Анфимова И.Н.¹

¹ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт») - ПИЯФ), Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³ Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: lushankin2201@gmail.com

В работе представлены результаты исследования биологической активности высокремнеземных кварцойдных стекол (КС), содержащих цезий. Одно из важных направлений применения КС заключается в их использовании в медицинской сфере при создании различных приборов (например, оптический биопинцет), которые необходимы для манипуляций с клетками микроорганизмов, с соблюдением абсолютной стерильности (отсутствие посторонних патогенов). Исследование биоактивности КС на примере почвенных бактерий также необходимо для оценки возможных последствий для окружающей среды в случае повреждения контейнеров с радиоактивными отходами и попадания их в почву и грунтовые воды. КС были синтезированы на основе пористых стекол (ПС) (состав по анализу, мас. %: $0.17 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 5.96 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 93.75 \text{ SiO}_2 \cdot 0.07 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\text{F}$) [1], которые были подвергнуты импрегнированию водными растворами CsNO_3 различной концентрации с последующим спеканием до схлопывания пор.

Биоактивность КС была продемонстрирована в экспериментах по отношению к микроорганизмам питательной среды и микроорганизмам почвы. Биоактивность КС в отношении питательной среды определяли методом «диффузии в агар», при котором антибактериальная эффективность в тесте оценивается путем определения формирования зон ингибирования в питательном агаре, которая формируется на засеянной бактериями поверхности [2]. Биоактивность

КС с содержанием цезия в пределах 0,76 - 2,11 мас.% Cs_2O была исследована на примере бактерий *Staphylococcus*, *Escherichia coli* и дрожжей рода *Candida auris*. Установлено, что при контакте с исследуемыми стеклами наблюдается подавление размножения золотистого стафилококка, и кишечной палочки. В отношении дрожжей рода *Candida* была зафиксирована незначительная активность.

Было проведено исследование влияния присутствия стекол в почве на активность дыхания почвенных микроорганизмов, на образование биофильма почвенных бактерий на поверхности КС (обрастание стекол микроорганизмами). Методом «субстрат индуцированного дыхания» показано, что почвенные микроорганизмы активно образовывали CO_2 за счет окисления ацетата как в присутствии, так и в отсутствие КС [3]. В контрольном варианте в отсутствие стекол и почвы не происходило образование CO_2 , что свидетельствовало о биологическом образовании CO_2 в присутствии почвы (рис.1).

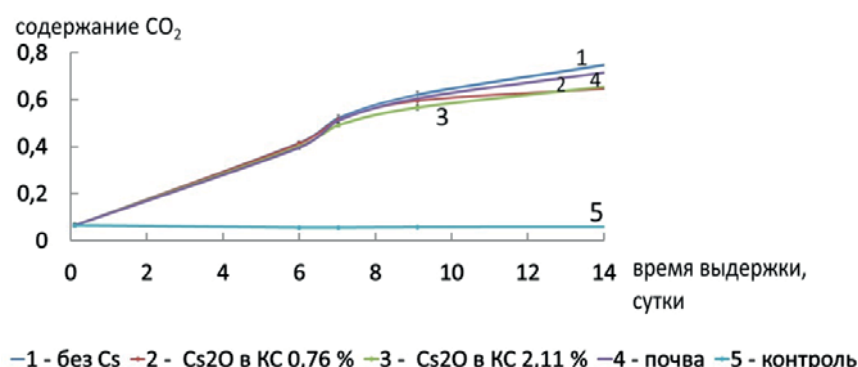


Рис. 1. Динамика содержания CO_2 в газовой фазе инкубированных сосудов.

Кварцoidные стекла, содержащие цезий, продемонстрировали отсутствие влияния на дыхание микроорганизмов во время активной фазы роста и метаболизма. Снижение выделения CO_2 было заметно на 9 сутки инкубирования связанного с замедлением окисления ацетата, и влиянием цезия и натрия как биогенных элементов. На 14 сутки инкубирования было достигнуто максимальное содержание CO_2 (0,72 – 0,75 об. %) у КС с почвой, которые не содержали Cs и у КС без почвы. В вариантах со стеклами, содержащими цезий (0,76- 2,11 мас.% Cs_2O), количество образованного CO_2 было меньше и составило 0,65 – 0,66 об. %, что свидетельствует о токсичном действии Cs, а также Na в конце активной фазы роста микроорганизмов. Результаты определения содержания белка микроорганизмов, прикрепленных к поверхности стекол, приведены на рисунке 2.

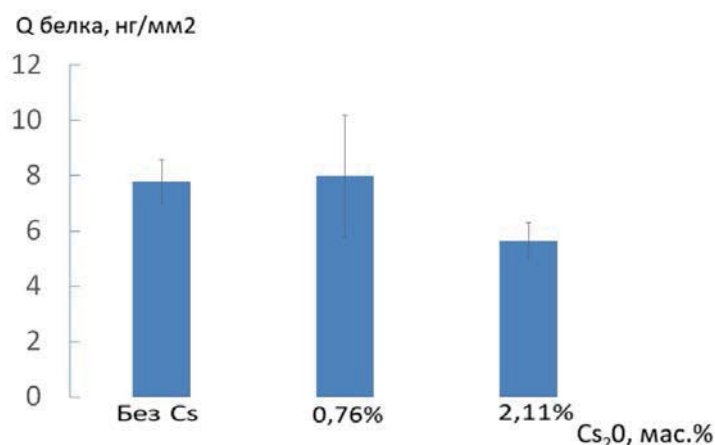


Рис. 2. Содержание белка микроорганизмов, прикрепленных к стеклу, через 14 суток инкубирования (нг/мм²). Ось X – варианты экспериментов; ось Y – содержание белка.

Результаты демонстрируют, что количество белка было примерно одинаковым в вариантах без цезия и с минимальным содержанием цезия (7,8 и 8,0 нг белка на 1 мм²). На стекле с максимальным содержанием цезия (2,11 мас.% Cs₂O) количество белка было немного ниже, достигая величины 5,7 нг белка на 1 мм². Таким образом, для максимального содержания цезия в стекле наблюдается тенденция к уменьшению обрастания поверхности стекол микроорганизмами, что свидетельствует о негативном влиянии цезийсодержащих КС на живые микроорганизмы. Полученные результаты демонстрируют наличие биоактивности синтезированных цезийсодержащих КС, которую следует учитывать в конкретных приложениях при оценке их влияния с точки зрения их экологической безопасности.

1. Антропова Т. В., Калинина С. В., Костырева Т. Г., Дроздова И. А. Анфимова И.Н. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфоросодержащих натриевоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41. опечатка убрана
2. Darrell E. S., Barrett L. F., Sianawati E. Antimicrobial Coatings // Paint and coatings industry. 2007.
3. Ананьева Н.Д., Сусьян Е.А., Гавриленко Е.Г. Особенности определения углерода микробной биомассы методом субстрат-индуцированного дыхания // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1327–1333.

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ– ИХС (Государственная регистрация № 1024030700034-2-1.4.3, Тематика 3).

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ НАНОПОКРЫТИЕМ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

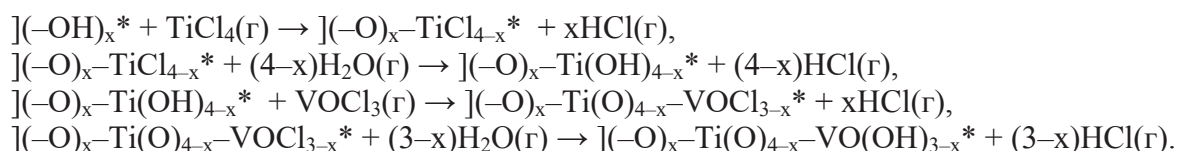
Максумова А.М., Гафурова М.Н., Пашаева А.М., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х.,
Абдулагатов А.И.

*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
e-mail: abay.maksumova2016@yandex.ru*

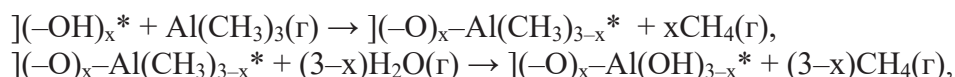
Известно, что путем модификации поверхности стекла можно управлять его физико-химическими свойствами, такими как энергоэффективность, прочность, устойчивость к коррозии, гидрофобность или антибактериальные свойства. В работе предлагается разработка технологии изготовления функциональных нанопокровов с антибактериальными свойствами на поверхности стекломатериалов с использованием технологии молекулярного наслаивания (МН). В качестве стекломатериалов использованы шарики из натриево-кальциево-силикатного стекла диаметром 4 мм, которые используются в качестве картриджей в системах очистки воды от загрязнителей различного происхождения. На поверхности этих шариков методом МН при 180 °С получено нанопокров на основе диоксида титана, легированного ванадием (Ti_xV_yO_z), толщиной ~ 165 Å. В качестве прекурсоров использованы TiCl₄, VOCl₃ и H₂O.

Известно, что нанопокровы на основе диоксида титана, полученные технологией молекулярного наслаивания, обладают высокой стабильностью, прочностью и коррозионностойкостью. Используемый метод МН позволяет получать высококонформные и однородные нанопленки смешанных оксидов типа A_xB_yO_z с контролем состава и толщины на нанометровом уровне, а также с заданным соотношением элементов, которое обеспечивается регулированием соотношения циклов обработки соответствующими прекурсорами. Метод МН позволяет наносить нанопокровы на поверхность стекла с высокой адгезией, что обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики нанопокровов, возможность многократного и длительного использования стекла с нанопокровом.

Процесс МН титан-ванадиевой оксидной (Ti_xV_yO_z) нанопленки на поверхности стеклянных шариков с использованием TiCl₄, VOCl₃ и воды осуществляется посредством суперциклов, состоящих из субциклов TiCl₄-H₂O и VOCl₃-H₂O. Полуреакции, протекающие в процессе этих субциклов, схематично можно представить следующим образом:



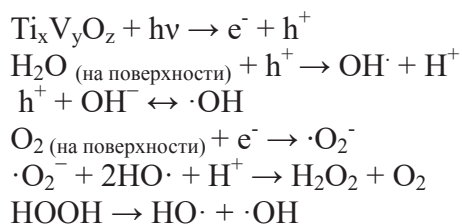
где $]$ – поверхность, $*$ – поверхностные реакционные группы, x – количество Cl-лигандов, высвобождаемых после напуска TiCl_4 (VOCl_3) или доля OH-групп, реагирующих с одной молекулой тетрахлорида титана или оксотрихлорида ванадия. По представленной схеме после первой полуреакции происходит образование оксотитанхлоридного слоя, а последующий напуск паров H_2O (вторая полуреакция) приводит к регенерации поверхности. После напуска VOCl_3 (третья полуреакция) на поверхности образуется ванадийоксохлоридный слой, а напуск паров H_2O приводит к регенерации поверхностных гидроксильных групп за счет реакций замещения. Постоянная роста за суперцикл при температуре процесса до 180°C составляет примерно $1.1 \text{ \AA}/\text{суперцикл}$. Данные МН суперциклы повторяются до получения необходимой толщины пленок. Состав полученной нанопленки соответствует формуле $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ [1]. Для улучшенной адгезии нанопленки $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{O}_z$ к поверхности стеклянных шариков и создания дополнительных гидроксильных групп на их поверхность методом МН предварительно нанесен алюминийоксидный (Al_2O_3) подслей с толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$ с использованием триметилалюминия ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, ТМА) и воды. Схематично один МН цикл Al_2O_3 и можно представить следующим образом:



где $]$ – поверхность, $*$ – поверхностные реакционные группы, x – количество CH_3 -лигандов, высвобождаемых после напуска ТМА или доля OH-групп, реагирующих с одной молекулой ТМА.

С экономической точки зрения технология МН является легко коммерциализуемой, поскольку процессы нанесения нанопокровов можно осуществлять партиями за одну операцию, увеличив размеры реакционной камеры, также данная технология считается экономически выгодной, поскольку для достижения технического результата достаточно нанесение покровов в диапазоне толщин от 5 до 50 нм, для чего наблюдается малый расход реагентов.

Проведённый комплексный анализ продемонстрировал высокую эффективность применения полученного картриджа фильтра для очистки питьевой воды от биологических и химических загрязнителей. При использовании данного картриджа для очистки питьевой воды наблюдается стабильное снижение показателя химического потребления кислорода (ХПК), что объясняется фотокаталитической активностью покрытия на основе диоксида титана - при контакте с водой и светом на поверхности шариков с нанопокровом активно образуются гидроксильные и супероксидные радикалы ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$), которые разрушают органические соединения [2]. Фотокаталитическая активность полученного нанопокровов на основе диоксида титана, легированного ванадием, имеет решающее значение в процессе деградации органических молекул. При поглощении кванта света $h\nu$ на поверхности как TiO_2 , так и $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{O}_z$ при обычных условиях происходят следующие процессы:



Широкая ширина запрещённой зоны TiO_2 (3.2 эВ) ограничивает его применение в качестве фотокатализатора в видимом диапазоне света. Относительно высокая скорость рекомбинации электронов и дырок часто приводит к низкому квантовому выходу и низкой эффективности

фотокаталитических реакций на поверхности TiO_2 . Было обнаружено, что легирование TiO_2 атомами ванадия повышает его фотокаталитическую активность в видимой области света [1]. Таким образом, образующиеся на поверхности нанопокрывтия $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{O}_z$ гидроксильные и супероксидные радикалы разлагают органические соединения до углекислого газа и воды [2]. Согласно полученным данным, количество колоний бактерий группы кишечной палочки (*E. coli*) в образцах исследуемой воды снижается в зависимости от времени обработки стеклянными шариками на 80–95% в течение 1,2 и 3 часов контакта воды с фильтрами.

Таким образом, антибактериальное нанопокрывтие способствует снижению микробной обсеменённости и эффективно устраняет органические примеси (по данным ХПК), не влияя при этом на органолептические показатели и большинство гидрохимических показателей. Такие фильтры могут быть рекомендованы для доочистки воды в бытовых и лабораторных условиях.

1. Абдулагатов А.И., Максумова А.М., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Абдулагатов И.М. Атомно-слоевое осаждение и термические превращения титан-ванадиевых оксидных тонких пленок // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 7. С. 835–848.

2. Berger T.E., Regmi C., Schäfer A.I., Richards B.S. Photocatalytic degradation of organic dye via atomic layer deposited TiO_2 on ceramic membranes in single-pass flow-through operation // Journal of Membrane Science. 2020. V. 604, article 118015, pp. 1–13.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 25-23-20161.

СТЕКЛОНАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Филиппова Е.А., Беликова К.И.

Общество с ограниченной ответственностью «Институт стекла», Москва, Россия

e-mail: e.filippova@glassinfo.ru

Стремление усовершенствовать пломбировочные материалы, в частности улучшить их эстетические свойства и повысить прочностные характеристики обусловлено высокой потребностью людей в таких материалах. Однако, несмотря на огромное количество исследований, ни один из созданных материалов нельзя признать совершенным [1]. В связи с чем, в настоящее время проводится большое количество исследований по улучшению свойств уже имеющихся и разработке новых стоматологических материалов. Однако, стоит заметить, что таких исследований в России в последние годы становится в разы меньше, чем за рубежом, в связи с чем данные исследования приобретают актуальность.

Современные стоматологические материалы представляют собой смесь различных матриц с добавками наполнителей. Стекло, как наполнитель, является ключевым компонентом пломбировочных материалов, так как пломбы содержат 80 % и более стеклянного порошка. Самыми распространёнными наполнителями являются фторалюмосиликатные, стронций- и барийсодержащие стекла и т.д. [2].

На сегодняшний день, в России нет производителей стеклонанополнителей. Компании вынуждены закупать стеклопорошки за рубежом, в связи с чем их импортозамещение также является актуальной задачей. Основываясь на этом, целью работы являлась разработка двух видов стекол – стеклонанополнителя для пломбировочного материала под маркой ПМ-3, а также фторсодержащего бесщелочного стекла, используемого для производства стеклоиномерных цемента.

Для разработки ПМ-3 была выбрана система $\text{SiO}_2\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. В ходе работ был усовершенствован химический состав стекла, что позволило улучшить конечные свойства пломб за счет повышения прочности и адгезионных свойств порошка к органической матрице, а также снизить желтый оттенок конечного продукта. Полученное стекло имеет плотность равную $2,83 \text{ г/см}^3$, характеризуется повышенной водостойкостью, степень белизны стеклопорошка составляет 99,2 %, микротвердость по Виккерсу составляет 590 HV.

Были проведены исследования по разработке состава стекла для его применения в качестве наполнителя для стеклоиономерных цементах. Для получения стекла выбрана система $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--SrO--AlF}_3$. В результате удалось получить однородное стекло, характеризующееся значением светопропускания 97,3 %. При смешивании полученного из него порошка с различными жидкостями затворения удастся получать стеклоиономерные цементы, характеризующиеся удовлетворительными значениями прочности при сжатии (100 МПа) согласно ГОСТу на стоматологические цементы [3], что делает его конкурентноспособным с аналогами. Показатель преломления полученного стекла составляет $\sim 1,51$, что хорошо согласуется со значениями показателя преломления матрицы, например, полиакриловой кислоты, имеющей показатель преломления 1,51–1,54, что обеспечивает улучшенные эстетические характеристики стоматологического материала при сохранении его функциональных характеристик.

1. Николаев А.И., Романов А.М., Нестерова М.М., Левченкова Н.С. Эстетические, биомеханические и технологические аспекты восстановления коронковой части эндодонтически леченых зубов // Эндодонтия today. 2018. Т. 16. № 1. С. 72–76.

2. Сырицкий А.П., Кишмишян А.А., Романовский М.Б., Поюровская И.Я., Буянова Т.П., Егорова А.К., Антонова С.Л. Стекло преимущественно для наполнителей композиционных стоматологических материалов // Патент на изобретение №2028981. Приоритет изобретения 13 июля 1992 г. Опубликовано 20.02.1995.

3. ГОСТ 31578-2012 «Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний».



СЕКЦИЯ 6
АРХЕОМЕТРИЯ СТЕКОЛ И ХУДОЖЕСТВЕННОЕ СТЕКЛО.

КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УЗБЕКИСТАНА И МЕТОДЫ ЕГО ОБОГАЩЕНИЯ

Арипова М.Х., Мкртчян Р.В., Бабаханова З.А.

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

e-mail: zebo.babakhanova@ikti.uz

В настоящее время по объему промышленного потребления кварцевые породы (кварциты, пески, песчаники, алевриты) занимают одно из ведущих мест среди различных видов минерального сырья. Получение достаточно чистых кварцевых концентратов зависит не только от исходного сырья, но и от технологий его обогащения.

Быстрое развитие стекольной отрасли экономики Узбекистана и востребованность продукции в республике и зарубежом требует поиска и разработки новых видов высокочистого кварцевого сырья. В настоящее время в Узбекистане интенсивно ведется промышленное и гражданское строительство, открыты полностью автоматизированные заводы для производства сортового стекла хозяйственно бытового назначения. Для производства сортового стекла, на предприятиях в качестве основного сырьевого компонента импортируют кварцевый песок из зарубежных стран, что естественно отражается на себестоимости продукции.

В Узбекистане насчитывается более ста месторождений кварцевого сырья, но следует отметить, эти пески содержат примеси глинистых и полевошпатовых концентратов. В природном состоянии ни одно месторождение не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кварцевому песку. В связи с этим усовершенствование имеющихся и разработка новых эффективных технологий обогащения кварцевого сырья являются проблемами сегодняшнего дня.

Несмотря на то, что в Узбекистане насчитывается более двадцати разведанных месторождений кварцевого сырья, в настоящее время для производства стекла используются кварцевые пески Майского и Джеройского месторождений, запасы которых быстро истощаются.

Целью исследования являлся выбор кварцевого сырья оптимального с точки зрения его обогатимости для использования в производстве прозрачного стекла и хрусталя. Анализ химического состава кварцсодержащего сырья, показал, что в природном состоянии ни одно месторождение не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кварцсодержащему сырью для получения качественного прозрачного стекла и хрусталя.

