



INTERNATIONAL YEAR OF
GLASS
2022



GlasSP

Сборник тезисов

Санкт-Петербург
13-17 Сентября 2021



**Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации**

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

International Commission on Glass

Национальная комиссия по стеклу РФ

СПб НЦ РАН

Информационная поддержка:

**Национальный Объединенный Совет предприятий
стекольной промышленности «СтеклоСоюз»**

Отраслевая выставка «Мир Стекла»

Журнал « Физика и химия стекла»

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова
Российской академии наук**

**Третья Российская
конференция с
международным участием
«Стекло: наука и практика»
GlasSP2021**

Сборник тезисов

Санкт – Петербург
13 – 17 сентября 2021

УДК 666.11
ББК 38.38
С79

«Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием, – СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2021. –222 с.

ISBN 978-5-00105-649-2

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2021
© ИХС РАН, 2021

**PLENARY
REPORTS**

**ПЛЕНАРНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

THE UNITED NATIONS INTERNATIONAL YEAR OF GLASS-2022

Durán A.

Research professor CSIC, President of ICG, Chair of IYOG2022

On May 18, 2021 the United Nations General Assembly approved the resolution to declare the year 2022 “The International Year of Glass”. This is a seminal and celebratory moment for the global glass community. It is noteworthy that this is the first time that UN has accorded such a recognition to a specific material and represents an acknowledgment of the vital role glass has played and will continue to play in the advancement of human society. The UN resolution is the culmination of the vigorous leadership of the International Glass Commission (ICG) and enormous efforts of many individuals and organizations from all over the world. The vision for the International Year of Glass (IYoG) emerged from a series of activities centered on the theme of the “Glass Age” that took place during 2016-2018 and presentations made at various international glass forums. The talk will provide background information on the UN resolution and discuss the scientific, technological, and economic significance of glass, a vitally important material for meeting the challenges of climate change and developing equitable and sustainable society. The talk will also highlight the role glass has played in arts and advancing human civilization throughout the history and outline various events planned around the world to celebrate the year 2022 as the Year of Glass.

EFFECT OF STRUCTURAL RELAXATION ON CRYSTAL NUCLEATION IN GLASSES

Fokin V.M.¹, Yuritsyn N.S.², Abyzov A.S.³, Schmelzer J.W.P.⁴, Zanutto E.D.¹

¹*Department of Materials Engineering, Center for Research, Technology and Education in Vitreous Materials, Federal University of São Carlos, São Carlos, Brazil*

²*Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, nab. Makarova 2, 199034 St. Petersburg, Russia*

³*National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Kharkov, Ukraine*

⁴*Institut für Physik der Universität Rostock, Albert-Einstein-Straße 23-25, 18059 Rostock, Germany
e-mail: vmfokin@gmail.com*

A detailed knowledge of the glass crystallization kinetics is important both in order to avoid crystallization in the fabrication of glasses and for controlling it in the production of glass ceramics. As a rule, the classical nucleation theory (CNT) is used both for the analysis of nucleation experiments and for the prediction of nucleation rates. CNT supplies us with a good quantitative description of nucleation for temperatures above the temperature, T_{max} , corresponding to the apparent experimental maximum of the steady-state nucleation rate, $I(T)$. At temperatures lower than T_{max} the nucleation rate (determined in the typical limited laboratory time intervals) becomes less than the theoretically predicted one and this discrepancy drastically increases with decreasing temperature. An example for such type of behavior is shown in Fig.1.

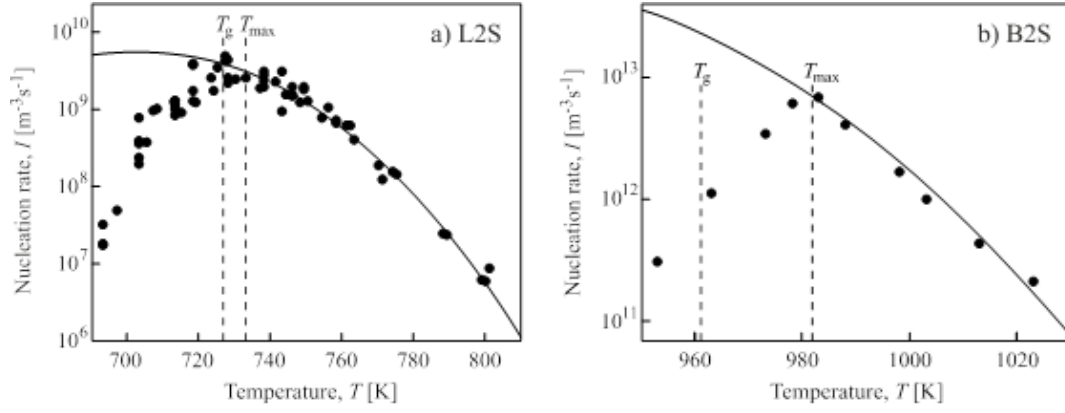


Fig.1. Apparent experimentally measured steady-state nucleation rates for $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (a) and $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (b) glasses as a function of temperature shown (circles). The solid lines show the theoretically predicted steady-state nucleation rates [1]

Different attempts have been performed in recent years in order to find a key to the resolution of this problem. In particular, it was assumed significant structural changes in the supercooled liquid with a decrease in temperature which could affect crystal nucleation e.g. such as variation of the size of the structural units responsible for crystallization [2] or change of the spatially heterogeneous structure of glass-forming liquids [3].

In connection with the problem under consideration, it is extremely important that the temperature T_{max} is usually close to the glass transition temperature interval, therefore the temperatures $T < T_{max}$ correspond to states with high viscosities of the liquid and hence to large structural relaxation times of the initial glass until eventually the state of a corresponding metastable supercooled liquid (SCL) is established. As we demonstrated in [1,4,5], structure relaxation leads to the change of main parameters determining the nucleation rate, showing that the nucleation kinetics cannot be described with constant set of mobility D of the structure units, the thermodynamic driving force, and the surface energy σ of crystalline cluster/SCL interface for sufficiently large time intervals. The change of these parameters results in an increase of the nucleation rate.

Moreover, we showed that at $T < T_{max}$ the nucleation time-lag determining the establishment of the stationary nucleation regime as described by CNT is much shorter than the characteristic time of the structure relaxation. As a result, the nucleation rate at each moment of time is close to its quasi-stationary value corresponding to the instantaneous structure of relaxing glass or SCL and approaches the final stationary value in fully relaxed SCL, which coincides with the theoretically expected one.

To take into account the effect of structure relaxation, we introduced into CNT via modification of D , the thermodynamic driving force and σ the parameter $\zeta(t)$ (closely connected with the structural order parameter) employing it as a fit parameter to describe nucleation experiment [1,5]. In [4], a general theoretical approach is advanced how to treat these effects quantitatively.

As shown in cited papers, for temperatures above T_{max} the nucleation experiment is performed mainly in a fully relaxed liquid due to fast structure relaxation. Therefore, here the main assumption of CNT is fulfilled, i.e., the thermodynamic driving force, the surface tension, and also the kinetic coefficients governing crystallization are determined by the properties of the liquid in metastable equilibrium resulting in this temperature range into agreement of theoretical predictions and experimental data.

Thus, the effect of long structural relaxation allows us to give the correct interpretation of increase in the nucleation rate and in such a way to resolve the problem of discrepancy between experimental and theoretical nucleation rates revealed at low temperatures demonstrating extremely high sensitivity of the nucleation process to the state of a supercooled liquid.

Note that the relaxation of the steady-state nucleation rate proceeds hereby not in a continuous form (Fig.2a) but in a stepwise way as described in Fig.2b. Consequently, further detailed analysis is required for this challenging result.

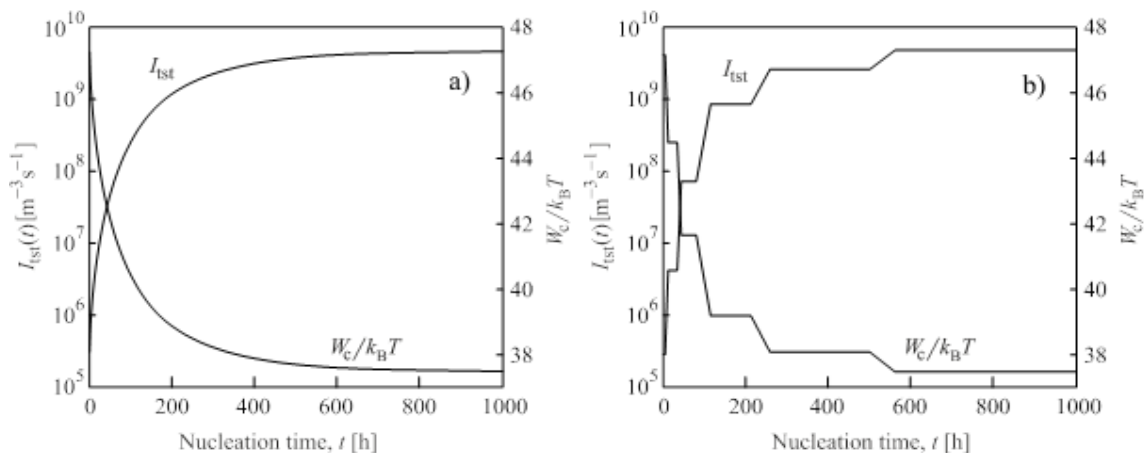


Fig. 2. Smooth (a) and stepwise (b) evolution of the work of critical nucleus formation and the respective nucleation rates at $T=703\text{K}$ in $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass

1. Fokin V.M., Abyzov A.S., Yuritsyn N.S., Schmelzer J.W.P., and Zanotto E.D. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses // *Acta Materialia* 2021;203:116472, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.11.014>.
2. Fokin V.M., Abyzov A.S., Zanotto E.D., Cassar D.R., Rodrigues A.M., Schmelzer J.W.P. Crystal nucleation in glass-forming liquids: Variation of the size of the “structural units” with temperature// *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 447, 35-44, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.017>
3. Abyzov A.S., Fokin V.M., Yuritsyn N.S., Rodrigues A.M., Schmelzer J.W.P. The effect of heterogeneous structure of glass-forming liquids on crystal nucleation // *Crystalline Solids*, 2017, 462, 32-40, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.004>
4. Schmelzer J.W.P, Tropin T.V, Fokin V.M, Abyzov A.S. and Zanotto E.D, Effects of glass transition and structural relaxation on crystal nucleation: Theoretical description and model analysis // *Entropy*.2020.22.1098, <https://doi.org/10.3390/e22101098>
5. 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 American Ceramic Society*.2021.104.3212–3223. <https://doi.org/10.1111/jace.17765>

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СИТАЛЛОВ

Князян Н.Б., Оганесян М.Р., Еганян Дж.Р.

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

Исследование и поиск закономерностей связи между диаграммой состояния стеклообразующей системы и стеклокристаллических материалов, являющихся композиционными материалами на основе стеклообразной и кристаллических фаз, является важной задачей современного материаловедения.

В работе исследованы процессы направленной кристаллизации стекол псевдобинарных систем, с инконгруэнтным плавлением одного компонента на две фазы и ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

Неорганические синтетические материалы, используемые в стоматологии, должны содержать требуемые химические элементы, воспроизвести нужный химический и минералогический состав зубов, обладать высокими физико-химическими свойствами. Из биоактивных материалов наиболее перспективными являются стеклокристаллические материалы (ситаллы), отличающиеся высокими физико-химическими параметрами. Для разработки новых составов исходных стекол для стеклокристаллических материалов изучена область стеклообразования системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и диаграмма плавкости псевдобинарного разреза $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащего до 30 мол. % Al_2O_3 . Для инициирования процесса направленной кристаллизации и снижения температуры ликвидуса в систему дополнительно введены фториды MgF_2 и CaF_2 , придающие также ситаллам кариостатические и бактерицидные свойства.

Разработка термостойких и прочных прозрачных диэлектриков, не содержащих щелочных катионов, способствовала широкому применению прозрачных стеклокерамических материалов для электронной техники и конструкционной оптики. Преимущественная часть технических ситаллов синтезируется на основе стекол алюмосиликатных систем $\text{Me}_2\text{O (MeO) -Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, в состав которых можно ввести другие химические элементы для модификации состава и управления фазовыми превращениями, а также получения ситалла с необходимой структурой и свойствами. Высокая температура синтеза стекол значительно усложняет разработку новых составов стекол для стеклокерамики. Для снижения температуры ликвидуса в исходную систему $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ вводится B_2O_3 , что способствует также уменьшению температуры варки стекол, расширению области образования стекол. Дополнительным введением фторидов MgF_2 и CaF_2 резко уменьшается спонтанное фазовое разделение стекол и становится возможным произвести управляемый процесс самокатализируемой кристаллизации без введения TiO_2 и ZrO_2 и других кристаллизаторов.

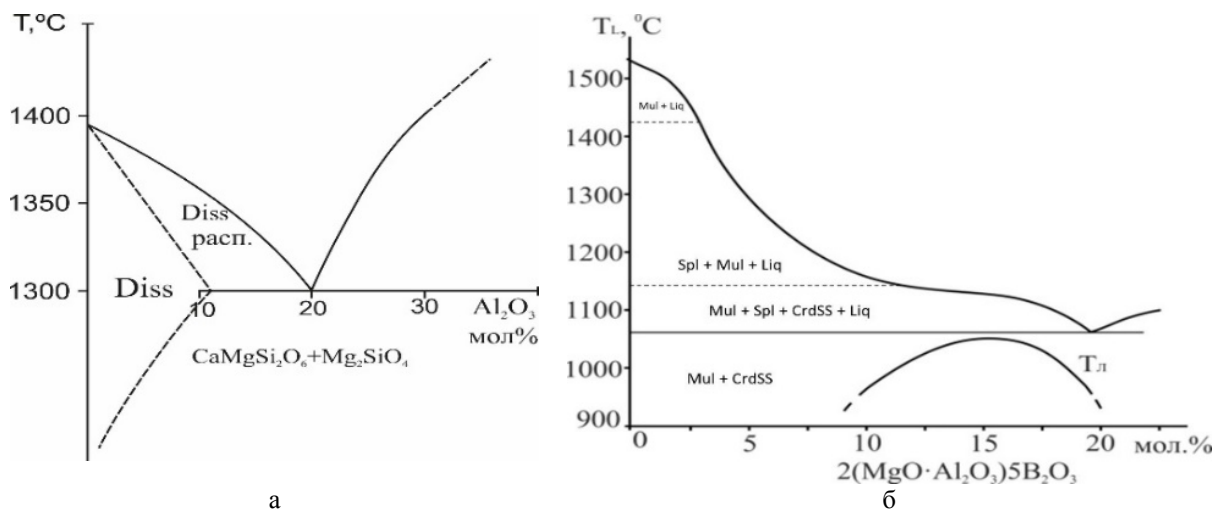


Рис. 1. Диаграммы изученных систем: а) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$
 б) $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\text{-}2(\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$

Из представленной зависимости температуры ликвидуса (T_L) псевдобинарной системы по разрезу $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис.1.а) видно, что эвтектический состав образуется при содержании

19,1 мол.% Al_2O_3 и снижение температуры ликвидуса составляет ~ 100 °С. Прежде всего, следует обратить внимание на то, что диаграмма состояния системы отличается ограниченным рядом твердых растворов от исходного диопсида до состава, содержащего 12,2 мол.% Al_2O_3 . Следовательно, растворимость Al_2O_3 в $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ с образованием твердых растворов на основе структуры $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ происходит в определенных пределах. Подобное образование твердых растворов происходит также в природных пироксенах, которые состоят из непрерывных цепочек SiO_4 , где Si замещается на Al до отношения Si:Al=3:1.

Выявлено, что в процессе кристаллизации стекол в исследованной области образуются силикаты: диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, состоящий из непрерывных цепочек SiO_4 тетраэдров (могут замещаться AlO_4 до отношения 3:1), форстерит Mg_2SiO_4 с изолированными SiO_4 группами (при содержании Al_2O_3 до 20 мол. %), а также анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, образующий трехмерный каркас из SiO_4 и AlO_4 тетраэдров. Показано, что при термической обработке стекла и выделении преимущественно кристаллов с трехмерной структурой, отличающихся разными значениями плотности и термического расширения, можно получить ситаллы с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), равным $(84-88) \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$. Выявлено, что при соотношении $\text{MeF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 0.5$ возможно контролировать содержание фтора в стекле и получить относительно легкоплавкие стеклокристаллические материалы с повышенными значениями микротвердости (~ 700 кг/мм²), менять значения теплового расширения ситаллов без изменения основных кристаллических фаз.

В бинарной системе $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - 2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ в исследованной области образуется только эвтектика при содержании 20 мол. % магневоалюмобората (рис.1.б). Температура ликвидуса при первых же добавках $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{B}_{10}\text{O}_{23}$ снижается с 1550°C (полное плавление смеси кордиеритового состава) до эвтектического состава. Свидетельством существования метастабильной ликвации в системе является пологий ход кривой температуры ликвидуса и, следовательно, склонности системы к образованию твердых растворов. Область метастабильной ликвации расположена в подсолидусной области системы в пределах составов от 7,5 до 20 мол. % алюмобората и имеет верхнюю критическую точку при $\sim 1055^\circ\text{C}$. В области составов до 5 мол.% $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{B}_{10}\text{O}_{23}$ выше 1420°C сосуществуют расплав и муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ниже - в широком интервале температур ($1420-1150^\circ\text{C}$) и составов (до ~ 15 мол.% $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{B}_{10}\text{O}_{23}$), расплав находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Вблизи линии солидуса в метастабильном равновесии находятся три кристаллические фазы и расплав, при полной кристаллизации которого выделяются муллит и твердые растворы кордиерита.

В продуктах кристаллизации стекол, содержащих до 20 мол.% $2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_35\text{B}_2\text{O}_3$ и расположенных в области метастабильной ликвации системы, появляется боросодержащая новая фаза (массовая доля – 0,5-14,6 %), образующая твердые растворы с кордиеритом состава $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5[(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{B}_2\text{O}_3)_x]$ ($0,05 \leq x \leq 0,2$), интенсивное выделение которой происходит выше 1000 °С. Следовательно, процесс кристаллизации исследованных стекол для получения кордиеритовых ситаллов протекает в результате образования промежуточных фаз, и с повышением температуры выделяются преимущественно μ - и α - модификации кордиерита и твердые растворы алюмоборосиликата. Изменение состава метастабильных фаз, образующихся при кристаллизации стекла до интенсивного выделения α – кордиерита, существенно влияет на термические и механические характеристики ситаллов.

Учитывая особенности образования кристаллических фаз и их фазовый состав, можно сделать заключение о взаимосвязи структурных особенностей стеклокристаллических материалов от положения состава стекла на диаграмме состояния системы.

МЕТОД ФУНКЦИЙ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК ПРИ СТЕКЛОВАНИИ РАСПЛАВОВ

Ожован М.И.¹, Лузгин Д.В.^{2,3}

¹ Department of Materials, Imperial College London, United Kingdom

² WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

³ MathAM-OIL, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Sendai 980-8577, Japan
e-mail: m.ojovan@imperial.ac.uk

Исследование структуры жидкостей и стекол основано на рассеянии излучений и регистрации рассеянных квантов, например, используя методы нейтронной и рентгеновской дифракции. Структура материи при этом может быть описана в реальном пространстве с помощью функции радиального распределения ФРР(r), которая пропорциональна вероятности нахождения атома в позиции r относительно произвольно атома, взятого за начало координат [1]. Формы ФРР(r) могут использоваться для понимания изменений, которые происходят в стеклах и расплавах при изменении температуры, включая структурные модификации при стекловании расплавов. В самом деле, максимумы ФРР(r) расположены у точек наиболее вероятного расположения атомов, тогда как минимумы связаны со связями между ними. Таким образом, первый пик ФРР_{max}, который часто называют первым острым дифракционным пиком (FSDP), соответствует атомам в первой координационной оболочке/кластере, тогда как ФРР_{min} – первый резкий дифракционный минимум (FSDM) расположен на границе первой координационной оболочки и соответствует связям, соединяющим кластеры. Стеклование жидкостей часто трактуется как квазиравновесный фазовый переход второго рода, причем согласно теории перколяции конфигураонов (ТПК) этот переход сопровождается структурными изменениями в системе химических связей, характеризующимися изменением топологии связей и их размерности. Конфигурон – это квазичастица, соответствующая разорванной химической связи в ковалентных системах или переходу атома из одной атомной оболочки в другую в системах с металлической связью. Было выявлено, что первый резкий дифракционный минимум ФРР_{min} в ФРР(r) содержит информацию о структурных изменениях в аморфных материалах при температуре стеклования (T_c) [2, 3]. При этом предложен метод определения температуры стеклования, основанный на отнесении T_c к температуре возникновения резкого перегиба в FSDM(r). Предлагаемый метод часто более чувствителен по сравнению с эмпирическим критерием Вендта-Абрахама, основанный на анализе дифракционных пиков (FSDP), например, было найдено, что для аморфного никеля излом, определяющий T_c , почти вдвое острее излома в критерии Вендта-Абрахама [3].

1. Fischer, H.E., Barnes A.C., Salmon P.S. Neutron and X-ray Diffraction Studies of Liquids and Glasses // Rep. Prog. Phys. 2006. V. 69. P. 233–299.

2. Sanditov D.S., Ojovan M.I., Darmaev M.V. Glass transition criterion and plastic deformation of glass // Physica B. 2020. V. 582, 411914. P. 9.

3. Ojovan M.I., Louzguine-Luzgin D.V. Revealing Structural Changes at Glass Transition via Radial Distribution Functions // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124 (15). P. 3186-3194.

НИЗКОЧАСТОТНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И НАДСТРУКТУРНЫЕ ГРУППИРОВКИ В ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКЛАХ

Осипов А.А., Осипова Л.М.

Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс, Россия

e-mail: armik@mineralogy.ru

Отличительной особенностью спектров рассеяния света стеклообразных материалов является достаточно широкая, асимметричная, низкочастотная ($\sim 10-100 \text{ см}^{-1}$) полоса, которая не наблюдается в спектрах кристаллических соединений. Эта полоса получила название «бозонный пик». Существование бозонного пика в спектрах рассеяния материалов с неупорядоченной структурой приписывается избыточной (по отношению к дебаевской) плотности колебательных состояний (ПКС). Микроскопическая природа ПКС, ее взаимосвязь со структурой стекла до сих пор активно обсуждаются. Еще в 1970 г. Шукер и Гамон [1] высказали идею о том, что бозонный пик связан с наличием в неупорядоченных средах среднего порядка – структурных неоднородностей, в пределах которых сохраняется присущая кристаллам периодичность в расположении атомов. Линейные размеры этих неоднородностей выражаются величиной динамической корреляционной длины, l_c , которая определяется отношением скорости распространения звука в стекле к частоте максимума бозонного пика [2]:

$$l_c \approx \frac{v_t}{c\omega_{BP}} \quad (1)$$

где, v_t – скорость распространения поперечных звуковых волн, c – скорость света в вакууме и ω_{BP} – частота максимума бозонного пика.

В бинарных щелочноборатных стеклах поведение длины корреляции и частоты бозонного пика, как функций состава стекла, сильно зависит от типа щелочного катиона даже в той области составов, где распределения базовых структурных единиц являются практически идентичными (в области составов с содержанием оксида-модификатора менее, приблизительно, 30 мол.%). Следовательно, нет никаких оснований ожидать какой-либо взаимосвязи между величиной l_c и модификацией структуры щелочноборатных стекол в области ближнего порядка. В то же время, известно, что значительная часть базовых структурных единиц в щелочноборатных стеклах входит в состав так называемых надструктурных группировок, характеризующихся упорядоченным расположением образующих их структурных единиц. Согласно данным термодинамического моделирования [3], химическая структура и, как следствие, распределение надструктурных группировок в стеклах системы $M_2O-B_2O_3$ ($M = Li, Na$), напротив, сильно зависит от типа щелочного катиона даже в той области составов, где распределения базовых структурных единиц слабо подвержены влиянию типа катиона. Поэтому, данная работа была посвящена поиску возможной взаимосвязи между закономерностями изменения динамической корреляционной длины и распределениями надструктурных группировок в литиево- и натриевоборатных стеклах.

Было сделано предположение, что если структурная природа наноразмерных неоднородностей, колебания которых ответственны за возникновение бозонного пика, связана с надструктурными группировками, то между величиной l_c и средним размером надструктурной группировки, определяемым через концентрации надструктурных группировок и их характерный размер, должна прослеживаться простая линейная взаимосвязь.

$$\bar{R} = \sum_i N_i R_i \quad (2),$$

Зависимость корреляционной длины, рассчитанной в соответствии с уравнением (1), от содержания оксида-модификатора в рассматриваемых стеклах, представлена на рис. 1а. Видно, что в стеклах с низкой концентрацией M_2O (менее 10 мол.%), тип катиона не значительно влияет на величину l_c . В диапазоне составов с концентрацией оксида модификатора $\sim 10 - 25$ мол.% корреляционная длина в литиевооборотных стеклах уменьшается быстрее, чем в натриевооборотных, в результате чего наблюдается увеличение разности между значениями l_c для рассматриваемых стекол. При еще более высоких содержаниях M_2O , значительных изменений величины l_c в системе $Li_2O-B_2O_3$ не происходит, а в системе $Na_2O-B_2O_3$ корреляционная длина по-прежнему уменьшается.

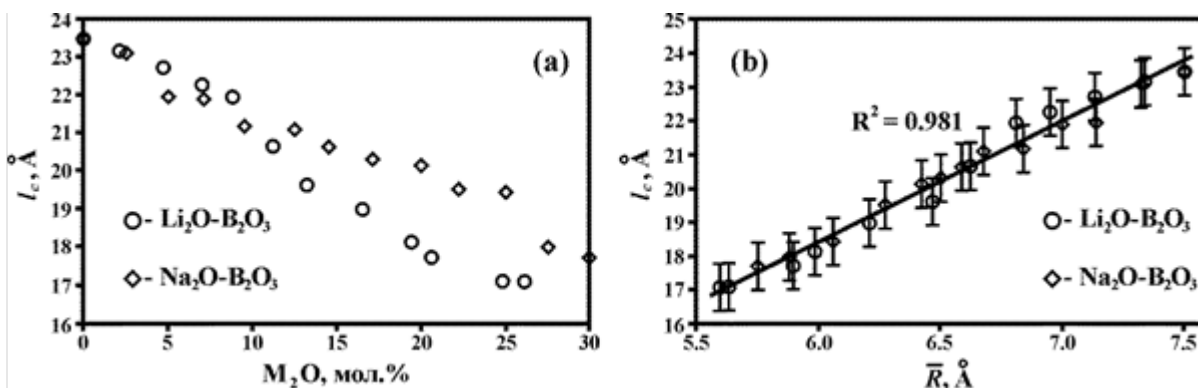


Рис. 1. Зависимость динамической корреляционной длины в литиево- и натриевооборотных стеклах от содержания оксида-модификатора (а) и взаимосвязь между l_c и $\langle R \rangle$ в рассматриваемых стеклах (б).

Согласно данным термодинамического моделирования, в стеклах литиевооборотной системы с содержанием оксида-модификатора до 30 мол. % возможно сосуществование трех различных надструктурных группировок – бороскольное кольцо, триборатная и диборатная группы. В натриевооборотных стеклах в той же области составов, кроме указанных выше группировок, образуются еще пентаборатная группы и кольцевые метаборатные анионы. Кроме того, некоторая часть пента- и триборатных групп могут объединяться в более крупные тетраборатные групп. Тетраборатная группа обычно не классифицируется как независимая надструктурная группировка, но поскольку она, как и прочие группы, характеризуется упорядоченным расположением базовых структурных единиц, она была принята во внимание при расчете величины $\langle R \rangle$ в соответствии с уравнением (2). Оценка характеристических размеров перечисленных группировок была выполнена в работе [4], где были получены следующие значения: 7.5, 5.5, 5.7, 5.84, 9.5-9.6 и 5.5 Å для бороскольного кольца, три-, ди-, пента- и тетраборатных групп и, метаборатного аниона, соответственно. Результаты сопоставления величин l_c и $\langle R \rangle$ представлены на рис 1б. Как видно из этого рисунка, между ними наблюдается простая линейная взаимосвязь, причем, универсальная для стекол обеих систем. Это позволяет утверждать, что поведение динамической корреляционной длины в щелочнооборотных стеклах, как функции состава стекла, тесно связано с распределением надструктурных группировок, а значит, надструктурные группировки, играют важную роль в формировании наноразмерных неоднородностей, колебания которых ответственны за возникновение бозонного пика.

1. Shuker R., Gammon R.W. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of state in amorphous materials // Physical Review. Letters. 1970. V. 25. №. 4. P. 222-225.