В пределах Узбекистана известны мономинеральные кварцевые тела, жилы кварцполевошпатового состава и жилы гранулированного кварца в Мокбальском антиклинарии, Таласском хребте, Султан-Уиздагской, Нуратинской зоне и других районах. Незначительные масштабы минерализации, невысокое качество сырья, а в ряде случаев сложные горнотехнические условия разработки не позволяют им конкурировать с месторождениями аналогичных типов Уральской, Казахстанской и Таджикистанской кварценозных провинций (Табл. 1). Анализ приведенных в табл. 1 данных показывает, что из кварцевых песков наиболее перспективны по содержанию основного компонента и отсутствию примесей являются пески Джеройского и Кулантайского месторождений Навоийской области Республики Узбекистан.

Традиционные методы обогащения кварцевого сырья позволяют снизить содержание суммарной массовой доли элементов-примесей в несколько раз, например, с помощью электромагнитной сепарации - в 4 раза, электростатической сепарацией - в 10 раз, химической обработкой - в 25 раз, а пенной флотацией - почти в 100 раз. При этом, представляется целесообразным проводить предварительное обогащение на крупнокусковом материале на стадии добычи сырья местными предприятиями, а при глубоком обогащении использовать высокотехнологические операции, такие как, например, электроимпульсное разрушение сырья, высоконапряженную магнитную сепарацию, ультразвуковую очистку поверхности разделяемых частиц с обязательным экспресс-контролем качества продуктов и потерь сырья на каждой технологической стадии.

СЕКЦИЯ 6

Таблица 1. Химический состав природных источников кварца различных месторождений Узбекистана, а также кварцевого песка месторождения Кургончи (Таджикистан) и Новоселовский (Украина)

Название месторождения	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO/MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Кварцевый песок Джеройский (3,5 млн.т.)	97,72		0,77	0,12	0,01	0,33/ 0,11	0,16	0,48
Кварцевый песок Кулантайский (5,4 млн.т.)	96,71	0,58	0,80	0,23	0,003	-	0,90	1,10
Кварцевый песок Яккабагский	94,35	-	1,45	0,16	-	0,52/ 0,30	0,54	1,96
Кварцевый песок Самаркандский	96,21	-	1,07	0,15	-	0,63/ 0,29	0,86	0,68
Кварцит Джерданакский	92,25	-	3,28	1,33	-	1,35/ 0,16	0,14	0,51
Жильный кварц Самаркандский	98,09	-	0,70	0,08	-	0,16/ 0,08	0,14	0,64
Кварцевый песок Кургончи (Таджикистан)	96,9	0,02	1,09	0,052	0,004	0,34/0,08	0,16	0,48
Кварцевый песок Новоселовский (Украина)	98,72	0,045	0,63	0,032	-	0,11	0,90	1,10

Изучение химического состава кварцевых песков Джеройского, Кулантайского, Яккабакского и Самаркандского месторождений показало, что по содержанию оксида кремния, они являются перспективными для целей обогащения. В результате изучения гранулометрического состава кварцевых песков этих месторождений выявлено, что худшими по содержанию мелкой фракции являются пески Кулантайского месторождения, а лучшими – Джеройского.

Рентгенографическим исследованием минералогического состава кварцевых песков установлено практическое отсутствие в составе изученных песков полевых шпатов, что упрощает процесс обогащения. Выделены и рентгенографически выявлены в кварцевом песке Джеройского месторождения следующие железосодержащие минералы: фенаксит – $\text{KNaFeSi}_4\text{O}_{10}$ ($d = 3,24 \text{ \AA}$); энстатит – $\text{Mg}_{1,12}\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($d = 3,18 \text{ \AA}$); пирит – FeS_2 ($d = 2,57 \text{ \AA}$); герцинит – FeAl_2O_4 ($d = 2,45 \text{ \AA}$).

По результатам обогащения кварцевого сырья в лабораторных условиях промывкой, классификацией, оттиркой и магнитной сепарацией установлена определяющая роль процесса промывки в деле удаления нежелательных компонентов. В результате обогащения кварцевого сырья Узбекистана получены такие результаты по содержанию SiO₂ и Fe₂O₃: в кварцевом песке Джеройского месторождения 99,25% и 0,04%; Кулантайского месторождения 98,91% и 0,04%; Яккабакского месторождения 98,21% и 0,04%; Самаркандского месторождения 98,81% и 0,06%; кварците Джерданакского месторождения 97,67% и 0,54%; жильном кварце Самаркандского месторождения 99,50% и 0,02% соответственно.

Обогащенное сырье может быть применено для получения ответственных изделий высокой светопрозрачности (жильный кварц Самаркандского месторождения), изделий высокой светопрозрачности (кварцевые пески Джеройского, Кулантайского, Яккабакского месторождений), изделий светопрозрачных (кварцевый песок Самаркандского месторождения).

ДАТИРОВКА ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА И МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Бойченко Е.С.¹, Третьяков А.Р.², Сирро С.В.³, Кирсанов Д.О.²

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³Государственный Русский музей, Санкт-Петербург, Россия

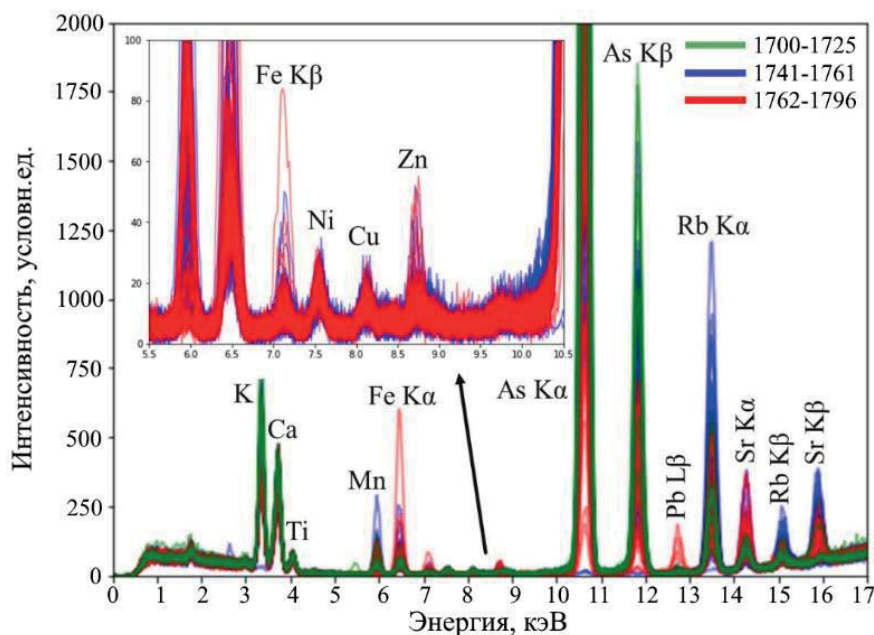
e-mail: ekaterina.boichenko@inbox.ru

Определение возраста предметов искусства и быта из стекла имеет огромное значение для искусствоведческих исследований и систематизации музейных коллекций. Стекло можно датировать с помощью эпиграфики, стилистического анализа, а также по его химическому составу, отражающему особенности техники изготовления стеклянных предметов в конкретную эпоху. Предпочтение при выборе инструментальных методов анализа состава стекла отдается неразрушающим методам, таким как электронная микроскопия или рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Преимуществом РФА является широкий диапазон определяемых элементов (от Mg до U), короткое время анализа, возможность проведения измерений *in situ* благодаря портативности спектрометров. Поскольку спектральные данные включают сигналы от множества элементов, то целесообразно применить для анализа таких многомерных данных методы машинного обучения. В настоящее время в этом направлении был опубликован ряд работ, в которых показана перспективность такого подхода и возможность более точного определения типа стеклянных изделий [1-2].

В данной работе представлены результаты датировки 110 предметов столовой посуды из бесцветного стекла с помощью классификационных моделей, обученных методами машинного обучения на рентгенофлуоресцентных спектрах. Исследуемые предметы представляют собой часть коллекции Императорского столового стекла XVIII века, хранящейся в запасниках Русского музея – штофы, бокалы, стопы и рюмки. В коллекции представлены изделия, изготовленные на основных стекольных заводах XVIII века, включая Ямбургский, Измайловский казенный, Петербургский стеклянный и Никольско-Пестровский заводы. Бесцветное стекло XVIII века включает в себя ограниченное число химических элементов, попадающих из основного стеклообразующего (очищенный песок, зола, сода) и вспомогательного сырья (As_2O_3 , MnO). Поэтому для датировки особое внимание было уделено примесям, вносимым в стекло из-за несовершенства технологий очистки.

Исследуемые предметы столовой посуды были разбиты на три класса по периодам правления российских императоров, в которые они были изготовлены: «1700-1725» (Петр I), «1741-1761» (Елизавета Петровна), «1762-1796» (Екатерина II). Такое разделение на классы было сделано исходя из предположения, что каждый из периодов сопровождался внедрением новых методов обработки стекла, различных рецептов и техник производства.

Рентгенофлуоресцентные спектры стеклянных предметов (рисунок 1) были получены с использованием портативного спектрометра (Delta Innov-X, Olympus, США). Измерения проводились в двух режимах детектирования: тяжелых элементов (от Rb до Sm, напряжение на аноде 40 кэВ) и легких элементов (от Mg до As, напряжение на аноде 13 кэВ). Далее спектральные данные были автошкалированы и предобработаны по алгоритму мел-частотного кепстрального анализа (MFCC, *mel-frequency cepstral analysis*), который часто используется для обработки речевых сигналов и снижения размерности данных. Использование MFCC привело к значительному сокращению времени обучения моделей (с 5 часов до 10 минут) и увеличило точность моделей.



ис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры императорской столовой посуды.

Для бинарной классификации предметов столовой посуды применялся широко известный алгоритм машинного обучения – дискриминантный анализ на основе проекций на латентные структуры (ПЛС-ДА) – с валидацией по методу Монте-Карло (30 итераций). Обученные ПЛС-ДА модели позволили различить образцы периодов «1741-1761» и «1762-1796» с точностью 84%. Для классификации предметов, относящихся к периодам «1700-1725» и «1762-1796», была достигнута точность 94%, что связано с более существенными различиями в химическом составе образцов этих двух групп. На основе величин регрессионных коэффициентов в ПЛС-ДА моделях также было определено, что содержание Ti, Fe, Rb, Sr вносит наибольший вклад в разделение между классами. Этот вывод подтверждает ранее полученные данные о том, что Rb, Sr как элементы V периода являются датировочными примесями [3].

1. Nie J., Xu K., Chen Y. A glass classification model for glass artifacts based on PCA and SVM // Highl. Sci. Eng. Technol. 2023. V. 42. P. 285–290.

2. Armetta F., Saladino M.L., Martinelli M.C., Vilardo R., Anastasio G., Trusso S., Nardo V.M., Giuffrida D., Ponterio R.C. Improved chemometric approach for XRF data treatment: application to the reverse glass paintings from the Lipari collection // RSC Advances. 2023. V. 13. N 7. P. 4495–4503.

3. Сирро С.В., Старцева О.Е. Технологическое исследование коллекции бесцветного стекла XVIII века из собрания Государственного Русского музея // Художественное наследие. Исследования. Реставрация. Хранение. 2022. Т. 1. №. 1 С. 33-45.

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ БОЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СТЕКЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕТИЛЬНИКОВ В ТЕХНИКЕ ТИФФАНИ

Будкевич А.Р., Зиятдинова М.З.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
e-mail: budkevich.ann@mail.ru*

Экономическая и экологическая целесообразность утилизации стеклобоя в последние годы доказана практикой его использования как в нашей стране, так и в других странах. Рост уровня использования стеклобоя должен обуславливаться созданием эффективных систем его сбора от населения [1]. Ежегодно сотни тысяч тонн стеклобоя накапливаются на свалках, ухудшая

экологическую ситуацию. В мелкой фракции стекольной крошки не заинтересованы крупные перерабатывающие заводы из-за сложности с определением марки стекла.

Современный взгляд на переработку стекла расширил возможности использования отходов стекла. Рассматривается производство стеклянной плитки из переработанного стекла с привлечение граждан города к переработке [2]. Есть данные в области использования стеклянных бытовых отходов в промышленности строительных материалов. Рассмотрена возможность получения облицовочного и декоративного материала-смальты на основе цветных тарных и сортовых стёкол [3]. Это позволяет рассмотреть возможность создания уникальных декоративных изделий, включая художественные декоративные объекты. Целью данной работы было провести исследования для решения проблемы утилизации промышленного боя стекла путём его переработки в элементы для декоративных изделий.

Разработан новый метод переработки, основанный на комбинации традиционных приёмов сборки витражей в технике «Тиффани» и новых решений по подготовке материала. Проведена работа по классификации и выбору оптимального размера фракций боя тарного стекла (состав по ГОСТ Р 52022-2003, % по массе: SiO_2 - 69,0-72,5; $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 1,4-4,2; $\text{CaO}+\text{MgO}$ - 11,0-12,5; Na_2O - 13,2-14,0; Fe_2O_3 - 1,5) для дальнейшего спекания в технике фьюзинг, определена связующая жидкость для получения заданных декоративных узоров. Выбрана технология использования гипсовых форм для формования геометрически правильных образцов и облегчения процесса обработки, необходимой для использования элементов в технике «Тиффани». Выбраны режимы спекания: нагрев до 700-1000°C, короткая выдержка, быстрое охлаждение до 550°C и медленное остывание, позволяющие получать элементы с необходимыми характеристиками, а также проведены исследования светопропускания полученных образцов, ожидаемо наблюдается снижение до 3 раз в видимом диапазоне (400-700 нм) в сравнении с эталонными, а именно снижение в среднем от 10 до 3 отн. ед. коэффициента пропускания, что используется в декоративных целях.

Результатом исследования стал светильник, созданный с использованием элементов из переработанного стеклобоя. Предложенный подход объединяет принципы дизайна и устойчивого развития, уменьшая негативное влияние на природу и стимулирует развитие эстетических практик в культуре переработки вторичных ресурсов. Технология применима в массовом производстве и позволяет создавать эстетически привлекательные изделия, способствуя формированию культуры бережного отношения к отходам.

1. Королева Д.В., Пермякова А.В. Проблемы утилизации отходов стекла // Молодёжный вестник Новороссийского филиала Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2021. Т. 1. № 1 (1). С. 20–24.

2. Целищева Д.И. Переработанный декор // Аллея науки. 2023. Т. 2. № 5 (80). С. 139–143.

3. Бондаренко Н.И., Бондаренко Д.О., Бондаренко М.А., Дороганов Е.А. Облицовочные и декоративные материалы на основе стеклянных бытовых отходов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 11. С. 79–85.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУПРОЗРАЧНОГО СТЕМАЛИТА В ФАСАДНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЯХ (BIPV)

Жилина Д.В.^{1,2}, Теруков Е.И.^{1,2,3}, Абрамов А.С.^{1,3}, Сайкин Д.А.⁴, Соколов Е.В.⁴

¹ООО «НТЦ ТПТ», Санкт-Петербург, Россия

²СПбГЭТУ («ЛЭТИ») им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

³Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

⁴ООО «Хевел», Новочебоксарск, Россия

D.Zhilina@hevelsolar.com

К современным фасадным фотоэлектрическим модулям (ФЭМ), интегрируемым в ограждающие конструкции зданий (Building Integrated Photovoltaics, BIPV), предъявляются требования не только в части энергетической эффективности, но и в аспектах визуальной совместимости с архитектурными решениями. Применение окрашенного стекла (стемалита) позволяет одновременно реализовать маскирующую функцию, скрывая структуру фотоэлементов внутри ФЭМ, и обеспечить соответствие заданной цветовой палитре фасада.

СЕКЦИЯ 6

Цель настоящего исследования заключалась в оценке перспектив использования полупрозрачного керамического покрытия, нанесённого методом валковой окраски, в качестве фронтального стекла ФЭМ. Особое внимание уделялось влиянию состава керамического покрытия и степени его прозрачности (оптического пропускания) на вольтамперные характеристики ФЭМ.

В рамках работы были изготовлены образцы стекла двух цветов (RAL 5014 и 8016), представленные в таблице 1. Путём варьирования соотношения основы и пигментного компонента в составе керамического покрытия были получены серии образцов с пятью уровнями прозрачности. В качестве основы использовались четыре типа составов:

№1 - «сатинат» - бесцветный компонент, применяемый для получения матового эффекта;

№2, №3 и №4 - «флюс» - бесцветный компонент на основе стекольной фритты, для снижения температуры спекания.

Таблица 1. Образцы стемалита (RAL 5014 и RAL 8016) с четырьмя разными основами и различным соотношением количества основы и пигментного компонента.

содержание основы	содержание пигмента	RAL 5014				RAL 8016		
		ОСНОВА				ОСНОВА		
		№1	№2	№3	№4	№1	№2	№3
5%	95%							
10%	90%							
20%	80%							
30%	70%							
40%	60%							

На рисунке 1 представлена зависимость выходной мощности ФЭМ от содержания основы в составе керамического покрытия. Увеличение доли бесцветной основы по отношению к пигменту приводит к повышению оптической прозрачности керамического покрытия, что, в свою очередь, способствует увеличению светопропускания и, как следствие, повышению электрических характеристик ФЭМ.

Данные, представленные на рисунке 1 и в таблице 1, позволяют определить оптимальный состав керамического покрытия, обеспечивающий рациональный компромисс между необходимым уровнем маскировки фотоэлементов внутри ФЭМ и минимальными потерями выходной мощности. Такой подход способствует достижению баланса между визуальной интеграцией модуля в архитектурную оболочку здания и сохранением его фотоэлектрической эффективности.

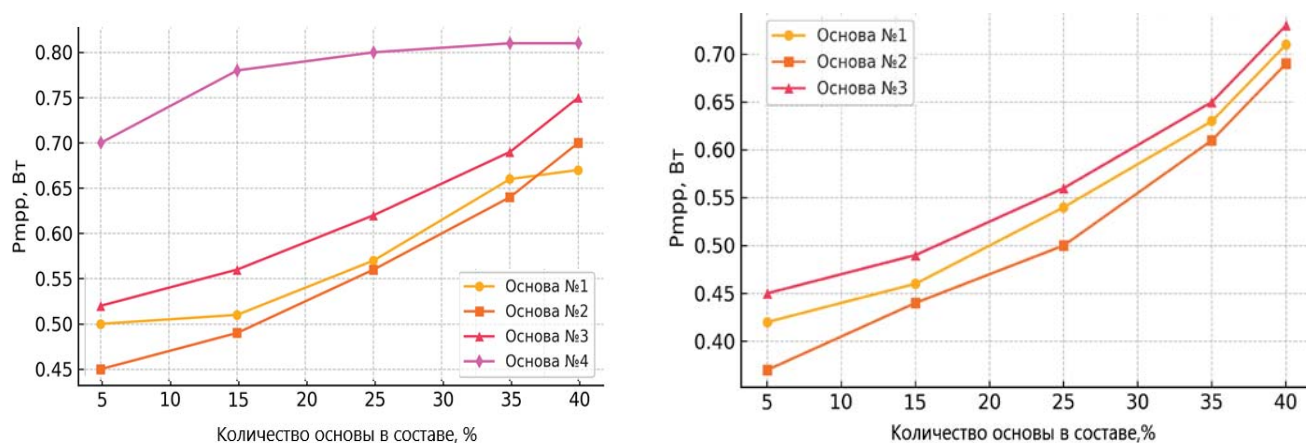


Рис. 1. Зависимость выходной мощности ФЭМ от количества основы в составе керамического покрытия RAL 5014 (слева) и RAL 8016.

Анализ вольтамперных характеристик, исследуемых образцов показал, что наименьшее снижение электрических параметров наблюдается у стекол, окрашенных с использованием основы №3. В то же время, несмотря на удовлетворительные показатели электрических параметров, образцы с основой №4 не обеспечивали необходимую укрывистость, достаточную для маскировки структуры фотоэлектрических преобразователей и достижения заданного цветового решения модуля.

На основании полученных данных, с использованием состава на основе керамической краски №3, были изготовлены полноразмерные фотоэлектрические модули (формата 1990×996 мм). Испытания образцов проводились в соответствии с программой, составленной на основе положений технического руководства МЭК 62915 (IEC TS 62915:2018) Photovoltaic (PV) modules – Type approval, design and safety qualification – Retesting.

Полученные результаты подтвердили принципиальную возможность применения полупрозрачного стемалита, нанесенного методом валковой окраски, в качестве фронтального стекла для ВРР-модулей. Также была экспериментально подтверждена возможность регулирования светопропускания стекла и вольтамперных характеристик ФЭМ за счёт варьирования состава керамического покрытия и степени его прозрачности.

«БЕЛОЗЕРСКОЕ СТЕКЛО» СЕВЕРНОГО ПРИЧЕРНОМОРЬЯ: ИННОВАЦИЯ И ЕЕ ИСЧЕЗНОВЕНИЕ В ФИНАЛЕ БРОНЗОВОГО ВЕКА

Кашуба М.Т.^{1,2}, Кулькова М.А.¹

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

²Институт истории материальной культуры РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: mirra-k@yandex.ru

«Белозерское стекло» в Северном Причерноморье, а именно множество миниатюрных кольцевидных одновитковых бусин (диаметром 0,4–0,8 см) преимущественного бирюзового цвета, появляется у населения белозерской археологической культуры на позднем этапе ее развития, или в 11–10 вв. до н.э. Более тысячи таких бусин (вместе с янтарными, сердоликовыми, реже – пастовыми, костяными и перламутровыми экземплярами) найдены в составе сопроводительного инвентаря погребений могильников Широкое, Васильевка, Казаклия, Степной, Плавни, Кочковатое и др. (рис. 1).

Наряду с ожерельями бус такие могилы отмечены примечательными характеристиками (специфические погребальные сооружения, бронзовые и/или железные изделия, иногда фибулы (для плаща-накидки), набор посуды для «пиршеств» и т.п.), которые прямо указывают на высокий прижизненный статус захороненных в них людей. По сути, это были могилы представителей

высшего социального слоя белозерского общества.



Рис. 1. Ожерелье (собрано произвольно) из 216 стеклянных и 2 янтарных бусин из погребения 1 могильника Казаклия (11 в. до н.э., белозерская культура – по [1, рис. 2, 3]).

В нем выделялась группа мужчин, которые укладывали свои волосы при помощи рифленых бронзовых наконечников, украшали грудь ожерельем из бус и носили особое одеяние – плащ/накидку, скрепленную на левом плече фибулой. Истоки этого костюмного комплекта, как показали проведенные исследования, лежат далеко на западе и уводят в приальпийскую зону и к итальяским мастерским северных районов Италии (нижнее течение р. По, например, Фраттезина ди Ровиго). Там производилось стекло, обрабатывался янтарь и др., а их продукция широко расходилась в конце бронзового века – в период динамичного состояния и мобильности, в котором тогда пребывало население Древней Европы [1, 2].

Казалось бы, речь должна идти исключительно об импорте – готовые бусы распространялись их владельцами и носителями. В пользу этого склоняют и находки явно импортных бус, например, глазчатая буса из погребения 1 кургана III могильника Степной, для которого имеется 14С-дата – Кi 982: 1087±78 BC) [1]. Однако проведенные анализы (исследованы 73 бусины из 11 памятников) показали специфику химического состава стекла. Основу составляет SiO_2 , тогда как на основании примесей была выделены основные составы K,Na-(Ca) и K,Na-Ca(Mg) что указывает на смешанно-щелочные стекла. Так же присутствуют отдельные бусины, в состав которых входят: Al-Na(K)-Ca(Mg) . В качестве элемента-красителя использовалась медь (Cu) [3].

Выявленная двойная шихта «белозерских стекол» оказалась аналогична смешанно-щелочным стеклам (*mixed-alkali glass*), производство которых засвидетельствовано в разных сообществах Средней Европы, а также в мастерских северных районов Италии [4]. Но оригинальный химический состав, узкоспециальная номенклатура (бусы тороидального облика), распространение на ограниченной территории (степи Северного Причерноморья) и сравнительно короткий промежуток времени потребления (11–10 вв. до н.э.) – важные аргументы в защиту местного северо-причерноморского производства «белозерского стекла». Необходимо принимать во внимание и отмеченный здесь уровень развития металлопроизводства в позднем бронзовом веке (оловянные бронзы и комплексные сплавы; каменные литейные формы; литье изделий со «слепой» втулкой), что показывает высокую подготовленность местных мастеров для работы с высокими температурами. Все эти факты позволяют предположить стимулированную инновацию, благодаря которой в 11–10 вв. до н.э. в Северном Причерноморье было налажено производство бус из настоящего стекла.

В течение жизни около 5–6 поколений ожерелья из стеклянных бус являлись отражением

статуса их владельца. Однако в конце 10 в. до н.э. с уходом с исторической арены общества, оставившего белозерскую археологическую культуру, была утеряна и технология производства такого стекла, и бусин из него. Далее в Северном Причерноморье разные сообщества раннего железного века еще долгое время не владели технологией производства стекла – самих изделий было мало, а известные экземпляры в основном были импортными. Ситуация в пользу местного стекольного производства измениться в регионе только в античное время.

1. Кашуба М.Т. Идеи и материалы на исходе бронзового века на западе Северного Причерноморья // *Ex Ungue Leonem: Сборник статей к 90-летию Льва Самуиловича Клейна*; отв. ред. Л.Б. Вишняцкий. СПб.: Нестор-История, 2017. С. 139–150.

2. Kašuba M. Die ältesten Fibeln im Nordpontos. Versuch einer Typologie der einfachen Violinbogenfibeln im südlichen Mittel-, Süd- und Südosteuropa // *Eurasia Antiqua*. 2008. Bd. 14. S. 193–231.

3. Галибин В.А. Состав стекла как археологический источник. Труды ИИМК РАН IV; *Archaeologica Petropolitana* XI. СПб.: ИИМК РАН, 2001. 216 с.

4. Koch L.C. Glas und glasartiges Material in Italien zur Bronze- und Früheisenzeit – Forschungsstand und Perspektiven // *Vom Künstlichen Stein zum durchsichtigen Massenprodukt*; Hrsg. F. Klimscha et al. Berlin Studies of the Ancient World 67. Published 2021 by BSAW. Berlin. S. 67–103.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-18-00065-Продление, <https://rscf.ru/project/22-18-00065/> «Культурно-исторические процессы и палеосреда в позднем бронзовом – раннем железном веке Северо-Западного Причерноморья: междисциплинарный подход») в РГПУ им. А.И. Герцена.

ПРОИЗВОДСТВО ХУДОЖЕСТВЕННОГО СТЕКЛА В РОССИИ. НАУЧНЫЕ, ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ.

Ковалева Т.А.¹, Федорова В.А.²

¹Автономная некоммерческая организация «Содружество практик», Санкт-Петербург, Россия.

²ООО «Стекольная компания-СК», Гусь-Хрустальный, Россия

e-mail: ponniko@mail.ru

Современное состояние производства высокохудожественных изделий из хрусталя и натрий-кальций-силикатного бесцветного и цветного стекла показало, что многотоннажный, массовый выпуск продукции потерпел неудачу. В результате, на сегодняшний день производство изделий из бесцветного и цветного хрусталя сохранилось только на 3х производственных площадках в незначительных объемах.

Гусевской Хрустальный завод, когда-то флагман производства российского хрусталя, в настоящее время имеет горшковые печи, где варится хрусталь, содержащий 24 % оксида свинца как бесцветный, так и окрашенный в основном в голубые, синие, зеленые, золотистые цвета разного оттенка и насыщенности. Периодически выпускаются изделия из стекла фиолетового и черного цветов, редко - окрашенные редкоземельными красителями – неодимом и эрбием. Завод сохранил свои традиции и производит много изделий из накладных стекол с декорированием алмазной гранью, выпускает сувенирную и заказную продукцию сложных форм и разного декора, а также осваивает новые направления в выпуске элементов для люстр и декоративной отделки одежды.

Стекольная компания «Бахметьевская артель» также представлена остатками когда-то процветающего предприятия «Красный Гигант», выпускающего много хрусталя, оптического и специального стекла. Сегодня Бахметьевский хрусталь - цветной и бесцветный, накладной с широкой гранью, много декора золотой росписью, идеальное повторение музейных образцов.

Многотысячный коллектив Дятьковского завода Брянской области сегодня выжил благодаря заботе предпринимателя и мецената Сергея Авдеева, который сохранил и продолжает традиции хрустального производства, создав частное предприятие «Авдеев Кристалл». Изучив отечественный и зарубежный рынок, здесь отдали предпочтение пастельным оригинальным цветам в хрустале, создав серию продукции Премиум класса.

Несомненно, что современный рынок мог бы быть расширен категорией продукции разного

ценового достоинства, но расширение ассортимента связано с отсутствием кадров квалифицированных специалистов-выдувальщиков, наборщиков, отделщиков.

Натрий-кальций-силикатное бесцветное и цветное стекло с продукцией ручной гутной выработки, с традиционной варкой из шихты сохранилось на нескольких производственных площадках: в г. Никольске (Пензенская обл.), д. Иванищи (Владимирская обл.), в Санкт-Петербурге. Эти предприятия занимают совершенно разные ниши, от выпуска изделий массового спроса, до штучных дорогих экспериментальных.

23-24 марта 2025 года в ЦПКиО им. С.М. Кирова на Елагином острове состоялась конференция в формате дискуссии "Художественное стекло и хрусталь в России: от заводов до малых предприятий".

В конференции приняли участие государственные представители от Совета Федерации России, художники и дизайнеры, ведущие технологи, промышленные предприятия, творческие мастерские и участки, руководители и преподаватели стекольных колледжей, институтов, художественных академий. Выставка творческих работ из стекла разного цвета, где молодые и опытные стеклодувы, продемонстрировали, как в современных условиях, на малогабаритном оборудовании, можно сегодня выполнять работу со стеклом – продемонстрировала огромный потенциал ищущих талантливых молодых художников, студентов и частных предпринимателей от Дальнего Востока до Калининграда. Направление переплавки стеклобоя (8-35 кг) с ручной выработкой продукции с различным декорированием в процессе выработки (гутное производство) показало перспективность, индивидуальный подход с воплощением мастерства и творчества. Но есть и трудности на этом пути – это отсутствие стекла требуемого качества по сходимости тктр, как бесцветной основы, так и отделочного цветного материала широкой цветовой гаммы. Используется бутылочный стеклобой, цветное стекло разных предприятий или импортное – преобладающее от американской фирмы Спектрум. Производители разрознены, не общаются, как в технологическом, так и в художественном направлении и стиле.

Варка стекла, как сырьё для малых производственных площадок – это необходимая на сегодня, комплексная работа по расширению цветовых добавок, их контролю по сходимости с матричным составом, составления каталога продукции с доведением и испытанием ее в творческих мастерских [1].

Краткая резолюция по итогам конференции "Российское художественное стекло и хрусталь: от заводов до малых предприятий".

1. Создание единой цифровой платформы коммуникации

Разработать открытую онлайн-площадку для взаимодействия между: производителями, заказчиками и образовательными учреждениями

2. Развитие образовательных и карьерных возможностей

2.1. Поддержка государством системы наставничества:

- Внедрение программ для подростков (базовое обучение в школах и колледжах).
- Переподготовка взрослых специалистов (курсы при производствах).
- Стимулирование предприятий, участвующих в наставничестве (налоговые льготы, гранты).

2.2. Творческое наставничество в студиях и мастерских:

Создание условий для работы независимых мастеров с учениками вне формальных образовательных институций (гибкие формы оплаты, аренда помещений).

2.3. Промежуточная институция между учебными заведениями и производствами:

- Организация краткосрочных программ с привлечением действующих профессионалов (сессионная/почасовая работа).
- Координация с вузами для адаптации учебных планов под реальные запросы отрасли.

3. Финансовая поддержка инноваций и стартапов

- Учреждение грантов и конкурсов для разработки новых технологий, художественных решений и малых мастерских.
- Субсидирование экспериментальных производств

4. Создание отраслевого проблемного центра (лаборатории)

- Объединение научных кадров для решения технологических и производственных задач.

- Проведение исследований по материалам, энергоэффективности, восстановлению утраченных техник.
- Консультационная поддержка предприятий (особенно малых и средних).

5. Включение отрасли в креативные индустрии

- Признания художественного стекла и хрусталя частью креативной экономики (для доступа к госпрограммам поддержки).
- Продвижение отрасли через культурные и туристические проекты (выставки, фестивали).

6. Создание независимого производственного центра

Аналог *Corning Museum of Glass* (США) с функциями:

- Экспериментальные мастерские для художников и технологов.
- Обучение и стажировки.
- Выставочное пространство для популяризации стекла как современного искусства.

1. Федорова В.А. Цветное стекло – мое вдохновение: Годы, Города, Заводы, Люди // В.А. Федорова. – Владимир:Транзит-ИКС, 2024. – 312 с.: илл., фот.

ДРЕВНЕЕ СТЕКЛО: МЕТОДЫ ИСТОРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Терещенко Е.Ю.¹, Хайрединова Э.А.², Румянцева О.С.³, Кузина И.Н.³, Валиулина С.И.⁴,
Столярова Е.К.⁵, Журавлев Д.В.⁶, Гурьева П.В.¹, Коваленко Е.С.¹, Кондратьев О.А.¹,
Мандрыкина А.В.¹, Сайфутяров Р.Р.¹, Яцишина Е.Б.¹

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Институт археологии Крыма РАН, Симферополь, Россия

³Институт археологии РАН, Москва, Россия

⁴Казанский федеральный университет, Казань, Россия

⁵Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁶Исторический музей, Москва, Россия

e-mail: elenatereschenko@yandex.ru

Стекло сопровождает жизнь древних людей на протяжении нескольких тысячелетий: известно, что полный производственный цикл стеклоделия был сформирован в Месопотамии и Египте еще во II тыс. до н. э. К понятию древнего стекла могут быть отнесены, помимо непосредственно стеклянных изделий, искусственные материалы – глазурные покрытия и эмали, а также изделия, предположительно изготовленные из природных самоглазурирующихся материалов, например, египетские фаянсовые изделия [1].

Естественно-научные методы применяются для изучения состава и технологий стекла уже с начала XX века. С середины прошлого столетия изучение древнего стекла было выделено в мировой практике в отдельное направление – стекловедение или археометрия стекла. К настоящему времени систематизация знаний о древнем стеклоделии основывается на фундаментальной триаде – морфология / технология / химический состав и позволяет выделить конкретные показатели основы и технологических добавок, морфологические и классифицирующие признаки, по которым возможна локализация исходного сырья, использованного при изготовлении изучаемого предмета, а также технологической традиции, в рамках которой он изготовлен [1].

Методы исторического материаловедения, традиционно используемые для изучения стекол, включают методы растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ) для анализа основного состава стеклянных изделий, атомно-эмиссионную спектроскопию или масс-спектрометрические методы привлекают для исследования состава примесей вплоть до следовых элементов. Среди других методов, постепенно вводимых в изучение полихромных стеклянных изделий – крупномасштабное рентгенофлуоресцентное картирование (РФЛА) для анализа распределения элементов по поверхности, методы томографии для визуализации внутреннего строения, методы дифракционного анализа для уточнения фазового состава глушенной стекловидной массы. Подбор методов определяется состоянием изучаемых

объектов и поставленными задачами исследований.

В докладе представлены результаты исследований в НИЦ «Курчатовский институт» различных археологических объектов, полностью состоящих из стекла или имеющих в своем составе остеклованные материалы – фрагментов стекол V-XIII вв. из раскопок памятников Юго-Западного Крыма (Херсонес и его округа, Мангуп, Эски-Кермен) [2], украшений древней Руси, декорированных эмалью [3], уникальной стеклянной бусины с городища Ростиславль [4], краснолаковой античной посуды [5].

По химическому составу образцов оконного стекла из памятников Юго-Западного Крыма и фрагментов сосудов, найденных на плато Эски-Кермен, было определено происхождение материалов, использованных для их изготовления в различные исторические периоды (египетское, сиро-палестинское, левантийское, малоазиатское), что отражало торговые связи этого региона в широкой исторической ретроспективе. Изучена отдельная группа объектов – фрагменты сосудов с поверхностным полихромным декором, который сложно идентифицируется в силу слабой сохранности.

Для биконической стеклянной бусины (XIV в.) из раскопок ИА РАН на городище Ростиславль (2018 г., городской округ Коломна, Московская область) впервые на территории Руси обнаружено сочетание состава материалов бусины, свойственного древнерусскому стеклоделию (свинцово-кремнеземного и калий-свинцового), и техники изготовления (включая складчатый полихромный декор), более характерной для золотоордынского декоративно-прикладного искусства.

При изучении полихромных эмалей на золотой подвеске начала XIII в. (Великий Новгород) было обнаружено, что технология и состав красной эмали соответствуют византийской ремесленной традиции, а эмали белого, синего и бирюзового цветов имеют состав, типичный для римского содового стекла (содержат сурьму, использование которой в стеклоделии завершилось в IV в.), что позволило предположить, что в качестве сырья для них вторично использована римская смальта. При исследовании трех бронзовых изделий – колта, привески-иконки и креста, найденных на территории Владимира и Суздальского Ополя (XII-XIII вв.), технологические особенности широкого спектра цветных эмалей: белой, черной, серой, светло-серой, сине-фиолетовой, красно-коричневой, коричневой, зеленой, сине-зеленой, бирюзовой, желтой, соответствовали византийскому происхождению эмалей.

Сочетание рентгеновской томографии и крупномасштабного РФЛА картирования позволило выявить технологические особенности полихромных античных стеклянных сосудов из коллекции Государственного исторического музея.

Также представлены результаты изучения группы объектов, поверхность которых покрыта остеклованной пленкой – античной краснолаковой посуды из разных производственных центров. Изучение трех групп разного качества (боспорской, понтийской и восточной сигиллаты) позволило идентифицировать особенности технологии и предложить реконструкцию их рецептов.

1. Стекло Восточной Европы с древности до начала XX века. СПб.: Нестор-История, 2015. 400 с.

2. Румянцева О.С., Хайрединова Э.А., Исмагулов А.М., Сайфутяров Р.Р., Волков П.А., Науменко В.Е., Терещенко Е.Ю. Оконное стекло из средневековых памятников юго-западного Крыма: состав, происхождение, этапы распространения // Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии. 2023. № 28. С. 259-291. Хайрединова Э.А., Румянцева О.С., Исмагулов А.М. и др. Импорт стекла в юго-западный Крым в XIII в. по находкам с городища на плато Эски-Кермен // Российские нанотехнологии. 2024. Т. 19. № 5. С. 679-693. Лобода А.Ю., Хайрединова Э.А., Исмагулов А.М., Гурьева П.В., Коваленко Е.С., Терещенко Е.Ю., Яцишина Е.Б. Стеклянные браслеты городища на плато Эски-Кермен // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. № 5. С. 597-602.

3. Валиулина С.И., Румянцева О.С., Ващенко Е.С., Волков П.А., Исмагулов А.М., Мандрыкина А.Н., Ретивов В.М., Куликов А.Г., Терещенко Е.Ю., Яцишина Е.Б. Эмалевый медальон золотой подвески из Великого Новгорода // Российская археология. 2022. № 3. С. 107-121. Столярова Е.К., Мухина Т.Ф., Исмагулов А.М., Волков П.А., Куликов А.Г., Терещенко Е.Ю., Яцишина Е.Б. Химический состав полихромных эмалей трех древнерусских бронзовых предметов из Владимиро-Суздальской Руси // Кристаллография. 2025. Т. 70. № 1. С. 141-162.