2. Рыжов В.А., Берштейн В.А. Низкочастотные либрационные колебания, «бозонный пик» и межцепные взаимодействия в стеклообразном полимере // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 10. С. 1901-1905.
3. Vedishcheva N.M., Wright A.C. Chemical structure of oxide glasses: A concept for establishing structure-property relationships in: Schmelzer J.W.P. (Ed.), Glass: Selected properties and crystallization. De Gruyter, Berlin/Boston. 2014. pp. 269-299.
4. Osipov A.A., Osipova L.M. Boson peak and superstructural groups in Na₂O-B₂O₃ glasses // Advances in Condensed Matter Physics. 2018. V. 2018. Article ID 6746023.

Работа выполнена в рамках НИОКТР АААА-А19-119042590024-1 и при финансовой поддержке гранта РФФИ-Челябинск № 20-43-740005.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

Ремпель А.А.

*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: rempel.imet@mail.ru*

В докладе представлены результаты автора и его сотрудников по синтезу наночастиц и квантовых точек в силикатном стекле, детальному определению размера квантовых точек, их структуры и оптических свойств. Приводятся примеры использования квантовых точек в технике. Последовательно раскрывается суть понятия о квантовых точках в контексте его исторического развития. Известно, что квантовая точка – это наночастица полупроводникового вещества, обладающая новыми квантовыми свойствами благодаря ее малому размеру. Типичные размеры наночастиц, являющихся квантовыми точками, варьируются в пределах от 1 до 20 нм в зависимости от типа вещества. Квантовые точки поглощают электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн, а излучают в узком, что делает их эффективным источником света. Цвет флуоресценции квантовых точек в первую очередь зависит от размера наночастицы. Поэтому, подбирая размер наночастиц, можно регулировать излучаемый цвет. Кроме того, в квантовых точках размерный эффект сводится, как правило, к повышенному квантовому выходу флуоресценции, что делает квантовые точки пригодными к использованию в качестве активного материала в опто-электронных устройствах, например, в лазерах, в солнечных элементах, в светодиодах.

Определение размеров нанокристаллитов в данной работе выполнялось различными методами, в частности, малоугловым рассеянием рентгеновского излучения и нейтронов, а также по величине областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Размер наночастиц, определенный рентгеновским и нейтронными методами, контролировался сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения.

Результаты экспериментальных исследований позволили установить аспектное отношение для формы наночастиц и обнаружить дефектную структуру наночастиц. Сдвиг длины волны флуоресценции при уменьшении размера наночастиц был зафиксирован методами фотолюминесценции и абсорбции света. Установлено, что существенные отличия атомных структур от крупных аналогов, а также сильная неупорядоченность оказывают значительное влияние на флуоресцентные свойства наночастиц в стекле.

Результаты исследований показывают, что наночастицы и квантовые точки в стекле являются перспективными для техники. Однако их получение требует дальнейшего развития высоких нанотехнологий в области химии, а изучение их свойств – в области физики.

55 ЛЕТ ГРУППЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА ИНСТИТУТА ХИМИИ СИЛИКАТОВ

Сычева Г.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sycheva_galina@mail.ru*

Повышенный интерес к определению параметров зарождения кристаллов в неорганических стеклах обусловлен в первую очередь вниманием к фундаментальным проблемам кинетики зарождения и роста кристаллов в стеклах как частному случаю общей проблемы зарождения кристаллов в конденсированных системах. Он также стимулируется созданием различных специальных стеклокерамических материалов методом направленной кристаллизации. Метод направленной кристаллизации был изобретен в 1957 г. Материал, полученный из закристаллизованных стекол, в разных странах получил разное название: «пирокерам» – США; «румунский фарфор» – Румыния; «витрокерам» – ГДР; «крисстон» – Чехословакия; «девитрокерам» – Япония; «квазиглас» – Польша; «минельбит» – Венгрия и др. В СССР ему дали название, предложенное профессором И.И. Китайгородским – «ситалл», образованное подстановкой первой буквы слова «стекло» в видоизмененное от «кристалл». В технологических институтах страны начали создавать кафедры «химической технологии стекла и ситаллов», а в научно-исследовательских институтах – специальные подразделения, занимающиеся этими вопросами. В 1966 г. по приказу директора Института химии силикатов (ИХС) проф. Н.А. Торопова в физической лаборатории института, возглавляемой д. ф.-м. н. Е.А. Порай-Кошицем, была создана группа кристаллизации стекла. В задачу группы входили разработка и развитие теории гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов в стеклах и получение параметров, количественно его описывающих. В состав группы вошли два теоретика (с.н.с. В.Н. Филипович и м.н.с. Д.Д. Дмитриев) и четыре экспериментатора (н.с. А.М. Калинина, инженер Л.Ф. Григорьева, препаратор Г.А. Грабовенко (Сычева), лаборант Н.П. Агапова, синтезировавшая стекла для всех групп лаборатории). 16 апреля 1968г. первые результаты деятельности группы были доложены на Первом всесоюзном симпозиуме, который проходил в г. Ленинграде [1], и практически одновременно в СССР и Японии вышли работы [2, 3]. С выхода в свет этих трех работ и начался отсчет времени определения параметров зарождения кристаллов в неорганических стеклах. Основными количественными характеристиками (параметрами зарождения), описывающими процесс зарождения кристаллов в неорганических стеклах, являются: 1. стационарная скорость зарождения. 2. время нестационарного зарождения. 3. скорость роста кристаллов. 4. температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов. 5. поверхностная энергия на границе зародыш – стекло. 6. размер критического зародыша. 7. величина энергетического барьера при образовании критического зародыша, который зародышу нужно преодолеть, чтобы зарождение реализовалось. Первые экспериментальные исследования стационарной скорости зарождения кристаллов в стеклах были выполнены для простых стехиометрических составов. Такие системы были выбраны в качестве модельных объектов в предположении, что составы исходного стекла и образующейся кристаллической фазы совпадают. Таким образом, систему формально можно было рассматривать как однокомпонентную, что значительно упрощало анализ экспериментальных данных в рамках классической теории нуклеации. Основная задача при исследовании кристаллизации стекол состояла в количественном описании эксперимента. Одна из проблем связана с тем, является ли измеряемая скорость нуклеации гомогенной (зарождение из однородного расплава) или гетерогенной (зарождение на поверхности образовавшейся ранее метастабильной фазы). Проблема выяснения природы зарождающейся фазы была связана в первую очередь с тем, что размер критического зародыша для больших переохлаждений,

характерных для стеклообразующих расплавов, составляет несколько десятков ангстрем, что делает практически невозможным применение прямых методов. Метод проявления позволяет преодолеть эти трудности. Зародыши, образовавшиеся при нуклеационной термообработке, имеют из-за низкой скорости роста размеры, меньше разрешения оптического микроскопа, их необходимо «проявить», достигнув увеличения размеров кристаллов практически без изменения их числа. В этом и заключается основная идея метода проявления - в выращивании зародышей до видимых размеров при более высокой температуре, называемой температурой проявления $T_{пр}$. Температура проявления выбирается такой, чтобы скорость роста кристаллов была достаточно велика, а скорость зарождения пренебрежимо мала. Таким образом, при "проявлении" достигается увеличение размеров кристаллов практически без изменения их числа. Метод проявления позволяет получать значения стационарной скорости зарождения для различных температур, строить температурные зависимости скорости зарождения, рассчитывать значения поверхностной энергии на границе раздела зародыш-стекло (если известны значения разности свободных энергий $\Delta\phi$) для стекла данного состава. За прошедшие 55 лет мы научились определять характеристики зарождения кристаллов и величину термодинамического барьера Φ^* , который нужно преодолеть зародышу, чтобы зарождение реализовалось (рис. 1).

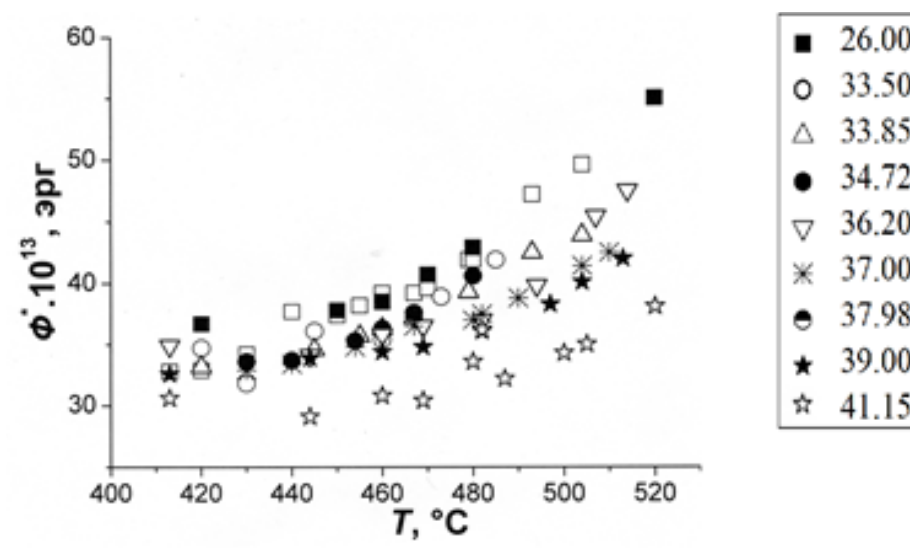


Рис. 1. Зависимости Φ^* от температуры для стекол, близких по составу к дисиликату лития. Содержание Li_2O для различных стекол указано на вставке к рисунку.

Параметры зарождения кристаллов в стеклах были получены для 47 составов. Это 32 состава стекол литиево- и натриевосиликатной систем и 15 составов стекол других систем. Все это говорит о чрезвычайно высокой трудоемкости исследований такого рода. Они являются важными для создания технологий получения новых стеклокристаллических материалов (ситаллов и фотоситаллов) и дальнейшего развития теории зарождения новой фазы в конденсированных системах. Возможность количественного описания зарождения кристаллов позволяет существенно оптимизировать производственные процессы на основе стекла: уменьшить временные затраты на нахождение полной температурной зависимости объемного стационарного зарождения в зависимости от поставленных перед исследователем задач. Для того чтобы избежать кристаллизации в стекле, необходимо быстро пройти интервал вблизи температуры стеклования, а, чтобы получить стеклокристаллический материал – провести

температурные выдержки вблизи температуры максимума скорости зарождения с последующим проявлением зародившихся кристаллов.

1. Филипович В.Н., Калинина А.М. Определение скорости зарождения новой фазы в стеклах на начальных стадиях фазового превращения. - В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Труды Первого всеес. Симпозиума. Ленинград 16-18 апреля 1968г. Л. «Наука». 1969. С. 40-44.

2. Филипович В.Н., Калинина А.М. О природе влияния термической обработки на кинетику кристаллизации литиевосиликатных стекол // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1968. Т. 4. № 9. С. 1532-1538.

3. Ito M., Sakaino T., Moriya T. Study on the process of crystallization of the $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass. I. Rates of crystal growth and nucleation // Bull. of the Tokyo Inst. of Technology. 1968. N 88. P. 127-149.

Работа выполнена в рамках Госзадания по теме «Природа и структура стекла, механизм и кинетика фазовых превращений» (номер № 0097-2018-0003).

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

Тверьянович Ю.С., Фазлетдинов Т.Р., Павлюк С.Д., Смирнов Е.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru

Халькогенидные стёкла (ХГС) сформированы ковалентными связями, характеризующимися короткодействием и направленностью, что и определяет низкую пластичность этих материалов. Однако при практическом использовании ХГС в ряде областей современных технологий увеличение пластичности благоприятно бы сказалось на их функциональности. Рост пластичности ведет к увеличению способности материала к релаксации механических напряжений, возникающих не только в результате воздействия внешних сил, но и перепадов температуры. Эти факторы играют существенную роль не только при изготовлении, но и при использовании различных элементов ИК оптики, и в первую очередь оптических волокон. Проблема накопления механических напряжений при многократных циклах перезаписи информации существует также в системах, работа которых основана на фазовом переходе стекло-кристалл под действием лазерного излучения. Их рабочим элементом являются слои ХГС.

Известно, что при введении в состав халькогенидных стекол атомов галогенов, одновалентных металлов, таких как щелочные металлы или таллий, их пластичность возрастает. Однако это не является решением сформулированной проблемы. И дело не только в том, что указанные элементы либо снижают химическую устойчивость стекол, либо резко увеличивают их токсичность. Происходит быстрое снижение связности сетки стекла (среднего число связей на атом), а, следовательно, температуры размягчения и рабочего температурного интервала стекол. При незначительном повышении температуры эксплуатации изделия теряют свою форму, а при понижении – вновь становятся хрупкими.

В предыдущей работе [1] нами впервые были определены численные значения пластичности всех трех халькогенидов серебра. Для этого был использован метод Мильмана [2]. Оказалось, что, несмотря на ковалентную природу этих соединений, их пластичность не меньше 0.9, что соответствует пластичности элементарных металлов. Противоречие между ковалентной природой и аномально высокой пластичностью этих соединений объяснено [1] параллельным существованием двух систем химических связей: направленных ковалентных серебро-халькоген и ненаправленных металлофильных Ag-Ag. Причем общее количество связей, формируемых

атомом серебра, существенно превосходит 1. Такая трактовка была подтверждена квантово-химическими расчетами [3]. Сказанное дает основание предполагать, что введение халькогенидов серебра в состав ХГС увеличит их пластичность. При этом связность сетки стекла останется большой, что позволит сохранить высокую температуру размягчения.

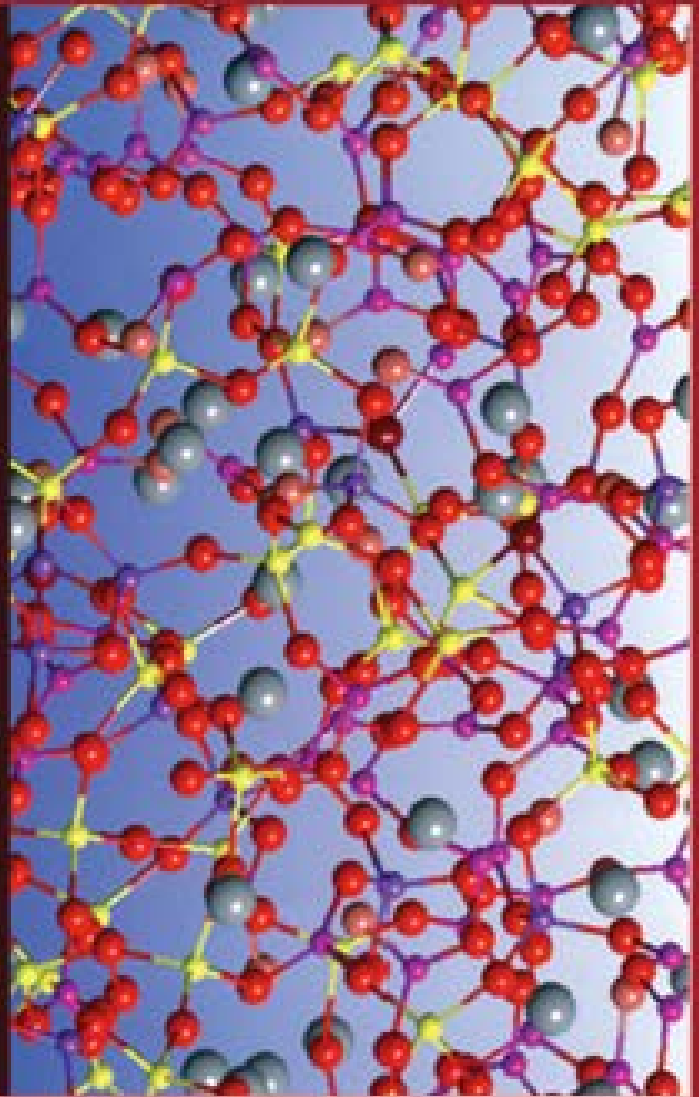
В докладе приведены результаты исследования ряда стеклообразующих халькогенидных систем, экспериментально подтверждающие изложенную концепцию. Так, при введении 0.4 мол. долей Ag_2Se в стекло системы $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ пластичность увеличилась с 0.2 до 0.7, а температура размягчения осталась выше 200 °С.

1. Tveryanovich Yu.S., Fazletdinov T.R., Tverjanovich A.S., Fadin Yu.A., Nikolskii A.B. Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Responsible for Their High Plasticity // Russian Journal of General Chemistry. 2020. V. 90. №. 11. P. 1–2.

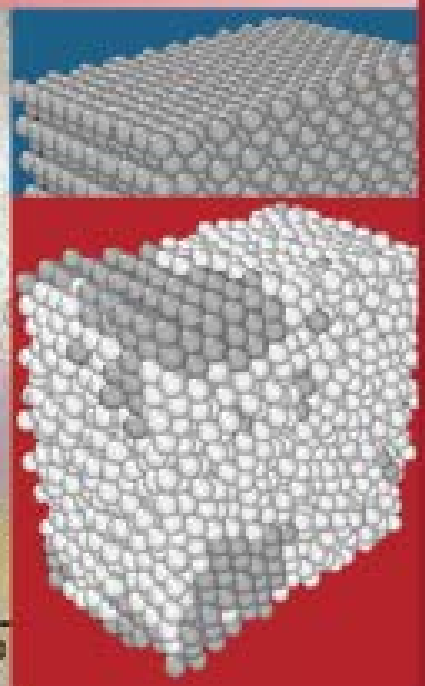
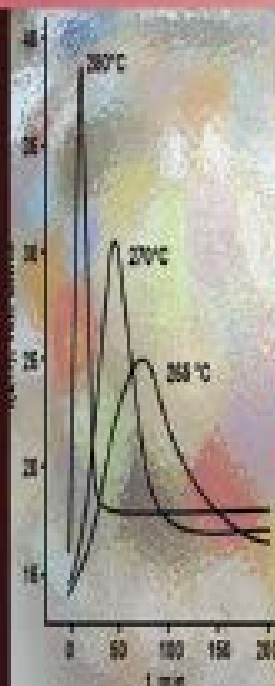
2. Milman Yu. V., Chugunova S. I., Goncharova I. V., Golubenko A. A. Plasticity of Materials Determined by the Indentation Method // Uspehi Fiziki Metallov. 2018. V. 19, №. 3. P. 271—308.

3. Evarestov R.A., Panin A.I., Tveryanovich Y.S. Argentophilic interactions in argentine chalcogenides: first principles calculations and topological analysis of electron density // Journal of Computational Chemistry. 2020. V. 42, №. 4. P. 242–247.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N20-03-00185-A.



1. Природа стеклообразного состояния.
Структура расплавов и стекол. Компьютерное моделирование



MANIPULATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES IN SODIUM BOROSILICATE GLASSES MODIFIED WITH TRANSITION METALS OXIDES

Rysiakiewicz-Pasek E.¹, Cizman A.¹, Antropova T.²

¹ Department of Experimental Physics, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland

² Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Science, Saint Petersburg, Russia
e-mail: Ewa.Rysiakiewicz-Pasek@pwr.edu.pl

Sodium borosilicate glasses (SBS) doped with transition metal oxides are applied in optics (optical switches, display materials), nanoelectronics (magneto-electric recording media), medicine and etc. They can be also used as initial glasses for producing multiferroic nanocomposites. The glass composition determines important physical properties of porous glasses obtained by acid leaching heated glasses as well as porous glass-based nanocomposites exhibits ferroelectric and ferromagnetic phenomena.

The presented work is devoted to investigation of an effect of the iron and nickel oxide content on the electrical properties of both phase-separated (non-porous) and porous SBS glasses as a consequence of variations in their chemical structure. The Dynamic Impedance Spectroscopy (DIS) in wide temperature and frequency range was used to determine the dielectric properties and electrical conductivity of SBS-Ni and SBS-Fe glasses. The structure of glasses with iron (SBS-Fe) oxide (as well as nickel oxide (SBS-Ni)) was determined by various methods namely transmission and scanning electron microscopy (TEM, SEM), X-ray diffraction (XRD), Mössbauer and Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [1 - 3].

The TEM results for SBS glasses with iron [1, 2] confirm existence of interconnected phase structure with iron-containing inclusions. The XRD and Mössbauer spectroscopy results of two-phase glasses revealed the occurrence of amorphous glass matrix phase and the magnetite microcrystalline phase. The presence of two sub-lattices was detected, with Fe³⁺ and Fe²⁺ ions resultant from glass stoichiometry. The surface and structural analysis of SBS-Ni glasses [3] performed by means of XRD, Raman spectroscopy and XPS revealed the presence of nonstoichiometric Ni_xO_y compounds on the glasses. Additionally, analysis of SEM and AFM images confirmed the presence of highly agglomerated clusters of nickel oxides nanoparticles.

The effect of structure and composition of investigated materials on electrical properties characterized by two different conduction mechanisms (namely the hopping between two valence states of iron and the sodium ion) is discussed. The antiferromagnetic properties of SBS glasses doped with NiO and ferromagnetic behavior of SBS glasses doped with Fe₂O₃ was discussed on the basis of structural changes resulting from its modification with transition metal oxides. Presented results clearly demonstrates that doping of the glasses with such metals as iron or nickel can be employed as a straightforward tool for manipulating the structural, magnetic and electrical properties of SBS glasses.

1. Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Antropova T., Gorokhovatsky Yu., Pshenko O., Fomicheva E., Drozdova I. An insight into inorganic glasses and functional porous glass-based nanocomposites // *Materials Chemistry and Physics* 2020. V. 243, article 122585.

2. Cizman A., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Krupinski M., Pshenko O.A., Zarzycki A. Effect of the iron content on the structure and electrical properties of sodium borosilicate glasses: XRD, TEM, Mössbauer, FTIR and DIS spectroscopy study // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. V. 531, article 119847.

3. A. Cizman, K. Idczak, M. Krupinski, M. Girsova, A. Zarzycki, E. Rysiakiewicz-Pasek, E. Zielony, P. Staniorowski, P. Wrzesinska, I. Perlikowski, E. Jach, L. Ermakova, T. Antropova. Comprehensive studies of activity of Ni in inorganic sodium borosilicate glasses doped with nickel oxide // *Applied Surface Science*. 2021. V. 588, article 149891.

The work was carried out under the Polish – Russian joint research project “Ferroelectric, magnetic and optical nanocomposite materials on basis of porous glasses” (2020/2022) and partially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project № AAAA-A19-119022290087-1).

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФТОРЦИРКОНАТНЫЕ СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ РЗ И ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Бреховских М.Н.¹, Батыгов С.Х.², Моисеева Л.В.^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Активированные РЗ ионами фторцирконатные стекла с более широким ИК диапазоном пропускания по сравнению с оксидными стеклами, являются перспективным материалом для создания источников когерентного излучения в широкой спектральной области от УФ до среднего ИК. В настоящее время в большой интерес вызывают материалы, содержащие ионы марганца, в качестве красных люминофоров для светодиодных источников, излучающих теплый белый свет.

Модификация стекол различными анионами или катионами, которые растворимы в расплаве, позволяет изменять свойства стекол непосредственно при их синтезе. Как оптический материал хлор- и бромсодержащие стекла на основе фторида гафния отличаются от фторцирконатных аналогов (стекло ZBLAN) несколько большим пропусканием в ИК области до 8,5 мкм по сравнению с 7 мкм у ZBLAN.

Поскольку многофононные потери в ИК диапазоне во фторидных стеклах примерно на порядок меньше, чем в кварцевом стекле, квантовый выход люминесценции РЗ ионов может быть выше, чем в оксидных стеклах, особенно в ИК диапазоне. Поэтому некоторые излучательные переходы РЗ ионов, не проявляющиеся в силикатных матрицах, реализуются во фторидных стеклах. Спектроскопические исследования показали, что в отличие от фторидных стекол в хлор- и бромзамещенных стеклах вследствие снижения релаксационных потерь наблюдается люминесценция редкоземельных активаторов (Er^{3+} , Tm^{3+}) в среднем ИК диапазоне [1].

Показано, что люминесценция Eu^{2+} в стеклах потушена вследствие безызлучательной релаксации через уровни Zr^{3+} или Hf^{3+} . Однако во фторид-хлоридной стеклокерамике при возбуждении на 370 нм наблюдается голубая люминесценция иона Eu^{2+} , связанная с входением его в кристаллы BaCl_2 , образующиеся после термообработки фторид-хлоридных стекол, что делает их перспективными кандидатами в качестве матрицы для рентгеновских экранов, используемых для визуализации рентгеновского излучения.

Фторцирконатные стекла, легированные ионами марганца, оказались перспективными материалами для применения в качестве люминофоров для светодиодных источников света. Изучена люминесценция ионов марганца в модифицированных фторцирконатных стеклах, легированных различными соединениями марганца, содержащими ионы марганца в различных степенях окисления – от 2+ (MnCl_2 , MnF_2) до 7+ (KMnO_4). Ввиду неустойчивости высоких валентных состояний марганца при высокотемпературных условиях синтеза стекол происходит его переход в состояние 2+. Ионы марганца проявляют в спектрах люминесценции фторидных стекол широкую полосу в области 550 нм, связанную с переходом ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ в ионе Mn^{2+} . Частичное замещение фтора хлором вызывает красное смещение полосы излучения до 590-630 нм в зависимости от концентрации хлора [2]. Изменение спектров люминесценции при замещении фтора другими галогенами может быть связано с увеличением ковалентности связи или изменением симметрии локального окружения ионов марганца при замещении фтора.

1. Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V., Batygov S.Kh., Zhidkova I.A., Fedorov V.A. Glasses on the Basis of Heavy Metal Fluorides // Inorganic Materials. 2015. V.51. No.13. P.1348-1361.

2. Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V., Makhov V.N. et al. Luminescence of Fluorochlorozirconate Glasses Doped with Manganese Ions // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. No. 8. P. 1900457 (1-7).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00407).

РАЗВИТИЕ РОССИЙСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ СТЕКЛА (К 100-ЛЕТИЮ КРИСТАЛЛИТНОЙ ТЕОРИИ)

Ведищева Н.М.¹, Wright A.C.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Reading University, Reading, U.K.
e-mail: ionatali386@gmail.com

В докладе будут рассмотрены этапы развития кристаллитной теории, предложенной А.А. Лебедевым в 1921 году. Впервые для российского слушателя будет рассмотрена критика взглядов Лебедева западными учеными, а также будет проанализирован западный вариант кристаллитной теории, опубликованный в 1930 году Рэндаллом, Руксби и Купером. Особое внимание будет уделено исследованию, представленному в 1936 году Н.Н. Валенковым и Е.А. Порай-Кошицем. Оно явилось поворотным моментом в развитии кристаллитной теории, после чего взгляды на строение стекла, принятые в СССР / России и за рубежом разошлись навсегда. После публикации работ Захариасена в 1932 году и Уоррена в 1933 году прочные позиции в западном мире заняла теория беспорядочной сетки. Она до сих пор лежит в основе теоретических подходов, разработанных в последние десятилетия в США и Западной Европе. В настоящее время наиболее распространенными являются топологическая и механико-статистическая модели. Их главным недостатком является неспособность достоверно описывать изменения структуры стекол в широких интервалах составов, несмотря на использование многочисленных подгоночных параметров. Они также не обладают предсказательной способностью, что является необходимым качеством хорошей модели. В докладе будут приведены примеры расчетов структуры и свойств стекол с использованием этих моделей.

Развитие структурных представлений в СССР, а затем и в России, во многом определилось тем, что при интерпретации рентгеновских данных, описанных в статье 1936 года, Валенков и Порай-Кошиц впервые сделали предположение о присутствии в стеклах сиботактических групп. Лебедев принял эту концепцию и в дальнейшем успешно развивал свой взгляд на строение стекла. В своей работе 1939 года он пришел к выводу о том, что *«стекло состоит из кристаллитов различного состава и размеров»*, а это является огромным шагом вперед по сравнению с первоначальным взглядом на стекло как совокупность неразличимых мельчайших кристалликов. Новый взгляд на структуру позволил Лебедеву ответить в этой же статье на известный вопрос о том, *«что представляет собой стекло – ведро с водой или ведро, наполненное галькой из монокристаллов»* отличным от Уоррена (поддержавшего первый вариант) образом. Лебедев написал, что *«стекло можно сравнить с галькой, сплавленной таким образом, что отдельные кристаллы не разрушены полностью и остались в общей массе в виде островков, соединенных прослойками с искаженной промежуточной структурой»*. К сожалению, Уоррен (1902-1991) не узнал мнения Лебедева, так как статья 1939 года никогда не переводилась на иностранные языки.

Приведенная цитата хорошо иллюстрируется Рисунком 1, где показано химическое строение натриевообратных стекол. Эта концепция была разработана на базе термодинамической модели ассоциированных растворов в 1980-1990-ых годах Б.А. Шахматкиным, сотрудником ИХС РАН. Стекла рассматриваются как суперпозиция химических группировок, стехиометрия которых аналогична стехиометрии кристаллических соединений, существующих в рассматриваемой системе. Структурное подобие химических группировок и кристаллов также предполагается, по крайней мере, на уровне соотношения базовых структурных единиц. Химическое строение стекол характеризуется относительным содержанием в них различных химических группировок. В натриевообратных стеклах присутствуют группировки со следующей стехиометрией: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Их количества определяются термодинамической устойчивостью соответствующих кристаллов. Соединения, которые

плавятся инконгруентно при невысоких температурах ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) менее устойчивы, чем конгруентно плавящиеся ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), что и определяет показанные на рисунке соотношения в содержании группировок.

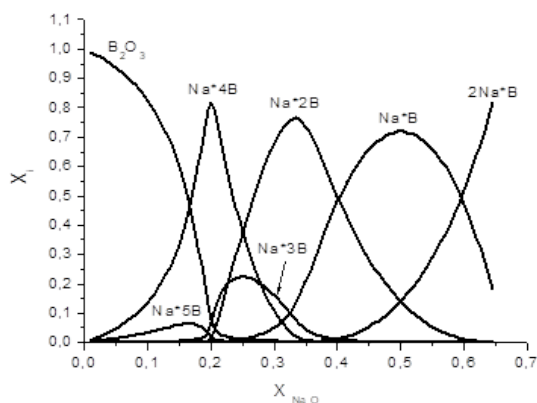


Рисунок 1. Содержание (в мольных долях) химических группировок в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$

Этот рисунок хорошо описывается приведенной выше цитатой. А именно, химические группировки $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ в областях составов, близких к стехиометрическим (20, 33.3 и 50 мол. % Na_2O), могут рассматриваться как аналоги «отдельных кристаллов», которые «не разрушены полностью». А суперпозиция присутствующих здесь же группировок с другой стехиометрией (например, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ в стекле с 33.3 мол. % Na_2O) представляет «соединяющие прослойки с искаженной промежуточной структурой».

Следует отметить, что информация о химическом строении стекол, то есть о содержании в них различных группировок, позволяет рассчитывать широкий круг свойств стекол и их структуру, а также устанавливать количественную связь структура-свойство. Погрешность всех расчетов в среднем сопоставима с экспериментальной ошибкой достоверных измерений. Расчеты выполняются без использования подгоночных параметров и с соблюдением принципа минимальной свободной энергии системы. Этот подход обладает предсказательной способностью. Примеры расчетов будут приведены в докладе.

ИСПАРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$

Шемчук Д.В.¹, Богданов О.А.¹, Лопатин С.И.^{1,2}, Ворожцов В.А.^{1,2}, Столярова В.Л.^{1,2}

¹Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

e-mail: st011089@student.spbu.ru

Проблема термостойкости люминесцентных материалов при использовании в мощных источниках света, таких как прожекторы, фары для автомобилей, железнодорожного транспорта и авиатехники, является весьма актуальной в последние годы. Для этих приложений в настоящее время применяются стеклокристаллические или поликристаллические термостойкие люминесцентные материалы [1]. При разработке стеклокерамики нового поколения с заданными люминесцентными свойствами добавление зародышеобразователей, таких как TiO_2 , наряду с Al_2O_3 [2, 3], например, в кордиеритовую керамику, приводит к объёмной кристаллизации и образованию материалов с мелкозернистой микроструктурой, повышенной прочностью и характерным фиолетовым или

синим цветом. Однако эксплуатации таких материалов при высоких температурах может лимитироваться, в частности, протеканием процессов избирательного испарения компонентов, приводящих к изменению физико-химических свойств стеклокерамики. Ранее термическая устойчивость керамики на основе Al_2TiO_5 была изучена в работе [4]. Температурная зависимость энергии Гиббса образования Al_2TiO_5 из оксидов была рассчитана в интервале температур 298-2174 К [5].

В настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении из молибденовых камер изучены процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы $TiO_2-Al_2O_3$ в интервале температур 2345-2500 К. Работа выполнена методом дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре MS-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Для определения молекулярных предшественников ионов масс-спектра пара измерялись величины энергий появления ионов методом исчезновения ионного тока. Аппаратура предварительно калибровалась по давлению пара фторида кальция.

Установлено, что основными молекулярными формами пара над изученными образцами были TiO_2 , TiO , Al , AlO и Al_2O (в порядке уменьшения парциальных давлений). Идентифицированные молекулярные формы пара отвечали процессам испарения, характерным для индивидуальных оксидов титана и алюминия. Определены концентрационные зависимости парциальных давлений указанных молекулярных форм пара и активностей TiO_2 в интервале составов 10-50 мол. % TiO_2 при температуре 2345 К. Активности TiO_2 в системе $TiO_2-Al_2O_3$ аппроксимированы согласно уравнению Редлиха-Кистера, что позволило получить значения активностей Al_2O_3 и избыточной энергии Гиббса в исследованной системе. Впервые определенные величины активностей компонентов и избыточной энергии Гиббса свидетельствовали о незначительных отрицательных отклонениях от идеальности расплавов рассматриваемой системы при температуре 2345 К.

1. Zhao Y., Xu H., Zhang X., Zhu G., Yan D., Yu A. Facile synthesis of YAG:Ce³⁺ thick films for phosphor converted white light emitting diodes // J. European Ceram. Soc. 2015. V. 35. N 13. P. 3761-3764.
2. Shao H., Liang K., Zhou F., Wang G., Hu A. Microstructure and mechanical properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramics. // Materials research bulletin. 2005. V. 40. № 3. P. 499-506.
3. Hunger A., Carl G., Gebhardt A., Rüssel C. Ultra-High thermal expansion glass-Ceramics in the system MgO/Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂/SiO₂. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 5402-5407.
4. Kim I.J. Thermal stability of Al₂TiO₅ ceramics for new diesel particulate filter applications - a literature review // J. Ceram. Process. Res. 2010. V. 11. N 4. P. 411-418.
5. Kaufman L. Calculation of multicomponent ceramic phase diagrams // Phys. B+C. 1988. V. 150. N 1-2. P. 99-114.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и КН РА (проект номер 20-53-05013).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Яценко Е.А.¹, Гольцман Б.М.¹, Рябова А.В.¹, Яценко Л.А.¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
Новочеркасск, Россия
e-mail: boriuspst@gmail.com

На угольных электростанциях при сжигании угля образуется большое количество золошлаковых отходов (ЗШО), представленных золой-уноса и шлаковым отходом. 22 млн тонн в год. На сегодняшний день в стране накоплено по разным оценкам от 1,4 до 1,8 млрд тонн угольных отходов. На 30 % угольных электростанций емкости существующих золошлаковых хранилищ практически исчерпаны. Под ЗШО отчуждено более 20 тыс. кв. км земельных участков [1]. В настоящее время в России утилизируется (перерабатывается для дальнейшего использования в хозяйственной деятельности) не более 10-12 % таких отходов

[2]. Основным потребителем ЗШО является цементная промышленность, другие варианты их применения практически не изучены.

Геополимеры – это новый класс материалов, представляющий собой трехмерные стеклокристаллические алюмосиликатные материалы, состоящие из последовательных тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , соединенных мостиковым кислородом, в котором положительные ионы (Na^+ , K^+ , Li^+ или Ca^{2+}) уравнивают отрицательный заряд Al^{3+} в четверной координации. При взаимодействии алюмосиликатных материалов с сильнощелочной средой протекают процессы гидролиза, олигомеризации, полимеризации и конденсации. Новообразованный геополлимерный гель связывает между собой непрореагировавшие или частично прореагировавшие частицы силикатов. Весьма перспективным видом геополимеров являются вспененные геополимеры, представляющие собой легкие материалы плотностью менее 1000 кг/м^3 .

Геополимеры можно синтезировать с использованием широкого спектра алюмосиликатных материалов как природного (метакаолинит, песок) так и техногенного (стеклоотходы, в том числе свинец-содержащие, отходы переработки алюминиевого и сталеплавильного производства, отходы бокситов и т.д.) происхождения [3]. Для этих же целей целесообразно применять и ЗШО, что позволяет превратить значительный объем отходов в полезный продукт.

С экономической точки зрения целесообразным является синтез геополимеров по низкотемпературной технологии при температуре до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Наиболее перспективным методом вспенивания является химическое вспенивание с применением различных вспенивающих добавок (перекись водорода, алюминиевый порошок), применение которых ведет к активному пенообразованию. Таким образом, целью данной работы является рассмотрение возможности получения геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов от сжигания угля по низкотемпературной технологии.

Для исследования было разработано две серии составов. В серии 1 основным сырьем была зола-уноса (истинная плотность 2150 кг/м^3), в серии 2 – шлак (истинная плотность 2420 кг/м^3). Основное сырье подвергалось предварительному помолу до размера частиц менее 250 мкм . Смешение компонентов осуществлялось согласно таблице 1 в следующей последовательности: в отдельной емкости смешивали порошок NaOH и воду до получения 12M раствора, к которому далее доливали жидкое стекло и перемешивали в течение 10 минут. Полученную смесь порциями вливали в подготовленный порошок основного сырья и перемешивали в течение 30 минут. Затем при необходимости в смеси добавляли дополнительный порообразователь и снова тщательно перемешивали. Полученную смесь заливали в цилиндрические формы диаметром 24 мм и высотой 25 мм . После выдержки в течение 24 часов образцы извлекали из форм и оставляли при комнатной температуре на 14 суток. После выдержки была исследована плотность образцов. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Шихтовый состав сырьевых смесей и плотность синтезированных геополимеров.

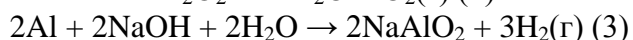
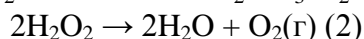
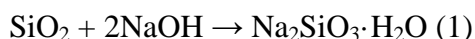
№ состава	Содержание компонента, мас. %						Плотность, кг/м^3
	Зола ТЭС	Шлак ТЭС	Щелочь (NaOH)*	Жидкое стекло	Перекись водорода H_2O_2 (сверх 100)	Порошок алюминия (сверх 100)	
1.1	73	-	2	25	-	-	1760
1.2	73	-	2	25	0,4	-	1500
1.3	73	-	2	25	-	0,1	1180
2.1	-	73	2	25	-	-	1870
2.2	-	73	2	25	0,4	-	1510
2.3	-	73	2	25	-	0,1	1390

*Количество NaOH приведено в пересчете на сухой порошок

Из таблицы видно, что полученные геополимерные материалы обладают более низкой

плотностью, чем исходное сырье, т.е. в материале сформировалась пористая структура. При этом наибольшее влияние на вспенивание оказал порошок алюминия. Перекись водорода проявила меньшую вспенивающую активность. Кроме того, образцы на основе шлака обладали большей плотностью, чем образцы на основе золы, что объясняется большей плотностью исходного шлака.

Механизм вспенивания исследованных смесей можно описать следующим образом. При смешении силикатного сырья с раствором NaOH протекает реакция, описываемая схемой (1), в результате которой образуются щелочные гидросиликаты. При дальнейшем нагревании из гидросиликатов и жидкого стекла выделяется химически связанная вода, пары которой обеспечивают формирование пор. Дополнительное введение и термообработка перекиси водорода ведет к ее разложению по реакции (2). Введение порошка алюминия в щелочную среду ведет к формированию щелочных алюминатов и газообразного водорода по реакции (3).



Анализируя полученные результаты, можно предположить, что для более интенсивного вспенивания геополимерных смесей целесообразно изучить способы их термической обработки. Данный вид обработки позволит, во-первых, вызвать термическое расширение вспенивающих газов, что увеличит их объем, и, во-вторых, снизить вязкость силикатной массы, что упростит ее вспенивание.

На основе полученных пористых геополимерных материалов на основе золошлаковых отходов ТЭС возможно получение широкого спектра изделий от гранул до сложных фасонных изделий. Данный вид материалов может быть использован в строительной отрасли для изготовления легкой огнестойкой изоляции внутренних перекрытий и ограждающих конструкций.

1. Государственный доклад "О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году". М.: Минприроды России. НПП "Кадастр", 2019. 844 с.

2. Яценко Е.А., Смолий В.А., Гольцман Б.М., Косарев А.С. Исследование макро- и микроструктуры пеностекла на основе шлаковых отходов ТЭС // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2012. № 6 (169). С. 127-130.

3. Bai C., Colombo P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review // Ceramics International. 2018. Vol. 44. P. 16103-16118.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект номер 21-19-00203).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Грушко И.С.^{1,2}

¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,

Новочеркасск, Россия

e-mail: grushkois@gmail.com

Исследованы окислительно-восстановительные процессы при плавлении в системе Al-C-Sa-Fe-K-Mg-Mn-Na-P-Si-Ti-B-Cr-F-N-H-O. Реализован метод физико-химического моделирования, основанный на определении глобального минимума энергии Гиббса моделируемой системы на совокупности ограничений, задаваемых системой уравнений

баланса массы. Приведены результаты равновесного состава системы в зависимости от температуры плавления.

Целью работы является расчет вероятных фаз и компонентов золошлаковой смеси при ее плавлении с помощью расчета физико-химических процессов с помощью минимизации термодинамических потенциалов. Данный метод позволяет определять направление протекания процессов, равновесный состав гетерогенной системы, и значения термодинамических параметров рассматриваемой системы.

Задача реализована в программном комплексе Селектор-С, который обеспечивает расчет сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах [1].

В настоящей работе методом минимизации энергии Гиббса исследована система Al–C–Ca–Fe–K–Mg–Mn–Na–P–S–Si–Ti–B–Cr–F–N–H–O, представленная газовой фазой, расплавом и конденсированными фазами.

Рабочий список веществ, потенциально возможных в равновесии, включал 295 зависимых компонентов, в том числе: 160 газов и 53 компонента расплава. Все термодинамические свойства взяты открытых справочников термодинамических свойств индивидуальных веществ [2, 3]. Изобарно-изотермическое равновесие рассчитано минимизацией свободной энергии Гиббса $G(T, P)$.

Исходный химический состав золошлакового материала показал наличие преимущественно оксидов кремния, алюминия, железа, калия, кальция, wt %: SiO₂ 57,13; TiO₂ 0,88; Al₂O₃ 21,46; Fe₂O₃ 10,55; MnO 0,12; MgO 1,73; CaO 2,90; Na₂O 1,11; K₂O 3,28; P₂O₅ 0,13; BaO 0,14; SO₃ 0,07; V₂O₅ 0,03; Cr₂O₃ 0,02; NiO 0,01; LOI 0,43; SUM 99,99.

Эффективность предлагаемого подхода в сочетании с лабораторными экспериментами, базируется на возможности изучения эволюции химического состава систем на основе принципов частичного и локального равновесия в зависимости от изменения независимых факторов состояния с учетом координаты относительного или реального времени.

Шлаки и летучая зола за время сгорания частиц угля не успевают прийти в полное термодинамическое равновесие. Поэтому там присутствуют как закристаллизованные, так и оплавленные фазы, термодинамические свойства которых существенно различаются. Поскольку, термодинамика не занимается вопросами кинетики, а степень кристаллизации это - кинетический процесс, то процесс плавления исследовался методами термодинамики по двум сценариям. В первом, в модели вместо кристаллических фаз, таких как кварц, калиевый полевой шпат, альбит, включались аморфизированные фазы silica_glass, glass_KAlSi₃O₈, glass_NaAlSiO₄ и некоторые другие минералы. Это позволяет учесть режим снижения температуры плавления за счет использования аморфизированных фаз. Во втором сценарии рассматривался идеальный случай – процесс плавления исключительно строго закристаллизованных соединений. Если известен точный количественный состав золы, то решить задачу её плавления можно с самой высокой точностью.

Имитационная модель процесса, протекающего по первому сценарию, показала, что благодаря легкоплавким аморфизированным кварцу и калиевому полевоому шпату, расплав появляется на самых ранних стадиях процесса при температурах 450 °С. По мере увеличения температуры количество расплава медленно увеличивается, и только когда температура достигает 850 °С, рост количества расплава становится обвальным. Увеличение количества расплава происходит, главным образом, за счет уменьшения количества аморфного кварца, аморфизированного калиевого полевого шпата, магнетита и андалузита. Содержание тугоплавких минералов альбита и анортита не меняется, что соответствует экспериментальным исследованиям. Содержание кордиерита также снижается, на завершающих стадиях плавления вместо него образуется муллит. Расплав представлен следующими компонентами SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgCO₃, KSiO₃, их содержание соразмерно с увеличением температуры возрастает, однако основным компонентом остается SiO₂.

Согласно второму сценарию плавление начинается при температурах не ниже 900 °С. Это связано с более высокой температурой плавления кристаллического кварца, в данном случае α -кварца. Остальные минералы, в первую очередь альбит и анортит ведут себя так, как в случае с аморфизированными фазами, за исключением магнетита. Это связано с изменением окислительно-восстановительной обстановки вследствие образования меньшего количества расплава. Магнетит замещается гетитом. Состав расплава с границы плавления кристаллических фаз практически не отличается от расплава, полученного по первому сценарию.

Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1. Твердые фазы, получаемые в результате кристаллизации расплава

Название	Формула	Вес. гр.
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0,12
Фаялит	Fe_2SiO_4	3,68
Андалузит	Al_2SiO_5	2,28
Магнетит	Fe_3O_4	5,38E-06
Энстатит	MgSiO_3	4,30
Кварц	SiO_2	32,05
Калисилит	KAlSiO_4	11,00

Рассмотренная модель плавления золошлакового вещества может быть использована в проведении разнообразных исследований энергетических, технологических и экологических процессов и других проблем, связанных с расчетом утилизации энергетических зол.

1. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения – Новосибирск: Академическое издательство «Гео». 2010. 287 с.
2. Berman R. G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ // J. Petrology. 1988. V. 29. P. 445—522.
3. Chase M. W., Jr., Davies C. A., Downey J. R. et al. JANAF Thermodynamical Tables Third Edition // J. Phys. & Chem. Reference Data. 1985. v. 14. Supplement 1, part 1. p. 926, part 2, p. 1856.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60077\19.

МОЛИБДЕН В НАТРИЙ–ЦЕЗИЙ–СТРОНЦИЕВЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Еремяшев В.Е.^{1,2}, Кориневская Г.Г.^{2,1}, Жеребцов Д.А.¹

¹Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

²Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии

УрО Российской академии наук, Миасс, Ильменский заповедник, Россия

e-mail: eremiashevve@susu.ru vee-zlat@mail.ru

Необходимость переработки и хранения больших объемов радиоактивных отходов (РАО) и возникающие при этом проблемы определяют постоянный интерес к поиску новых вариантов матричных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов различного состава и генезиса, исследованию их структуры и свойств, а также совершенствованию способов их применения.

Оксиды молибдена являются неотъемлемым компонентом значительных объемов высокоактивных радиоактивных реакторных отходов. В соответствии с ранее выполненными исследованиями характер растворимости молибдена в боросиликатных и алюмоборосиликатных стеклах носит ярко выраженную композиционную и структурную зависимость. В боросиликатных стеклах ионы Mo^{3+} , Mo^{4+} и Mo^{5+} могут присутствовать или

временно возникать в небольших количествах в результате флуктуаций концентрации в процессе синтеза или термической обработки и создавать структурные элементы в сетке стекла. При охлаждении матричных расплавов с высоким содержанием молибдена (5-20 мас. %) наблюдается кристаллизация молибдатов. Это значительно снижает гидротермальную устойчивость получаемых материалов и указывает на необходимость совершенствования их состава для более надежной иммобилизации РАО с высоким содержанием молибдена.

Проведенное нами исследование растворимости молибдена было сфокусировано на установление форм вхождения 10 мас. % MoO_3 в алюмоборосиликатных стеклах в зависимости от их химического состава для систем, максимально приближенных к составам матричных материалов, используемых для иммобилизации радиоактивных отходов. Синтез стекол состава $\text{Na}_2\text{O}(10-20\%)-\text{Cs}_2\text{O}(0-10\%)-\text{SrO}(0-5\%)-\text{B}_2\text{O}_3(20\%)-\text{SiO}_2(50\%)-\text{Al}_2\text{O}_3(5\%)-\text{TiO}_2(0-5\%)$ (серия NCSM) с добавлением молибдена был проведен в платиновых тиглях при 1200–1250 °С быстрым охлаждением (закалкой) полученного расплава по методике, описанной ранее [1, 2]. Образцы, не содержащие молибден, были представлены прозрачными и макроскопически однородными отливками неправильной формы, тогда как молибденсодержащие образцы – полупрозрачный материал с характерным белым оттенком. Состав синтезированных образцов (таблица 1) и их однородность были подтверждены методом микрорентгеновского анализа.

Таблица 1. Характеристики синтезированных стекол

Образец	Состав, мас. %						
	Na_2O	Cs_2O	MoO_3	SrO	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
NCSM-1	20	5	–	0	20	5	50
NCSM-2	15	5	–	5	20	5	50
NCSM-5	15	10	–	0	20	5	50
NCSM-6	10	10	–	5	20	5	50
NCSM-9	20	5	10	0	20	5	50
NCSM-10	15	5	10	5	20	5	50
NCSM-11	15	10	10	0	20	5	50
NCSM-12	10	10	10	5	20	5	50

Электронные изображения и карты распределения химических элементов для поверхности скола образцов после их синтеза, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, указывают на однородное аморфное вещество без видимых признаков кристаллизационных процессов и с текстурой, характерной для вязкого течения расплава и стекла.

С целью исследования термостойкости синтезированных образцов была выполнена их термообработка (отжиг) при температуре 600 °С в течение 4 часов по методике, описанной в [3]. Количественный фазовый состав образцов до и после термообработки был изучен с методом рентгеновской дифракции с последующим расчетом фазовых соотношений по методу Ритвельда. Дополнительное исследование структурных и фазовых особенностей полученных образцов было проведено методом ИК-Фурье спектроскопии.

По результатам рентгеновского исследования установлено, что стекла с низким содержанием цезия (NCSM-1 и NCSM-2) в отсутствие молибдена после синтеза и термообработки сохраняют полностью стеклообразное состояние. Аналогично выглядит поведение стекла NCSM-6, в составе которого при высоком содержании цезия натрий частично замещен стронцием. Для стекла NCSM-5, отличающегося высоким содержанием цезия и отсутствием стронция, кристаллизация наблюдается как после синтеза, так и после отжига. Фиксируются кристаллы боратов и силикатов щелочных металлов.

Среди молибденсодержащих образцов полностью стеклообразное состояние и отсутствие кристаллизационных процессов установлено только для стекла NCSM-9, что указывает на распределение молибдена в структуре стекла. Однако после отжига в

структуре данного образца наблюдается значительное изменение, указывающее на кристаллизацию щелочных молибдатов Na_2MoO_4 . В рентгенограмме стекла NCSM-10 рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам Na_2MoO_4 и Cs_2MoO_4 , проявляются сразу после его синтеза и усиливаются после отжига. Аналогичные изменения зафиксированы для стекол NCSM-11 и NCSM-12.

Сделан вывод о том, что после синтеза и отжига основная доля вещества во всех образцах представлена стеклом. Процессы кристаллизации ограничены формированием щелочных молибденсодержащих фаз, которые сильнее проявляются после термообработки в образцах с низким содержанием стронция и цезия.

1. Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I. Thermal Study of Melting, Transition and Crystallization of Rubidium and Caesium Borosilicate Glasses // *Ceramic International*. 2016. V. 42 N 16. P. 18368-18372.

2. Еремяшев В.Е., Осипов А.А., Осипова Л.М. Структура боросиликатных стекол при замещении катиона натрия катионами щелочноземельных металлов // *Стекло и керамика*. 2011. № 7. С. 3-6.

3. Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I. Cerium Influence on the Thermal Properties and Structure of High-alkaline Borosilicate Glasses // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 139. № 2. P. 991–997. doi 10.1007/s10973–019–08472–6.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Челябинской области в рамках научного проекта № 20-43-740005.

СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ AgI В МАТРИЦЕ ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛА

Кочемировская С.В.¹, Тверьянович Ю.С.²

¹*Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого*

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

e-mail: svetlanav.fokina@gmail.com

Одним из основных направлений разработки суперионных твердых электролитов является создание нанокompозитных материалов. Нанослоистые твердые электролиты являются удобными объектами для изучения влияния межфазных взаимодействий на ионную проводимость [1]. Основной задачей исследования было создание композитного материала, в котором AgI обладает суперионной проводимостью при комнатной температуре. Синтезированы нанослоистые композитные пленки на основе халькогенидного стекла состава $(\text{GeSe}_2)_{30}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{AgI})_{40}$ [2] и кристаллического AgI. Синтез многослойных нанокompозитов проводился методом импульсного лазерного напыления.

На рисунке 1А приведено изображение скола пленки, образованной чередующимися слоями халькогенидного стекла приведенного выше состава (CG) и AgI. На сколе хорошо просматривается слоистая структура пленки. Общая толщина пленки составляет 1 мкм, толщина пары слоев CG/AgI, как видно на вставке, составляет 30 нм.

Методом импедансометрии были изучены температурные зависимости проводимости многослойных пленок вдоль слоев. На рисунке 1Б приведены температурные зависимости удельной проводимости пленки с толщиной слоев (10 нм AgI/10 нм CG). В результате композитный твердый электролит после трех циклов термообработки обладает удельной проводимостью $0.3 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при энергии активации проводимости 0,07 эВ и не обнаруживает эффектов, которые можно было бы приписать фазовым переходам AgI.

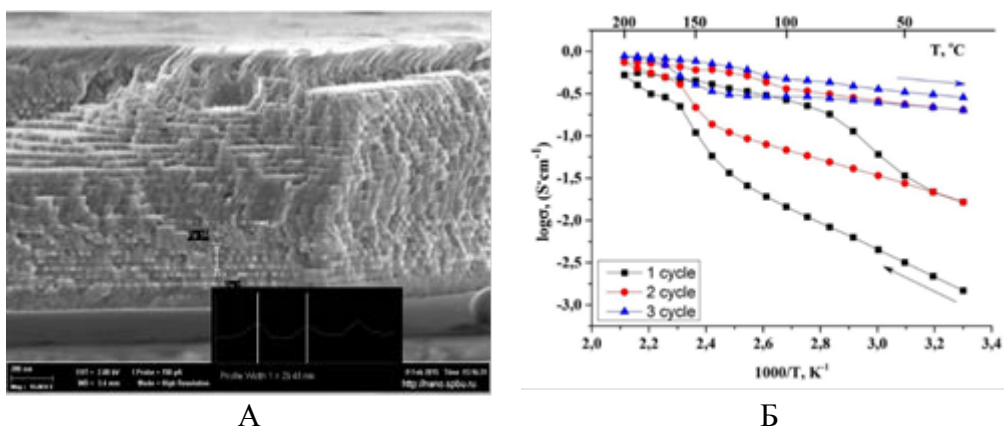


Рис. 1. Микрофотография многослойной тонкой пленки AgI/CG (А). Изменение удельной проводимости многослойной пленки AgI/CG с толщиной слоев 10 нм в процессе трех циклов термообработки нагрев-охлаждение. Стрелками указано направление изменения температуры (Б).

Для выявления причин столь высоких значений электропроводности были изучены фазовые превращения AgI в многослойной пленке. Рентгенофазовый анализ пленки был проведен в процессе нагрева до 200 °С и охлаждения с шагом 10 °С. Как следует из рентгенограмм (рисунок 3), пленка на начальной стадии нагрева содержит только кристаллическую фазу β-AgI. Переход AgI из β- в α-фазу происходит при 140- 170°С. При дальнейшем нагреве до 200°С рентгенодифракционная картина не изменилась. При охлаждении переход из высокотемпературной фазы в низкотемпературную начинается при более низкой, чем 147°С, температуре: T=90°С, подтверждая эффект температурного гистерезиса фазового перехода.

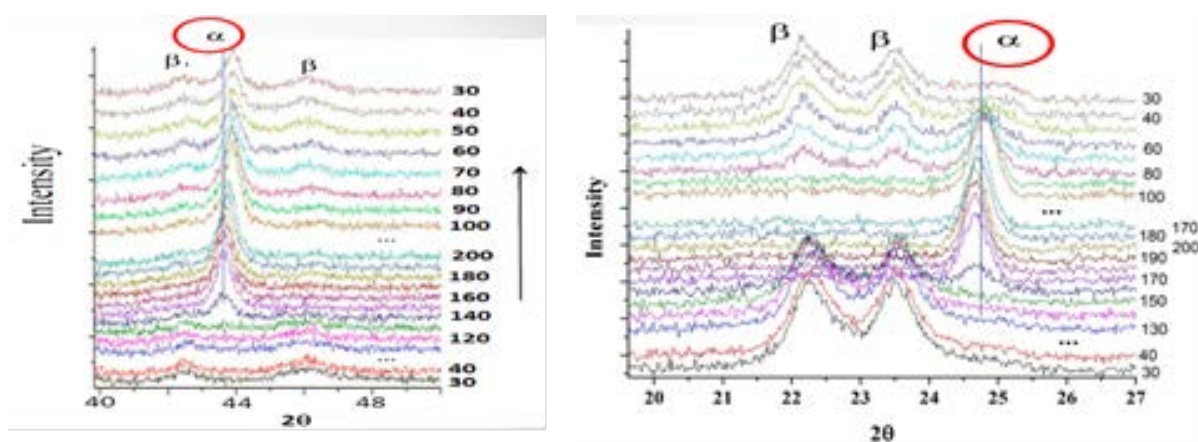


Рис. 2. Температурные изменения рентгенограмм многослойной пленки. Стрелкой указано направление изменения температуры.