4. Терещенко Е.Ю., Кузина И.Н., Мандрыкина А.В., Кондратьев О.А., Куликова Е.С., Светогоров Р.Д., Гурьева П.В., Коваленко Е.С., Мурашев М.М., Ващенко Е.С., Исмагулов А.М., Ретивов В.М., Яцишина Е.Б. Загадка одной бусины // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. № 5. С. 580-596.

5. Мандрыкина А.В., Журавлев Д.В., Гурьева П.В., Коваленко Е.С., Кондратьев О.А., Хмеленин Д.Н., Терещенко Е.Ю., Яцишина Е.Б. О технологии изготовления античной краснолаковой посуды (боспорская, понтийская и

восточная сигиллата) // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 6. С. 1078-1089.

Работы в части исследования античной краснолаковой посуды, биконической бусины и химического состава образцов стекла из Юго-Западного Крыма выполнены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии № 075-15-2023-010 от 21.02.2023 (15.СИН.21.0024); а в части исследования остальных предметов (эмалевых изделий, полихромных античных сосудов и пр.) в рамках выполнения Государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ КОМПАНИЯ ООО «Группа Ай-Эм-Си»

СОВРЕМЕННЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА: ОБЗОР ОБОРУДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИЙ

Д.С. Андреев

Ведущий специалист по рентгеноспектральному анализу

В докладе представлен обзор энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров WEPER, производимых компанией Changsha Kaiyuan Instruments Co., LTD.

Рассмотрены четыре модели: **XRF2510**, **XRF2500AL**, **XRF2500E** и **XRF2501**, каждая из которых предназначена для решения различных аналитических задач — от высокопроизводительного лабораторного анализа до применения в мобильных лабораториях.

Основное внимание уделено универсальности и техническим возможностям приборов, включая:

- диапазон определяемых элементов (от F до U);
- использование кремниевых дрейфовых детекторов (SDD) с графеновым окном;
- автоматическую загрузку проб (в моделях с роботизированной системой);
- возможности анализа как твердых, так и жидких проб;
- поддержку различных аналитических методов: от эмпирических калибровок до метода фундаментальных параметров (модель XRF2500E).

Особо отмечены преимущества модели **DetectX** — портативного спектрометра с высокой чувствительностью.

В докладе также освещены метрологические характеристики приборов, особенности ПО, интерфейс пользователя, а также требования к подготовке проб и вспомогательное оборудование.



**РОССИЙСКАЯ
СТРОИТЕЛЬНАЯ
НЕДЕЛЯ**

4–6 марта 2026

**Россия, Москва,
ВК «Тимирязев Центр»**



Мир стекла-2026

ПРОИЗВОДСТВО • ОБРАБОТКА • ПРИМЕНЕНИЕ



27-я международная
выставка стеклопродукции,
технологий и оборудования
для изготовления
и обработки стекла

www.mirstekla-expo.ru

Реклама

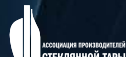
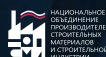
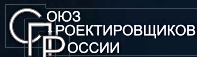
12+

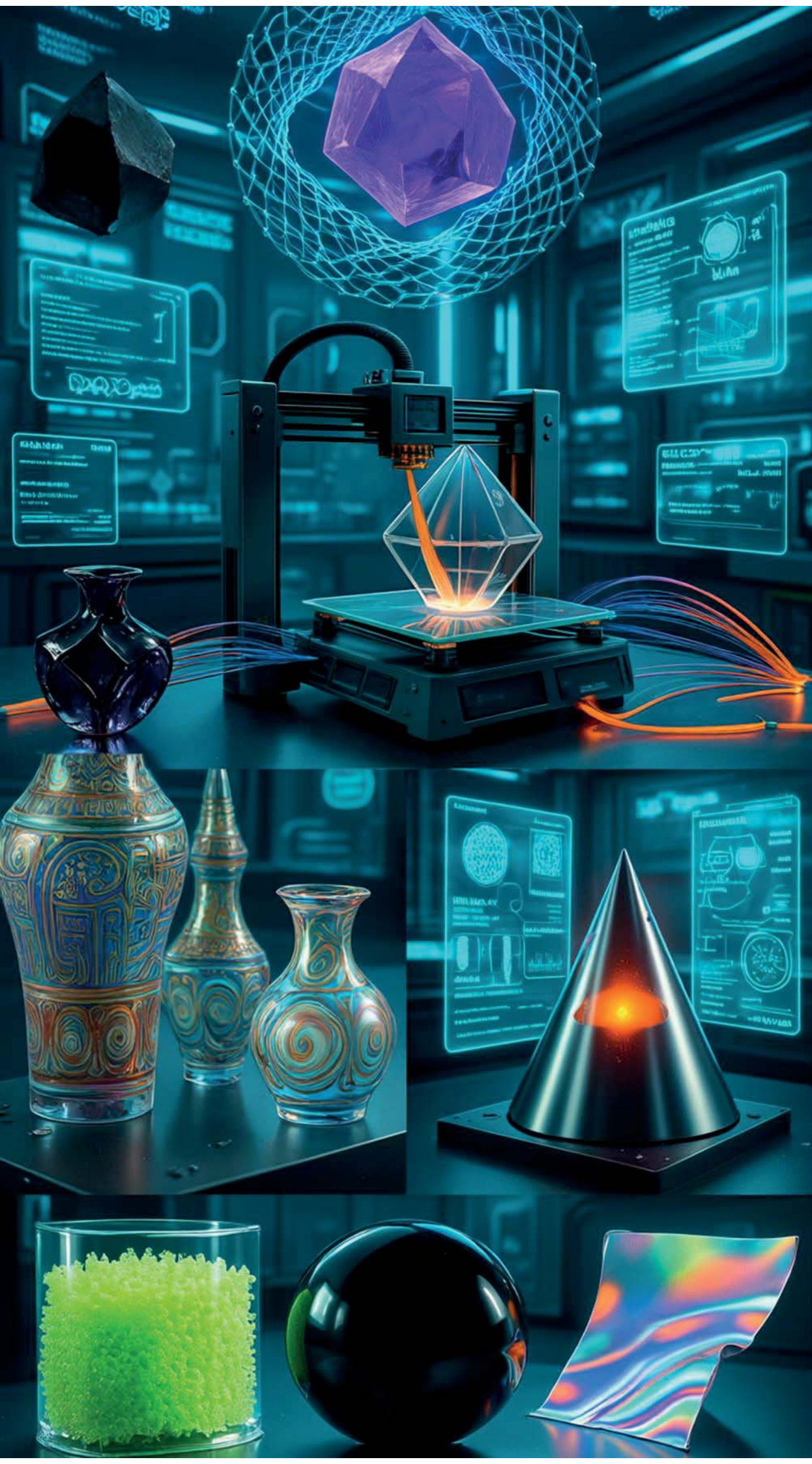


При поддержке

Под патронатом

Организатор





Заочные доклады

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТИ И АПРОБИРОВАНИЕ НА НАПОЛНИТЕЛЯХ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Зинина Э.М.¹, Зиятдинова М.З.^{1,2}, Сигаев В.Н.¹, Турьянский А.Г.², Сенков В.М.², Чжо Зо Лин²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

e-mail: ziiatdinova.m.z@muctr.ru

Высококачественное рентгенографическое изображение зубных пломб имеет ключевое значение для контроля состояния зубов и реставрации. Оптимальное отличие эффективного линейного коэффициента поглощения пломбирующего материала μ_f от коэффициента тканей зуба μ_t обеспечивает требуемую контрастность изображения. Использование тяжёлых элементов с атомным числом $Z > 25$, повышает рентгеноконтрастность. При этом важно сохранять физико-химические свойства материала [1].

Существующие методики, основанные на визуальном сравнении результатов по стандартам (например, ГОСТ Р 56924–2016), имеют ограничения, обусловленные зависимостью результата от индивидуальных особенностей структуры зуба и материала, а также недостаточной точностью измерений [2]. Настоящая работа предлагает новый метод количественного анализа рентгеноконтрастности прямым измерением интенсивности рентгеновского излучения, прошедшего через образец.

Стёкла марок SAB были получены методом расплава [3]. Образцы толщиной 1 и 3 мм подвергались прямому измерению интенсивности рентгеновского излучения с использованием платформы рентгеновского рефлектометра Comptel X-6 (энергии 30 и 35 кэВ) [4].

Анализ показал, что наибольший вклад в повышение рентгеноконтрастности вносят, как и ожидалось, оксиды бария и стронция даже при низких энергиях рентгеновского излучения (30–35 кэВ). Увеличение толщины образца ведёт к снижению коэффициента пропускания и увеличению контраста в жёсткой части спектра (около 40 кэВ), обусловленному особенностями фотоэлектронного поглощения бария при энергии 37.4 кэВ.

Предложенный метод обеспечивает точное определение массовой концентрации тяжёлых элементов в материале, позволяя оперативно оценивать рентгеноконтрастность и выбирать оптимальные композиции пломбировочных материалов, соответствующие современным требованиям стоматологии.

1. Alireza A., Rasoul E. N., Saied N. K., Parisa P., Oisik D., Henning M., Magali C., Seeram R. A review of dental composites: Challenges, chemistry aspects, filler influences, and future insights //Composites Part B: Engineering. 2021. V. 216. P. 108852.

2. Шамраева Е. О., Шамраев А. А., Половнева Л. В. Улучшение качества рентгеноконтрастных снимков для контроля стоматологических материалов // Интеллектуальные системы в производстве. 2019. Т. 17. №. 4. С. 41-47.

3. Зинина Э. М., Савинков В. И., Посохова В. Ф., Бузов А. А., Чуев В. П., Сигаев В. Н. Влияние щелочных компонентов на свойства стоматологических пломбировочных стекол // Стекло и керамика. 2023. Т. 96. № 12. С. 18-24.

4. Turyanskiy A. G., Senkov V. M., Ziyatdinova M. Z., Kupriyanov M. Yu., Aksenova M. M., Kyaw Z. L. Combined Diffraction and Absorption Band Filtration of a Polychromatic X-Ray Spectrum // Physics of Wave Phenomena. 2022. V. 30. № 2. P. 96-103.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ДИНАСА, КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА И КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Колобов А.Ю.^{1,2}, Сычева Г.А.²

¹Непубличное акционерное общество "Орден Трудового Красного Знамени и Дружбы народов Первоуральский динасовый завод имени Ефима Моисеевича Гришпуна" (АО «ДИНУР»), Первоуральск, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ar.kolobov@yandex.ru

Дилатометрия представляет собой метод термоаналитического измерения расширения или сжатия материалов, которые происходят в образце при программируемом воздействии температур. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измеряли с помощью дилатометра DIL 402C. ТКЛР необходим, среди прочего, для оценки одного из важнейших теплофизических свойств огнеупорных изделий – термостойкости – свойства материалов противостоять напряжениям, вызванным изменениями температуры. В качестве объектов исследования были выбраны динасы, кварцевое стекло и кварцевая керамика производства АО «ДИНУР».

Динасом называется кремнеземистый огнеупор, содержащий не менее 93 масс. % SiO_2 . На АО «ДИНУР» динасовые огнеупоры изготавливаются из природных кварцитов горы Караульная, состоящих из β -кварца. Также кварцит используется в качестве основного сырья при производстве кристаллического кремния (который в свою очередь используется в создании солнечных батарей, оптических приборов, электроники, в космической отрасли) и ферросплавов, в качестве флюсов в медеплавильной промышленности и других целей. Темы исследования новых кварцитовых залежей и пород для производства динасовых изделий [1] и кремнеземистых вторичных минеральных ресурсов в производстве огнеупоров [2-3] актуальны и по сей день.

Хорошо известны основные модификационные переходы кремнезёма в динасе (подробнее на рисунке 1): при 180–270 °С превращение кристобалита, сопровождающееся скачкообразным увеличением объема материала; в интервале температур 500–600 °С происходит расширение образца вследствие перехода β -кварца в α -кварц, а величина расширения динаса при этом определяется количеством неперерожденного кварца. Термостойкость динасовых изделий мала (1–2 теплосмены) и снижается из-за многофазности динаса – напряжения возникают из-за различия величин ТКЛР кварца, тридимита и кристобалита, неодинакового объемного расширения при переходе низкотемпературных модификаций в высокотемпературные. Это исключает применение динасовых материалов в тех конструктивных элементах печей, которые подвергаются резким колебаниям температуры, например, печей периодического действия. В отличие от динасовых изделий, непрозрачное кварцевое стекло [4-5] и, полученная на его основе кварцевая керамика, благодаря низкому температурному коэффициенту расширения имеют высокую термостойкость. Основной областью применения непрозрачного кварцевого стекла является производство изделий из кварцевой керамики [4-5], основу которой составляет не кристаллическая, а аморфная (стекловидная) фаза SiO_2 .

Впервые для непрозрачного кварцевого стекла (НКС), синтезированного из песка Раменского месторождения, получены зависимости изменения линейных размеров и значения ТКЛР, смоделированы процессы службы («разогрева – охлаждения») с изотермической выдержкой 1, 2 и 5 часов при температурах 1200, 1300 и 1400 °С, для десяти циклов нагрева-охлаждения с различной скоростью разогрева 2.5, 5 и 10 °С/мин.

Изучено влияние температуры изотермического нагрева до 1400 °С на изменение линейных размеров как исходного образца монолитного плавленого кварца НКС, так и того же образца, предварительно термообработанного при 1400 °С, в процессе вторичного (и последующих, до 10 циклов «нагрев-охлаждение») нагревов. Многочисленные циклы нагрев-охлаждение позволяют, во-первых, оценить термостойкость конкретного материала, во-вторых, получить важные численные характеристики расширения-усадки изделий в широком температурном интервале с необходимыми изотермическими выдержками. Изменения, происходящие в образцах при циклической термообработке, сказываются и на пористости стекла, и на количестве

кристаллической фазы – кристобалита.

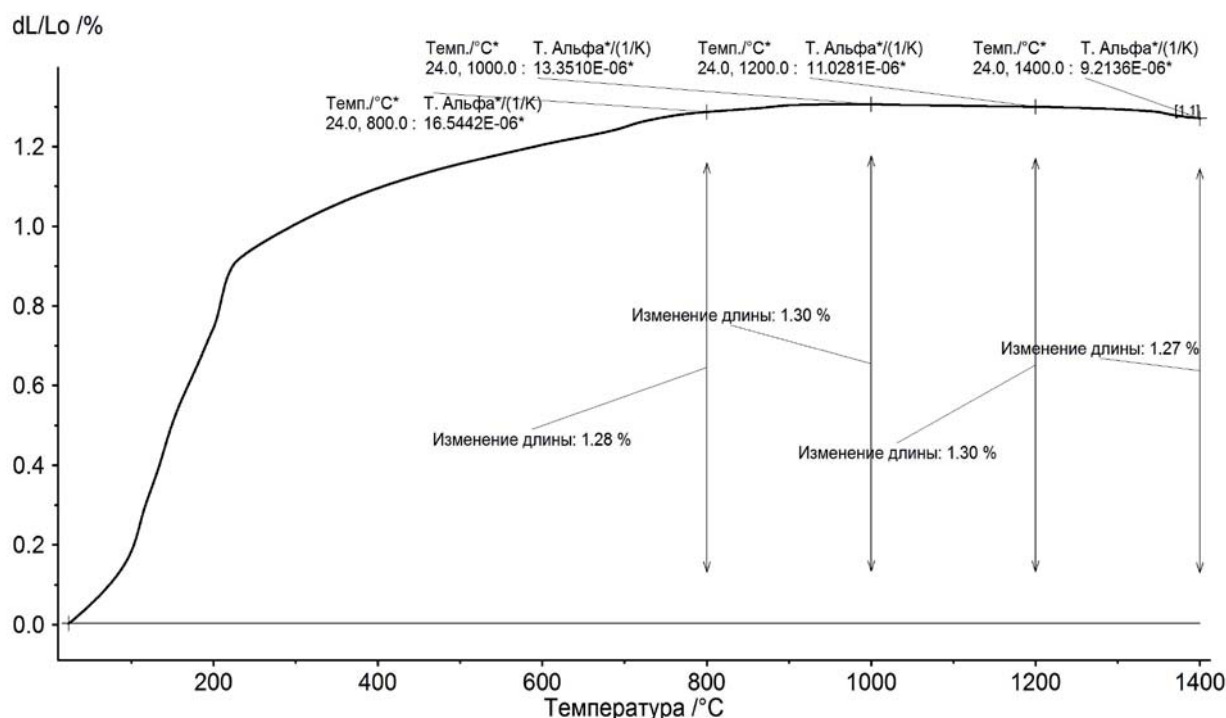


Рис. 1. Кривая зависимости изменения линейного размера в % от температуры для динового изделия: нагрев со скоростью 5 °C/мин до 1400 °C, на рисунке приведены значения изменения линейных размеров и ТКЛР для температур 800, 1000, 1200, 1400 °C

Полученные значения ТКЛР для диноса (рисунок 1), кварцевого стекла ($\sim 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур от 20 до 1200 °C) и кварцевой керамики ($\sim 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур от 20 до 1200 °C) позволяют определить области применения данных огнеупорных материалов: диновые изделия не могут подвергаться многократным (например, периодическим) тепловым нагрузкам, тогда как изделия из кварцевой керамики могут многократно эксплуатироваться при температурах 1100–1200 °C.

1. Эминов А.А., Кадырова З.Р., Абдуллаева Р.И. Исследование кварцитовых пород Узбекистана для получения диновых огнеупоров // Новые огнеупоры. 2016. № 7. С. 22–24.
2. Перепелицын В.А., Яговцев А.В., Мерзляков В.Н., Кочетков В.В., Пономаренко А.А., Пономаренко З.Г., Колобов А.Ю. Перспективные техногенные минеральные ресурсы для производства огнеупоров // Новые огнеупоры. 2019. № 6. С. 12–16.
3. Perepelitsyn V.A., Yagovtsev A.V., Merzlyakov V.N., Kochetkov V.V., Ponomarenko A.A., Ponomarenko Z.G., Kolobov A.Y. Prospective technogenic mineral Resources for Refractory Production // Refractories and Industrial Ceramics. 2019. V. 60. N 3. P. 243–247.
4. Колобов А.Ю., Сычева Г.А. Испытания на устойчивость к кристаллизации непрозрачного кварцевого стекла для получения огнеупорной кварцевой керамики // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. 2024. Серия 1. № 4. С. 116–122.
5. Kolobov A.Yu., Sycheva G.A. Synthesis of Nontransparent Quartz Glass for the Production of Refractory Quartz Ceramics // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. N 3. P. 209–218.

Исследование выполнено при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Филиала ФГБУ "Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт"- Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова 1024030700034-2-1.4.3.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ САМООСТЕКЛОВЫВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ И ПОКРЫТИЙ НА ГРАФИТ НА ОСНОВЕ $\text{TiB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$

Коловертнов Д.В., Баньковская И.Б.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: keckispasse@yandex.ru*

Одной из задач современного материаловедения является создание новых композиционных материалов, способных работать в воздушной среде при высоких температурах. Ранее было показано, что в системах $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ и $\text{TiB}_2\text{-SiO}_2$ при термообработке на воздухе формируются стеклокерамические композиции, которые могут быть использованы в качестве защитных покрытий на неметаллические материалы [1 - 3]. В настоящей работе продолжено исследование материалов, полученных на основе бинарных бор- и кремнийсодержащих соединений.

В качестве исходных компонентов использованы борид титана и нитрид кремния в виде порошков с величиной частиц менее 63 мкм, гранулометрический состав борид титана <5мкм – 23.8%, 5-20 – 71.9%, >20мкм – 4.3%. Для приготовления шликера в качестве клеящего и суспендирующего вещества применен двухпроцентный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Покрытия наносили на графит марки ГМЗ, имеющий пористость 20%. Покрытия были получены по шликерно-обжиговой технологии. Составы исследованных композиций представлены в таблице 1.

Таблица 1. Составы исследуемых композиций.