На основании приведенных рентгенограмм, можно предположить, что после охлаждения, рефлексы α-фазы уменьшаются, но не исчезают полностью. Это позволяет сделать предположение, что слои стекла, частично, стабилизируют α-фазу, чем и объясняется повышение проводимости композита. Более тщательный РФА при комнатной температуре и при 200°С обнаружил, что при нагревании, при 150°С кроме рефлексов α-AgI, появляются рефлексы неизвестной фазы (X-фазы), которые затем сохраняются и при комнатной температуре.

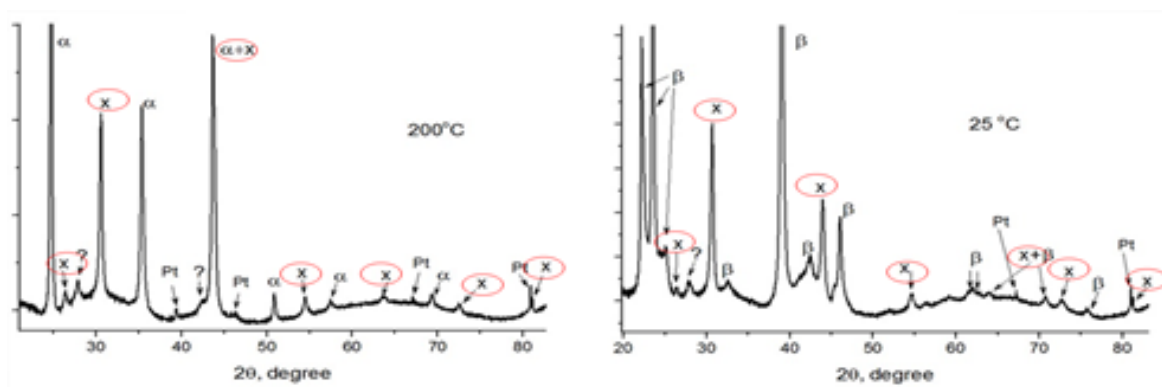


Рис. 3. Рентгенограмм многослойной пленки при 200°C и при комнатной температуре.

А.В. Бандурой [3] было проведено изучение поведения AgI в тонких слоях с помощью квантово-химических расчетов. Оптимизация геометрии изолированных 4-х и 8-ми плоскостных слоев показала, что во всех рассмотренных случаях самопроизвольно протекает существенная реконструкция их атомного строения, в результате которой образуются структуры типа "сендвич".

Реконструированные слои сохраняют гексагональную симметрию и состоят из «пакетов», каждый из которых образован 4-мя моноатомными плоскостями. Две крайние плоскости сформированы атомами йода, а две внутренние – атомами серебра. Связь между пакетами ослаблена, что ведет к увеличению зазора между ними, по которому возможна облегченная миграция ионов серебра. На основе данных полученных в результате моделирования изолированных нанослоев AgI можно предположить, что возрастание удельной проводимости многослойной пленки в результате циклического нагревания и охлаждения может быть связано с указанной реконструкцией слоев AgI вблизи межфазных границ с CG.

1. Sata N., Eberman K., Eberl K., Maier J. Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures. *Nature*. 2000 г., Т. 408, p. 946-949.
2. V. Vassilev, G. Vassilev, J. Dikova, K. Petkov. Glass formation in the GeSe₂-Sb₂Se₃-AgI system. *J. Optoelectronics and advance materials*, Vol. 11, No. 12, 2009, p. 2024 –2028
3. Tveryanovich Yu. S., Bandura A. V., Fokina S. V., Borisov E. N., Evarestov, R. A. Nanolayered solid electrolyte (GeSe₂)₃₀(Sb₂Se₃)₃₀(AgI)₄₀/AgI: A new hypothesis for the conductivity mechanism in layered AgI. *Solid State Ionics*. 2016, Vol. 294, p. 82–89.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Sm, Eu НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СЛОЖНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Мальчукова Е.В.¹, Буазо В.², Теруков Е.И.¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Service de Recherches de Métallurgie Physique CEA, Centre de Saclay, DEN/DANS/DMN/SRMP, 91191,
Gif-sur-Yvette Cedex, France

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

Боросиликатные стекла являются хорошо известными материалами благодаря множеству технологических применений, таких как ударопрочные стекла, оптические стекла и матрицы для иммобилизации ядерных отходов. Интерес к стеклам с добавками Sm³⁺ и Eu³⁺ возрастает с появлением потребности в лазерах и источниках света видимого диапазона, которые могут быть полезны для разработки новых источников цветного света,

флуоресцентных дисплеев, УФ-сенсоров и перестраиваемых лазеров видимого диапазона. Поскольку в ионах Sm^{2+} и Eu^{2+} наблюдалось выжигание долгоживущих спектральных провалов (PSHB), стекла, легированные этими ионами, привлекли большое внимание для использования в качестве устройств памяти высокой плотности. Среди различных способов получения двухвалентных ионов редкоземельных (РЗ) элементов воздействие ионизирующим излучением (в частности, β -облучение) является наиболее простым способом получения практически полного восстановления трехвалентных ионов РЗ элементов (при самых высоких дозах облучения).

Структурная эволюция, а также оптические свойства многокомпонентных боросиликатных стекол с примесями редкоземельных ионов (монодопирование) были изучены и представлены в [1-3]. Однако, содopирование представляет интерес как с научной, так и прикладной точки зрения, поскольку процесс переноса энергии между РЗ ионами, а также его механизмы оказывают значимое влияние на структурные и люминесцентные особенности стеклянной матрицы до и после воздействия ионизирующего облучения. Чтобы понять явления, вызванные облучением, и исследовать влияние процессов окисления-восстановления РЗ ионов на структуру и оптические свойства стекла (например, последствия переноса энергии между РЗ элементами), эффект β -облучения был исследован в сложных боросиликатных стеклах, содopированных ионами Sm и Eu.

В работе приведены результаты анализа влияния Sm, Eu-со-дopирования на процесс восстановления РЗ элементов, а также на люминесцентную активность РЗ-со-дopированного боросиликатного стекла.

1. Malchukova E. and Boizot B. Spectroscopic properties and luminescence decay behavior of pristine and β -irradiated Sm-doped borosilicate glasses// J. of Lumin. 2021. Vol.229. 117662.

2. Malchukova E. And Boizot B. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing irradiation// Matter.Res.Bull. 2010. Vol.45. P.1299–1303.

3. Мальчукова Е.В. Радиационные эффекты в оксидных стеклах, допированных редкоземельными ионами / Е.В. Мальчукова, А.И. Непомнящих, Б.Буазо, Г. Петит // Известия ВУЗов. Физика. 2009. Т. 8/2. С. 104-107.

СТРУКТУРА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Osipova L.M.¹, Osipov A.A.¹, Hruška B.², Chromčíková M.^{2,3}, Liška M.^{2,3}

¹Institute of Mineralogy of SU FRC MG UB RAS, Miass, Russia

²FunGlass, A. Dubček University of Trenčín, Študentská 2, SK-911 50, Trenčín, Slovakia

³VILA–Joined Glass Centre of the IIC SAS, TnUAD, FChPTSTU, Študentská 2, SK-911 50, Trenčín, Slovakia
e-mail: leyla@mineralogy.ru

Известно, что строение и свойства многокомпонентных стекол, в состав которых входят оксиды, не классифицирующиеся ни как типичные сеткообразователи, ни как типичные модификаторы, в значительной степени определяются структурной ролью таких оксидов. Поэтому изучение структуры таких стекол представляет значительный интерес как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения. В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) было выполнено исследование стекл системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$ в двух разрезах с фиксированной концентрацией V_2O_3 : $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(70-x)PbO-30V}_2\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 21$ («А» серия) и $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(35-x)PbO-65V}_2\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 21$ («В» серия) (составы указаны в мол.%). Изучение строения бинарных стекол системы $\text{PbO-V}_2\text{O}_3$ показало, что при содержании PbO до 50 мол.% оксид свинца выступает, главным образом, в качестве модификатора бор-кислородной сетки стекла, а при более высоких концентрациях начинает

возрастать его сеткообразующая роль [1, 2]. Таким образом серия «А» соответствует разрезу, в котором в исходном составе оксид свинца играет роль, преимущественно, сеткообразователя, а серия «В» – разрезу, где в бинарном свинцовоборатном стекле PbO выступает в качестве модификатора.

Зарегистрированные спектры показаны на рис. 1. Видно, что в обеих сериях замещение оксида свинца оксидом алюминия приводит к значительным и существенным изменениям спектров. Структурная интерпретация выделенных в измеренных спектрах полос дана в таблице 1. Из таблицы 1 и рис. 1а («А» серия) следует, что при увеличении содержания Al_2O_3 концентрация изолированных диборатных групп (572 см^{-1}), метаборатных колец $B_3O_6^{3-}$ (621 см^{-1}) и пироборатных димеров $B_2O_5^{4-}$ (821 см^{-1}) уменьшается и в структуре стекла с наивысшим содержанием Al_2O_3 эти анионы присутствуют в минимальном количестве. С другой стороны, постепенный рост интенсивности линии 712 см^{-1} означает увеличение доли цепочек $B_nO_{2n+1}^{(n+2)}$ ($n > 2$) с ростом концентрации Al_2O_3 . Таким образом, замещение оксида свинца оксидом алюминия приводит к постепенному разрушению кольцевых и формированию цепочечных анионов. Одновременно с этим можно отметить, что изменение строения стекол «А» серии на уровне базовых структурных единиц связаны с уменьшением доли ионов Pb^{2+} в сеткообразующей позиции, уменьшением доли полностью деполимеризованных ортоборатных анионов BO_3^{3-} и ростом концентрации пироборатных $B\emptyset O_2^{2-}$ единиц ($3BO_3^{3-} + 2Al_2O_3 \rightarrow B_3O_7^{5-} + 4[Al\emptyset_4]^-$).

Структура бинарного стекла состава $35PbO-65B_2O_3$ (исходный состав для «В» серии) характеризуется высокой концентрацией тетраэдров $[B\emptyset_4]^-$, достаточно высоким содержанием метаборатных треугольников $B\emptyset_2O^-$ и присутствием симметричных треугольников $B\emptyset_3$. Значительная часть $[B\emptyset_4]^-$ и $B\emptyset_3$ входит в состав таких надструктурных группировок, как диборатные группы ($B_4O_5\emptyset_4^{2-}$, 1070 см^{-1}), триборатные кольца ($B_3O_3\emptyset_4^-$) и пентаборатные группы ($B_5O_6\emptyset_4^-$), которым соответствуют полосы 760 и $905-954\text{ см}^{-1}$. Как следует из рис. 1b, замещение оксида свинца оксидом алюминия приводит к последовательной трансформации диборатных групп в триборатные кольца ($B_4O_5\emptyset_4^{2-} + AlO_{6/4} \rightarrow B_3O_3\emptyset_4^- + B\emptyset_3 + [Al\emptyset_4]^-$), а затем, к преобразованию триборатных колец в бороксольные кольца ($B_3O_3\emptyset_4^- + AlO_{6/4} \rightarrow B_3O_3\emptyset_3 + [Al\emptyset_4]^-$). Одновременно с этим имеет место увеличение концентрации метаборатных треугольников $B\emptyset_2O^-$ (полосы высокочастотного контура), причем в стеклах «В» серии эти единицы не образуют кольцевых метаборатных анионов, а являются составной частью метаборатных цепочек.

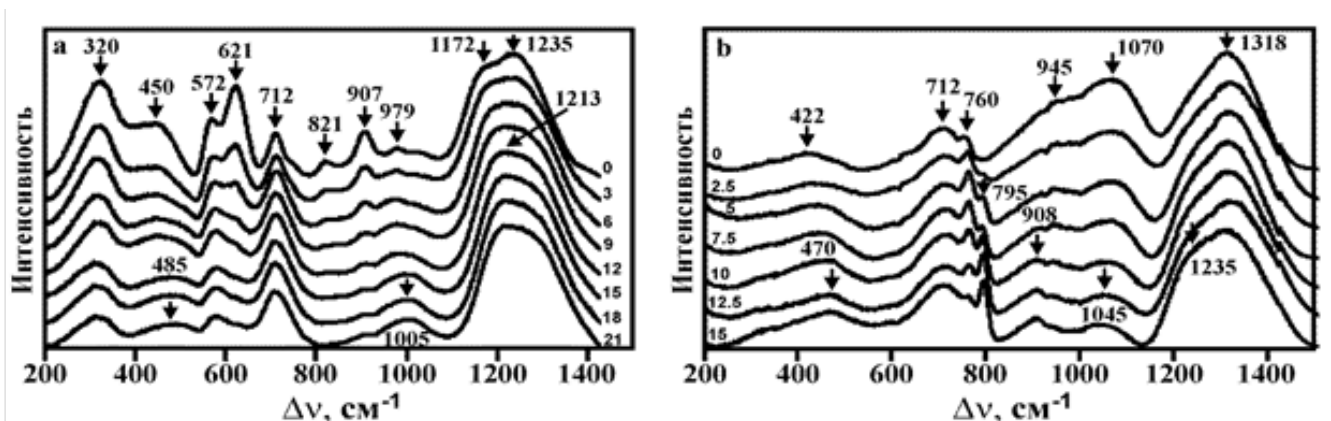


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния стекол системы $Al_2O_3-PbO-B_2O_3$. а – А серия стекол, б–В серия стекол. Цифры у спектров (справа на рис. а и слева на рис. б) соответствуют содержанию Al_2O_3 .

Таблица 1. Структурная интерпретация полос в спектрах КР $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ стекол.

Полоса, см^{-1}	Структурная интерпретация
320, 450	колебания Pb-O связей тетрагональных пирамид PbO_4
572	изолированные диборатные группы
621	«дышащие» колебания кольцевых анионов $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$
712	колебания метаборатных цепочек
760	шестичленные боратные кольца с одним тетраэдром $[\text{B}\text{O}_4]^-$
821	симметричные валентные колебания В-О-В мостиков $\text{B}_2\text{O}_4^{5-}$ пироборатных анионов
907/908	изолированные треугольники BO_3^{3-} («А» серия)/независимые тетраэдры BO_4^- и/или пентаборатные группы $\text{B}_5\text{O}_6\text{O}_4^-$ («В» серия)
940-950, 1065-1075	$\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_4^{2-}$ диборатные группы («А» серия)
975-1010	$\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_4^{2-}$ диборатные группы и/или симметричные валентные колебания 3- и 4-координированных атомов бора в областях, обогащенных алюминием со структурой, подобной структуре $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ («В» серия)
1172	колебания концевых атомов кислорода пироборатных единиц BOO_2^{2-}
1235, 1318	колебания концевых атомов кислорода метаборатных треугольников $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$

Таким образом, в стеклах «А» серии Al_2O_3 работает как сеткообразующий оксид, тогда как стеклообразующая роль PbO уменьшается по мере добавления Al_2O_3 . Последнее означает, что количество ионов Pb^{2+} , образующих собственные структурные единицы, уменьшается при добавлении Al_2O_3 и все больше ионов свинца выступают в качестве компенсаторов отрицательного заряда алюминатных и боратных тетраэдров, а также концевых атомов кислорода тригональных боратных единиц. Как результат, рост концентрации Al_2O_3 приводит к увеличению степени полимеризации стекол «А» серии. В стеклах «В» серии, уменьшение доли тетраэдрически координированных атомов бора на фоне роста концентрации метаборатных треугольников и уменьшения в системе ионов Pb^{2+} , необходимых для компенсации заряда концевых атомов кислорода, предполагает модифицирующую роль Al_2O_3 , тогда как последовательность преобразований $\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{B}_3\text{O}_3\text{O}_4^- \rightarrow \text{B}_3\text{O}_3\text{O}_3$ свидетельствует о сеткообразующей роли Al_2O_3 . Поэтому, можно утверждать, что в стеклах «В» серии оксид алюминия работает и как сеткообразователь, и как модификатор.

1. Takaishi T., Jin J., Uchino T., Yoko T. Structural study of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses by X-ray diffraction and ^{11}B MAS NMR techniques // Journal of the American Ceramic Society. 2000. V. 83. №. 10. P.2543-2548.

2. Chakraborty S., Sivasubramanian V., Singh L.H., Krishnan R.V., Sinha A.K. Anomalous variation of Boson peak and fragility and their correlations with intermediate-range structure in $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 713. P. 95-107.

Работа выполнена в рамках НИОКТР АААА-А19-119042590024-1 и при финансовой поддержке гранта РФФИ-Челябинск № 20-43-740005.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Паклин А.С., Богданов А.И., Мысовский А.С., Непомнящих А.И.
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия
e-mail: al.paklin@yandex.ru

В 2018 году нашей группой [1] были получены результаты по устойчивости к кристаллизации кварцевых стёкол, наплавленных из кварца и кристобалита, которые показали большую стойкость к кристаллизации стекла, наплавленного из кристобалита. Неясна причина различия в устойчивости к кристаллизации, поскольку источником сырья

были кварциты одного генетического типа и как следствие одного химического состава. В данной работе была произведена теоретическая оценка существования структурных отличий у стёкол, наплавленных из кварца и кристобалита, и позволяют ли современные теоретические методы смоделировать структуру кварцевого стекла, совпадающую с реальным стеклом. Для того, чтобы это выяснить, были рассчитаны теоретические модели структуры кварцевых стёкол обоих типов.

Для расчётов структуры кварцевого стекла был использован метод молекулярной динамики (MD) и потенциалов в реактивных силовых полях ReaxFF [2]. Расчёты производились в программном комплексе LAMMPS [3]. В качестве исходных структур были взяты высокотемпературный бета-кварц и высокотемпературный бета-кристобалит. После получения структур виртуальных стёкол они были проанализированы с помощью функций радиального распределения и углового распределения (см. рис 1). Функцию углового распределения мы построили из таблицы ближайших соседей на расстоянии до 2 Å, используя математическую библиотеку qpp [4].

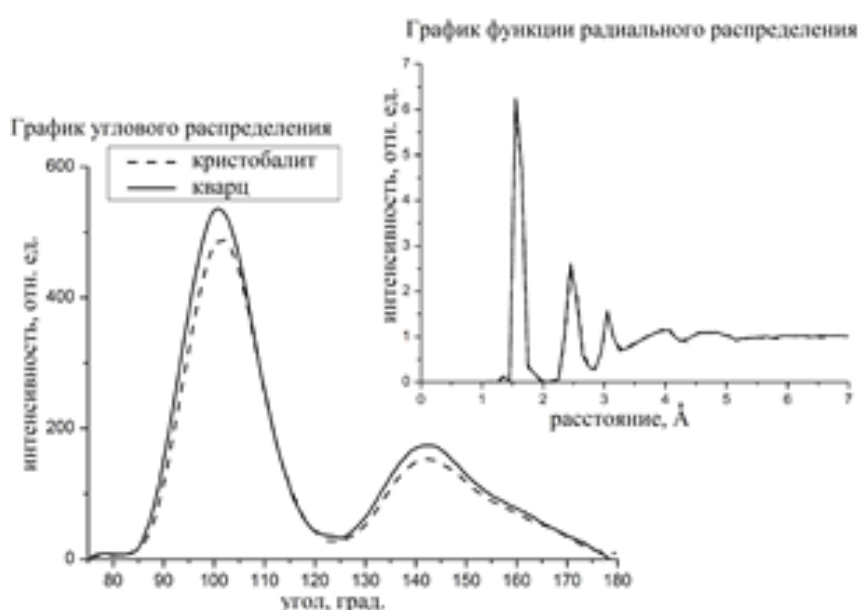


Рисунок 1. Графики функций радиального распределения и углового распределения в кварцевом стекле.

По результатам теоретического исследования подтверждено, что молекулярные структуры обоих типов стёкол обладают сходством и данные модели соответствуют реальным кварцевым стёклам.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0004. Расчеты выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН»

1. A. I. Nepomnyashchikh, A. A. Shalaev, T. Yu. Sizova, A. S. Paklin, A. N. Sapozhnikov, and L. A. Pavlova Onset Temperatures and Kinetics of Quartz Glass Crystallization//Crystallography Reports, 2018, Vol. 63, No. 2, pp. 290–294

2. Van Duin, A. C., Strachan, A., Stewman, S., Zhang, Q., Xu, X., & Goddard, W. A. ReaxFF SiO reactive force field for silicon and silicon oxide systems // The Journal of Physical Chemistry A, 107(19), 2003, 3803-3811.

3. <https://lammps.sandia.gov>

4. <https://github.com/nvpopov/qpp>

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕШЕТОК В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Помигуева А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: pomigueva_a_i@mustr.ru

Исследования процессов лазерного модифицирования кварцевого стекла показали возможность создавать в объеме стекла пучком фемтосекундного лазера различного рода модификации: локальное изменение химического состава, изменение показателя преломления, возникновение анизотропных структур, зависящих от поляризации лазерного пучка (нанорешеток), микропузыри и микрополости, и выделение кристаллической фазы. Особое внимание привлекают возникающие в объеме некоторых материалов под действием сверхкоротких лазерных импульсов нанорешетки - самоорганизующиеся нанопериодические структуры, характеризующиеся изменением плотности и поляризационно-зависимым двулучепреломлением, величина, и, соответственно, фазовый сдвиг, возникающий в проходящем свете, которого зависит от количества, энергии и длительности формирующих его сверхкоротких лазерных импульсов. Ориентация медленной оси двулучепреломления нанорешеток всегда перпендикулярна ориентации плоскости поляризации записывающего пучка. Это позволяет управлять параметрами двулучепреломления и создавать на основе нанорешеток оптические компоненты со сложным профилем двулучепреломления, оптическую память с многоуровневым кодированием [1]. Ранее было показано, что процесс образования нанорешеток в многокомпонентном стекле может сопровождаться процессами химической дифференциации и нанопериодическим перераспределением щелочных катионов [2,3].

В данной работе синтезированы стекла составов $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{GeO}_2$ ($x = 3; 6, 10, 19, 22$) и определены условия лазерного воздействия, при которых происходит формирование нанорешеток, в зависимости от содержания щелочного оксида. Для стекла $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 78\text{GeO}_2$ исследовано влияние частоты следования импульсов на характер модификации натриевогерманатного стекла. При повышенной частоте следования импульсов ($\sim \geq 250$ кГц) под действием 10^5 - 10^6 импульсов в точку внутри и вокруг области модифицирования возникает микрокристаллическая структура, сформированная фазой $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. При добавлении оксида натрия резко увеличивается координационное число германия, часть тетраэдров ($\sim 30\%$) переходит в GeO_5 , появляются кольца с более 6 членами, а также более маленькие кольца (в основном 4-х членные). При дальнейшем добавлении оксида натрия продолжается увеличение 5-координированных единиц и уменьшение тетраэдров, но после концентрации щелочного оксида 20 % скорость смещения структурных единиц заметно падает и наблюдается заметное увеличение немостиковых атомов кислорода. Щелочно-германатные стекла характеризуются «германатной аномалией» - нелинейным изменением свойств при изменении состава стекла. Под действием пучка с более низкой частотой следования импульсов образуются нанорешетки. При этом выявлен необычный рост фазового сдвига в нанорешетках с частотой следования импульсов, начиная со значений 110-125 кГц, не наблюдавшийся в кварцевом и ряде других стекол. Предполагается, что этот эффект связан с уменьшением содержания натрия в нанорешетках под действием термомодифузии.

1. Zhang B. *et al.* Single femtosecond laser beam induced nanogratings in transparent media - Mechanisms and applications. *J. Materiomics*. 2019. V. 5. P. 1-14.
2. Lotarev S.V. *et al.* Light-driven nanopperiodical modulation of alkaline cation distribution inside sodium silicate glass, *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 479. P. 49-54.
3. Lotarev S.V. *et al.* Ultrafast laser-induced nanogratings in sodium germanate glasses, *Opt. Lett.* 2019. V. 44. P. 1564-1567.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 21-53-12026).

КОЛЛОИДНО–ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И ЖЕЛЕЗА (III)

Романенко Е.А.¹, Ермакова Л.Э.¹, Антропова Т.В.², Волкова А.В.¹

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

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: st067858@student.spbu.ru

В основе многих методов получения композиционных материалов на базе пористых стекол (ПС) и областей практического использования ПС лежат процессы сорбции на границе раздела «твердое тело – жидкость». Актуальным и практически значимым является выбор в качестве дисперсионной среды растворов солей железа. Так, например, пропитка ими пористых стеклянных матриц с последующей термообработкой позволяет получать магнитную фазу внутри поровых каналов. Такие материалы могут успешно применяться в качестве матриц для создания мультиферроиков, магнитных мембран и сорбентов. Высокая концентрация ионов железа в промышленной и питьевой воде диктует необходимость поиска эффективных методов их извлечения, среди которых адсорбция является экономически выгодным и простым в эксплуатации методом, и, следовательно, поиска оптимальных сорбентов. В качестве последних перспективно использовать ПС благодаря уникальному комплексу их свойств: термической, химической и микробиологической устойчивости, стабильности свойств во времени в сочетании с регулируемыми структурными характеристиками. Все вышесказанное обуславливает необходимость исследования структурных и электроповерхностных свойств ПС в водных растворах, содержащих ионы железа, что также важно с точки зрения фундаментальной науки для развития существующих представлений о влиянии многозарядных специфически сорбирующихся ионов на коллоидно-химические свойства дисперсных систем.

В настоящей работе были исследованы электрокинетические свойства (электропроводность и число переноса мембран, электрофоретическая подвижность частиц, дзета-потенциал) мембран и частиц из макропористого стекла со средним радиусом пор порядка 100 нм и общей пористостью 0.47, полученного из двухфазного щелочноборосиликатного стекла SBS ($5.9\text{Na}_2\text{O} - 0.3\text{Al}_2\text{O}_3 - 23.3\text{B}_2\text{O}_3 - 70.5\text{SiO}_2$ (мол%)), термообработанного при 700 °С в течение 48 часов, в широкой области значений pH и ионной силы растворов хлоридов натрия (выбранного в качестве индифферентного электролита) и железа (III). Показано, что в растворах хлорида натрия зависимость электрокинетических свойств макропористого стекла SBS от ионной силы электролита носит предсказываемый теорией характер: величины коэффициента эффективности, отражающего вклад ионов двойного электрического слоя (ДЭС) в электропроводность порового раствора, и чисел переноса мембран, дзета-потенциала, рассчитанного с учетом вклада поверхностной проводимости, уменьшаются при увеличении концентрации раствора. Специфическая сорбция многозарядного иона приводит к появлению экстремальной зависимости коэффициента эффективности от ионной силы растворов хлорида железа (III) и области положительного значения дзета-потенциала частиц и мембран из ПС, вследствие сверхэквивалентной адсорбции в слое Штерна. Следует отметить, что при этом изоэлектрическая точка для мембран лежит в области больших значений ионной силы раствора FeCl_3 по сравнению с таковой для пористых стеклянных частиц. По всей видимости, это обусловлено различием в концентрациях ионов железа, необходимых для перезарядки слоя Штерна, в случае отличающегося положения границы скольжения, для мембран проходящей вдоль поверхности поровых каналов, для участвующих в электрофорезе частиц – вдоль их внешней поверхности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Электроповерхностные характеристики высококремнеземных пористых стекол и кварцоидов, модифицированных соединениями металлов» (проект номер 20-03-00544).

НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТЕКОЛ, ОЖИДАЮЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ (ПО МАТЕРИАЛАМ ОТКРЫТЫХ ПУБЛИКАЦИЙ)

Старцев Ю.К.

*Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: startsevyuk@yahoo.com*

«...в будущем ... без неорганических стекол человечеству не обойтись».