№ состава	Состав образцов, масс. %	
	TiB_2	Si_3N_4
1	70	30
2	60	40
3	50	50

Обжиг проводили в электрической печи с нагревателями из карбида кремния в воздушной среде по двум режимам: Неизотермический - образцы помещали в печь при комнатной температуре и затем нагревали до заданной температуры. Скорость нагрева составляла 16°C/мин. Изотермический - образцы помещали в печь при заданной температуре. В работе исследована жаростойкость компактных образцов и покрытий в воздушной среде при 1000 - 1300°C в течение 4 часов, при этом образцы извлекали из печи, охлаждали на воздухе, взвешивали и снова помещали в печь, т.е. подвергали термоциклированию. Внешний вид образцов графита с покрытиями после термообработки представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид образцов графита с покрытиями.
Слева состав 1, 1200 °C 4 ч, справа состав 2, 1300°C 4 ч (неизотермический режим).

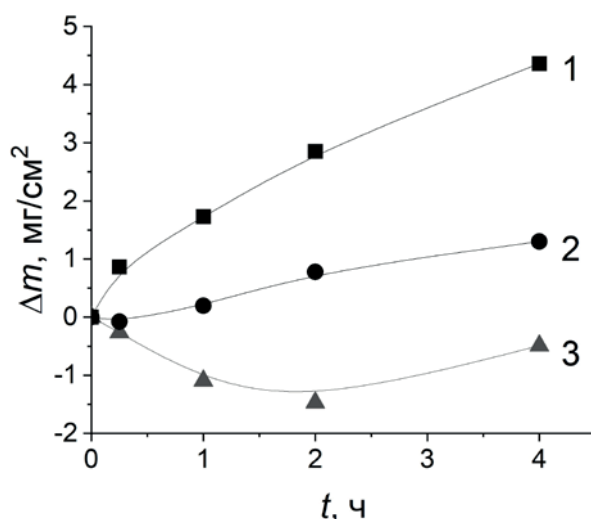


Рис. 2. Зависимость изменения массы образцов графита с покрытиями составов 1, 2, 3, сформированных по неізотермическому режиму 20-1250°C и термообработанных при 1250°C на воздухе.

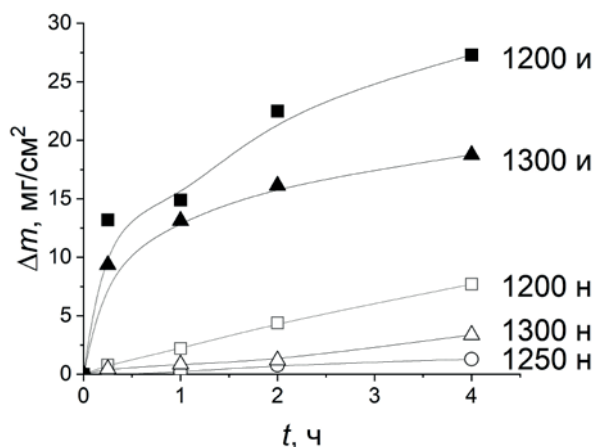


Рис. 3. Влияние температуры и режима термообработки на изменение массы образцов графита с покрытиями состава 2. (и - изотермический, н - неізотермический режимы)

В ходе химических реакций формируется титаноборосиликатный стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные частицы порошков. В случае образования трещин наблюдается эффект самозалечивания.

Показано, что в процессе термообработки в воздушной среде при температурах 1000 – 1300 °С, по данным РФА на поверхности покрытий формируется рутил и наблюдается гало, свидетельствующее о стекловидной фазе.

Установлено, что наилучшим защитным действием обладает состав, содержащий 60% борид титана и 40% нитрида кремния рис. 2. При этом режим формирования существенного влияния на термостойкость полученных покрытий не оказывает рис. 3.

1. Баньковская И.Б. Процессы окисления стеклокерамических композиций на основе борид титана // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 111–118.

2. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Влияние кремнийсодержащих соединений на жаростойкость композиций на основе борид титана // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 5. С. 702–709.

3. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Высокотемпературные защитные стеклокерамические покрытия для неметаллических материалов. СПб.: изд-во ВВМ. 2022. 118 с.

РАФИНИРОВАННОЕ КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Лавров Р.В., Кувардин Н.В.

Юго-западный государственный университет, Курск, Россия

e-mail: kvarcinat@gmail.com

Известно, что при обработке кварцевого песка гидроксидом щелочного металла на кварцевом зерне возникает оболочка из продуктов соединений кварца и гидроксида. Взаимодействие проходит при сравнительно небольшой температуре (от 325 °С) за короткий промежуток времени (1-3 мин.) [1-5].

Предположили, что гидроксид натрия в небольших количествах (1-5 масс.% от веса кварцевого песка) будет взаимодействовать с пленками и примазками на кварцевом зерне, образуя водорастворимые соединения в составе с Na и Fe, что позволило бы провести «рафинирование» кварцевого стекольного песка.

Для проведения исследований использовали песок кварцевый ВС-030-В, Новоселовского ГОКа и гидроксид натрия чешуированный (табл.1).

Таблица 1. Химический состав используемых материалов.

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	остальное H ₂ O	Σ
Гидроксид натрия NaOH ТР, «чда», ГОСТ 4328-77	0.020		0.005	76.320			23.655	100
Кварцевый песок ВС-030-В, Новоселовский ГОК	99.400	0.130				0.014	0.444	100

Зерна кварцевого песка смешивали с гидроксидом натрия, полученную шихту термообработывали, продукт термообработки премешивали с дистиллированной водой в количестве 1:2 от веса экспериментальной шихты. Полученную суспензию декантировали, после чего фильтровали. Нерастворимый остаток на фильтре высушивали в муфеле при 100 °С, после чего взвешивали

Было обнаружено уменьшение веса нерастворимого остатка по сравнению с исходной массой кварцевого песка (табл. 2).

Таблица 2. Вес нерастворимого остатка после промывки опытных партий шихт для получения активированного кварцевого песка.

Экспериментальная шихта состава, масс.% (Na ₂ O; SiO ₂)	Вес кварцевого песка до активации	Вес нерастворимого остатка
(1;99)	20	19,41
(2;98)	20	19,38
(3;97)	20	19,01

Цвет полученного нерастворимого остатка отличался от необработанного кварцевого песка в сторону белизны (рис. 1).

В основу обнаружения соединений железа в промывных водах была выбрана методика определения ионов железа по ГОСТ 23268.11-78, позволяющая определять от 0,5 мг ионов железа (II) и железа (III) при совместном присутствии в одной пробе. Суть методики в титровании

исследуемого раствора, содержащего индикатор в виде сульфосалициловой кислоты, титрантом в виде раствора комплексона III в кислой среде.

Промывные воды подкисляли раствором соляной кислоты до pH 2, усредненные результаты титрования опытных партий заносили в таблицу 3.



Рис. 1. Слева - нерастворимый остаток на бумажном фильтре после промывки дистиллированной водой термообработанной смеси гидроксида натрия и кварцевого песка, масс.% (Na_2O -3; SiO_2 -97). Справа – кварцевый стекольный песок до активации.

Таблица 3. Данные по титрованию промывных экспериментальных шихт для получения активированного кварцевого песка.

Шихта из кварцевого песка и гидроксида натрия, масс.% (Na_2O ; SiO_2)	Объём титранта для определения железа (II), мл	Объём титранта для определения железа (III), мг/дм ³	Расчетная концентрация ионов железа (II), мг/дм ³	Расчетная концентрация ионов железа (III), мг/дм ³	Общая концентрация ионов железа, мг/дм ³
(1;99)	56	1	1,12	0,02	1,14
(2;98)	62	1	1,24	0,02	1,26
(3;97)	70	1	1,40	0,02	1,42

Результаты исследования показали, что количество железа, присутствующее в навеске кварцевого песка (20г.) по данным химического анализа (табл.1), массой 0,0028 г в оксидной форме или 0,00196 в атомарной форме сопоставимо с общим количеством железа в промывных водах в ионной форме (табл. 3 - до 0,00142 г).

Промывные воды продукта синтеза кварцевого песка и гидроксида натрия содержали преимущественно ионы железа (II). Смещение ионного равновесия в сторону большего образования Fe^{2+} возможно, могло способствовать окислению исходного раствора промывных вод соляной кислотой в присутствии катионов натрия и гидроксил-ионов.

По результатам проведенных исследований была оформлена заявка на изобретение «Способ подготовки кварцевого сырья».

1. Lavrov R.V., Kuzmenko A.P., Min'ko N.I., Klinkin E. G., and Rodionov V.V. Features of the Morphological Structure of Grains of Two-Component (Na_2O , SiO_2) Synthetic Raw Material for the Glass Industry // Glass Physics and Chemistry. Volume 48, No. 5 2022, pp. 436–439.

2. Lavrov R. V., Mironovich L.M. A Novel Method for Preparing a Batch of Silicate Glasses Using Sodium and Potassium Hydroxides // Glass Physics and Chemistry. March 2018, Volume 44, Issue 2, pp 145–151.

3. Лавров Р.В., Кузьменко А.П., Миронович Л.М. Способ подготовки шихты для щелочно-силикатного стекла. Патент РФ №. 2714415. 14.02.2020.

4. Лавров Р.В., Кликин Е.Г., Новиков Л.Б. Использование гидроксида натрия для получения стекловидных щелочных силикатов // Научно-теоретический журнал вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 7. С.95-102.

5. Lavrov R. A method of activation of a quartz-containing raw material component of a glass batch with sodium hydroxide // The American Ceramic Society. 25th International Congress on Glass (ICG 2019). Abstract Book (June 9–14, 2019 Boston, Massachusetts USA), 2019. P.94.

ОКСИДНЫЕ СТЕКЛА С АНИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ.
МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА

Бочагина Е.В.¹, Полякова В.В.¹, Соколов И.А.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: iasokolovspb@mail.ru

Получение новых твердых электролитов (ТЭЛ) с высокой ионной проводимостью, в том числе и стеклообразных, на сегодняшний день является весьма актуальной задачей.

Подавляющее большинство работ в этой области посвящено катион-проводящим ТЭЛ, а работ, посвященных анион-проводящим ТЭЛ гораздо меньше. В этой связи исследование механизма миграции (электрических и диффузионных параметров, чисел переноса анионов) в таких материалах вызывает значительный интерес.

Известно, что для униполярных ионных проводников, коэффициент самодиффузии i -го иона (D) связан с удельной электропроводностью (σ) уравнением Нернста-Эйнштейна:

$$D = \frac{\sigma kT}{N(ze)^2}, \quad (1)$$

где N – число частиц в 1 см^3 , z – заряд иона, e –элементарный заряд электрона, k и T – обычные значения.

Тем не менее, сопоставление экспериментальных значений коэффициентов диффузии радиоактивных индикаторов D^* и величин D_σ , рассчитанных по (1), показывает, что для ионных проводников уравнение (1) выполняется с точностью до некоторой величины - f , называемой корреляционным фактором (или фактором Хейвена, Haven ratio):

$$D^* = f \frac{\sigma kT}{N(ze)^2}. \quad (2)$$

Величина f зависит от геометрии решетки и она же определяет механизм миграции [1,2,3]. Для большинства оксидных стекол f слабо зависит от природы и концентрации подвижного иона, от типа оксида-стеклообразователя и наличия различных модификаторов. Для стекол при температурах $T < T_g$, фактор корреляции, как правило, лежит в пределах 0.5 ± 0.2 ; а при $T > T_g$ $f \approx 1$.

В общем случае для стекол с несколькими подвижными ионами, уравнение Нернста-Эйнштейна можно переписать так:

$$\sigma = \sum_i \frac{N_i (z_i e)^2 D_i^*}{t_i kT f_i}, \quad (3)$$

где t_i – истинное число переноса i -го иона.

Иными словами, для получения полной картины миграционных процессов в стеклообразных ТЭЛ необходимы данные о числах переноса ионов-носителей тока.

В настоящей работе предлагается измененная гравиметрическая методика Тубандта для определения чисел переноса галоген-ионов для стекол с униполярной анионной проводимостью (т.е. для случая массопереноса при электролизе в одну сторону).

Числа переноса галоген-ионов определяются из соотношения количества носителей тока, выделившегося при пропускании через ТЭЛ известного количества электричества, и количества носителей, рассчитанного теоретически по закону Фарадея.

Для определения количества галогенов, выделяющихся в результате электролиза, используется способность металлического серебра при температурах выше 573К образовывать с ними прочные соединения.

Методика состоит в следующем. Собирается измерительная цепь (рис.1), содержащая пакет предварительно взвешенных полированных образцов ТЭЛ, который прижимается к серебряному аноду специальной формы, состоящий из серебряной пластинки, сверху накрытый серебряной (посеребренной) чашей. Анод и чаша также взвешиваются до и после эксперимента. Конструкция

нагревается до температуры эксперимента и проводится электролиз. Следует отметить, что в случае миграции, например, ионов фтора, через исследуемые образцы имеет смысл пропускать довольно большое количество электричества (свыше ~ 30 Кл), тогда изменение веса анода (и прикатодного образца) составит $\sim \Delta m$, что можно взвесить довольно точно. Слишком большое количество электричества пропускать не следует, т.к. это может привести к появлению механических напряжений и разрушению образцов (особенно прикатодного).

В данном случае условием корректности проведенного эксперимента является неизменность веса среднего в пакете образца и близость (равенство) убыли веса катодного стекла вместе с катодом и увеличение веса серебряного анода (Δm) за счет образования на нем галогенидов серебра.

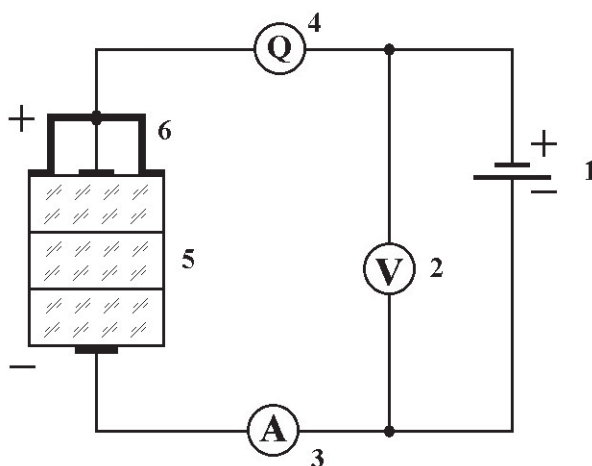


Рис.1. Схема измерительной цепи для определения чисел переноса галоген-ионов.

1 – источник постоянного напряжения, 2 – вольтметр, 3 – амперметр, 4 – электролитический интегратор (кулонометр), 5 – пакет полированных образцов, 6 – серебряный анод специальной формы.

Таблица 1. Значения электропроводности ($lg\sigma$), энергии активации электропроводности (E_σ) и истинных чисел переноса фторид-ионов (η_F) в стеклах системы $PbF_2-PbO \cdot SiO_2$.

PbF_2 , мол. %	$-lg\sigma$, $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ (при 373K)	E_σ , эВ	Q , Кл	Δm , мг	η_F
10	12,4	2,12	46,5	5,95	$0,65 \pm 0,03$
15	11,5	2,00	37,3	5,88	$0,80 \pm 0,06$
25	9,6	1,79	29,4	5,76	$0,99 \pm 0,05$

Примечание. Условия проведения эксперимента: температура $320^\circ C$; Q , Кл – количество пропущенного электричества; Δm - усредненное изменение веса анода и катодного образца.

Полученные нами данные (табл.1) удовлетворительно согласуются с данными [4].

1. Мурин А.Н. Химия несовершенных ионных кристаллов // Ленинград. Изд-во ЛГУ. 1975. 270 с.

2. Свиридов С.И. Диффузия в оксидных стеклах и расплавах // СПб. Изд-во ВВМ. 2022. 309 с. ISBN 978-5-9651-1421-4.

3. Свиридов С.И., Тюрина З.Г., Тюрина Н.Г. Миграционные процессы в стеклообразующих расплавах, содержащих щелочной и щелочноземельный катионы // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С.553-559.

4. Мурин И.В., Пронкин А.А., Соколов И.А. Электрические свойства и строение свинцовосиликатных стекол // В сб. Химия твердого тела. Химические проблемы создания новых материалов. СПб. Изд-во СПбГУ. 2003. С.7-30. ISBN 5-98340-009-6.

**КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА**

Бочагина Е.В.¹, Полякова В.В.¹, Соколов И.А.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ),
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: iasokolovspb@mail.ru

Создание новых твердых электролитов (ТЭЛ) с высокой ионной проводимостью, в том числе и стеклообразных, интенсивно проводятся по всему миру. Для глубокого понимания процессов переноса в ТЭЛ, кроме сведений об удельной (или эквивалентной) электропроводности, подвижности носителей, необходимы сведения и о доли участия каждого возможного носителя в этом процессе, т.е. об их числах переноса.

Известно, что суммарный ток, протекающий через единичное сечение проводника, например, ТЭЛ, содержащего несколько ионов-носителей тока, определяется простым выражением:

$$j = F \cdot \sum_i C_i \cdot z_i \cdot \mu_i,$$

где C_i – концентрация i -го иона, z_i – его заряд, μ_i – его подвижность, F – число Фарадея.

Доля от общего количества тока, перенесенная ионом i -го сорта, называется числом переноса этого иона (t_i) и представляется в следующем виде:

$$t_i = \frac{\mu_i \cdot C_i \cdot z_i}{\sum_i C_i \cdot z_i \cdot \mu_i}.$$

Понятно, что сумма чисел переноса всех ионов, переносящих электрический ток, равняется единице:

$$\sum_i t_i = 1.$$

Для простых бинарных электролитов с возможной миграцией катиона и аниона ($MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$), концентрации которых равны, а подвижность которых μ_{M^+} и μ_{A^-} , числа переноса будут выглядеть следующим образом:

$$t_{M^+} = \frac{\mu_{M^+}}{\mu_{M^+} + \mu_{A^-}} \quad \text{и} \quad t_{A^-} = \frac{\mu_{A^-}}{\mu_{M^+} + \mu_{A^-}}.$$

Собственно подвижности определяются расчетным путем через определение чисел переноса того или иного иона.

Кроме этого, из уравнения Нернста-Эйнштейна следует, что числа переноса связаны с коэффициентами самодиффузии катионов (D_{M^+}) и анионов (D_{A^-}) также достаточно простым соотношением:

$$t_{M^+} = \frac{D_{M^+}}{D_{M^+} + D_{A^-}} \quad \text{и} \quad t_{A^-} = \frac{D_{A^-}}{D_{M^+} + D_{A^-}}.$$

Таким образом, значения чисел переноса ионов-носителей тока – очень важные характеристики любого электролита, в том числе и стеклообразного.

Известно, что в растворах электролитов, для которых изначально разработаны методы определения чисел переноса, мигрирующие ионы окружены сольватной оболочкой, в результате чего использование классических методов (например, метода Гитторфа), связанных с определением изменения концентрации в приэлектродных пространствах после пропускания известного количества электричества, дают «кажущиеся» числа переноса (t_i). В ТЭЛах же заметная миграция ассоциатов маловероятна, катионы и анионы мигрируют в «чистом» виде, поэтому аналогичные исследования позволяют получить «истинные» числа переноса (η_i).

Наиболее доступной методикой определения чисел переноса в кристаллических и стеклообразных ТЭЛ является весовая модификация метода Гитторфа – метод Тубандта, который можно использовать в случае переноса электрического тока только катионами (или только анионами), т.е. в случае переноса заряда и массы в одну сторону [1].

Метод основан на выполнимости законов Фарадея для ТЭЛ: собирается простая схема, состоящая из источника постоянного тока, вольтметра, амперметра, кулонометра и пакета из трех исследуемых образцов. Последний представляет собой три полированных образца, закрепленных

между двумя электродами. Образцы, анод и катод взвешиваются до и после проведения электролиза. В случае катионной проводимости, после пропускания известного количества электричества, анод должен терять в весе в полном соответствии с теоретически рассчитанным по закону Фарадея количеством. Катионы из прианодного образца ТЭЛ перейдут в средний образец, но будут заменены на эквивалентное количество таких же катионов из анода и вес этого образца не изменится. Вес центрального и прикатодного образцов по тем же причинам также меняться не должен (это условие корректного проведения эксперимента). Катионы-носители тока будут восстанавливаться на катоде (или в пространстве между катодом и катодным образцом), что приведет к увеличению массы катода. Ясно, что убыль веса анода и прибавка веса катода должны совпадать, что также определяет корректность проведения эксперимента.