О.В. Мазурин (из письма от 02.06.2019)

Реальные успехи разработки новых областей применения стекол свидетельствуют о явном преувеличении предсказаний о бесперспективности дальнейшего изучения стеклообразного состояния конденсированной среды и технологии неорганического стекла. Мнения такого типа высказывались и проводились в жизнь многими. Могу привести в качестве примера высказывание проф. Дэвида Пая из Алфредского Университета (США): «... в 60-ые годы (XX века) исследования стекла прошли через максимум интереса к ним...». По моему глубокому убеждению, тогда, в конце шестидесятых прошлого века, когда неожиданно для себя я начал изучать стекло сначала под руководством Арнольда Семеновича Левина в 12 отделе ОКБ завода «Светлана», а потом в аспирантуре ИХС у Мазурина О.В., был пройден лишь локальный максимум активности работ. После него успешные работы по получению градиентных стекол привели в офисы и в наши дома достаточно быстрый Интернет, сделали доступным обследование наших внутренних органов без разрезов при помощи интроскопов и заменили классический скальпель фокусированным лазерным лучом. А затем стекло оказалось одним из основных рабочих материалов при решении глобальных энергетических проблем, охраны окружающей среды, в информационных технологиях. Столь же сильно преобразовалась техника печати и сканирования документов, в основе которых лежат матрицы микролинз, формируемые диффузионным обменом и/или лазерным нагревом специально разработанных стекол.

Конструктивное решение создания мозаичного зеркала телескопа гигантского размера из полированных пластин, ориентируемых индивидуальными приводами, привело к отказу от применения отливок стекла большого размера для изготовления зеркал телескопов и связанных с этим особенностей отжига и механической обработки многотонных заготовок. Значительно снизилось число работ по поиску стёкол с определёнными значениями показателя преломления и величины дисперсии, так как переход к адаптивной оптике даёт более широкие возможности конструирования нужных оптических систем с минимумом оптических сред, не стеклообразного вида.

Иллюстраций такого типа много, но есть и неожиданные области науки и техники, где применение стекла обещает переход на более высокий уровень и медицинского обслуживания человека, и скоростей передачи больших объёмов информации. Фотовольтаические технологии основаны на фотоэлектрическом эффекте и используются в солнечных батареях на стеклянных подложках с тонкопленочными полупроводниковыми слоями из кристаллического или аморфного кремния, также CdTe и Cu-In-Ga-S. Стекла способны обеспечить достаточную механическую и химическую защиту фотоэлементов.

Другой идеей конверсии солнечной тепловой энергии в электрическую является применение параболических стеклянных зеркал, в фокусе которых ИК излучение Солнца нагревает змеевик из стеклянной трубы, заполненный жидкостью, которая заставляет генератор энергией для производства электричества. У стекол для таких солнечных тепловых коллекторов должны быть высокая механическая прочность, химическая долговечность, и стабильность размеров относительно больших изменений в температуре.

Фотобиореакторы – иной подход для того, чтобы собрать энергию от Солнца. В этом подходе фототрофные микроорганизмы, такие как зелёные морские водоросли, выращенные в стеклянных трубках, при освещении солнечным излучением преобразуют его энергию в химическую через естественный фотохимический синтез.

Наличие надежных данных по свойствам стекол является необходимым условием успешного развития, как стекольной науки, так и стекольной технологии. Поэтому подготовка и издание под руководством и при прямом участии О.В. Мазурина справочников по свойствам стекол и расплавов на русском и английском языках, а затем и информационной базы SciGlass, будут полезны специалистам, работающим в сфере стекольной науки и технологии. С сожалением приходится констатировать, что создание единой информационной системы, описывающей структуру, фазовое состояние и свойства различных классов материалов – стекол, керамики, полимеров, композиционных материалов и т.п., о чем в своё время писали О.В. Мазурин и В.В. Гусаров, в обозримом будущем вряд ли возможно.

Финансирование исследований в области стекла и, в особенности, экспериментальных работ сильно снизилось за последние десятилетия во всех развитых странах. Из этого следует, что нынешние ограниченные возможности исследований следовало бы рационально использовать. Опыт Лаборатории физико-химических свойств стекла и ОАО «Термекс», накопленный за последнее десятилетие прошлого века, в трудные 90ые годы, мог бы быть востребован и теперь, двадцать лет спустя.

Рискну привести несколько частных примеров.

Практически к нулю сведены работы ИХС по поиску новых стеклообразующих систем, склонных к метастабильной ликвации. Если некоторая интенсивная переменная системы (температура, давление и т.д.) резко меняется на конечную величину, то может случиться, что она пересечет линию фазовых переходов первого рода. Введение в равновесную систему наночастиц даже в малых концентрациях способно сделать систему неустойчивой, и в ходе процесса релаксации может развиваться другая фаза. Целенаправленное формирование определенного структурного состояния посредством включения телесных фаз малых размеров – эффективный способ получения материалов с требуемыми свойствами.

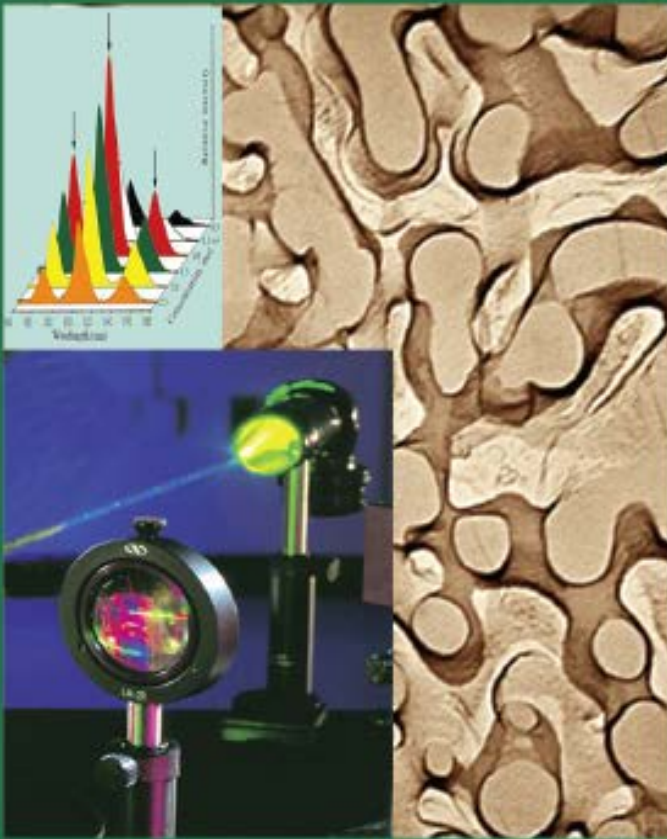
Исследования рассеяния видимого света (Боков Н.А.) и рентгеновского излучения под малыми углами (Голубков В.В.), равно как совершенствование и модернизация методов измерения реологических и электрических свойств стекол и расплавов ушли из ИХС.

Прервались в ИХС исследования ИК спектров с целью получения силовых констант кристаллических соединений и высокотемпературная ИК спектроскопия как метод определения теплофизических свойств стекол и расплавов, необходимых для повышения точности расчета полей механических напряжений в геометрически сложных стеклянных изделиях.

Распался творческий дуэт Клюев-Певзнер – двух инженеров из ЛТИ, – изучавших и получавших высокотемпературные материалы для SOFC и разрабатывавших методы измерения вязкости расплавов при высоких температурах. Упомяну здесь же, что исследование равновесных диаграмм состояния оксидных систем, составившее мировое имя Институту в XX веке, сейчас становится более актуальным, чем это было до нанобума. Теперь такое исследование представляет сложную физико-химическую проблему, которая может быть решена лишь прямым экспериментом над системами с малыми добавками в широком интервале температур.

Энергоэффективная стекольная промышленность завтрашнего дня будет представлена повышенной динамикой, тройными стеклопакетами, новыми низкоэмиссионными стёклами (включая новый четвертый слой поверхности) и технологиями, направленными на сохранение тепла. И, скорее всего, выйдут на рынок вакуумные стеклопакеты и тогда проблема, которой автор занимался более всего: отжиг стекла и расчет напряжений в спаях стекол с другими материалами, – окажется вновь востребованным.

Стекло было, есть и будет давать есть еще многим поколениям стекольщиков...



2. Физико-химические свойства стеклообразующих расплавов и стекол



ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРА СИЛИКАТНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Уголков В.Л., Цыганова Т.А.
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: antr2@yandex.ru

Интерес к оптически прозрачным высококремнеземным пористым стеклам (ПС) [1], возросший в последние годы [2], обусловлен перспективами их использования в качестве матриц при создании функциональных композиционных стекломатериалов для фотоники и микроэлектроники. Такие материалы получают путем внедрения активной компоненты в поры ПС из водно-солевых растворов с последующим нагреванием композита при разных температурах, включая спекание до смыкания пор. Для направленного синтеза композиционных материалов с использованием сорбционных технологий необходимы сведения о параметрах порового пространства ПС-матриц [1, 3] и о функционально-химическом составе внутренней поверхности пор ПС [4], а также об их трансформации при температурном воздействии [5].

Было показано, что повышение температуры тепловой обработки ПС в определенных пределах (до начала вязкого течения в каркасе ПС) приводит к увеличению среднего радиуса и уменьшению площади удельной поверхности пор при практически неизменной общей пористости, что обусловлено структурными преобразованиями глобул вторичного кремнезема в порах при нагревании ПС. Помимо структурных изменений порового пространства термомодифицированных ПС следует принимать во внимание особенности образования и разрушения гидратно-гидроксильного покрова кремнеземной поверхности при нагревании. Это оказывает существенное влияние на формирование адсорбционных центров ПС, основными из которых являются ОН - группы и атомы кислорода в силоксановых мостиковых группах, образующиеся при термическом дегидроксилировании поверхности SiO₂ (кислотные центры Бренстеда и основные центры Льюиса соответственно).

В работе синтезированы образцы (в форме пластин толщиной 1.5 мм) силикатных пористых стекол путем выщелачивания двухфазного стекла 8В-НТ состава (по анализу, мас. %): 6.74 Na₂O – 20.52 В₂O₃ – 0.15 Al₂O₃ – 72.59 SiO₂ в водном 3М растворе HNO₃ и проведено комплексное исследование параметров структуры порового пространства ПС адсорбционными методами (весовым и методом низкотемпературной десорбции азота), поверхностных активных центров (методами селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с заданными характеристическими значениями величины рК_а и ИК спектроскопии), а также термических трансформаций и тепловых эффектов при нагревании пористых стекол (методом комплексного термического анализа) в зависимости от температуры тепловой обработки пористого стекла в интервале 120 - 750 °С.

1. Т. Antropova. Morphology of the Porous Glasses. Colloid-Chemical Aspect // *Optica Applicata*, 2008, vol. 38, no 1, pp. 5-16.

2. Inayat, A., Reinhardt, B., Herwig, J., et. al. Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses // *New Journal of Chemistry*, 2016, vol. 40, pp. 4095–4114.

3. Т. V. Antropova, I. N. Anfimova, G. F. Golovina. Influence of the Composition and Temperature of Heat Treatment of Porous Glasses on Their Structure and Light Transmission in the Visible Spectral Range // *Glass Physics and Chemistry*, 2009, vol. 35, no. 6, pp. 572–579.

4. Т. А. Tsyganova, Т. V. Antropova, S. V. Mjakin, I. N. Anfimova. Features of the Formation of Adsorption Centers of Thermally Modified High-Silica Porous Glasses // *Glass Physics and Chemistry*, 2020, vol. 46, no. 5, pp. 400-404.

5. Antropova T.V., Drozdova I.A., Vasilevskaya T.N., et. al. Structural Transformations in Thermally Modified Porous Glasses // *Glass Physics and Chemistry*, 2007, vol. 33, no. 2, pp. 109-121.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

ЗАВИСИМОСТЬ НЕЛИНЕЙНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ОТ ИХ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ

Арбузов В.И.

СПбГУГА, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: viarb@yandex.ru

Для изготовления крупногабаритных активных элементов (АЭ) мощных импульсных усилителей излучения (МИУИ) требуются лазерные стёкла с максимально низким нелинейным показателем преломления (НПП), n_2 , который индуцируется в них при прохождении через АЭ мощного пучка лазерного излучения. Обычно величина n_2 стекла может быть либо измерена на специальной интерферометрической установке, либо рассчитана с помощью достаточно громоздкой формулы по оптическим постоянным (показателю преломления в зеленой области спектра и коэффициенту дисперсии) [1]:

$$n_2 = 68 \cdot (n_e^2 + 2)^2 \cdot (n_e - 1) / v_e [1.517 + v_e(n_e^2 + 2) \cdot (n_e + 1) / 6n_e]^{1/2} 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2 \quad (1)$$

В [2] эта формула была сведена к более простому выражению:

$$n_2 = 2175 \cdot (n_e - 1.246) / v_e^{3/2} 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2 \quad (2)$$

При этом было показано, что вместо n_e и v_e , можно использовать другую пару оптических параметров, а именно n_d и v_d . Коэффициенты дисперсии определяются как значениями n_e или n_d , так и средними дисперсиями:

$$v_e = (n_e - 1) / (n_F - n_C) \text{ или } v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C) \quad (3)$$

Как правило, лазерные стекла с низкими значениями НПП одновременно являются и атермальными, т. е. стеклами с низкими термо-волновыми искажениями, наводимыми в АЭ мощным лазерным излучением.

У неодимовых лазерных стекол, предназначенных для изготовления крупногабаритных дисковых АЭ МИУИ, значения n_2 не превышают $1.20 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$ [КГСС 0180 ($1.02 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$), LG-760 ($1.03 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$), LG-700 ($1.06 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$), LG-750 ($1.08 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$), LHG-8 ($1.14 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$) и QX/Nd ($1.18 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$)] [3 – 5]. Однако в усилительных каналах МИУИ, кроме АЭ из неодимового лазерного стекла, могут располагаться также и крупногабаритные элементы «белой оптики», которые также испытывают значительные лучевые нагрузки. Поэтому они должны быть выполнены из оптических стекол с возможно более низкими значениями НПП. Поскольку значение n_2 стекла зависит от его оптических постоянных [1, 2], поэтому был проведен количественный анализ их влияния на НПП как лазерных, так и оптических стекол. Для этого из каталога оптических стекол были выбраны некоторые марки атермальных стекол, по формуле 2 были рассчитаны значения их НПП и отобраны те стёкла, для которых n_2 не превышал $1.20 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$. Ими оказались кварцевое стекло, ОК1, ОК2, ЛК3, ЛК6, К1, К2, К8, а также фосфатные кроны ФК 516-678 ($n_e = 1,516$, $v_e = 67,8$), ФК11, ФК 533-685 ($n_e = 1,533$, $v_e = 68,5$) и ФК 527-674 ($n_e = 1,5527$, $v_e = 67,4$).

Из уравнения 2 видно, что минимизация значения n_2 возможна как при уменьшении значений n_d (n_e), так и при увеличении v_e (v_d). В свою очередь v_e (v_d) стекла тем выше, чем меньше его средняя дисперсия и чем больше n_d (n_e) (см. уравнения 3). Иными словами, n_d (n_e) дважды вносят вклад в значение НПП: через уравнение 2 – напрямую, а через v_e (v_d) – косвенно через уравнение 3. Таблица демонстрирует значения НПП лазерных и оптических стекол, рассчитанных по уравнению 2, при разных значениях их средних дисперсий. График, который мог бы быть построен по данным таблицы, представляет собой две прямые, пересекающиеся под небольшим углом в области средней дисперсии, близкой к 0.00690.

На более крутой участок малых средних дисперсий от примерно 0.00630 до 0.00690 попадают точки, отвечающие стеклам ЛК1, кварцевому стеклу и стеклу ОК1. На вторую прямую с меньшим наклоном укладываются все оставшиеся стекла – и лазерные, и оптические. При этом оказалось, что значения n_2 лазерных стекол линейно возрастают от 1.02 до 1.18 при увеличении средних дисперсий стекол примерно от 0.0074 до 0.0082. На эту же линейную зависимость укладываются и фосфатные кроны, а также стекла К2 и К8, небольшие отклонения от нее демонстрируют точки, отвечающие стеклам ЛК3, ЛК6, ОК1, ОК2.

Таблица. Зависимость НПП лазерных и оптических стекол от их средних дисперсий

$N_{\text{нп}}$	Стекло	$n_F - n_C$	$n_2, 1.20 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$
1	ЛК1	0.00631	0.75
2	Кварцевое	0.00680	0.84
3	ОК1	0.00690	0.91
4	ЛК3	0.00700	0.91
5	ЛК6	0.00705	0.90
6	КГСС 0180	0.00742	1.02
7	LG-760	0.00750	1.03
8	ФК11	0.00757	1.05
9	ОК2	0.00759	1.07
10	ФК 516-678	0.00761	1.05
11	К2	0.00762	1.04
12	LG-700	0.00762	1.06
13	LG-750	0.00771	1.08
14	ФК 533-685	0.00778	1.10
15	ФК 527 - 674	0.00782	1.11
16	LHG-8	0.00797	1.14
17	К8	0.00811	1.16
18	QX/Nd	0.00815	1.18

Подводя итог сказанному, можно сделать вывод, что НПП лазерного или оптического стекла будет тем ниже, чем меньше у него показатель преломления в зеленой (желтой) области спектра, чем больше его коэффициент дисперсии и чем меньше средняя дисперсия. Поскольку представленные в таблице оптические стекла типа ФК обладают достаточно низкими значениями НПП (от 1.05 до 1.11), на их основе в принципе можно создать новые неодимовые фосфатные лазерные стекла для АЭ МИУИ. Технология их получения хорошо отработана, поэтому введение в их состав неодима не должно сильно сказаться на ней. Что же касается «белой оптики» для МИУИ, то наряду со значением НПП оптических стекол в расчет принимаются и другие параметры стекол, в частности, термомеханическая прочность и термостойкость. Понятно, что по этим параметрам среди перечисленных выше оптических стекол кварцевое стекло оказывается вне конкуренции, хотя самое широко используемое оптическое стекло с учетом всех его характеристик – К8 – тоже может представлять интерес в вопросе изготовления элементов «белой оптики» для МИУИ.

1. Бондаренко Н. Г., Еремина И. В., Макаров А. И. Измерение коэффициента электронной нелинейности оптического и лазерного стекла // Квантовая электроника, 1978. Т. 5, N4. С. 841 - 846.
2. Арбузов В. И. К вопросу о расчете нелинейного показателя преломления лазерных стекол // Оптический журнал.
3. Campbell J. H., Suratwala T. I. Nd-doped Phosphate Glasses for High-energy/High-peak-power Lasers // J. Non-Cryst. Sol. 2000. V. 263 – 264, P. 318 – 431.
4. Arbuzov V. I., Fyodorov Yu. K., Lunter S. G., Nikitina S. I., Shashkin V. S., Shashkin A. V., Charukhchev A. V., Sirazetdinov V. S. Neodymium phosphate glasses for high-energy and high-pick-power lasers // Glastechnische Berichte – Glass Science and Technology. 2002. V. 75C2. P. 209 – 214.
5. Арбузов В. И., Волюнкин В. М., Лунтер С. Г. и др. Крупногабаритные дисковые активные элементы из неодимового фосфатного стекла для мощных высокоэнергетических лазеров // Оптический журнал. 2003. Т. 70, № 5. С. 68 – 78.

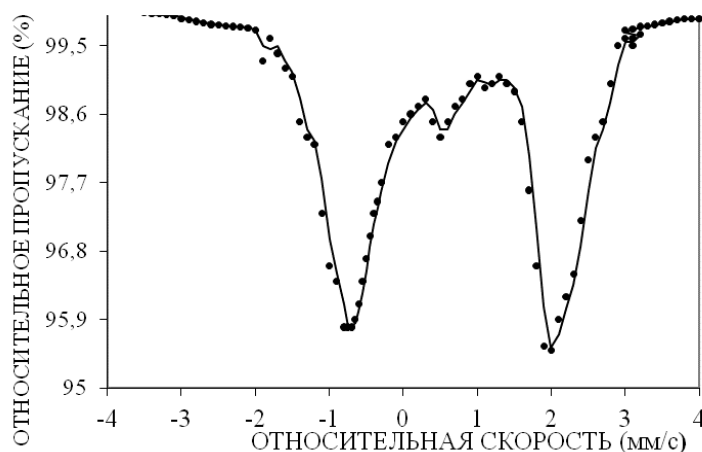
МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК, НАНЕСЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ В Н-БУТИЛАМИНЕ

Байдаков Д.Л., Пузанов А.И., Любавина А.П.

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: chemwood@rambler.ru

Мессбауэровская спектроскопия с использованием изотопов ^{57}Fe является широко распространенным методом изучения локального окружения атомов в халькогенидных стеклах и аморфных пленках [1-3]. Анализ ЯГР - спектров позволяет получить структурную информацию как относительно ближнего порядка вокруг мессбауэровского изотопа, так и химического и структурного порядка на достаточно больших расстояниях (10-20 Å), называемого средним порядком.

Химическим осаждением из растворов халькогенидных стекол в н-бутиламине получены аморфные пленки $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$. Методика нанесения пленок описана в [4].



Мессбауэровский ^{57}Fe -спектр пленок $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$.

С ростом содержания иодида меди в пленках наблюдается увеличение изомерного сдвига на 0,06 мм/с, что можно объяснить увеличением ковалентной составляющей связей в стеклообразной сетке при замене серебра на медь. Более высокая ковалентность связей в цепочке $-\text{Cu-Se-}$ или $-\text{Cu-Se-As-Se-}$ по сравнению с цепочками $-\text{Ag-Se-}$ или $-\text{Ag-Se-As-Se-}$ приводит к возрастанию электронной плотности между атомами селена и его соседями по сетке и к уменьшению суммарной электронной плотности на вакантных 4p-орбиталях селена. Встраивание железа в сетку связей сопровождается большой потерей электронной плотности на железе и уменьшением плотности 4s – электронов на ядре железа-57, что, в свою очередь, приводит к увеличению изомерного сдвига. При возрастании содержания иодида меди происходит увеличение локальной симметрии пленок, о чем свидетельствует сдвиг функции квадрупольного расщепления в область меньших значений Δ . Кроме того, возрастает степень разупорядоченности сетки, о чем свидетельствует большая ширина функции распределения с ростом содержания иодида меди. В трехмерной тетраэдрической сетке локальная симметрия выше, чем в двухмерной планарной решетке с анизотропией связей и расстояний в плоскости сетки и между слоями. Возросшая консервативность и жесткость тетраэдрической сетки влечет большую степень беспорядка.

Таким образом, рост содержания иодида меди и уменьшение концентрации иодида серебра в пленках приводит к трансформации сетки в плане увеличения ее жесткости и консервативности, что, в свою очередь, должно приводить к затруднению ионного переноса в пленках.

Мессбауэровские параметры пленок CuI-AgI-As₂Se₃

Содержание CuI, мол. %	Содержание AgI, мол. %	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Ширина линии Γ , мм/с
Дублет (А)				
10	30	0,63±0,02	2,74±0,02	0,37±0,05
20	26,7	0,64±0,02	2,73±0,02	0,46±0,05
30	23,3	0,67±0,02	2,69±0,02	0,50±0,05
40	20	0,69±0,02	2,59±0,02	0,57±0,05
Дублет (Б)				
10	30	0,80±0,03	1,71±0,04	0,63±0,05
20	26,7	0,82±0,02	1,62±0,05	0,47±0,06
30	23,3	0,84±0,02	1,53±0,04	0,35±0,04
40	20	0,86±0,03	1,46±0,03	0,24±0,04
Дублет (В)				
10	30	0,11±0,02	0,91±0,03	0,24±0,04
20	26,7	0,23±0,02	0,80±0,02	0,41±0,05
30	23,3	0,25±0,02	0,78±0,03	0,45±0,05
40	20	0,34±0,03	0,75±0,02	0,46±0,05

1. Е.А. Бычков, Ю.Г. Власов, Б.Л. Селезнев, В.Г. Семенов. Локальное окружение примесных атомов железа в диэлектрических и ионопроводящих стеклах системы серебро-мышьяк-селен // Физ. тверд. тела. 1989. Т. 31. №4. С. 248-250.
2. A.V. Marchenko, T. Yu. Rabchanova, P.P. Seregin, A.B. Zharkoi and K.U. Bobokhuzhaev. Origin of the Electrical Activity of Iron Atoms in Vitreous Arsenic Selenide // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. N3. P. 246-250.
3. A.V. Marchenko, A.A. Luzhkov, A.N. Rasnyuk, N.P. Seregin and P.P. Seregin. Electron Exchange between Dopant Iron Sites in Glass Films of Arsenic Selenide // Glass Phys. Chem. 2017. V. 43. N2. P. 158-162.
4. D.L. Baydakov. Electrical Conduction of Chalcogenide CuI-AgI-As₂Se₃ and PbI₂-AgI-As₂Se₃ Films Obtained by the Chemical Deposition Method // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. N6. P. 634-638.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАФОСФАТА БАРИЯ

Богданов О.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: bogdanov.oa@iscras.ru*

Фторфосфатные стекла, активированные редкоземельными ионами, обладают хорошими спектрально-люминесцентными и физико-химическими свойствами - низкое содержание ОН, низкая фоновая энергия, широкие границы пропускания, низкий нелинейный показатель преломления [1, 2]. Тем не менее, в данный момент фторфосфатные стекла не нашли широкого применения в качестве активной среды лазеров. Одна из причин ограниченного использования данного типа материалов является их недостаточная изученность, в том числе, в области физико-химических и механических свойств. Целью данной работы является изучения химической устойчивости стекол системы $x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-}94\text{-}x(\text{BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-SrF}_2)\text{-1NdF}_3$ ($x = 2, 5, 10, 20, 30, 40$ мол.%) к воздействию воды и определение механической прочности в зависимости от содержания $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

Синтез стекол проводился в стеклоуглеродном комплекте тигель-в-тигель в атмосфере аргона в течении 40 минут в печи с нагревателями их карбида кремния. Стекломаасса вырабатывалась в формы из стеклоуглерода. Отжиг отливок проводился в муфельной печи при 450°C в течении 10 минут с последующими медленным инерционным остыванием. Образцы в виде дисков предварительно взвешивались, и далее обрабатывались в течении 1 часа в дистиллированной воде при 75°C в термостате. После остывания стекол они повторно взвешивались и определялись потери массы. Проценты потерь массы в

зависимости от концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ представлены на рисунке 1а. Определение механической прочности стекол осуществлялось по методике, соответствующей ГОСТ 9900-2013 (трехточечный изгиб), результаты представлены на рисунке 1б.

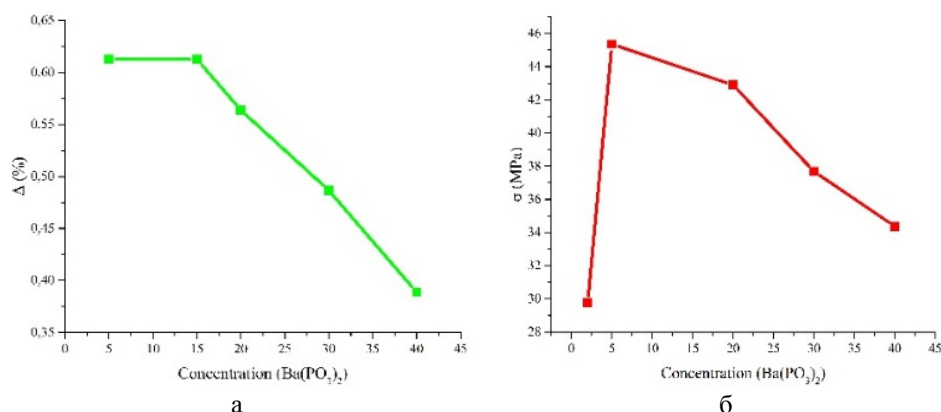


Рисунок 1. Потери массы стекол с различной концентрацией $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ после обработки (а), и пределе прочности данных стекол на изгиб (б)

Как можно видеть, увеличение содержания $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ведет к увеличению стойкости стекла к воздействию воды. Изменение прочности в зависимости от содержания $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ носит менее предсказуемый характер. Как можно видеть из графика 1б, стекло с содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ равным 2 мол. % показывает наименьшее значение предела прочности, что связано с тем, что структура данных стекол носит фактически фторидный характер.

Достаточно резкое изменение хим. стойкости и прочности стекол в районе 15-20 мол.% $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ связано с переходом структуры стекла от ортофосфатной к пирофосфатной структуре [1].

1. Халиев В. и др. Строение и свойства фторфосфатных стекол на основе усовита // Физика и химия стекла. 1990. Т. 4. № 16. С. 529–534.

2. Kolobkova E. и др. Spectral properties of Nd^{3+} ions in the new fluoride glasses with small additives of the phosphates // J. Lumin. Elsevier B.V. 2019. Т. 206, № March 2018. С. 523–529.

СТРУКТУРНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ-ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ НЕФЕЛИНА

Веляев Ю.О.¹, Майоров Д.В.², Кометиани И.Б.³

¹ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия

²ИХТРЭМС КНЦ РАН, Анапты, Россия

³ФГБОУ ВО «Курский государственный университет», Курск, Россия

e-mail: velyaevyo@yandex.ru

История стекла, как материала, используемого человечеством, охватывает порядка шести тысячелетий, однако и на сегодняшний день этот материал не теряет своей актуальности и остаётся востребованным во многих отраслях современной промышленности. Одним из основных компонентов для получения силикатных стёкол является кремнезём, от физико-химических свойств которого во многом зависят и свойства получаемого на его основе стекла [1]. Для придания стекломатериалам различных функциональных свойств, при его получении используются различные добавки, такие как оксид алюминия, который значительно увеличивает прочностные характеристики получаемых стёкол [2]. Кроме того, для снижения хрупкости стёкла покрываются монослоем нанодисперсного кремнезёма [3].

Одним из видов нетрадиционного сырья при получении исходных реагентов (в том числе и многокомпонентных композитов) для производства стекломатериалов может быть минерал нефелин ($(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), добываемый в составе апатитонефелиновой руды АО «Апатит» (г. Кировск, Мурманская обл.). Значительная часть его в настоящее время не используется и направляется в отвал в составе отходов («хвостов») обогащения апатитонефелиновой руды. Этот минерал, содержание которого в отвальных «хвостах» более 80%, обладает рядом уникальных свойств, таких как постоянство состава и возможность его разложения при обычных условиях разбавленными минеральными, и даже некоторыми органическими, кислотами. При кислотном разложении нефелина в раствор переходят алюминий, натрий и калий в виде их соответствующих солей и SiO_2 в форме мономера ортокремниевой кислоты, которая с течением времени полимеризуется с образованием флокул, состоящих из её более высокополимерных форм [4]. Соли алюминия при рН, близких к нейтральной, гидролизуются с образованием хлопьев, которые захватывают в свой объем флокулы SiO_2 , при этом утяжеляясь и оседая с образованием плотного алюмокремнивого осадка (композита).

Процесс полимеризации кремниевой кислоты является контролируемым и лимитируется как температурой реакционной массы, зависящей от концентрации серной кислоты, взятой на разложение, так и временем кислотной обработки нефелина. В свою очередь, от степени полимеризации кремниевой кислоты зависят структурно-поверхностные свойства образующихся алюмокремнивых композитов, которые, в свою очередь, коррелируются с кислотно-основными свойствами поверхности этих материалов. Данная корреляция происходит вследствие того, что образующиеся композиты, как и SiO_2 , содержат поверхностные гидроксильные группы, которые являются реакционными центрами в случае хемосорбции некоторых веществ и при электростатическом межмолекулярном взаимодействия с окружающими молекулами среды.

Целью данных исследований было изучение структурных и кислотно-основных свойств поверхности образующихся при сернокислотном разложении нефелина алюмокремниевых композиционных соединений.

Для получения образцов использовался стандартный нефелиновый концентрат (НК) содержащий, масс. %: Al_2O_3 – 28.48 (Al_2O_3 кислоторастворимый – 25.72); Na_2O – 14.25; K_2O – 7.24; Fe_2O_3 – 3.74; SiO_2 – 43.3, навеска которого загружалась в химический реактор, куда предварительно была залита дистиллированная вода в количестве, необходимом для разбавления H_2SO_4 (1,830 г/см³) до концентрации 12, 14, 16, 18 и 20%. Расход серной кислоты составлял 90% от стехиометрического количества на $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр.}}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$. Разложение проводилось в течение 15 минут при постоянном перемешивании. По окончании разложения кислотонерастворимая часть пульпы отделялась фильтрацией, к фильтрату приливали водный раствор аммиака (1М) до достижения рН 8.50. Полученный в результате гидролиза солей алюминия хлопьевидный осадок отделяли фильтрацией, промывали на фильтре дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на SO_4^{2-} по катиону бария и сушили до постоянной массы при 105°C. Полученные образцы исследовались с помощью растровой электронной микроскопии, а также методами ВЕТ и ВЛН. Изучение кислотно-основных поверхности проводилось согласно методике Паркса [5]. Некоторые из полученных данных приводятся в таблице.

Таблица. Структурные и кислотно-основные свойства алюмокремниевых композитов, синтезированных из нефелина.

Показатель	Концентрация H_2SO_4 , взятой для разложения нефелина				
	12%	14%	16%	18%	20%
рН точки нулевого заряда (рН _{ТНЗ})	6.67	6.27	6.07	5.89	5.80
Удельная внешняя поверхность, м ² /г	385.51	421.61	436.81	443.65	447.54
Средний диаметр частиц ($d=6/(S_{\text{вд.внеш.}} \cdot \rho^*)$), нм	4.69	4.29	4.14	4.08	4.04

$$\rho = 3319 \text{ кг/м}^3$$

Исследования показали, что полученные алюмокремниевые композиты представляют собой бесформенные агломераты, образованные из частиц диаметром от 40 до 300 нм.

Анализ петель гистерезиса изотерм сорбции-десорбции образцов показал, что все они могут быть отнесены к макропористым веществам с щелевидными порами и состоящие из плоскопараллельных частиц, для которых характерна свободная моно-полислоидная адсорбция, а их развитая удельная поверхность (таблица), находится в прямо пропорциональной зависимости от концентрации серной кислоты, в то же время с увеличением концентрации серной кислоты средний диаметр частиц падает. Особый интерес представляют данные точки нулевого заряда полученных образцов, найденные как точка пересечения оси абсцисс экспериментально определённой для каждого образца зависимости удельного поверхностного заряда полученных порошков от значения pH в интервале от 2 до 12. $pH_{ТНЗ}$ снижается прямо пропорционально с увеличением концентрации H_2SO_4 , взятой на разложение НК, что обусловлено, вероятно, распределением гидроксильных групп на поверхности полученных образцов. Как следствие, по менее ресурсоёмкой методике определения $pH_{ТНЗ}$ можно судить о структурно-поверхностных параметрах данных агломератов. Таким образом, исследования показали, что из нефелинового концентрата могут быть получены алюмокремниевые композиты с заданными и достаточно просто определяемыми структурно-поверхностными свойствами, которые в свою очередь могут найти применение при получении функциональных стёкол.

1. Kajihara, K. Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses / K. Kajihara // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2013. – V.1. – P. 121–133;
2. Rosales-Sosa, G.A. High elastic moduli of a $54Al_2O_3-46Ta_2O_5$ glass fabricated via containerless processing / G.A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, Y. Watanabe // *Scientific Reports*. – 2015. – V.5. – 15. – 15233;
3. Еськин С.В., Антиотражающие покрытия для стекол на основе монослоев из наночастиц аморфного диоксида кремния / С.В. Еськин, И.Д. Кособудский, А.Б. Жималов, Н.М. Ушаков, Д.М. Кульбацкий, С.В. Герман, П.А. Музалев // *Физика и химия стекла*. – 2013. – Т.39. – № 4. – С. 592-598.
4. Веляев, Ю.О. Совершенствование технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе нефелина / Ю.О. Веляев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров // *Физика и химия стекла*. – 2011. – Т.37. – № 5. – С. 763-769.
5. Parks, G.A. The zero point of charge of oxides / G.A. Parks, P.L. de Bruyn // *J. Phys. Chem.* – 1962. – V. 66. – P. 967-973.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ИТТРИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

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

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: girsovama@yandex.ru*

В работе получены новые висмутсодержащие композиционные материалы (ВКМ) с переменным содержанием оксида иттрия по технологии [1] на основе силикатных пористых стекол (ПС) (ПС-8В-НТ). Матрицы ПС изготовлены путем сквозного выщелачивания пластин двухфазного стекла заводской варки в водных 3М растворах HNO_3 при кипячении с последующей промывкой в дистиллированной воде, сушкой при 120 °С (ПС-8В-НТ-120). Образцы ВКМ получены при комнатной температуре в подкисленных 0.5 М водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата иттрия (соотношение солей в растворе Bi/Y от 1:1 до 10:1). Затем серия образцов ВКМ была подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [1]) при температурах T от 50 до 870 °С (на воздухе) с изотермическими выдержками в течение 15–160 мин. Тепловая обработка ВКМ и ПС-8В-НТ-120 при $T = 870 \pm 5$ °С приводит к полному закрытию пор и получению монолитных кварцоподобных ВКМ и стекол (КС-8В-НТ-120). В

качестве образцов сравнения в исследованиях использованы ПС-8В-НТ-120 и КС-8В-НТ-120. Проведены исследования ВКМ методом оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000, наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Исследованы спектральные зависимости оптической плотности ВКМ в спектральном диапазоне 250–1100 нм. Выполнены исследования ВКМ методом ближней ИК спектроскопии с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК»), Россия) со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Изучены ИК спектры пропускания ВКМ в области частот 11000–4000 см^{-1} . Исследования ВКМ методами оптической спектроскопии и ближней ИК спектроскопии проводили на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

Проведены исследования ВКМ методом люминесцентной спектроскопии (получены спектры люминесценции) на спектрофлуориметре RF 6000 (SHIMADZU Corp.; источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт, спектральная ширина щели: 1.5–3.0 нм).

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав композитов. Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 25–50 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм^2 и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм. Установлено влияние состава ВКМ (концентрация введенного висмута, иттрия и соотношения Vi/Y в водном растворе) и режима термообработки ВКМ (при T от 50 до $870 \text{ }^\circ\text{C}$, воздух) на их спектральные свойства.

1. Пат. 2605711 Российская Федерация. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцoidного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.: ил.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Авторы признательны н.с. А. В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА И ЭРБИЯ

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

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: girsovama@yandex.ru*

В работе получены новые композиционные материалы (КМ), легированные ионами серебра и эрбия, по технологии [1] на основе силикатных пористых стекол (ПС) (ПС-8В-НТ и ПС-НФФ). Матрицы ПС изготовлены путем сквозного выщелачивания пластин двухфазного стекла заводской варки в водных 3М либо 4М растворах HNO_3 при кипячении с последующей промывкой в дистиллированной воде, сушкой при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (ПС-8В-НТ-120, ПС-НФФ-120) и термообработкой при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (ПС-8В-НТ-650, ПС-НФФ-650). По данным химического анализа ПС-8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин содержат, мас. %: 0.30 Na_2O , 3.14 B_2O_3 , 0.11 Al_2O_3 , 96.45 SiO_2 и 0.55 Na_2O , 6.85 B_2O_3 , 92.56 SiO_2 , 0.04 $|\text{F}|$, следы (≤ 0.01) P_2O_5 соответственно. Образцы КМ получены путем одностадийной пропитки матриц ПС-8В-НТ и ПС-НФФ в водных растворах $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (соотношение солей в растворе $\text{Ag/Er} = 10:1$) с последующей сушкой при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Часть образцов КМ была дополнительно подвергнута

тепловой обработке по специально разработанным режимам [1, 2] при температурах от 400 до 750 °С на воздухе. Проведены исследования КМ методом люминесцентной спектроскопии (получены спектры люминесценции) на спектрофлуориметре RF 6000 (SHIMADZU Corp.; источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт, спектральная ширина щели: 1.5–3.0 нм). Выполнены исследования КМ методом оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000, наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Исследованы спектральные зависимости оптической плотности ВКМ в спектральном диапазоне 190–1100 нм. Проведены исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии в области частот 11000–4000 см⁻¹ с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 со спектральным разрешением 2 см⁻¹. Исследования КМ указанными методами проводили на образцах толщиной 1.0 ± 0.15 мм и 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре. В качестве образцов сравнения использованы матрицы ПС-8В-НТ и ПС-НФФ. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав композитов. Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 25–50 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для Mn-K_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.00 ± 0.15 и 1.50 ± 0.15 мм. Установлено влияние режима термообработки матриц ПС-8В-НТ и ПС-НФФ (при одинаковых условиях пропитки в водном растворе 100Ag/10Er) на состав КМ (концентрация серебра и эрбия), и на их спектрально-люминесцентные свойства.

1. Girsova M.A., Antropova T.V., Golovina G.F., Anfimova I.N., Kurilenko L.N., Arsent'ev M.Yu. Synthesis and spectral-optical properties of composite materials based on high-silica porous glasses doped by iodides of silver and erbium // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 704, article 012004.

2. Пат. 2605711 Российская Федерация. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцеидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.: ил.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Авторы признательны н.с. А. В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОРИСТОГО СТЕКЛА, НАСЫЩЕННОГО ФЛЮИДОМ

Гусейнов Г.Г.^{1,2}

¹ ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

² ФГБОУ Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия
e-mail: guseinovgg@mail.ru

В различных областях науки и производства находят широкое применение пористые материалы, насыщенные жидкостью или газом.

Для всестороннего их изучения необходимы исследования их теплофизических свойств, в частности, коэффициента теплопроводности.

Исследования показывают, что пористые среды, насыщенные жидкостью или газом являются сложными объектами, для изучения теплофизических свойств.

Пористые среды, насыщенные флюидами недостаточно экспериментально исследованы в широкой области параметров состояния [1].

Работа была проведена с целью изучения поведения эффективной теплопроводности пористого стекла, насыщенного н-гексаном, при различных температурах и давлениях.

Ставилась задача выяснения влияния н-гексана, находящегося внутри пор, на поведение эффективной теплопроводности гетерогенного материала, как пористое стекло.

Объектами исследования были выбраны спеченные, имеющие твердый каркас материалы из стекла - пористые стекла марки ХСЗ, типа Л80, со средней пористостью 40%, средним размером пор $16 \cdot 10^{-6}$ м., диаметром $42 \cdot 10^{-3}$ м., и толщиной $3055 \cdot 10^{-6}$ м.

Выбранный материал был химически стоек к исследуемому веществу н-гексану.

Теплопроводность чистого вещества - н-гексана, хорошо изучена в широкой области параметров состояния, включая критическую область [2].

Измерения эффективной теплопроводности пористого стекла, насыщенного н-гексаном, проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя, с погрешностью, не превышающей 1,2% [3, 4].

Пористые стекла, насыщенные флюидом, представляют сложную систему, состоящую из различных фаз - (твердое тело, жидкость и газ) [5].

Экспериментально исследована эффективная теплопроводность пористого стекла, насыщенного н-гексаном в интервале температур 290-370К, при давлениях 0.1 МПа и 10МПа. Выявлено влияние температуры, давления и самого вещества на ход и поведение эффективной теплопроводности. Показано, что с увеличением температуры эффективная теплопроводность пористого стекла, насыщенного н-гексаном растет, и в основном, тепло передается теплопроводностью, через стекло - аморфное вещество.

Наблюдено увеличение эффективной теплопроводности с ростом давления.

Рост эффективной теплопроводности в интервале температур составляет до 12%.

Показано не соблюдение аддитивности теплопроводности для гетерогенных сред. Проведенные исследования показывают, что передача тепла в пористых- гетерогенных средах, в основном, передается по скелету – аморфному материалу, и только его часть передается по флюиду, находящемуся в межпоровом пространстве.

1. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 247с.

2. Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352с.

3. Гусейнов Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности // Вестник Казанского технологического университета, 2014, Т. 17, № 23, С. 299-305.

4. Guseinov G.G., Abdulagatov I.M. Thermal-Conductivity Measurements of Aqueous Orthophosphoric Acid Solutions in the Temperature Range from (293-400) K and at Pressures up to 15 MPa. // Int. J. Thermophys. (2014), v. 35, N 2, 35:218-245.

5. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. - 319с.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСТВОРАХ ПРОСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ермакова Л.Э.¹, Кузнецова А.С.^{1,2}, Антропова Т.В.²

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

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН,

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: l.ermakova@spbu.ru

Проблема развития современных технологий выдвигает задачу разработки научных основ создания новых экономичных оптических материалов, новых наноструктурированных материалов для разработки современных сверхчувствительных аналитических методов, материалов с программируемыми рабочими характеристиками для мембранных и сорбционных технологий, нано- и микроэлектроники. В настоящее время возрос интерес к композитным наноструктурированным материалам, полученным с использованием пористых кремнеземных матриц. В качестве таких матриц, создающих условия ограниченной

геометрии, успешно используются микропористые стеклообразные материалы (МИП), полученные путем химического травления щелочборосиликатных стекол с двухкаркасной структурой, и макропористые стеклообразные материалы (МАП), получаемые из микропористых путем дополнительной щелочной обработки. С фундаментальной точки зрения пористые стекла и нанокомпозиты на их основе могут также рассматриваться как модельные системы, позволяющие изучить закономерности изменения характеристик поверхности в зависимости от ее химического состава, степени дисперсности и геометрических параметров нанообъектов, методов и условий их получения, а также установить особенности транспортных процессов в канальных наноструктурах в зависимости от вида и способа модифицирования поверхности пор.

К основным электрокинетическим характеристикам нанопористых материалов относятся поверхностная проводимость, обусловленная вкладом ионов двойного электрического слоя (ДЭС) в удельную электропроводность порового раствора и электрокинетический потенциал (ζ), соответствующий границе скольжения в электрокинетических явлениях. Влияние поверхностной проводимости может быть охарактеризовано с помощью коэффициента эффективности α , равного отношению удельных электропроводностей порового и равновесного свободного раствора.

Исследования электрокинетических характеристик проводились для микро- и макропористых (МИП и МАП) высококремнеземных стеклообразных мембран с радиусами пор 1.3-2.3 нм (МИП) и 11-27 нм (МАП), соответственно, полученных из базового двухфазного натриевоборосиликатного стекла 8В-НТ. Измерения проводили в растворах, содержащих одно-двух- и трехзарядные противоионы (нитраты серебра и калия, хлориды натрия, никеля, лантана и железа) при одинаковой ионной силе I (10^{-4} -0.1 М, естественные значения рН) электролитов различного состава, то есть при одинаковой степени перекрытия ДЭС в поровых каналах мембран.

Анализ полученных результатов показал, что значения α снижаются с ростом размера поровых каналов при переходе от микропористых мембран к макропористым, а также с увеличением ионной силы I растворов для всех исследованных мембранных систем в согласии с классическими теоретическими представлениями о вкладе ионов ДЭС в электропроводность порового раствора. На соотношение величин электропроводности порового и свободного раствора влияет комплекс различных факторов, включающий различия в концентрациях ионов и их подвижностей (эквивалентных электропроводностей) в поровых каналах и в равновесном электролите, которые, в свою очередь, зависят как от параметров самих ионов, так и от заряда поверхности поровых каналов и, в случае микропористых стекол, от структуры вторичного кремнезема в поровом пространстве. Увеличение заряда противоиона в исследованных системах приводит к росту величин α как для микропористых, так и для макропористых мембран при постоянной ионной силе в области $I \leq 10^{-2}$ М. При близких величинах средних радиусов пор наблюдается уменьшение поверхностной проводимости с ростом специфичности однозарядного противоиона. Наличие высоких концентраций гидролизированных форм в растворах хлорида железа (III) приводит к тому, что снижение подвижности противоионов в порах для растворов хлорида железа настолько велико, что для микро- и макропористых мембран наблюдаются достаточно широкие концентрационные области, в которых электропроводность поровой жидкости меньше, чем равновесной объемной ($\alpha < 1$).

Анализ величин электрокинетических потенциалов, найденных из измерений потенциалов течения с учетом поверхностной проводимости и перекрытия ДЭС, показывает, что микро- и макропористых мембран наблюдаются обычный для пористых стеклообразных материалов характер зависимостей ζ -потенциалов от ионной силы электролита – для МИП мембран в разбавленных растворах величины $|\zeta|$ перестают возрастать, что может быть связано как с изменением границы скольжения в поровых каналах вследствие роста степени набухания вторичного кремнезема, так и с недостаточной строгостью теории при малых электрокинетических радиусах. Для МАП стекла наблюдается

соответствующая теоретическим представлениям о структуре ДЭС практически линейная зависимость $|\zeta| - \log I$ в исследованном диапазоне концентраций.

Изменение морфологии порового пространства, а также увеличение взаимодействия противоиона с поверхностью, приводящее к росту заполнения штерновского слоя с увеличением заряда катиона, приводит при постоянных ионных силах к уменьшению абсолютных значений электрокинетических потенциалов с ростом специфичности однозарядного катиона и ростом заряда противоионов в ряду Na^+ , Ni^{2+} , La^{2+} . Для растворов хлорида железа наблюдается сверхэквивалентная адсорбция противоионов в штерновском слое, что приводит к появлению положительной области ζ - потенциалов, хотя заряд поверхности остается отрицательным.

Исследования электрокинетических характеристик проведены также для пористых стеклообразных материалов модифицированных соединениями металлов – мембран, содержащих магнетит в составе кремнеземного каркаса (оксид железа(III) добавляли в шихту при варке стекла), и мембран, содержащих в поровом пространстве иодид серебра, который образуется в поровых каналах в результате обработки иодидом калия пористого образца, пропитанного нитратом серебра. Анализ полученных результатов показал, что в индифферентном электролите в нейтральной области pH для МИП образцов модификация материала практически не сказывается на величинах коэффициентов эффективности и электрокинетических потенциалов для железосодержащих образцов. Для содержащих и не содержащих магнетит МАП мембран поверхностная проводимость от состава образца практически не зависит, тогда как введение магнетита в структуру кремнеземного каркаса приводит к росту величин $|\zeta|$. Наличие в структуре МИП материала иодида серебра приводит к небольшому росту как величин α , так и абсолютных значений электрокинетического потенциала. Для МАП материалов, содержащих иодид серебра, наблюдается противоположная тенденция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00544а. Часть работы, касающаяся получения образцов исследованных материалов выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И СТРОЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СЕРДЦЕВИНЫ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Исхакова Л.Д.¹, Милович Ф.О.¹, Лихачёв М.Е.¹, Липатов Д.С.²

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Научный центр волоконной оптики
им. Е.М. Дианова, Москва, Россия*

*Институт химии высокочистых соединений им. Г.Г. Десятых Российской академии наук
, Нижний Новгород, Россия*

email: ldisk@fo.gpi.ru

Методами аналитической электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ, энергодисперсионный микроанализ и дифрактометрия) изучены распределение элементов, явления фазового расслоения и образования нанокристаллов в сердцевинах активированных редкоземельными элементами преформ и волоконных световодов (ВС) на силикатной основе. Для изготовления ВС использован модифицированный метод MCVD. Ионами-активаторами являлись редкоземельные элементы (РЗЭ) Yb, Yb/Er, Er, Ho, Tb, Sm и Pr. Составы стекла сердцевины соответствовали системам $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{F}$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{F}$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{F}$, $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{F}$ и $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$. Выбор составов и характера распределения элементов в сердцевинах были направлены на решение задач по созданию различных типов световодов с заданными профилем показателя преломления (ППП), количеством мод, диаметром

сердцевины, числовой апертурой, и оптическими потерями. В работе обобщены экспериментальные данные по оптимизации составов кварцевого стекла, обеспечивающих вхождение предельно высоких концентраций РЗЭ с высокой однородностью распределения элементов в ВС для лазеров и усилителей, а также возможности использовать явления фазового расслоения для создания гибридных ВС с наличием обогащённого РЗЭ слоя с высоким поглощением.

Анализ распределения элементов прослежен с начального этапа процесса изготовления ВС – получения консолидированного пористого слоя. Показано, что неомогенность распределения элементов на данном этапе помимо условий осаждения компонентов обусловлена также микроструктурой слоя. Слой представляет собой ажурную сетчатую структуру, в которой микронных размеров плавленные участки стекла связаны стеклянными нитями наноразмерной толщины с образованием пронизывающих слой пор с сечением в интервале 4-8 микрон. В зависимости от состава и условий формирования пористого слоя можно выделить четыре основных типа преформ в соответствии с характером распределения элементов по их сечению: куполообразная, с кольцевыми слоями, с перистой структурой и гибридная структура с кольцевым поглощающим слоем.

Показано, что использованный метод MCVD позволяет изготовить ВС с высоким уровнем фторирования (до 2 ат. % F). Со-легирующее стекло сердцевины фтором, существенно снижающим показатель преломления стекла, позволяет создать ВС с увеличенным диаметром сердцевины и высоким качеством пучка.

Максимально достижимый уровень концентраций РЗЭ в стекле сердцевин рассмотрен с двух позиций. Одна из них – определение максимально высокого содержания РЗЭ в ВС с однородностью сердцевины на наноуровне, низкими оптическими потерями и превосходными лазерными характеристиками. Вторая – рассмотрение пределов изменения концентраций в стёклах сердцевин с фазовым расслоением.

Проведен анализ предельно достижимых концентраций РЗЭ с однородной сердцевиной в системах с со-легирующими компонентами, повышающими растворимость и подавляющими кластеризацию ионов РЗЭ, такими как $Al_2O_3 - P_2O_5$. Установлено, что в алюмосиликатных ВС с высокими оптическими характеристиками концентрация Yb достигает 3.1 ат. %, и в некоторых образцах концентрация оксида иттербия превышала концентрацию со-легирующего компонента - оксида алюминия. В исследованных образцах с фосфатосиликатными сердцевинами содержание иттербия достигало 1.9 ат.%. При реализации гибридных световодов перспективным оказалось создание тонких поглощающих кольцевых слоёв, легированных РЗЭ, с максимально однородным распределением компонентов. Для усиления рабочей гибридной моды достаточным оказалось содержание РЗЭ в пределах слоя до 0.2 ат. %.

В сердцевинах преформ из фосфатосиликатного стекла с высоким содержанием легирующих оксидов наблюдалось явление фазового расслоения двух типов: «капельного типа» и расслоение с образованием взаимопроникающих фаз. Расслоение капельного типа проявляется в преформах с кольцевой структурой и заключается в появлении на периферии фосфатосиликатных слоёв включений псевдосферической формы (капельных включений) микронных размеров с повышенным содержанием фосфат-ионов (до 17÷18 ат. % P и 3.5÷5.5 ат. % Si). В этих каплях концентрируются также Yb и Er, содержание которых варьируется в пределах 5÷16.5 ат. % и 0.7÷2.3 ат. % соответственно. При этом объём фазы, выделяющейся в виде капель, мал. Исследование участка с капельным расслоением показало, что все его зоны являются рентгеноаморфными стёклами. Нанокристаллические включения в них отсутствуют. В исследованных образцах все зоны участков с капельным расслоением являлись рентгеноаморфными стёклами и не содержали нанокристаллических включений. Стекло «капель» неомогенно по составу на наноуровне, в нём выделяются наноразмерные зоны, обогащённые РЗЭ.

Второй тип фазового расслоения с образованием взаимопроникающих фаз стекла с разным составом наблюдался в алюмо-фосфатосиликатных стёклах сердцевин с молярным

соотношением Al/P близким к 1 или с небольшим избытком Р. Одна из фаз была обогащена Al_2O_3 и P_2O_5 , вторая содержала больше SiO_2 . Если содержание Р и Al не превышало 4 и 3 ат. % соответственно, нанокристаллические включения в них отсутствовали. Процессы образования нанокристаллов наблюдались в образцах достаточно высоким содержанием иттербия (от 0.5 до 1.8 ат.%). В качестве нанокристаллических включений обнаружены либо только $YbPO_4$, либо $YbPO_4$ и кристобалит. В высокотемпературном процессе вытяжки ВС нанокристаллы кристобалита ($T_{пл.} 1713^\circ C$) исчезают, некоторая часть кристаллов $YbPO_4$ ($T_{пл.} \sim 1950^\circ C$) может сохраниться, но размер нанокристаллов уменьшится.

Полученные результаты были использованы при выборе оптимальных составов сердцевин волоконных световодов и позволили изготовить ВС с высокими оптическими характеристиками для лазеров, усилителей, спектрально-селективных поглотителей и многих других практических применений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки проект, 0025-2019-0001 и Российского научного фонда, проект 20-19-00347.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНО – ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ, СОАКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ И ТУЛИЯ

Колобкова Е.В.^{1,2}, Кузьменко Н.К.¹

¹ *Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

² *Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия*
e-mail: kolobok106@rambler.ru

Интерес к спектральному диапазону 1.8-2 μm связан с необходимостью создания мощных источников света для лазерных локаторов ИК-диапазона (ЛИДАР), лазеров для медицинских и военных приложений [1]. В качестве активных сред для работы в этом диапазоне могут быть использованы кристаллы и стекла, активированные ионами гольмия или тулия. В связи с этим появилось большое число работ, посвященных стеклам различных составов, активированных ионами Tm^{3+} , для создания волоконных лазеров, работающих на длине волны 2000 nm [2]. Большим преимуществом иона тулия является возможность накачки диодным лазером с $\lambda = 800 nm$. При совместном введении ионов тулия и иттербия возникает возможность использовать лазер 975 nm.

При выборе матрицы стекла для активации ионами тулия с целью получения на их основе активных элементов необходимо учитывать спектральный диапазон пропускания, характерный для разного вида стекол. С точки зрения этой характеристики для активации ионами тулия перспективны, прежде всего, теллуридные, германатные и фторидные стекла, чье пропускание сдвинуто в длинноволновую область спектра. Однако, у каждой из перечисленных матриц есть определенные недостатки.

Известно, что введение во фтороалюминатное стекло небольших добавок фосфатов стабилизирует сетку стекла и позволяет получать стекла оптического качества в широком диапазоне концентраций активатора [3]. Ранее нами были рассмотрены особенности спектрально-люминесцентных характеристик фторофосфатных стекол, активированных ионами неодима и парой Er^{3+}/Yb^{3+} [3]. Оказалось, что фторофосфатные стекла с малыми добавками фосфатов имеют спектрально-люминесцентные параметры, близкие к параметрам фторидных стекол, и физико-химические свойства, которые сопоставимы со свойствами оксидных стекол.

В работе были синтезированы стекла с переменным содержанием ионов тулия в системе $5Ba(PO_3)_2 - (90-x)(AlF_3 - CaF_2 - MgF_2 - BaF_2 - SrF_2) 5.0 YbF_3 - x TmF_3$ (где $x = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$). Определены основные физико-химические свойства. Измерены спектры поглощения и люминесценции, изучена кинетика люминесценции. При сопоставлении экспериментальных результатов и расчетов на основе теории Джада-Оффельта проведен

анализ спектрально-люминесцентных характеристик фторофосфатных стекол, активированных ионами тулия и иттербия, в зависимости от концентрации ионов тулия.

В результате проведенных исследований были разработаны методы синтеза и определены оптимальные составы стекол для лазерных применений. Показано, что возбуждение сенсбилизатора - иона иттербия приводит к повышению эффективности накачки верхнего лазерного уровня иона тулия.

1. Wang Z., Zhang B, Liu, J. Y.Song, H.Zhang, Recent developments in mid-infrared fiber lasers: Status and challenges. Optics and Laser Technology. 2020. 132. 106497
2. Tian Y., Xu R., Zhang L., Hu L., and Zhang J., "1.8 μm emission of highly thulium doped fluorophosphate glasses," J. Appl. Phys. 2010. V.108.P. 83504,
3. Kolobkova, E. Alkhlef, A. Yasukevich A., Babkina, A. Spectroscopic and lasing properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped fluorophosphate glass with small additives of phosphates Opt. Mat. Express. 2019. V. 9. P 3666-3679

РАЗВИТИЕ РАБОТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Колобов А.Ю.^{1,2}, Сычева Г.А.²

¹ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск Свердловской области, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: art.kolobov@yandex.ru

Уникальное сочетание физико-химических свойств кварцевого стекла более 200 лет привлекает внимание исследователей всех стран мира. Способы производства кварцевого стекла обусловлены высокой температурой плавления кварца [1]. Первооткрывателем кварцевого стекла был Кларк (E.D. Clarke), который в 1817 г. опубликовал отчет «Об улучшениях, произведенных в стеклодувной трубке, с дополнительными замечаниями о возрождении металлов из окислов и о плавлении тугоплавких тел (включая кварц) при помощи того же самого инструмента». Началом промышленного производства кварцевого стекла считается изготовление 1200 пластинок из прозрачного кварцевого стекла размером $190 \times 190 \times 6 \text{ мм}^3$ для остекления солярия в начале 20-х годов в США.

В СССР систематические научные исследования в области кварцевого стекла начали проводиться с 1919 года под руководством М.С. Максименко на Ленинградском фарфоровом заводе имени М.В. Ломоносова, и в 1933 г. в старых действующих корпусах завода вступил в действие опытный цех кварцевого стекла. Так в СССР было создано отечественное производство прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла. В зависимости от области спектрального пропускания установлены следующие марки прозрачного стекла (табл. 1).

Таблица 1. Марки кварцевого оптического стекла

Обозначение марки стекла	Характеристика
КУ-1	Стекло кварцевое оптическое, прозрачное в УФ- и видимой областях спектра, без полос поглощения в интервале длин волн 170–250 нм.
КУ-2	Стекло кварцевое оптическое, прозрачное в УФ- и видимой областях спектра, со слабой полосой поглощения в интервале длин волн 170–250 нм.
КВ	Стекло кварцевое оптическое, прозрачное в видимой области спектра, с полосами поглощения в интервалах длин волн 170–250 нм и 2600–2800 нм
КИ	Стекло кварцевое оптическое, прозрачное в видимой и ИК-областях спектра, без полосы поглощения в интервале длин волн 2600–2800 нм.
КУВИ	Стекло кварцевое оптическое, прозрачное в УФ-, видимой и ИК-областях спектра, со слабыми полосами поглощения в интервалах длин волн 170–250 нм и 320–350 нм.

В Институте химии силикатов изучение кварцевого стекла началось с первых трудов Н.Н. Синельникова, продолженное в группе высоких давлений под руководством А.Г. Боганова, выросшей в лабораторию особо чистого кварцевого стекла (ОЧКС). После безвременной кончины А.Г. Боганова исследования продолжил его ученик И.И. Черемисин

[2]. Многолетние усилия коллектива привели к получению особо чистого (ОСЧ) безгидроксильного кварцевого стекла нового типа [3], которое было кодифицировано как ОСЧ кварцевое стекло КС-4В (4-й тип по международной классификации по признаку чистоты, вакуумный синтез). В 2002 г. получение особо чистого кварцевого стекла было отлажено на Миасском машиностроительном заводе (ММЗ). Уникальный опыт лаборатории ОЧКС показал путь науки от фундаментальных исследований через создание опытных лабораторных установок на базе ИХС к дальнейшему открытию линии производства на ММЗ. После кончины И.И. Черемисина линия была законсервирована, но в литературе до сих пор появляются публикации, посвящённые исследованиям кварцевого стекла КС-4В [4].

Непрозрачное кварцевое стекло выпускается на предприятии - Открытое акционерное общество «Первоуральский динасовый завод» (ОАО «ДИНУР»). ОАО «ДИНУР» — единственное предприятие в России, выпускающее динасовые огнеупоры для коксовых, стекловаренных, электросталеплавильных, мартеновских и доменных печей. Сырьем для производства непрозрачного кварцевого стекла на этом предприятии служит кварцевый песок месторождения Раменское. Свойства этого исходного сырьевого материала являются определяющими характеристиками физико-химических процессов, происходящих при плавке кварцевого стекла. От них зависят и свойства синтезированного стекла. Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации является одной из важнейших характеристик этого материала, определяет возможности и условия применения изделий из него при высоких температурах.

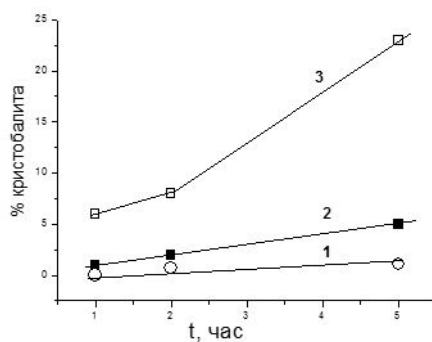


Рис. 1. Зависимости количества кристобалита для времени термообработок 1, 2 и 5 час при температурах: 1200 °C – 1, 1300 °C – 2, 1400 °C – 3.

В исследованных образцах фиксируется образование кристобалита, количество которого возрастает с увеличением температуры и длительности выдержки. Максимальное количество - 23% зафиксировано при изотермической выдержке при 1400 °C в течение 5 часов [5]. Интервал 1200 – 1400 °C представляет максимальный интерес для большинства современных практических применений кварцевого стекла. С точки зрения эксплуатационной стойкости кварцевых огнеупоров фактор повышенной скорости кристобалитизации играет положительную роль, поскольку кристобалит характеризуется максимальными огнеупорностью и химической стойкостью. В то же время, образовавшийся при высоких температурах службы высокотемпературный α -кристобалит при охлаждении ниже 300 °C превращается в низкотемпературный β -кристобалит. Этот процесс сопровождается существенным изменением плотности и скачкообразным изменением теплового расширения в узком температурном интервале. Вследствие этого, кристобалитсодержащие огнеупоры характеризуются пониженной термостойкостью, а их многократное использование в режиме «нагрев-охлаждение» приведёт к быстрому растрескиванию и разрушению.

1. Глаголев С.П. Кварцевое стекло. Госхимтехиздат. 1934.

2. Черемисин И.И. Развитие принципиальных основ и промышленное внедрение новой технологии

синтеза особо чистого кварцевого стекла КС-4В и его аналогов // Физикохимия силикатов и оксидов. Ответственный редактор акад. РАН М.М. Шульц. С.-Петербург. „Наука“ 1998. С. 253-259.

3. Боганов А. Г., Дианов Е. М., Корниенко Л. С. и др. Безгидроксильное кварцевое стекло для волоконных световодов с малыми потерями и его сравнительные радиационно-оптические свойства // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 5. С. 996-1003.

4. Носов П.А., Ширанков А.Ф., Третьяков Р.С., Григорьянц А.Г., Ставертий А.Я. Нагрев оптических элементов из высокочистых кварцевых стекол излучением мощных волоконных лазеров // Изв. Вузов. Приборостроение. 2016. Т. 59. №12. С. 1028-1033. DOI: 10.17586/0021-3454

5. Колобов А.Ю., Сычева Г.А. Особенности кристаллизации и свойств кварцевого стекла, полученного на плазмотронах ОАО "ДИНУР" из кварцевого стекла раменского месторождения // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. №3. С. 281-290. DOI: 10.31857/S0132665120030063.

Работа выполнена в рамках Госзадания по теме «Природа и структура стекла, механизм и кинетика фазовых превращений» (номер № 0097-2018-0003).

СТЕКЛООБРАЗУЮЩАЯ СИСТЕМА $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$: ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Конон М. Ю.¹, Полякова И. Г.¹, Золотов Н. А.², Симоненко Н. П.³, Симоненко Т. Л.³,
Столяр С. В.¹, Антропова Т. В.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Институт геологии и геохронологии докембрия, РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, Москва, Россия

e-mail: marina-konon@mail.ru

Данная работа является продолжением исследования стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, начатого в [1,2]. В качестве объектов изучения были выбраны стекла данной системы составов, лежащих в разрезе 70 мол. % SiO_2 , содержание Fe_2O_3 изменяется от 2 до 12 мол. %, концентрация Na_2O варьируется от 2 до 14 мол. %, остальное B_2O_3 . Стекла варили в платиновых тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1500–1520°C на воздухе в течение 3 ч, после чего проводили отжиг стекол при температуре 530–550°C. Затем стекла подвергались термообработке для проявления фазового разделения при температуре 550°C в течение 96-144 ч. Далее стекла были исследованы с помощью методов дилатометрии, рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и Мессбауэровской спектроскопии. Также была изучена химическая устойчивость стекол по отношению к водному 3М раствору HCl при кипячении. На основании результатов СЭМ были очерчены области ликвации в выбранном разрезе по кремнезему для температуры 550°C. Были определены составы, обладающие двухкаркасной морфологией со взаимопроникающими фазами, необходимой для получения пористых стекол (ПС) (путем кислотного выщелачивания). С помощью метода РФА в выбранной области составы были определены поля кристаллизации магнетита (Fe_3O_4) и FeSiO_3 . С помощью метода Мессбауэровской спектроскопии было установлено валентное и координационное состояние ионов железа в исследуемых стеклах. Было обнаружено, что ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в малощелочной области октаэдрически координированы, а в более щелочной области (содержание Na_2O – 5 мол. % и выше) Fe^{3+} и Fe^{2+} координированы тетраэдрически и октаэдрически, соответственно. Значительное количество Fe^{2+} в малощелочной области может быть причиной образования FeSiO_3 . Его присутствие наблюдается как на дифрактограммах, так и на Мессбауэровских спектрах в виде дублета с параметрами изомерного сдвига и квадрупольного расщепления аналогичными таким параметрам минерала ферросилита (FeSiO_3) [3]. Основной кристаллической фазой в не рентгеноаморфных стеклах является магнетит. Полученные данные о строении стекол были сопоставлены с результатами исследования их химической устойчивости. Было установлено, что для получения ПС, содержащих после выщелачивания фазу магнетита, необходимо выбирать составы, в которых катионы трехвалентного железа имеют октаэдрическую

координацию по кислороду. В случае двухфазных стекол с двухкаркасной морфологией, в которых ионы Fe^{3+} находятся в тетраэдрической координации, происходит сквозное выщелачивание с практически полным извлечением ионов Fe^{3+} в выщелачивающий раствор (содержание их в ПС не более 0.7 мас.%).

1. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.
2. Konon M., Polyakova I., Stolyar S., et al. Mossbauer spectroscopy, XRPD, and SEM study of iron-containing $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ glasses // J Am Ceram Soc. 2021. 00. 1–9. <https://doi.org/10.1111/jace.17744>
3. Eeckhout S.G., De Grave E., McCammon C.A., Vochten R. Temperature dependence of the hyperfine parameters of synthetic P21/c Mg-Fe clinopyroxenes along the $MgSiO_3-FeSiO_3$ join // Am Mineral. 2000. V. 85. P. 943–952.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ

Крайнова Д.А.^{1,2}, Саетова Н.С.¹, Полякова И.Г.³, Кузьмин А.В.^{1,2}

¹Вятский государственный университет, Киров, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dashakraynova@yandex.ru

Топливные элементы на твердом оксиде (ТОТЭ) позволяют получать энергию с высокой эффективностью, благодаря чему представляют большой интерес в настоящее время. Однако, эффективность зачастую связана с высокими рабочими температурами (700–900°C для высокотемпературных ТОТЭ), что способствует появлению ряда проблем в разработке материалов конструкции. Наиболее сложным моментом является получение герметизирующих материалов, которые не только обладали бы высокой степенью сходимости термических свойств с материалами ТОТЭ, но и сохраняли данную совместимость при высоких температурах в течение всего рабочего времени. Стекла широко распространены в качестве герметизирующих материалов, хотя они подвержены изменению фазового состава, термических свойств и взаимодействию с функциональными материалами при работе ТОТЭ, поэтому для определения возможности их применения необходимо исследовать процессы, происходящие в рабочих условиях ТОТЭ.

Для детального исследования свойств, которые могут изменяться со временем работы электрохимического устройства, выбрано кристаллизующееся стекло состава $54.39SiO_2-13.78Na_2O-12.37MgO-11.26Al_2O_3-5.02CaO-1.67K_2O-0.9B_2O_3-0.61Y_2O_3$ [1], показавшего лучшие начальные характеристики и химическую устойчивость к соединяемым материалам – хром-содержащему сплаву интерконнектора и циркониевому электролиту. В качестве рабочих условий принята температура 850°C, выдержка проводилась в окислительной и восстановительной атмосферах в течение 125, 250, 500 и 1000 ч.

Первый этап исследования включал в себя определение фазового состава и степени кристалличности, а также измерение коэффициентов термического расширения (КТР) стекла после каждого промежутка времени методами рентгенофазового анализа и дилатометрии. Полученные зависимости представлены на рисунке 1. В большинстве исследований основной рост кристаллической фазы в стекле происходит в первые 100 ч выдержки, что согласуется с полученными данными. Выдержка в течение 125 ч приводит к повышению степени кристалличности до 67%, после чего меняется незначительно. С увеличением содержания кристаллической фазы происходит также и повышение КТР материала, что связано с преобладанием нефелина в фазовом составе герметика.

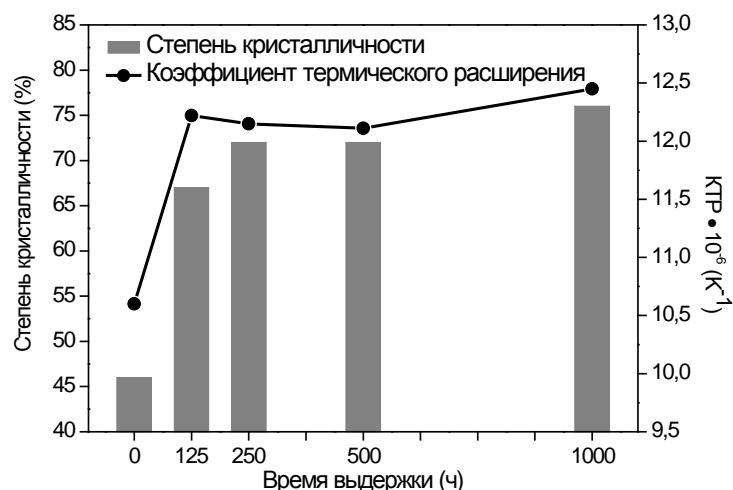


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности и ТКЛР стекла от времени выдержки при температуре 850°C.

Кристаллизация и повышение КТР стеклогерметика могут негативно сказаться на свойствах соединения с функциональными материалами, поэтому методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проведены исследования процессов, происходящих при склейке и последующей выдержке в соединении YSZ|стекло|Crofer22APU. В ходе продолжительной выдержки в окислительной атмосфере происходит образование окалины Cr_2O_3 на границе сплава со стеклом, что не нарушает целостность соединения, однако высокое сопротивление данного слоя может ухудшать характеристики ячейки. Поэтому в таких конструкциях желательно применение защитных покрытий, которое особенно важно при контакте сплава с восстановительной атмосферой. Так, при выдержке в водороде в течение 500 ч, на данной границе образуется слой восстановленных металлов, которые с легкостью проникают в слой стеклогерметика, что при последующей работе может привести к образованию нежелательных соединений и разрушению всего элемента. Граница YSZ|стекло на протяжении всего времени выдержки остается стабильной, однако диффузия хрома через весь слой стеклогерметика приводит к локальным образованиям CrAlO_3 вблизи YSZ, чего также можно избежать с применением защитного покрытия сплава.

В целом, состав стеклогерметика, представленный в данной работе, выдержал все длительные испытания без повреждений соединения в контакте со сплавом интерконнектора без защитного покрытия. Изменения КТР, связанные с кристаллизацией стекла, также не оказали негативного влияния на соединение, благодаря тому, что КТР остается в допустимых пределах. Таким образом, данный состав может быть рекомендован в качестве герметизирующего материала в традиционной конструкции ТОТЭ, состоящей из несущего электролита YSZ с использованием сплава Crofer22APU в качестве интерконнектора.

1. Saetova N. S., Krainova D. A., Kuzmin A. V., Raskovalov A. A., Zharkinova S. T., Porotnikova N. M., и др. Alumina-silica glass-ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells // Journal of Materials Science. 2019. Т. 54. №. 6. С. 4532-4545.

Аналитическая часть работы выполнена с использованием средств центра коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН «Состав вещества», центра коллективного пользования ИГГ УрО РАН «Геоаналитик». Рентгенофазовый анализ проведен в ИХС РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДОВ СТРОНЦИЯ И ЦЕЗИЯ

Кузнецова А.А.¹, Тюрнина З.Г.¹, Тюрнина Н.Г.¹, Полякова И.Г.¹
Карпович Н.Ф.², Сластихина П.В.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²АО Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: turnina.ng@iscras.ru

Разработки в области обращения с высокоактивными отходами (ВАО) показывают, что подходы, связанные с выделением ряда долгоживущих радионуклидов из общей массы отходов, имеет существенные преимущества [1]. Отверждение образующихся при этом фракций приводит к резкому уменьшению объема захораниваемых отходов и создает предпосылки для перевода их в категории, позволяющие реализовать экономически более выгодный приповерхностный вариант. Согласно различным оценкам, расходы на окончательное захоронение отходов при таком подходе могут быть сокращены на 50-60%. С точки зрения долговременной фиксации радионуклидов отдельное отверждение каждой группы элементов со схожими свойствами позволяет оптимально учитывать структурные особенности каждой матрицы.

Такой подход в полной мере относится к остекловыванию цезий-стронциевой фракции, период полураспада которой не превышает 30 лет. Выделение ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr имеет особое значение с точки зрения их тепловыделения, поскольку 85% тепла образуется за счет их распада после 10 лет выдержки топлива [1].

Учитывая, что цезий и стронций выделяются в форме чистых концентратов, исследования, направленные на разработку состава боросиликатного стекла с повышенным содержанием этих радионуклидов, являются весьма актуальными [2].

Целью данной работы было получение и исследование свойств боросиликатных стекол с высоким включением оксидов стронция и цезия и оценка соответствия их качества требованиям безопасности [3].

В рамках работы, было синтезировано 10 составов стекол на основе боросиликатной матрицы, включающей в себя: В₂О₃, Li₂О, Na₂О, Al₂О₃, SiO₂, CaO, MnO₂, а также SrO и/или Cs₂O с содержанием от 10 до 30 масс.%. Синтез проводили при температурах 1100–1150 °С, время изотермической выдержки составляло 1,5-2 часа, с дальнейшим отжигом стекла при температуре 420 °С, в течение 2 ч. Образцы отливали в виде цилиндров диаметром до 2,5 см и брусков, после чего они были нарезаны в виде таблеток и пластинок.

Синтезированные стекла исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектральным микроанализом (РСМА), дифференциально-термическим анализом (ДТА). Методом гидростатического взвешивания определяли плотность стекол, используя величины плотности рассчитывали молярный объем.

По результатам РФА все синтезированные стекла являются рентгеноаморфными, а по данным СЭМ и РСМА – гомогенными, расчетные составы стекол практически соответствуют составам по анализу.

Из представленных зависимостей на рисунке 1 видно, что с увеличением содержания SrO и/или Cs₂O плотность стекол увеличивается линейно. Наибольшей плотностью обладают образцы, содержащие SrO, наименьшей – Cs₂O. Величины плотности со смесью оксидов имеют промежуточные значения.

Зависимость величины молярного объема от содержания оксидов (Рис. 2) характеризует изменение плотности упаковки сетки стекла. При увеличении содержания SrO в стекле молярный объем практически не изменяется (Рис. 2, кривая 1), что свидетельствует о том, что упаковка сетки стекла с увеличением содержания SrO практически не изменяется. При увеличении содержания Cs₂O и суммы SrO и Cs₂O происходит увеличение молярного объема (Рис. 2, кривые 2, 3), что говорит о разрыхлении сетки стекла и может

прогнозировать изменение его свойств (температуры стеклования, склонности к кристаллизации, химической устойчивости и др.).

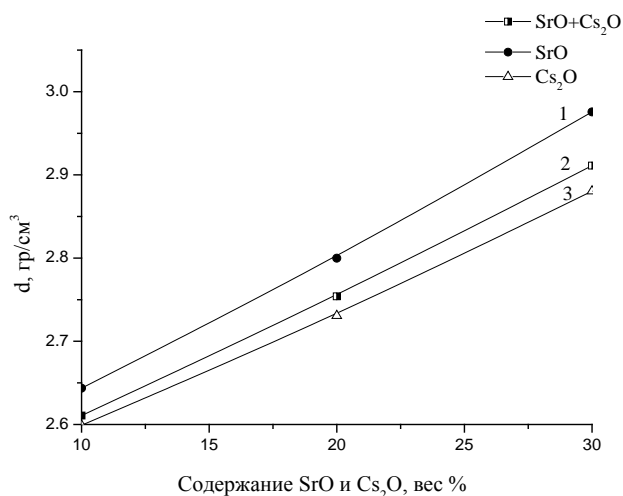


Рис. 1 - Зависимость плотности от содержания SrO и/или Cs₂O

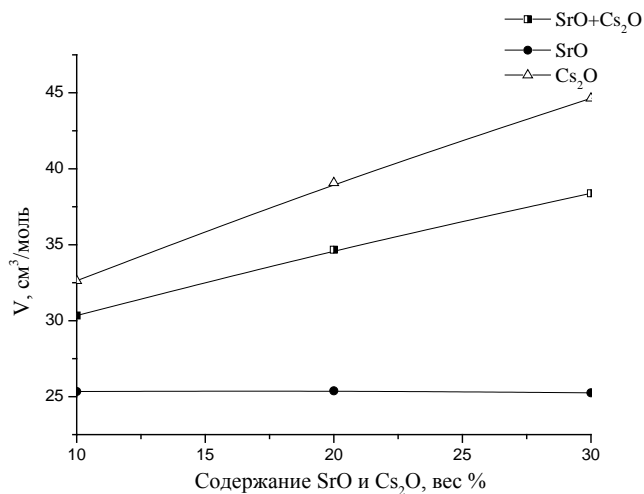


Рис. 2 - Зависимость молярного объема от содержания SrO и/или Cs₂O

Анализ данных ДТА (при линейном нагреве до 1000 °С) показал, что температура стеклования всех образцов находится в области температур 450-500 °С.

Для определения кристаллизационной устойчивости образцы подвергали изотермической выдержке в течение 200 ч при температуре 550 °С. Образцы стекол с включением 10 и 20 масс. % SrO и/или Cs₂O после выдержки, по результатам РФА, оставались рентгеноаморфными, в образцы стекол с 30 масс. % включений закристаллизовались с образованием фаз SrSiO₃, CsAlSiO₄ и CsBSi₂O₆.

Оценка химической устойчивости проводилась экспресс методом (T = 100 °С, τ = 5 ч). Было установлено, что потеря массы, образцов содержащих 10 и 20 масс. % SrO и 10 масс. % Cs₂O составляет ≈ 0,2 %, наибольшая величина потери массы стекла, содержащего 30 масс. % Cs₂O она составляет 0,47 %.

В результате показано, что боросиликатные стекла, содержащие 10 и 20 масс. % SrO и 10 масс. % Cs₂O обладают однородностью, высокой термической, кристаллизационной и водостойкостью и соответствуют по этим показателям требованиям безопасности.

Стекла, содержащие 10 и 20 масс. % суммы SrO и Cs₂O имеют высокую кристаллизационную устойчивость, однако при испытании на водостойкость значения их потерь массы составляют ≈ 0,4 масс. %, все образцы боросиликатных стекол с включением 30 масс. % по результатам исследований не соответствуют предъявляемым требованиям безопасности захоронения ВАО [3].

1. Feasibility of Separation and Utilization of Cesium and Strontium from High Level Liquid Waste. Technical Report Ser. N 356. Vienna: IAEA, 1993.

2. Алой А. С., Трофименко А. В., Исакова О. А., Колычева Т. И. Разработка состава матрицы для остекловывания концентрата стронция и цезия из высокоактивных отходов // Радиохимия. 1997. Т. 39. № 6. С. 562 – 568.

3. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии "Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности" (НП-019-15). Москва: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2015.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СТЁКОЛ

Лукашова М.В.¹, Сомов П.А.¹, Исхакова Л.Д.²

¹ООО «ТЕСКАН», Санкт-Петербург, Россия;

²НЦВО РАН, Москва, Россия

LukashovaMV@tescan.ru

Современные сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) — это многофункциональные устройства, которые помимо электронных снимков позволяют также определять составы микровключений и микрочастиц и их кристаллографические параметры; также возможно модифицирование образца прямо в камере СЭМ и температурные и физико-механические эксперименты с образцом *insitu*. В данной работе продемонстрировано несколько применений СЭМ для исследований стёкол, все данные получены в российской демонстрационно-методической лаборатории, которую организовала компания ООО «Тескан» — дистрибьютор СЭМ марки TESCAN в РФ и странах СНГ.

Стекланный бисер 19 века

В Государственном музее им. А.С.Пушкина в Москве хранятся сумочки, расшитые бисером. Этот бисер был изготовлен в 19 веке, и для придания стёклам различных окрасок в состав стёкол при изготовлении добавлялись те или иные элементы в различных пропорциях: Sb, Pb, K, As, Cu и др. С течением времени оказалось, что бусины определённых цветов разрушаются быстрее остальных. Так, бирюзовый бисер к настоящему моменту оказался почти полностью разрушенным, а жёлтый — самым стабильным. В работе [1] подробно описывается изучение этого музейного бисера средствами электронной микроскопии. Особый интерес представляло сравнение разрушенных и сохранившихся бусин с целью выяснения, какие особенности микроструктуры стёкол привели к деградации одних и сохранению других; это будет являться ценной информацией для разработки стёкол, предназначенных для долговременного хранения чего-либо. Так, оказалось, что разрушение бирюзового бисера произошло из-за того, что в объёме аморфной стеклянной матрицы сформировались образования состава KSbOSiO_4 , имеющие размеры от 200 нм до нескольких мкм и обладающие кристаллической структурой. По-видимому, от кластеров, сложенных такими включениями, формировались трещины. В устойчивом жёлтом бисере тоже наблюдались кристаллические включения состава $\text{Pb}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_{6.5}$, но они были более мелкими и не образовывали колоний, в отличие от включений KSbOSiO_4 бирюзового бисера. На рис. 1а, б представлено типичное изображение включений KSbOSiO_4 в стекле бирюзового бисера и картина дифракции отражённых электронов (так называемая картина Кикучи, регистрируемая детектором EBSD — одной из возможных приставок к СЭМ), которая, вместе с информацией об элементах, слагающих включение, приводит к фазоидентификации этого включения.