Значения чисел переноса определяются по частному от деления количества выделенного носителя тока и теоретически рассчитанного из закона Фарадея [1].

Тем не менее, методика Тубандта зачастую сопряжена с различными экспериментальными трудностями, связанными в основном с большим количеством контактов между твердыми веществами и образованием различного рода «запорных» слоев в этой связи.

Избежать этих затруднений удалось с помощью использования ячейки, анод и катод которой – амальгама металла-носителя тока и чистая ртуть соответственно (рис.1).

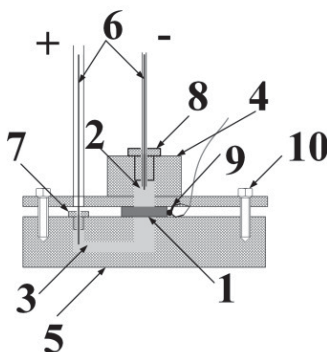


Рис.1. Схема фторопластовой ячейки для электролиза стеклообразных ТЭЛ.

1 – исследуемый образец, 2 – катод (ртуть), 3 – активный анод (амальгама серебра или щелочного металла), 4 – верхняя часть ячейки, 5 – нижняя часть ячейки, 6 – электроды, 7 – пробка нижнего электрода, 8 – пробка верхнего электрода, 9 – термопара, 10 – соединительные винты.

Проведение эксперимента с использованием такой ячейки для серебросодержащих ТЭЛ аналогичен описанному выше. В качестве примера можно привести результаты эксперимента по определению чисел переноса ионов Ag^+ в стеклообразном ТЭЛ AgAsS_2 :

- 1) пропущено 5,64 Кл (при 293К); усредненное изменение веса анода и катода после электролиза $620 \cdot 10^{-5}$ г; $\eta_{\text{Ag}^+} = 0,98$;
- 2) пропущено 1,84 Кл (при 400К); усредненное изменение веса анода и катода после электролиза $210 \cdot 10^{-5}$ г; $\eta_{\text{Ag}^+} = 1,00$.

В случае же миграции щелочных катионов, изменение концентрации амальгамы проводится посредством пламенной фотометрии водных растворов после вымачивания амальгамы в воде [2].

1. Хладик Дж. Физика электролитов // М. Мир. 1978. 555 с.

2. Соколов И.А. Микронеоднородное строение стекла. Электрические свойства // СПб. Изд-во ВВМ. 2024. 168 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕПЛО- И ЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Попов Н.Д., Власова С.Г.

Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

e-mail: turInturambar@yandex.ru

Высокие темпы гражданского строительства в Свердловской области и соседних регионах обуславливают повышенный спрос на звуко- и теплоизоляционные материалы.

Волокнистые и вспененные материалы на основе стекла относятся к категории наиболее востребованных видов тепло- и звукоизоляции на рынке. Подобный спрос вызван универсальностью, лёгкостью применения и широтой номенклатуры этих материалов.

Свердловская область обладает большим количеством минеральных ресурсов, из общего количества которых для стекольной промышленности особый интерес представляют дешёвые продукты переработки горных пород и минералов, содержащие большое количество оксидов-стеклообразователей, модификаторов и промежуточных оксидов.

Целью данной работы является исследование возможности синтеза стекла для производства звуко- и теплоизоляционных изделий на основе флогопита, мраморной крошки и других природных материалов, добытых на месторождениях Свердловской области.

В ходе исследования было получено несколько составов стекол. В этой публикации будет рассматриваться последний, наименее энергозатратный состав СТФ-5, шихта которого состоит из флогопита Малышевского месторождения, мраморного отсева Полевского месторождения, соды кальцинированной (г. Березники) и белого тарного боя.

Таблица 1. Заданный химический состав стекла СТФ-5, мас. %

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
СТФ-5	44,7	5,4	11,8	17,5	13,6	2,6	4,4

Варка стекла производилась в лабораторной печи с силитовыми нагревателями КЭНБ 16/230/45, в корундовых тиглях. Отлив производили в металлические и графитовые формы. Отжиг проводили в муфельной печи. Получены образцы со стеклянным блеском, однородные, окрашенные в тёмно-коричневый цвет.



Рис. 1. Внешний вид полученных образцов стекла СТФ-5

На вертикальном кварцевом дилатометре DIL 402C NETZSCH измерено термическое расширение стекла состава СТФ-5, определены температуры стеклования (T_g) и размягчения (T_w). Дилатометрическая кривая представлена на рисунке 2.

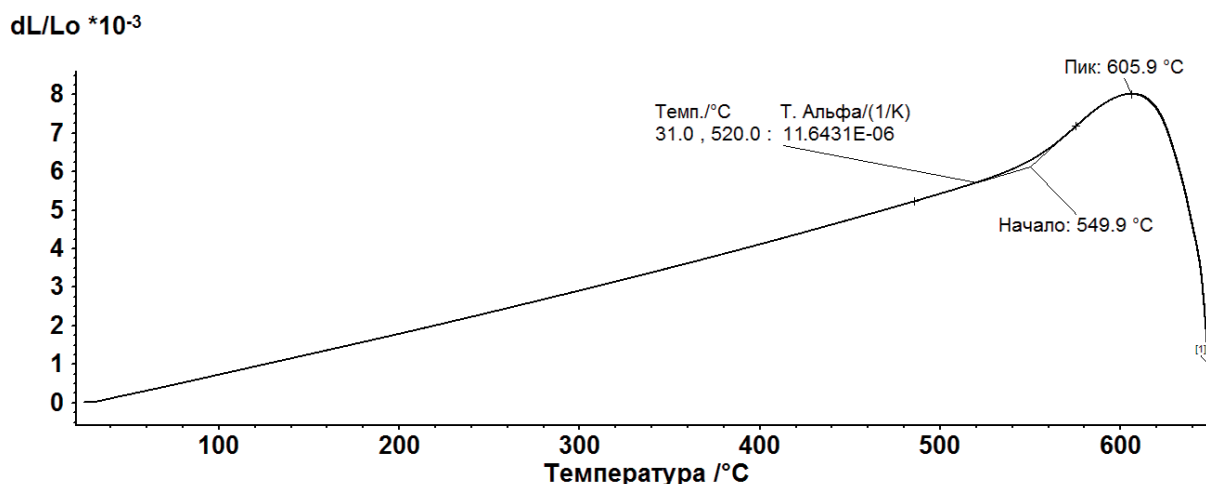


Рис. 2. Кривая термического расширения образца стекла СТФ–5

Методом стабильного падения температур в градиентной печи была найдена точка начала кристаллизации. В дополнение к экспериментально определенным характеристикам расчетным методом были найдены теплопроводность (λ) и теплоемкость (C) состава [1]. Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температурные характеристики стекла

Экспериментальные				Расчетные	
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, ^\circ\text{C}^{-1}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_w, ^\circ\text{C}$	$T_{нк}, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{ст, расч},$	$C_{ст, расч},$
116	550	606	836	1,01	0,85

Для технологических процессов варки и формования стекла основное значение имеет теплопрозрачность. С увеличением содержания окрашивающих оксидов (Fe_2O_3 и в небольшом количестве Cr_2O_3 , MnO), возрастает роль теплопроводности. [2, 3]

Себестоимость исследуемого состава стекла снижается за счёт трёх факторов: высокого содержания оксидов щелочных металлов, что снижает затраты энергии и времени на варку стекла, дешевизны шихты, на 81 % состоящей из недорогих природных материалов, а также использование большого количества стеклобоя. В качестве добавки подойдёт как листовой, так и тарный коричневый и белый бой. Использование стеклобоя позволит ввести в шихту щелочные оксиды, что предоставит возможность уменьшить количество дорогостоящей соды. Температура размягчения стеклобоя сравнительно низка, что даст жидкой фазе появиться раньше. Это обеспечит высокую скорость варки, снизит потребление энергии.

На основе полученного состава можно производить дешёвую, доступную минеральную вату, а также стеклянные микросферы для пескоструйной обработки и дорожной разметки [3].

1. Физико-химические свойства стёкол: методические указания / сост. В.А. Дерябин, М.Ю. Углинских, О.Л. Парамонова. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. 48 с.
2. Китайцев В.А. Технология теплоизоляционных материалов: Учебник для вузов. / В.А. Китайцев. Москва: Издательство литературы по строительству, 1970. 384 с.
3. Гулоян Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий: для высших и средних специальных учебных заведений / Ю.А. Гулоян. Изд. 2-е, перераб. и доп. Владимир: Транзит-ИКС, 2015. 712 с.

СОСТАВЫ СТЕКОЛ, ПРОИЗВОДИМЫХ НА НАЗИЙСКИХ СТЕКЛЯННЫХ ЗАВОДАХ В 1750-1780-Х ГОДАХ

Салахеев И.Р., Дроздов А.А., Андреев М.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: i.salaheev2006@gmail.com

Назийские стеклянные заводы, основанные в начале 1750-х годов, существовали до 1783 года, когда производство стекла было перенесено на окраину Санкт-Петербурга. В первые двадцать лет своего существования основным видом продукции были зеркальные и оконные стекла, а также посуда из зольной материи, широко использовавшаяся в быту. Однако уже в то время завод производил и качественное поташное стекло, которое украшали гравировкой мастера Петербургского завода. После того, как в 1774 это предприятие закрылось, Назия становится важнейшим центром производства стеклянной и хрустальной посуды для нужд императорского двора. После передачи завода князю Г.А. Потемкину в 1777 г на нем начинают производить изделия из цветного хрусталя, которые принесли русскому стеклу эпохи классицизма всемирную известность.

Здесь представлены предварительные результаты изучения образцов, найденных на месте завода и переданных для исследования. Для изучения стекла использовали РФЛА, который в некоторых случаях корректировали данными ИСП АЭС и ИСП МС. Кластеризация первичных данных (> 300 образцов) позволяет разделить их на отдельные группы. Стекла группы 1 (бутыли, штофы, эрклезы) зольные, окрашенные в зеленый цвет разных оттенков, это вызвано различным содержанием железа в стекле, при относительно одинаковом содержании марганца. Так, в светло-зеленом стекле содержание Fe_2O_3 составляет 0.3-0.7%, а в темно-зеленом 1-2%, что, может быть связано с различной чистотой песка, используемого при производстве стекла. Их отличает высокое содержание CaO (15-30 %) при низком проценте K_2O (2.9-9%). Несколько стекол группы 1 окрашены в синий цвет введением кобальта (0.01-0.05% CoO). Основная часть находок принадлежит группе 2, представленной фрагментами бутылей, эрклезами, а также частями горшков с оставшимся на них стеклом. Образцы этой группы окрашены в светло и темно-зеленый цвет, что также, как и в группе 1 связано с использованием различного песка в качестве основы шихты. Но существенным отличием этой группы является наличие небольшого количества свинца, которое никак не коррелирует с содержанием железа. Это позволяет отнести данные стекла к «материи с суриком», описанной в «тетради записной посудной печи» Жабинского завода 1717г. Такая технология была привнесена в Назию с Лавинских заводов [1]. Немногочисленные находки группы 3 характеризуются большим содержанием K_2O и меньшим содержанием фосфора из золы с добавкой поташа. Данная рецептура присутствует в записке И. Ползунова [2]. Группа 4 представлена желто-зеленым сильно корродированным с поверхности стеклом, оставшемся на внутренней поверхности горшка. Оно характеризуется низким содержанием K_2O (3-4%) и CaO (11-16%), но в отличие, от стекол групп 1 – 3, содержит добавку соды. Поташные стекла (группа 5) бесцветные или с едва-заметным холодным синим оттенком. Они имеют высокое содержание K_2O (7-20%) и низкое содержание CaO (2-8%). Содержание «зольных» примесей невелико ($w(\text{MnO}) = 0-0.6\%$). При производстве этого стекла для обесцвечивания намеренно добавляли пиролюзит. Большая часть образцов представляет собой эрклезы и фрагменты горшков с оставшимся на них стеклом, но также встречаются и изделия (рюмки, фрагменты бутылей). Поташно-известковое стекло (группа 6) отличается от поташного большим содержанием CaO . При варке данных стекол использовалась известь. Такое стекло шло на выработку хрустальной посуды, предназначенной для гравировки. Находки его редки. Оно имеет характерный едва заметный глазу холодный оттенок, вызванный низким содержанием железа и марганца. В стеклах групп 7 и 8 присутствует свинец, отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ в них близко к группам 5 и 6. Можно предположить, что при варке данных стекол к поташной основе для достижения большей легкоплавкости добавляли свинцовый сурик. Стекла группы 7 отличает наличие Sb_2O_3 содержанием до 0.31%. Большая часть находок этой группы – это фрагменты зеркальных стекол, полученных литьем. Стекло аналогичного состава, но без добавки

Sb_2O_3 (группа 8) шло на производство посуды и изделий. Стекла группы 9 представлены фрагментами изделий, выполненными из бесцветного хрусталя [4]. Высокое содержание K_2O в стеклах свидетельствует о использовании при варке селитры, а не поташа. Добавка красителей к свинцовой основе стекол этой группы позволяла достичь большого разнообразия ярких окрасок, которые отличают стекло русского классицизма от современного ему европейского стекла. Цветные хрустальные составы требуют отдельного рассмотрения.

Таблица 1. Описание стекол Назийских заводов

№	Название стеклянной материи	Окраска	$\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$	PbO	Fe_2O_3	P_2O_5
1	зольная	Светло- и темно-зеленые, синие	0.11-0.7	-	0.3-2	0.62-3.5
2	зольная с суриком	ярко-зеленые	0.22-0.6	0.17-2.8	0.5-1.76	0.5-2.1
3	зольно-поташная	Светло-зеленые, синие, окраска бледнее	1-1.3	0-2.3	0.37-2.1	0.3-1.6
4	зольная с содой	Желто-зеленые	0.26-0.34	0.03-0.1	1.07-1.2	0.3-1.12
5	поташная	Бесцветные, с бледным голубоватым или коричневатым оттенком, синие, янтарные	2.15-6.88	-	0.06-0.57	0-0.5
6	поташно-известковая	Бесцветные, с холодным оттенком	1.58-1.98	0-0.17	0.07-0.3	0-0.27
7	поташно-свинцовая зеркальная	Бесцветные	1.41-3.67	0.5-13.67	0.07-0.4	-
8	поташно-свинцовая	Бесцветные, с холодным оттенком	1.42-3.11	0.9-16.5	0.07-0.35	-
9	хрустальная, в том числе цветная	Бесцветные и цветные	5.8-55	17-41.9	0.06-0.2	-

1. Дроздов А.А., Андреев М.Н., Ратников Д.С., Евдокимов П.В. Определение состава стекол, производившихся на Лавинских заводах, методами рентгенофлуоресцентного анализа и оптической спектроскопии // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76. № 11. С. 977–988.

2. ГААК, ф. 1, оп. 1, д. 193, л. 61 – 66.

3. Писарев В.В. Руководство к производству листового белого, богемского, ординарного, цесарского, легерного и других стекол, приготовляемых на бемских заводах. Санкт-Петербург: Издание Книгопродавца М. О. Вольфа, 1857. 142 с.

4. Дроздов А.А. О производстве свинцового хрусталя в России в XVIII – начале XIX в // Материалы II Международной конференции Российского национального комитета по истории и философии науки и техники РАН, посвященной 300-летию Российской академии наук (26 февраля – 1 марта 2024 г.). М.: ИИЕТ РАН, 2024. 426 с. С. 88–89.

СТЕКЛООБРАЗУЮЩАЯ СИСТЕМА $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$

Тихонова Е.Л., Маркин А.В., Краснов М.В., Тихонов К.М.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
e-mail: tihonova1410@yandex.ru*

Гексаметафосфат натрия первоначально был предложен как стеклообразователь многокомпонентных галогенидных стекол составов $(\text{NaPO}_3)_6 - \text{BaCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{RCl} / \text{RF}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [1]. В дальнейшем он показал свою эффективность как стеклообразователь теллуридных стекол в бинарной системе $\text{TeO}_2 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ [2], а также в смешанных системах на основе TeO_2 и ZrF_4 [3]. Преимуществами гексаметафосфата натрия являются способность образования устойчивых стекол с диоксидом теллура во всем интервале составов и способность стекол растворять редкоземельные элементы. Дальнейшее изучение $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ как эффективного стеклообразователя теллуридных стекол связано с исследованием тройных систем с известными стеклообразователями, в частности, системы $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.

Стёкла синтезировали расплавным методом с использованием в качестве исходных веществ TeO_2 (осч 7 – 4 по ТУ 6-09-4833-88), WO_3 (чистый по ТУ 6-09-17-250-88), $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (чистый). Массы навесок 5.00 – 10.00 г, температуры синтеза 800 – 1080°C, время синтеза 15 – 20 минут, температура отжига 270°C, время отжига – 3 часа. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD – 6000 (Shimadzu), излучение $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, фокусировка по Брэггу-Брентано, $2\theta = 10 - 60$ град, шаг сканирования 4 град/мин. Природу кристаллических фаз идентифицировали с использованием PDF-карт базы данных ICDD PDF-2. Исследование термического поведения стекол проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch Geratebau) в интервале 25 – 400°C. Для изучения спектральных характеристик образцы полировали до 4 класса чистоты по ГОСТ 11141-84. Спектры пропускания регистрировали на ИК-спектрометре FTIR Prestige 21 (Shimadzu) в интервале 400 – 7000 cm^{-1} и на спектрофотометре UV 3600 (Shimadzu) в интервале 300 – 3200 нм.

Синтезировано 52 образца системы $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, абсолютное большинство из которых имели рентгеноаморфное состояние. Для образцов с кристаллическими фазами определена их природа – WO_3 и $\text{W}_{18}\text{P}_2\text{O}_{59}$. На основании полученных данных построена фазовая диаграмма системы $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, сделан вывод о стабилизирующем влиянии гексаметафосфата на стеклообразование теллуридных стекол. Для стекол, содержащих 2.0 % мольн. $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ и от 4.0 % мольн. до 34.0 % мольн. WO_3 , определены характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. Зависимости температуры стеклования и изменения теплоемкости в интервале стеклования от содержания WO_3 имеют линейный характер, аналогичный таковым для бинарной системы $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$. Установлена оптическая прозрачность синтезированных образцов в интервале длин волн 400 – 6300 нм, проведена идентификация полос поглощения (валентных колебаний ОН-группы в диапазоне 2750 – 3900 нм и обертона пика поглощения двойной связи $\text{W}=\text{O}$ на длине волны 9480 нм).

1. Naidu K.S., Buddhudu S. Fluorescence properties of Pr^{3+} -doped $(\text{NaPO}_3)_6 - \text{BaCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{RF}$ glasses // Journal of Materials Science Letters 1992. V. 11. N 7. P. 386–389.

2. Тихонова Е.Л., Маркин А.В., Гришин И.А., Савикин А.П. Получение и свойства стекол системы диоксид теллура – гексаметафосфат натрия // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 2. С. 185–190.

3. Марченко Ю.В., Игнатьева Л.Н., Масленникова И.Г., Гончарук В.К. Формирование стекол и стеклокерамик в системе $\text{TeO}_2 - \text{BaZrF}_6 - \text{NaPO}_3$ // Вестник Дальневосточного отделения Российской Академии наук. 2020. № 6 (214). С. 50–55.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть госзадания, проект номер FSWR-2023-0025).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ В ОКСИТОРИДНЫХ СТЕКЛАХ

Трусова Е.Е.¹, Дюсембекова С.Б.^{2,3}, Лис О.Н.²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

e-mail: trusova@belstu.by

Люминесцирующие стеклокерамики привлекают внимание широких научных кругов благодаря уникальным физическим явлениям, связанным с квантовыми оптическими эффектами и необычным нелинейным оптическим откликом. Именно стеклянные материалы с наночастицами, содержащие ионы редкоземельных элементов, зарекомендовали себя как источники эффективной люминесценции с высоким квантовым выходом и пониженным концентрационным тушением. Вторичная температурная обработка стекол является эффективным способом структурной модификации оптических наночастиц с редкоземельными ионами. Это связано с процессами кристаллизации аморфных наночастиц с добавлением оксидов редкоземельных ионов и образованию наноструктурированных центров с повышенным выходом ап-конверсионной люминесценции. Принимая во внимание практический аспект разработки люминесцирующих стеклокерамик, в работе детально исследовали процессы формирования наночастиц в стеклах методом малоуглового рассеяния нейтронов.

Синтез стекол на основе $PbO-PbF_2-CdF_2-YbF_3-GeO_2-SiO_2$, с совместными допированием YbF_3 , Er_2O_3 , Ho_2O_3 (серия 3L); YbF_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 (серия 4L) проводили в электрической печи при 900 ± 50 °C с выдержкой при максимальной температуре 30 мин. Стекла отжигали при температуре 300 °C и обозначены как «исходные». Температура вторичной термообработки стекол выбрана на основе данных дифференциально-сканирующей калориметрии. Стекла серии 3L обработаны в интервале температур 390–400°C; 4L – 390–415 °C с выдержкой в течение 5 ч (таблица 1). В области температур 400 и 415°C установлено формирование кристаллической фазы PbF_2 . Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН) проводились на времяпролетном спектрометре ЮМО на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2. Детекторы спектрометра располагались на расстоянии 5.28 и 13.04 м от образца, таким образом, достижимый в эксперименте диапазон переданных импульсов Q составлял от $0.007 \text{ \AA}^{-1}$ до $0.25 \text{ \AA}^{-1}$. Такой диапазон по Q позволяет эффективно исследовать объекты с размерами от 2.5 до 90 нм, что существенно расширяет область исследований люминесцентных наночастиц. Полученные спектры МУРН корректировались с учетом пропускания, толщины образца и фона рассеяния от подложки пленки и эталонного образца ванадия.

На рисунке 1 представлены спектры МУРН для исследуемых серий образцов термообработанных стекол. Из полученных экспериментальных данных видно, что в исследуемых «исходных» наблюдается формирование довольно крупных рассеивающих областей. В качестве таких рассеивающих областей могут выступать неоднородности плотности материала стекла. Для оценки средних размеров оптически активных наночастиц и их кластеров внутри стеклянной матрицы использовался модельный подход в рамках единого экспоненциально-степенного закона Бекожа. В этом случае кривые малоуглового рассеяния представляются в виде сопряжения экспоненциальной и степенной функций с плавными переходами между ними, отражающих вклад от соответствующих рассеяний в областях Гинье и Порода. Согласно этой модели, наблюдаемую форму кривых малоуглового рассеяния можно представить в виде суперпозиции двух функций на соответствующих структурных уровнях:

$$I(Q) = G_1 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g1}^2}{3}\right) + B_1 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g1}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{Q^*_{*1}}\right)^{P_1} + G_2 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g2}^2}{3}\right) + B_2 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g2}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{Q^*_{*2}}\right)^{P_2} \quad (1),$$

где коэффициенты G_1 , G_2 , B_1 и B_2 , радиусы гирации R_{g1} и R_{g2} , степени при экспонентах P_1 и P_2 являются подгоночными параметрами для первого и второго структурного уровня.

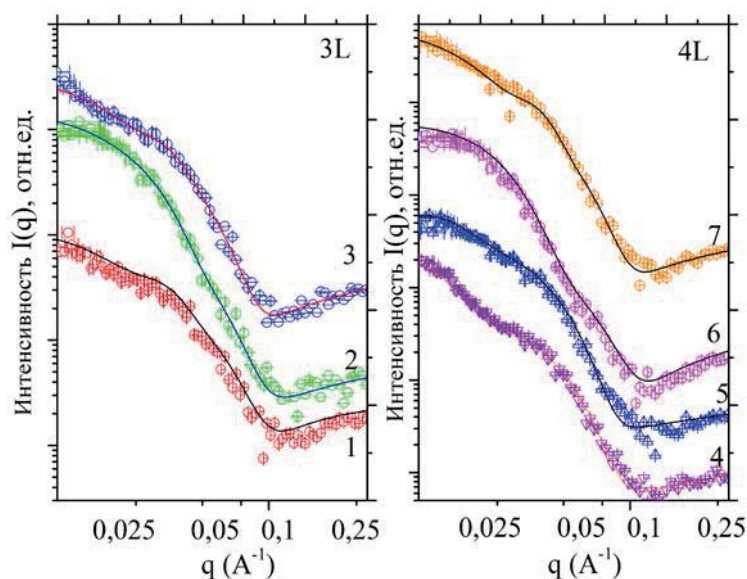


Рис. 1. Спектры малоуглового рассеяния нейтронов исследуемых стекол. Представлены экспериментальные данные МУРН и расчетная кривая в соответствии с уравнением (1)

Параметры Q_1^* и Q_2^* в степенной функции нормируются как:

$$Q_1^* = \frac{Q}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{k_1 Q R g_1}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} \text{ and } Q_2^* = \frac{Q}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{k_2 Q R g_2}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} \quad (2),$$

где k_1 и k_2 – эмпирические коэффициенты в диапазоне от 1.0 до 1.06.

Полученные структурные параметры для флуктуаций плотности и формирования наночастиц представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные параметры для флуктуаций плотности и наночастиц

Тип стекла	№ стекла	Температура термообработки, °С	Rg наночастиц, нм	Rg стекла, нм
3L	1	390 / 5 ч	36(1)	102(1)
	2	405 / 5 ч	38(2)	88(1)
	3	395 / 5 ч	42(1)	103 (1)
4L	4	395 / 5 ч	43(1)	137(2)
	5	390 / 5 ч	47(1)	149(1)
	6	415 / 5 ч	32(1)	79(1)
	7	400 / 5 ч	38(2)	98(1)
3L	Исходное	–	–	71(3)
4L	Исходное	–	–	74(1)

С учетом полученных данных и результатов предыдущих исследований предложена модель формирования оптически активных наночастиц в оксифторидных свинцовых силикатных стеклах. При температурной обработке при сравнительно низкой температуре отжига в стеклах формируются преимущественно аморфные наночастицы и кластеры PbF_2 . Эти аморфные наночастицы организуются в сложные полимерные структуры с упорядоченной фрактальной структурой, состоящей из концентрационных сгустков внутри стекляного материала. В ходе высокотемпературной обработки происходит кристаллизация наночастиц PbF_2 из исходных концентрационных неоднородностей. Именно кристаллические наночастицы являются хост-системами для редкоземельных элементов, что и обеспечивает формирование условий для конверсионной люминесценции.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ЖИДКОСТЕЙ И СТЕКОЛ Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С., Халаимов Д.В., Безлер И.В., Леонтьев Р.Ю.....	9
НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОНИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ Антропова Т.В., Гирсова М.А., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Дикая Л.Ф.	10
РАЗРАБОТКА АКТИВНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИЛИКАТНОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ ДЛЯ УЗКОПОЛОСНЫХ ЛАЗЕРОВ Липатов Д.С., Абрамов А.Н., Лобанов А.С., Афанасьев Ф.В., Фирстов С.В., Мелькумов М.Е., Рыбалтовский А.А., Лихачев М.Е., Попов С.М., Ряховский Д.В.	11
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА Непомнящих А.И., Жабоедов А.П., Зимин М.Д., Гармышева Т.Ю., Канева Е.В., Федоров А.М., Субанакоев А.К.	13
ТЕКУЩЕЕ ПОЛОЖЕНИЕ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. РЕАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА Осипов В.И.	15
К ВОПРОСУ АТРИБУЦИИ РУССКОГО ХУДОЖЕСТВЕННОГО СТЕКЛА ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЫ XVIII ВЕКА: КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ИЗ СОБРАНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭРМИТАЖА) Панкова Т.Н.	17
СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Лопатин С.И., Шилов А.Л.	18
50 ЛЕТ ЖУРНАЛУ «ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА». РЕТРОСПЕКТИВА И ВЗГЛЯД В БУДУЩЕЕ Сычева Г.А., Антропова Т.В.....	19
ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ Тверьянович Ю.С., Тверьянович А.С., Томаев В.В., Мазур А.С., Луньков С.С.	20
КЛЮЧЕВЫЕ УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	
ЕВРОПЕЙСКОЕ ХУДОЖЕСТВЕННОЕ СТЕКЛО ЭПОХИ МОДЕРНА. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕКОРИРОВАНИЯ СТЕКЛА НА РУБЕЖЕ XIX – XX ВВ. Анисимова Е.А.....	25
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ПЛОТНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ИХ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСЛАБЛЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ Арбузов В.И.	26
БОРНАЯ АНОМАЛИЯ: ПЕРЕСМОТР ИЗВЕСТНОЙ КОНЦЕПЦИИ Ведищева Н.М.....	28
СТРУКТУРА МНОГОБОРНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Дяденко М.В., Мазур А.С., Левицкий И.А., Сергиенко Е.С.	29

СОДЕРЖАНИЕ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ПЕРОВСКИТА CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Колобкова Е.В.	31
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ 3D-ПЕЧАТИ ПРИ СОЗДАНИИ ТВЁРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Саетова Н.С., Кузьмин А.В.	32
СТЕКЛЯННЫЕ СОСУДЫ В ТЕХНИКЕ ПЕСЧАНО-ГЛИНЯНОГО СЕРДЕЧНИКА ИЗ КОЛЛЕКЦИИ ГОСУДАРСТВЕННОГО ИСТОРИЧЕСКОГО МУЗЕЯ: ДАННЫЕ О ПРОИСХОЖДЕНИИ И РЕМЕСЛЕННЫХ ТРАДИЦИЯХ Румянцева О.С., Журавлев Д.В., Ломтадзе Г.А., Червяковская М.В., Червяковский В.С.	33
ТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРЕКОВ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В СТЕКЛАХ И МИНЕРАЛАХ Андреев Е.В., Апель П.Ю., Коновалова Н.С., Окальева Н.М., Полухина Н.Г., Старков Н.И., Старкова Е.Н., Чернявский М.М., Щедрина Т.В.	35
АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» Сычев М.М., Богданов С.П., Христюк Н.А., Долгин А.С.	36
ИСТОРИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТОНКИХ СТЕКЛОВИДНЫХ ‘SPIN-ON GLASS’ ПЛЕНОК Шилова О.А.	37
ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ И РЕЛАКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ Юрицын Н.С., Фокин В.М.	38
СЕКЦИЯ 1	
РОЛЬ Al_2O_3 И TiO_2 В СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ Барабанов Н.М., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Поволоцкий А.В., Кузнецов А.Е.	43
АТОМИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ АТОМОВ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТА Кнотько А.В., Гафор М.	44
ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КР СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ С ПОСТОЯННЫМ ОТНОШЕНИЕМ $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3] = 1$ Осипов А.А., Осипова Л.М.	46
КООПЕРАЦИЯ СТЕКЛОФАЗЫ В МАТРИЦЕ МУЛЛИТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА Шеховцов В.В.	48
СЕКЦИЯ 2	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФОРСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В КАЧЕСТВЕ ГЕТТЕРА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЭП Абрамов А.С., Андреенков М.М., Тарасов В.С., Мальчукова Е.В., Старков И.А., Емцев К.В., Няпшаев И.А., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.	51
СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ РАСПЛАВОВ $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ Арсланов К.П., Хохряков А.А., Пайвин А.С., Юрьев А.А.	52
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ Балабанова Е.А., Лопатин С.И., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.	54

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ FLiNaK НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ Ведерникова Е.Д., Быков В.А., Власов М.И.	57
ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ СМЕСИ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ FLiNaK НА СВОЙСТВА БОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ Власов М.И., Ведерникова Е.Д., Сунцов Д.Ю., Тучкова А.И., Лаврентьева А.А., Штивель Д.С., Денисова Т.А., Журавлев Н.А.	59
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С ДОБАВКОЙ СМЕСИ ФТОРИДОВ ЩМ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР Власов М.И., Ведерникова Е.Д., Старцев Ю.К.	61
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ Ворожцов В.А., Шилов А.Л., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Федорова А.В., Альмяшев В.И.	62
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИДАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ I–IV ГРУПП Егорова А.А., Марьина Г.Е., Барановская В.Б.	63
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕГРАДАЦИИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ (10 МАСС. %), ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ Карпович Н.Ф., Алой А.С., Чуркина А.В., Сластихина П.В.	64
СИНТЕЗ, ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ МАРГАНЦА Ключев Ф.К., Конон М.Ю., Аликин М.Б., Анфимова И.Н., Данилович Д.П.	65
ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O/MeF}$ (Me = Li, Na, K) ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ Григорян Т.В., Еганян Дж.Р., Оганесян М.Р., Гаспарян Л.А., Тороян. В.П., Ященко Н.В., Манукян Г.Г., Князян Н.Б.	67
НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Конон М.Ю.	69
ВЛИЯНИЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ НА КАЧЕСТВО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА Корекина М.А., Савичев А.Н., Жабоедов А.П., Игуменцев К.В.	71
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ GeAsSeSnSbTe В ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА Кропотов Г.И., Шахмин А.А., Андрианов А.В., Петров А.Г., Сивов Н.В.	72
ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Лаврова М.К., Конон М.Ю., Семенова Е.А., Дикая Л.Ф., Куриленко Л.Н.	73
МЕТОД ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ТЯЖЕЛЫХ СТЕКЛАХ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ Леонидова А.А., Асеев В.А., Никоноров Н.В.	75
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С МОДЕЛЬНЫМИ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИМИ РАО Лодонова Е.Б., Карпович Н.Ф., Сластихина П.В., Орлова В.А.	76
К ВОПРОСУ ВЛИЯНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ОСНОВНОСТИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	

Eu-ДОПИРОВАНОГО БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА Мальчукова Е.В.	78
ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМ $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--MeO/MeF}_2$ ($\text{Me} = \text{Zn, Cd}$) Еганян Дж.Р., Оганесян М.Р., Григорян Т.В., Гаспарян Л.А., Ященко Н.В., Манукян Г.Г., Князян Н.Б.	79
ВЛИЯНИЕ ОКСИДА НИОБИЯ (V) НА МИГРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЩЕЛОЧНЫХ ИОНОВ В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ Марков В.А., Добош А.Ю., Поволоцкий А.В., Соколов И.А.	81
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{BaO--SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ Мурашев А.А., Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.	83
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНАТОВ ЦЕЗИЯ Репин Д.А., Шугуров С.М., Синельщикова О.Ю.	85
ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТЕКОЛ GeS_2 И As_3Te_2 Тверьянович А.С., Циок О.Б., Бычков Е.А., Бражкин В.В.	86
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЕЙ ПРОТЕКАНИЯ В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ Еремина А.Ф., Арчегова О.Р., Чулухадзе Г.К.	87
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ Шарагов В.А., Олару И.Н., Агаки М.И.	89
СЕКЦИЯ 3	
НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $\text{M}_2\text{O} - \text{M}'_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M, M}' - \text{Cs, Rb, K}$) Аксентьева Е.Г., Цыганкова Д.И., Деркачева Е.С., Синельщикова О.Ю.	93
НОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ Беликова К.И., Филиппова Е.А.	95
СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ И $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$ Волокитина А.А., Дымшиц О.С., Алексеева И.П., Центр М.Я., Запалова С.С., Богданов К.В., Баранов А.В., Жилин А.А.	96
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОАКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Mn^{2+} И НАНОКРИСТАЛЛАМИ CsPbI_3 Дадыкин А.Ю.	98
ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИТИЕВОГАЛЛИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ FeO Дымшиц О.С., Жохова Ю.Р., Алексеева И.П., Данилович Д.П., Жилин А.А.	100
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ $\text{BaO--CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ТОТЭ, ИССЛЕДОВАННАЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И IN-SITU РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Жигачев А.О., Катрич Д.С., Зверькова И.И., Дубовцев Д.Ю., Вепрева А.И., Бредихин С.И.	101

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ В ОБЛАСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ФТОРФОСФАТНЫМ СТЕКЛОМ, СОДЕРЖАЩИМ ПРЕКУРСОРЫ ПЕРОВСКИТА	
Кузьменко Н.К., Колобкова Е.В., Сергеев М.М., Никоноров Н.В.	103
СТАРЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ПО ДАННЫМ ДТА	
Лушникова Е.О., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Полякова И.Г.	104
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	
Полякова И.Г., Лушникова Е.О., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г.	106
ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СТЕКЛЕ $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, ДОПИРОВАННОМ ЗОЛОТОМ	
Салахеев И.Р., Дроздов А.А., Андреев М.Н.	108
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В НАТРИЕВОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЕ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	
Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Полякова И.Г.	110
РАЗЛИЧИЕ В ПУТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2-\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$	
Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г.	Ошибка! Закладка не определена.
СЕКЦИЯ 4	
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИТТЕРБИЕВЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
Абрамов А.Н., Лобанов А.С., Лихачев М.Е., Михайлов Е.К., Заушицына Т.С., Семенов И.А., Липатов Д.С.	117
ЗАВИСИМОСТЬ ПРОФИЛЕЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА СИЛИКАТНОЙ ОСНОВЕ ОТ СОСТАВА СЕРДЦЕВИН И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ	
Агаханова В.А., Лаврищев С.В., Лобанов А.С., Липатов Д.С., Заушицына Т.С., Исакова Л.Д., Лихачёв М.Е.	118
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	
Алферов Д.Л., Липатъев А.С., Пухова П.П., Спицына Ю.В., Федотов С.С., Зиятдинова М.З., Сигаев В.Н.	120
СОЗДАНИЕ ПОЛНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА И ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА В ПАО «ПНППК»	
Бурдина А.С., Генералова К.Н., Фофанов А.В., Ряпосов И.В.	121
ИЗГОТОВЛЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ СО СТЕКЛОМ СЕРДЦЕВИНЫ СОСТАВА $\text{SiO}_2-\text{GeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ	
Бурмистров Д.Ф., Яшков М.В., Абрамов А.Н., Лобанов А.С., Липатов Д.С., Елопов А.В., Рюмкин К.Е., Фирстов С.В., Мелькумов М.А.	123
СВЕТОВОДЫ С ПРЕДЕЛЬНО ВЫСОКИМ УРОВНЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ ОКСИДАМИ БОРА И ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ	
Бурмистров Д.Ф., Яшков М.В., Липатов Д.С., Заушицына Т.С., Цветков С.В., Исакова Л.Д., Агаханова В.А., Лихачёв М.Е.	125
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ УПРОЧНЕНИЕ СТЕКОЛ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В ИЗДЕЛИЯХ КОНСТРУКЦИОННОЙ ОПТИКИ	
Виноградов Д.В., Шахгильдян Г.Ю.	126

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ИМИТАТОРА ПЕРЛИТСОДЕРЖАЩИХ РАО Власова Н.В., Козлов П.В., Поляков Е.В., Зорин Е.С., Ремизов М.Б., Брайчун Е.С.....	128
ВЫСОКОДИСПЕРСНОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО В ТЕХНОЛОГИИ ВКВС И КЕРАМОБЕТОНОВ В СИСТЕМАХ $Al_2O_3-SiO_2$; $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ Дякин П.В., Пивинский Ю.Е., Вихман С.В.....	130
ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ СУСПЕНЗИИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА И ЛИТЕЙНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ Дякин П.В., Пивинский Ю.Е., Вихман С.В.....	131
ОСТЕКЛЫВАНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ПЕРЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПУЛЬП Еремяшев В.Е., Власова Н.В., Кориневская Г.Г., Шайдуллин С.М., Живулин Д.Е.	133
ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО МОЛЛИРОВАНИЯ ИЗ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА Козицын И.П.	134
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ СТЕКЛОВИДНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ SnO_2 ПЛЕНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ ФТОРОМ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОПТО- И МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ Коваленко А.С., Кушакова А.И., Николаев А.М., Бондарь Е.А., Шилова О.А.	135
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОВОДОВ С СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ АЛЮМОФОСФОРСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО Nd И V Лобанов А.С., Абрамов А.Н., Афанасьев Ф.В., Давыдов Д.А., Алешкина С.С., Хегай А.М., Лихачев М.Е., Фирстов С.В., Липатов Д.С.	137
МНОГОМЕРНАЯ ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ В ОБЪЁМЕ КВАРЦОИДНОГО СТЕКЛА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ САМАРИЯ Михайлов Ю.В., Липатьев А.С., Стопкин С.И., Зиятдинова М.З., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Сигаев В.Н.	139
ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПРЕФОРМ ВИСМУТОВЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СТЕКЛА СЕРДЦЕВИНЫ $SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-GeO_2$ Олейник Д.И., Умников А.А., Липатов Д.С., Абрамов А.Н., Лобанов А.С., Афанасьев Ф.В., Алышев С.В., Мелькумов М.А., Фирстов С.В.....	140
ВИСМУТОВЫЕ ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ СО СЛОЖНЫМ ПРОФИЛЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ И УСИЛИТЕЛЕЙ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА Умников А.А., Олейник Д.И., Абрамов А.Н., Афанасьев Ф.В., Алышев С.В., Вахрушев А.С., Мелькумов М.А., Фирстов С.В.	141
ПЕНОСТЕКЛО: ТРУДНЫЙ ПУТЬ В МАССОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО Орлов А.Д.	143
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОПРИПОЯ ДЛЯ АЛЮМОНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ И СПАЯ НА ЕГО ОСНОВЕ Потапенко Л.С., Дитц А.А.	144
ПОЛУЧЕНИЕ БЕСПОРИСТОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ТЕРМОУПЛОТНЕНИЯ Спицына Ю.В., Липатьев А.С., Стопкин С.И., Михайлов Ю.В., Федотов С.С., Алферов Д.Л., Сигаев В.Н.	146
МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАШИНЫ С МАГНИТОПРОВОДОМ ИЗ ЛЕНТОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ Тимофеев С.С.	147

ПРИМЕНЕНИЕ 3D ПЕЧАТИ В НАНЕСЕНИИ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Толстобров И.В., Широкова Е.С., Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Саетова Н.С., Кузьмин А.В.	148
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ С МАГНИТОПРОВОДАМИ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИННОВАЦИЯ	
Тимофеев С.С., Чубраева Л.И.	149
СЕКЦИЯ 5	
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИТИЙ-БОРАТНО-МОЛИБДЕНОВЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	
Беляева А.В., Канищева Е.М., Шарафеев Ш.М., Казьмина О.В.	153
ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $As_{40}X_{60}$ ($X = S, Se, Te$)	
Благин Р.Д., Снетков И.Л., Ширяев В.С., Караксина Э.В.	155
ДИЗАЙН ОПТИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК СИСТЕМЫ Ga-Ge-Se	
Благин Р.Д., Суханов М.В., Замышляева О.Г.	157
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СМЕШАННОГО ОКСИДА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА С ИТО ПОКРЫТИЕМ	
Гаджимурадов С.Г., Шуайбов А.О., Сулейманов С.И., Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.	159
НОВЫЕ ВИСМУТ-СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ, СОАКТИВИРОВАННЫЕ Sm^{3+} , НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА	
Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.	160
СТЕКЛОКОМПОЗИТНЫЙ ИНКАПСУЛЯНТ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СБОРКИ КОСМИЧЕСКИХ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ	
Теруков Е.И., Аболмасов С.Н., Кочергин А.В., Дмитриев И.Ю.	161
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ TiO_2 , Se_2O_3 И Nb_2O_5 НА БИОАКТИВНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Na_2O-CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$	
Дяденко М.В., Левицкий И.А., Курило И.И., Богдан Е.О., Подсосонная А.Д.	162
ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ С ДОБАВКАМИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	
Евдокимова Е.Н., Кочина Т.А.	164
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩЕГО КВАРЦОИДНОГО СТЕКЛА	
Лушанкин Я.П., Цыганова Т.А., Лисицкая Т.Б., Галушко А.С., Анфимова И.Н.	166
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ СТЕКОМАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ НАНОПОКРЫТИЕМ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ	
Максумова А.М., Гафурова М.Н., Пашаева А.М., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И.	168
СТЕКЛОНАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Филиппова Е.А., Беликова К.И.	170
СЕКЦИЯ 6	
КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УЗБЕКИСТАНА И МЕТОДЫ ЕГО ОБОГАЩЕНИЯ	
Арипова М.Х., Мкртчян Р.В., Бабаханова З.А.	175

ДАТИРОВКА ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА И МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ Бойченко Е.С., Третьяков А.Р., Сирро С.В., Кирсанов Д.О.	177
ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ БОЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СТЕКЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕТИЛЬНИКОВ В ТЕХНИКЕ ТИФФАНИ Будкевич А.Р., Зиятдинова М.З.	178
ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУПРОЗРАЧНОГО СТЕМАЛИТА В ФАСАДНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЯХ (BIPV) Жилина Д.В., Теруков Е.И., Абрамов А.С., Сайкин Д.А., Соколов Е.В.	179
«БЕЛОЗЕРСКОЕ СТЕКЛО» СЕВЕРНОГО ПРИЧЕРНОМОРЬЯ: ИННОВАЦИЯ И ЕЕ ИСЧЕЗНОВЕНИЕ В ФИНАЛЕ БРОНЗОВОГО ВЕКА Кашуба М.Т., Кулькова М.А.	181
ПРОИЗВОДСТВО ХУДОЖЕСТВЕННОГО СТЕКЛА В РОССИИ. НАУЧНЫЕ, ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ. Ковалева Т.А., Федорова В.А.	183
ДРЕВНЕЕ СТЕКЛО: МЕТОДЫ ИСТОРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ Терещенко Е.Ю., Хайрединова Э.А., Румянцева О.С., Кузина И.Н., Валиулина С.И., Столярова Е.К., Журавлев Д.В., Гурьева П.В., Коваленко Е.С., Кондратьев О.А., Мандрыкина А.В., Сайфутяров Р.Р., Яцишина Е.Б.	185
СПОНСОРЫ И ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА	
СОВРЕМЕННЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА: ОБЗОР ОБОРУДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИЙ Андреев Д.С.	189
ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ	
РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТИ И АПРОБИРОВАНИЕ НА НАПОЛНИТЕЛЯХ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Зинина Э.М., Зиятдинова М.З., Сигаев В.Н., Турьянский А.Г., Сенков В.М., Чжо Зо Лин.	195
ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ДИНАСА, КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА И КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ Колобов А.Ю., Сычева Г.А.	196
ТЕРМОСТОЙКОСТЬ САМООСТЕКЛЫВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ И ПОКРЫТИЙ НА ГРАФИТ НА ОСНОВЕ $TiB_2-Si_3N_4$ Коловертнов Д.В., Баньковская И.Б.	198
РАФИНИРОВАННОЕ КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ Лавров Р.В., Кувардин Н.В.	200
ОКСИДНЫЕ СТЕКЛА С АНИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА Бочагина Е.В., Полякова В.В., Соколов И.А.	202
КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА Бочагина Е.В., Полякова В.В., Соколов И.А.	204
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕПЛО- И	

СОДЕРЖАНИЕ

ЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Попов Н.Д., Власова С.Г.	206
СОСТАВЫ СТЕКОЛ, ПРОИЗВОДИМЫХ НА НАЗИЙСКИХ СТЕКЛЯННЫХ ЗАВОДАХ В 1750-1780-Х ГОДАХ Салахеев И.Р., Дроздов А.А., Андреев М.Н.	208
СТЕКЛООБРАЗУЮЩАЯ СИСТЕМА $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	
Тихонова Е.Л., Маркин А.В., Краснов М.В., Тихонов К.М.	210
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ В ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКЛАХ	
Трусова Е.Е., Дюсембекова С.Б., Лис О.Н.	211
СОДЕРЖАНИЕ.....	213
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	222

Абдулагатов А.И.	159, 168	Богданов С.П.	36
Абдулагатов И.М.	159, 168	Бойченко Е.С.	177
Аболмасов С.Н.	161	Бондарь Е.А.	135
Абрамов А.Н.	11, 117, 123, 137, 140, 141	Бочагина Е.В.	202, 204
Абрамов А.С.	51, 179	Бражкин В.В.	86
Агаки М.И.	89	Брайчун Е.С.	128
Агаханова В.А.	118, 125	Бредихин С.И.	101
Аграфонов Ю.В.	9	Будкевич А.Р.	178
Аксентьева Е.Г.	93	Бурдина А.С.	121
Алексеева И.П.	96, 100	Бурмистров Д.Ф.	123, 125
Алешкина С.С.	137	Быков В.А.	57
Аликин М.Б.	65	Бычков Е.А.	86
Алой А.С.	64	Валиулина С.И.	185
Алферов Д.Л.	120, 146	Вахрушев А.С.	141
Алышев С.В.	140, 141	Ведерникова Е.Д.	57, 59, 61
Альмяшев В.И.	62	Ведищева Н.М.	28
Андреев Д.С.	189	Вепрева А.И.	101, 148
Андреев Е.В.	35	Виноградов Д.В.	126
Андреев М.Н.	108, 208	Вихман С.В.	130, 131
Андреев М.М.	51	Власов М.И.	57, 59, 61
Андрианов А.В.	72	Власова Н.В.	128, 133
Анисимова Е.А.	25	Власова С.Г.	206
Антропова Т.В.	10, 19, 160	Волокитина А.А.	96
Анфимова И.Н.	10, 65, 160, 166	Ворожцов В.А.	18, 62
Апель П.Ю.	35	Гаджимурадов С.Г.	159
Арбузов В.И.	26	Галушко А.С.	166
Арипова М.Х.	175	Гармышева Т.Ю.	13
Арсланов К.П.	52	Гаспарян Л.А.	67, 79
Арчегова О.Р.	87	Гафор М.	44
Асеев В.А.	75	Гафурова М.Н.	168
Афанасьев Ф.В.	11, 137, 140, 141	Генералова К.Н.	121
Бабаханова З.А.	175	Гирсова М.А.	10, 160
Балабанова Е.А.	54, 83	Головина Г.Ф.	10, 160
Балахонцев И.С.	56	Григорян Т.В.	67, 79
Баньковская И.Б.	198	Гурьева П.В.	185
Барабанов Н.М.	43	Давыдов Д.А.	137
Баранов А.В.	96	Дадыкин А.Ю.	98
Барановская В.Б.	63	Данилович Д.П.	65, 100
Безлер И.В.	9	Денисова Т.А.	59
Беликова К.И.	95, 170	Деркачева Е.С.	93
Беляева А.В.	153	Дикая Л.Ф.	10, 73
Благин Р.Д.	155, 157	Дитц А.А.	144
Богдан Е.О.	162	Дмитриев И.Ю.	161
Богданов К.В.	96	Добош А.Ю.	81

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Долгин А.С.	36	Ковалева Т.А.	183
Дроздов А.А.	108, 208	Коваленко А.С.	135
Дубовцев Д.Ю.	101, 148	Коваленко Е.С.	185
Дымшиц О.С.	96, 100	Козицын И.П.	134
Дюсембекова С.Б.	211	Козлов П.В.	128
Дяденко М.В.	29, 162	Колобкова Е.В.	31, 103
Дякин П.В.	130, 131	Колобов А.Ю.	196
Евдокимова Е.Н.	164	Коловертнов Д.В.	198
Еганян Дж.Р.	67, 79	Кондратьев О.А.	185
Егорова А.А.	63	Коновалова Н.С.	35
Елопов А.В.	123	Конон М.Ю.	65, 69, 73
Емцев К.В.	51	Корекина М.А.	71
Еремина А.Ф.	87	Кориневская Г.Г.	133
Еремяшев В.Е.	133	Кочергин А.В.	161
Жабоедов А.П.	13, 71	Кочина Т.А.	164
Живулин Д.Е.	133	Краснов М.В.	210
Жигачев А.О.	101	Кропотов Г.И.	72
Жилин А.А.	96, 100	Кувардин Н.В.	200
Жилина Д.В.	179	Кузина И.Н.	185
Жохова Ю.Р.	100	Кузьменко Н.К.	103
Журавлев Д.В.	33, 185	Кузьмин А.В.	32, 148
Журавлев Н.А.	59	Кулькова М.А.	181
Замышляева О.Г.	157	Куриленко Л.Н.	10, 73, 160
Запалова С.С.	96	Курило И.И.	162
Заушицина Т.С.	118	Кушакова А.И.	135
Заушицына Т.С.	117	Лаврентьева А.А.	59
Заушыцина Т.С.	125	Лаврищев С.В.	118
Зверькова И.И.	101	Лавров Р.В.	200
Зимин М.Д.	13	Лаврова М.К.	73
Зинина Э.М.	195	Левицкий И.А.	29, 162
Зиятдинова М.З.	120, 139, 178, 195	Леонидова А.А.	75
Зорин Е.С.	128	Леонтьев Р.Ю.	9
Игуменцев К.В.	71	Липатов Д.С.	11, 117, 118, 123, 125, 137, 140
Исхакова Л.Д.	118, 125	Липатьев А.С.	120, 139, 146
Казьмина О.В.	153	Липатьева Т.О.	139
Канева Е.В.	13	Лис О.Н.	211
Канищева Е.М.	153	Лисицкая Т.Б.	166
Караксина Э.В.	155	Лихачев М.Е.	11, 117, 137
Карпович Н.Ф.	64, 76	Лихачёв М.Е.	118, 125
Катрич Д.С.	101	Лобанов А.С.	11, 117, 118, 123, 137, 140
Кашуба М.Т.	181	Лодонова Е.Б.	76
Кирсанов Д.О.	177	Ломтадзе Г.А.	33
Клюшев Ф.К.	65	Лопатин С.И.	18, 54, 62
Кнотько А.В.	44	Луньков С.С.	20, 213
Князьян Н.Б.	67, 79	Лушанкин Я.П.	166

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Лушникова Е.О.	104, 106	Рабаданов М.Х.	168
Мазур А.С.	20, 29, 213	Ремизов М.Б.	128
Максумова А.М.	159, 168	Репин Д.А.	85
Мальчукова Е.В.	51, 78	Румянцева О.С.	33, 185
Мандрыкина А.В.	185	Рыбалтовский А.А.	11
Манукян Г.Г.	67, 79	Рюмкин К.Е.	123
Маркин А.В.	210	Ряпосов И.В.	121
Марков В.А.	81	Ряховский Д.В.	11
Марьина Г.Е.	63	Савичев А.Н.	71
Мелькумов М.А.	123, 140, 141	Саетова Н.С.	32, 148
Мелькумов М.Е.	11	Сайкин Д.А.	179
Михайлов Е.К.	117	Сайфутяров Р.Р.	185
Михайлов Ю.В.	139, 146	Салахеев И.Р.	108, 208
Мкртчян Р.В.	175	Семенов И.А.	117
Мурашев А.А.	83	Семенова Е.А.	73
Непомнящих А.И.	13	Сенков В.М.	195
Николаев А.М.	135	Сергеев М.М.	103
Никоноров Н.В.	75, 103	Сергиенко Е.С.	29
Няпшаев И.А.	51	Сивов Н.В.	72
Оганесян М.Р.	67, 79	Сигаев В.Н.	120, 139, 146, 195
Окатьева Н.М.	35	Синельщикова О.Ю.	85, 93
Олару И.Н.	89	Сирро С.В.	177
Олейник Д.И.	140, 141	Сластихина П.В.	64, 76
Орлов А.Д.	143	Снетков И.Л.	155
Орлова В.А.	76	Соколов Е.В.	179
Осипов А.А.	46	Соколов И.А.	81, 202, 204
Осипов В.И.	15	Спицына Ю.В.	120, 146
Осипова Л.М.	46	Старков И.А.	51
Пайвин А.С.	52	Старков Н.И.	35
Панкова Т.Н.	17	Старкова Е.Н.	35
Пашаева А.М.	168	Старцев Ю.К.	61
Петров А.Г.	72	Столярова В.Л.	18, 62
Петрушин И.С.	9	Столярова Е.К.	185
Пивинский Ю.Е.	130, 131	Стопкин С.И.	139, 146
Поволоцкий А.В.	43, 81	Субанакоев А.К.	13
Подсосонная А.Д.	162	Сулейманов С.И.	159
Полухина Н.Г.	35	Сунцов Д.Ю.	59
Поляков Е.В.	128	Суханов М.В.	157
Полякова В.В.	202, 204	Сычев М.М.	36
Полякова И.Г.	104, 106, 110, 112	Сычева Г.А.	19, 196
Попов Н.Д.	206	Тарасов В.С.	51
Попов С.М.	11	Тверьянович А.С.	20, 86, 213
Потапенко Л.С.	144	Тверьянович Ю.С.	20, 213
Пухова П.П.	120	Терещенко Е.Ю.	185
Пшенко О.А.	10	Теруков Е.И.	161, 179

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Тимофеев С.С.	147, 149	Шилова О.А.	37, 135
Тихонов К.М.	210	Широкова Е.С.	148
Тихонова Е.Л.	210	Ширяев В.С.	155
Толстобров И.В.	148	Штивель Д.С.	59
Томаев В.В.	20, 213	Шуайбов А.О.	159
Тороян. В.П.	67	Шугуров С.М.	62, 85
Третьяков А.Р.	177	Щедрина Т.В.	35
Трусова Е.Е.	211	Юрицын Н.С.	38
Турьянский А.Г.	195	Юрьев А.А.	52
Тучкова А.И.	59	Ягофаров М.И.	56
Тюрнина З.Г. ...	43, 51, 54, 83, 104, 106, 110, 112	Яцишина Е.Б.	185
Тюрнина Н.Г. ...	43, 51, 54, 83, 104, 106, 110, 112	Яшков М.В.	123, 125
Умников А.А.	140, 141	Ященко Н.В.	67, 79
Федоров А.М.	13		
Федорова А.В.	62		
Федорова В.А.	183		
Федотов С.С.	120, 139, 146		
Филиппова Е.А.	95, 170		
Фирстов С.В.	11, 123, 137, 140, 141		
Фокин В.М.	38		
Фофанов А.В.	121		
Хайрединова Э.А.	185		
Халаимов Д.В.	9		
Хегай А.М.	137		
Хохряков А.А.	52		
Христюк Н.А.	36		
Цветков С.В.	125		
Центер М.Я.	96		
Циок О.Б.	86		
Цыганкова Д.И.	93		
Цыганова Т.А.	166		
Червяковская М.В.	33		
Червяковский В.С.	33		
Чернявский М.М.	35		
Чжо Зо Лин.	195		
Чубраева Л.И.	149		
Чулухадзе Г.К.	87		
Чуркина А.В.	64		
Шайдуллин С.М.	133		
Шарагов В.А.	89		
Шарафеев Ш.М.	153		
Шахгильдян Г.Ю.	126		
Шахмин А.А.	72		
Шеховцов В.В.	48		
Шилов А.Л.	18, 62		

**Сборник тезисов докладов
Четвертой Российской конференции
с международным участием
«Стекло: наука и практика» GlasSP2025**

Оригинал-макет подготовлен
Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
(филиал НИЦ «Курчатовский институт»–ПИЯФ–ИХС)
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
Компьютерная верстка: Белоусова О.Л.
Оформление: Белоусова О.Л., Федоренко Н. Ю., Тюрнина З.Г.

Подписано в печать 17.10.2025 г.
Формат 60х84/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. Печ. Л. 26. Тираж 250 экз.
Заказ № 6848

Отпечатано с оригинал-макета заказчика
в ООО «Издательство «ЛЕМА»
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д. 28
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74
e-mail: izd_lemma@mail.ru
<http://lemaprint.ru>