Пористые стёкла

Применение пористых стёкол для оптоволокон является перспективным, так как позволяет допировать такие стёкла высокими концентрациями редкоземельных элементов без кластеризации этих элементов, последнее в свою очередь улучшает люминесцентные свойства стёкол. В частности, в работе [2] исследовались пористые стёкла, допированные висмутом. С помощью сканирующей электронной микроскопии были сфотографированы поры в пористом стекле; установлено, что средний размер пор составляет 4 нм, максимальный ~ 40 нм; обнаружено, что на поверхности пористого стекла есть видоизменённый слой толщиной ~ 200 нм. Здесь интересно то, как именно в СЭМ были сфотографированы столь мелкие поры у образца, не проводящего электрический ток. Дело в том, что при изучении пористого стекла мы столкнулись с двумя проблемами: 1) поверхность образца должна быть очень гладко заполированной для того, чтобы была возможность увидеть столь мелкие поры, это достижимо только ионной полировкой (не механической); 2) непроводящие образцы, вообще говоря, нужно напылять токопроводящим

слоем для СЭМ-исследований, но слой напыления закрывает поры нанометрового размера. Итак, нужно научиться полировать образцы очень гладко и нужно обойтись без напыления. Обе эти задачи были решены *локальной* полировкой ионным пучком двулучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB-SEM (рис. 1в), и новая поверхность при этом располагалась не по нормали к поверхности образца (как это принято для FIB-методик, FIB = Focused Ion Beam), а почти по касательной. Благодаря ионному пучку новая поверхность получилась очень гладкой, а благодаря малым размерам этого FIB-вреза удаётся накапливать СЭМ-изображения новой поверхности в высоком вакууме без напыления чего-либо на эту новую поверхность, так как вполне достаточно оттока заряда благодаря напылению остальной части образца.

Наблюдение незначительных изменений во внешнем слое стекла

Стекло было модифицировано, из-за чего верхний слой стекла, предположительно, видоизменился. При приготовлении шлифов обычным механическим способом не удаётся увидеть внешний видоизменённый слой в СЭМ, так как: 1) этот слой слишком тонкий, а внешний край образца на шлифе с неизбежностью получается «заваленным», поэтому приповерхностные тонкие слои теряются, 2) искомый слой почти не отличается физико-химическими свойствами (а значит и контрастом на СЭМ-снимках) от стеклянной основы. Как и в предыдущем примере, задача успешно решается с помощью прецизионного травления ионным пучком двулучевого микроскопа FIB-SEM. Ионный пучок создаёт микрошлиф с очень гладкой поверхностью, сверху микрошлиф защищён платиновой маской, в итоге верхний видоизменённый слой стекла сохраняется и контрастно выделяется между платиновой маской и стеклянной основой (рис. 1г).

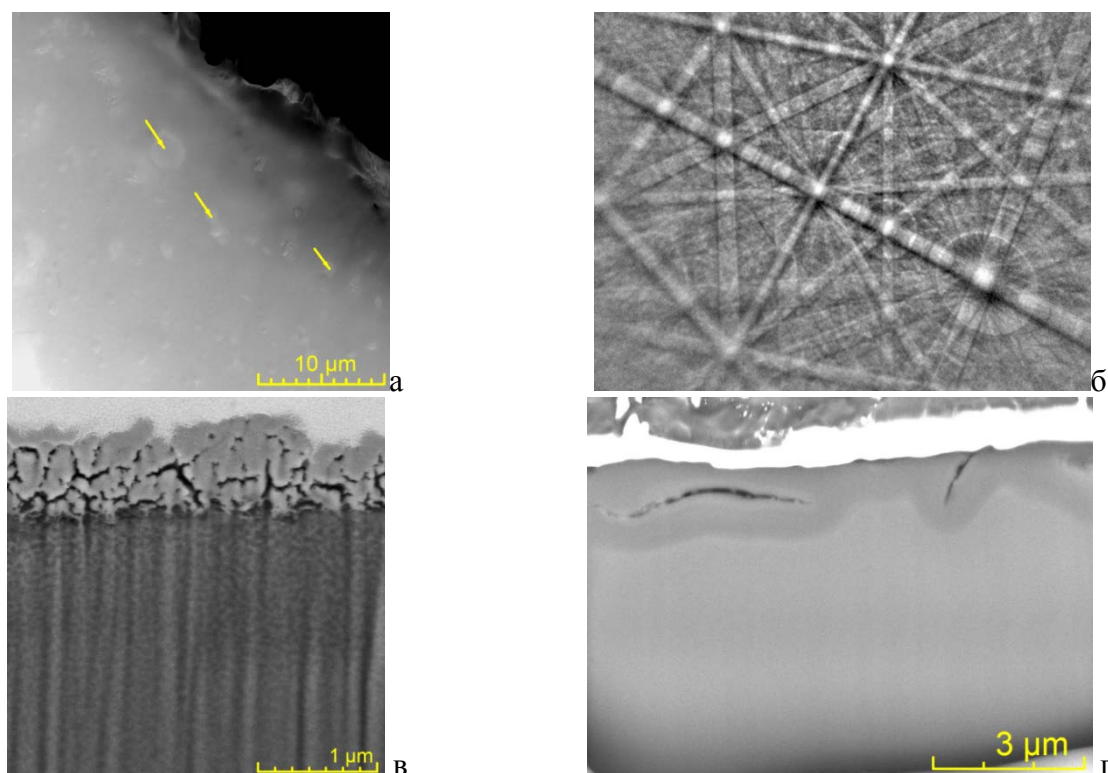


Рисунок 1: а, б – изображение и картина Кикучи включений KSbOSiO_4 (жёлтые стрелки указывают на включения); в – FIB-микрошлиф пористого стекла; г – под белым слоем платиновой маски виден видоизменённый приповерхностный слой стекла, который отличается от основы образца

1. Yuryeva T.V. et al. Microcrystals of antimony compounds in lead glass and their effect on glass corrosion: a study of historic glass beads using electron microscopy // Journal of Materials Science. 2018. Volume 53 № 15. P. 10692 – 10717.

2. Iskhakova L.D. et al. Microstructure, composition, and luminescent properties of bismuth-doped porous glass and optical fiber preforms // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. Volumes 503–504. P. 28 – 35.

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ GE-ЦЕНТРОВ

Непомнящих А.И.¹, Шалаев А.А.¹, Гармышева Т.Ю.¹, Паклин А.С.¹, Панкратов В.²,
Черненко К.³, Шендрик Р.Ю.¹

¹*Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, Россия*

²*Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia*

³*MAX IV Laboratory, Lund University, Lund, Sweden*

e-mail: ainep@igc.irk.ru

Локальная структура в силикатных стеклах традиционно исследуется рентгеновскими методами. В данной работе показано, что методы оптической спектроскопии обладают высокой чувствительностью к изменению локальной структуры в кварцевых стеклах, полученных из природного кварца различных модификаций: α -кварца и кристобалита.

В спектре поглощения всех исследуемых образцов стекол наблюдается полоса с максимумом поглощения 240 нм. Эта полоса обусловлена дефектами типа «кислородная вакансия» рядом с примесью Ge (Ge-ODC(II)- (“germanium oxygen deficient center”). В спектрах фотолюминесценции стекол, полученных из α -кварца и стекол, которые получены из кварцевого сырья с небольшим содержанием фазы кристобалита (до 30 %) наблюдаются две полосы в области 390 и 300 нм, обусловленные центрами Ge-ODC(II). В спектре фотолюминесценции стекла, полученного из α -кварца, наиболее интенсивной является полоса при 390 нм, связанная с триплет-синглетными переходами (T_1-S_0) в центрах Ge-ODC(II). С ростом содержания фазы кристобалита в сырье, из которого выплавлялось стекло, изменяется соотношение между полосами 390 и 300 нм: наблюдается рост интенсивности ультрафиолетовой полосы люминесценции в 300 нм, соответствующей синглет-синглетным переходам (S_1-S_0).

Также изучена люминесценция при возбуждении в области вакуумного ультрафиолета синхротронным излучением при температурах 7 К и 300 К. В стекле, полученном из α -кварца, помимо свечения Ge-ODC(II) центров при низкой температуре появляется свечение автолокализованных экситона, тогда как в стекле, полученном из кристобалита, интенсивность люминесценции автолокализованных экситонов на несколько порядков ниже. Также обнаружены различия в положении высокоэнергетических полос возбуждения Ge-ODC(II) центров в стеклах из кварца и кристобалита в области 7-9 эВ. Ранее подобное различие было обнаружено в кристаллах кварца, стишовита и кристобалита и было обусловлено различием в геометрии окружения Ge-дефектов [1].

В работе получена эмпирическая зависимость соотношения полос в области 300 и 390 нм от соотношения кристобалит/ α -кварц в исходном сырье, из которого плавится стекло.

1. A.N. Trukhin. Luminescence of localized states in silicon dioxide glass. A short review Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. T. 357. C. 1931–1940.

ФОРМИРОВАНИЕ СТЕКЛОВИДНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Si-B-ZrB₂ И Si-B₄C-ZrB₂

Баньковская И.Б., Николаев А.Н., Коловертнов Д.В.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: stiborn@yandex.ru

Материалы на основе кремния и боридов тугоплавких металлов востребованы во многих отраслях народного хозяйства. Например, они могут найти своё применение в качестве защитных покрытий графитовых тиглей и электродов в литейных цехах, в электронных устройствах, соплах реактивных самолетов или космических ракет, так как позволяют повысить срок службы деталей, испытывающих воздействия высоких температур, эрозии и других агрессивных воздействий.

В работах [1, 2] исследованы композиции Si-B-ZrB₂ и Si-B₄C-ZrB₂ с целью получения боросиликатного стеклообразующего расплава в покрытиях, применяемых для защиты графитовых изделий и керамики. Установлено, что синтезированные материалы выдерживают температуру до 1400°C более 100 ч и 1800°C кратковременно. При изучении первой композиции было определено, что формирование стеклообразующего расплава начинается уже при температуре 900°C. Для того, чтобы понизить температуру формирования бор был заменён на карбид бора, при этом защитные свойства покрытия не ухудшились. Также для понижения температуры формирования вместо карбоксиметилцеллюлозы было применено другое связующее - ацетоновый раствор кремнёвой кислоты, что позволило снизить температуру еще на 200°C, но использование данного связующего сложнее в технологическом плане из-за большего числа этапов в его приготовлении.

Покрытия получали шликерно-обжиговым методом, наносили на подложку из графита марки ГМЗ пористостью 20%, а также на высокоглинозёмную керамику (ВГК). Толщину покрытия доводили до 80-100 мг/см². Затем образцы сушили при 100 °С и термообработывали в воздушной атмосфере в печи с нагревателями из карбида кремния. Температура режим 20-1000-1300°C+ 1300°C 15 мин.

При помощи РФА на поверхности покрытия наряду с исходными фазами обнаружены SiO₂, ZrO₂(м), ZrSiO₄, способствующие повышению жаростойкости. Морфология поверхности покрытий неоднородная, на оптических фотографиях и АСМ-изображениях видны как гладкие участки, так и участки с кристаллами. Определено удельное сопротивление полученного материала, оно составляет 1,5-1,8 кОм при 25°C и падает до 0,5 кОм при 700°C. Установлены значения физико-механических свойств компактных образцов исследуемых составов, модифицированных наноразмерными частицами оксидов алюминия и диоксида циркония: модуля упругости, предела прочности при изгибе, микротвёрдости, вязкости разрушения. Показана эффективность введения модификаторов.

Полученные стеклокерамические покрытия могут использоваться в химической, аэрокосмической, металлургической отрасли, а также электронике для защиты графита от выгорания, а также для защиты керамики от эрозионного воздействия и придания ей темной окраски.

1. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Сазонова М.В. Влияние природы связующих на температуру формирования стеклокерамических покрытий на основе Si-B-ZrB₂ для защиты графита // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. № 1. С. 70-74.

2. Баньковская И.Б., Николаев А.Н., Коловертнов Д.В., Полякова И.Г. Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции кремний – карбид бора – борид циркония – оксид алюминия // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. С. 345-355.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ag – As - Se КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ЗАПИСИ 3D ОПТИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Бочагина Е.В.¹, Клинков В.А.¹, Марков В.А.^{1,2}, Полякова В.В.¹, Соколов И.А.^{1,2}

¹СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

²ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Polyakova_vv@spbstu.ru

Одним из актуальных направлений исследований в области фотоники и интегральной оптики является модификация оптических материалов с помощью фемтосекундного лазерного излучения. В этой связи исследование неорганических стекол представляет особый интерес вследствие их широкого использования в качестве оптических сред.

Большинство таких исследований проведено для оксидных стекол, прозрачных в видимой области спектра; со стеклами же на основе аналогов кислорода – серы, селена и теллура, прозрачных в ИК области спектра, таких работ практически нет. Структурные изменения под воздействием сверхкоротких лазерных импульсов невысокой мощности, несомненно, следует рассматривать с учетом процессов диффузии в матрице стекла. В этом отношении исследование миграционных характеристик представляет закономерный интерес.

Воздействие лазера приводит к появлению наведенной разности потенциалов (и градиента температуры) между высокотемпературной областью в зоне фокуса лазерного луча и областями за границами зоны его воздействия, что приводит к миграции потенциально подвижных ионов из точки фокуса к областям вне области воздействия. В результате, в локальной области изменяются состав и свойства стекла [1].

Работа посвящена исследованию физико-химических свойств стекол разрезов AsSe – Ag и AsSe_{1.5} – Ag в свете их структурных особенностей (табл.1). Основное внимание уделено миграционным характеристикам иона Ag⁺ (электропроводности, энергии активации, числам переноса, коэффициентам диффузии).

Таблица 1. Некоторые свойства стекол разрезов AsSe – Ag и AsSe_{1.5} – Ag.

Разрез	Ag ат. %	d, г/см ³	H _v , кгс/мм ²	T _g , °C	-lg σ, Ом ⁻¹ •см ⁻¹	E _σ , эВ	t _{Ag⁺}
AsSe – Ag	10.0	4.93	107	158	4.0	0.93	0.6 ₈
	15.0	5.16	118	167	4.1	0.67	0.7 ₂
	20.0	5.43	138	171	3.9	0.63	0.7 ₇
	25.0	5.69	155	178	3.9	0.63	0.7 ₈
AsSe _{1.5} – Ag	5.0	4.862	142	155	9.7	1.30	0.5 ₈
	10.0	5.105	155	147	6.9	0.83	0.7 ₇
	15.0	5.309	127	150	6.4	0.85	0.8 ₁
	20.0	5.581	134	150	5.3	0.80	0.8 ₅
	25.0	5.776	115	155	4.9	0.65	0.8 ₉
	30.0	6.015	110	170	4.2	0.63	0.8 ₈

Примечание к таблице: d – плотность, H_v – микротвердость по Виккерсу, T_g – температура размягчения, lg σ – удельная электропроводность (при 293К), E_σ – энергия активации электропроводности, t_{Ag⁺} – числа переноса ионов серебра (по Тубандту).

На рис.1 представлены концентрационные зависимости параметров электропроводности, чисел переноса ионов Ag⁺ и степени блокирования для стекол разрезов AsSe_{1.5} – Ag (2), (1) – данные [2] и AsSe – Ag (3). Полученные результаты хорошо согласуются с описанными в литературе для схожих систем [2]. Величина степени блокирования (γ) процесса миграции ионов Ag⁺ была рассчитана в соответствии с фазовой диаграммой [2] и с учетом следующего предположения: все серебро связывается в полярные фрагменты Ag⁺Se⁻AsSe_{2/2}, а фрагменты – As₂Se₃, AsSe и AsAs_{3/3} – являются неполярными и блокирующими миграцию ионов Ag⁺. Представленный характер зависимостей на рис.1 свидетельствует о том, что преимущественно электронная проводимость стекол разреза AsSe_{1.5} – Ag сменяется преимущественно ионной, начиная с составов с концентрацией серебра свыше ~5 ат. % (t_{Ag⁺} > 0.5).

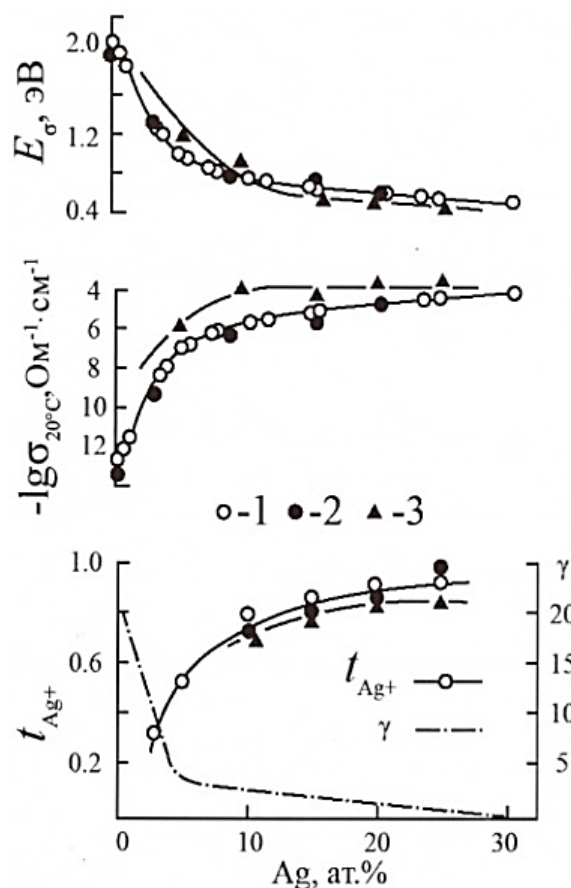


Рис.1. Концентрационные зависимости параметров $\lg \sigma$, t_{Ag^+} и γ для стекол разрезом $AsSe_{1.5}-Ag$ (2), (1) – данные [2] и $AsSe-Ag$ (3).

Для оценки стерических затруднений при миграции ионов Ag^+ через упругие модули, H_v и T_g рассчитаны объемы флуктуационных микропустот (V_h), согласно [3]. В [4] показано, что V_h по величине близки к активационным объемам миграции ионов (ΔV^\ddagger) не только для целого ряда оксидных, но и для халькогенидных стекол, обладающих ионной проводимостью. В этой связи при анализе стерических затруднений при ионной миграции возможно использовать величины V_h , получить которые сравнительно просто, вместо ΔV^\ddagger , которые рассчитываются из данных по влиянию высокого гидростатического давления на электропроводность. Для исследованных стекол объемы микропустот V_h незначительно возрастают с ростом содержания серебра и лежат в интервале от 4.0 до 5.0 ± 1.0 см³/моль, т.е. ионы Ag^+ ($V_{Ag^+} = 3.7$ см³/моль) не должны испытывать серьезных стерических затруднений в процессе миграции, что отчасти объясняет высокую электропроводность этих стекол.

1. Поволоцкий А. В. Процессы, обусловленные лазерно-индуцированным возбуждением электронов и их миграцией в системах с дискретным и зонным энергетическим спектром // Автореф. дисс. докт. физ.-мат. наук, СПб, 2017. – 35 с.
2. Борисова З. У. Халькогенидные полупроводниковые стекла // Л., 1983. – 344 с.
3. Сандитов Д. С. Оценка объема флуктуационных микропустот в силикатных стеклах // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. № 6. – С. 580–584.
4. Соколов И. А. Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости // СПб. Изд-во Политехн.ун-та. 2010. – 392 с.

Работа была выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук № МК-2869. 2021. 1. 2.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ЭКСПЕРИМЕНТУ: ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ТОТЭ

Саетова Н.С.¹, Крайнова Д.А.¹, Расковалов А. А.², Кузьмин А.В.¹

¹Вятский государственный университет, Киров, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: n.saetova@yandex.ru

Разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) уже долгое время является одним из ключевых направлений мировой науки. Рабочая температура традиционных ТОТЭ с кислород-проводящим электролитом составляет порядка 800-850°C из-за высокой энергии активации кислородной проводимости в наиболее часто используемом электролите – YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия). В настоящее время существует тенденция к снижению рабочих температур электрохимических устройств, в связи с чем широкое распространение получили работы по исследованию протон-проводящих топливных элементов (ТОТЭ), в частности LSS (скандат лантана, допированный оксидом стронция, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-a}$). Среди ПКТЭ трубчатой конструкции выделяются элементы на несущем аноде и несущем электролите, причём в качестве материала анода, как правило, выступает композит $\text{Ni-La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-a}$. Основной проблемой создания как лабораторных, так и крупномасштабных макетов ПКТЭ является коммутация единичных элементов между собой. Для этих целей часто используют стеклокерамические герметики, которые обладают высокой стабильностью в условиях работы ПКТЭ и хорошей термической совместимостью с функциональными материалами. Известно множество составов герметиков, подходящих для использования в контакте с YSZ, однако их применение для коммутации LSS-содержащих компонентов затруднительно из-за более низкого коэффициента термического расширения и более высокой химической активности последнего. Высокая химическая активность LSS вызывает необходимость проведения длительных экспериментов по изучению его химической стабильности в контакте с функциональными материалами ПКТЭ, включая стеклогерметики. Такие эксперименты являются трудоёмкими, так как требуют не только проведения длительной высокотемпературной выдержки в условиях работы ПКТЭ, но и исследований методом РЭМ, включая длительную пробоподготовку. Поэтому актуальной задачей является разработка механизма прогнозирования взаимодействия функциональных материалов ПКТЭ в условиях работы.

Одним из подходов к решению данной проблемы может стать использование термодинамического моделирования, а именно расчет фазовых равновесий многокомпонентных систем. Несмотря на ряд недостатков, применение данного подхода позволит существенно сократить число экспериментов и разработку новых составов, так как уже на этапе планирования эксперимента можно «отсеять» составы, обладающие высокой химической активностью и склонные к взаимодействию с каким-либо материалом.

В наших работах и работах зарубежных коллег термодинамический подход был использован для интерпретации уже полученных результатов, объясняя образование тех или иных продуктов взаимодействия путём составления возможных реакций и сопоставления энергий Гиббса [1, 2, 3]. Несмотря на очевидную пользу от подкрепления экспериментальных данных теоретическими выкладками, основной недостаток такого подхода состоит в том, что ресурсы на проведение эксперимента уже были затрачены.

Как было отмечено выше, следующей ступенью является применение термодинамического подхода для прогнозирования взаимодействия, а не для интерпретации полученных результатов. Для расчёта фазовых равновесий была выбрана программа АСТРА.4 [4], несомненным преимуществом которой является возможность добавления неограниченного числа соединений в базу данных, что позволяет максимально полно охватить весь диапазон возможных продуктов взаимодействия. В ходе предварительных экспериментов нами была продемонстрирована принципиальная пригодность предлагаемого

подхода для достижения обозначенной цели, а также выявлен ряд проблем, требующих решения по мере развития данного подхода.

Так, в работе [5] было экспериментально показано, что в ходе выдержки в атмосфере воздуха при температуре 850°C на границе герметик 59.6SiO₂–11.0Al₂O₃–6.6ZrO₂–3.4CaO–15.4Na₂O–4Y₂O₃|Fe-Ni сплав образуется Fe₂SiO₄, являющийся продуктом взаимодействия материалов, несмотря на то, что первичное моделирование показало отсутствие продуктов взаимодействия. При анализе литературы выяснилось, что данное соединение образуется в инертной или слабо-восстановительной атмосфере. В данном случае, подходящие условия были созданы за счёт недостатка кислорода на границе из-за формирования плотного контакта между материалами. После пересмотра условий моделирования Fe₂SiO₄ был получен как продукт взаимодействия.

Помимо этого, необходимо отметить существование таких проблем, как отсутствие термодинамических данных для многих соединений, необходимость принятия допущения о рассмотрении стекла как идеального раствора кристаллических фаз, невозможность разделения элементного состава стекла и функционального материала при проведении моделирования, изменчивость равновесного фазового состава (например, согласно результатам моделирования, образование соединения x термодинамически выгодно при температуре 525°C, а при достижении 850°C более выгодно образование другого соединения аналогичного катионного состава. Нужно ли рассматривать его как продукт взаимодействия при температуре 850°C?), и др.

Тем не менее, развитие этого подхода представляется перспективным, так как он может быть распространён и на другие сферы использования стёкол, в которых существует необходимость изучения их химической стабильности в контакте с какими-либо материалами.

1. Saetova N.S. Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells // Journal of Material Sciences. 2019. V. 54 № 6. С.4532-4545.
2. Chen S. Controlling the redox reaction at the interface between sealing glasses and Cr-containing interconnect: Effect of competitive reaction // journal of Power Sources. 2014. V. 267. С. 753-759.
3. Zhang Q. Tuning the interfacial reaction between bismuth-containing sealing glasses and Cr-containing interconnect: Effect of ZnO // Journal of American Ceramic Society. 2015. V. 98. № 12. С. 3797-3806.
4. Ватолин Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах // М.: Металлургия. 1994. 352 с.
5. Krainova D. A. Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. Ceramic International. 2021. V.47. С. 8973-8979.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1942.2019.1).

ВЯЗКОСТЬ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Самойлова М.А., Мельчаков С.Ю., Рябов В.В., Хохряков А.А.

Институт металлургии, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: mari.makarenko.1993@mail.ru

Динамическая вязкость щелочноборатных расплавов $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($1 \leq x \leq 37$ мол.%) измерена методом вибрационной вискозиметрии в температурном диапазоне 900-1600 К. На рисунке представлены зависимости вязкости расплава от состава при двух температурах 1200 и 1400 К.

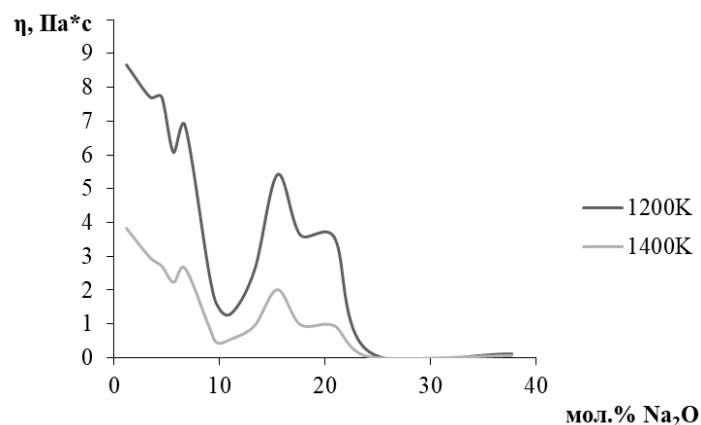


Рис. Зависимость вязкости расплавов $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ от состава

Вязкость расплавов зависит от отношения мостиковых кислородов в группировках $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$ и немостиковых, связанных с группировками $\text{B}\text{O}_2\text{O}$ [1,2]. В диапазоне концентраций 0-10 мол. % Na_2O основную роль играют цепочки из сочлененных BO_4^- , которые распадаются при содержании $\text{Na}_2\text{O} > 6$ мол.%. При этом выделяется экстремум вязкости в области ~8 мол. % Na_2O , который связан с образованием небольшой доли кольцевых полиборатных групп в расплавах. Температурное диспропорционирование, связанное с трансформацией полиэдров BO_4^- в метаборатные единицы, наблюдается в области ~15 мол. % Na_2O . При введении в расплав Na_2O свыше 25 мол. % борокислородная сетка разбивается на кластеры, увеличивается доля ионных связей, что приводит к резкому снижению вязкости.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

1. G.H. Kaiura, J.M. Toguri. The viscosity and structure of sodium borate melts. Phys. Chem. Glasses. Vol. 17. № 3. 1976.
2. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомина С.А. Электронные спектры расплавленных смесей $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ и $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_3$ (Re = Sm, Eu). Расплавы. 2017. № 6. С. 538-549.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO-Ag НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Саратовский А.С.^{1,2}, Евстропьев С.К.^{1,2,4}, Булыга Д.В.³, Эмерсон А.В.²,
Гирсова М.А.¹, Антропова Т.В.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

³Университет ИТМО

⁴НПО "ГОИ им. С.И. Вавилова"

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: saratovskija@inbox.ru

Материалы на основе оксида цинка являются перспективными для фотокаталитических применений и обладают высокими антибактериальными свойствами. Добавление серебра в состав материала позволяет усилить люминесцентные, фотокаталитические и бактерицидные свойства оксида цинка.

В работе для синтеза ZnO-Ag наноконпозитов применялся полимерно-солевой метод, аналогичный описанному ранее в [1]. Основой для композита являлся порошок пористого силикатного стекла SBS 200 (размер пор ~ 20 нм). В качестве исходных материалов для синтеза использовали водный раствор, содержащий $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 и

высокомолекулярный поливинилпирролидон (ПВП). После пропитки порошок пористого стекла термообрабатывали в течение 2 часов при температуре 550 °С.

Спектральным методом исследовались процессы адсорбции пористым стеклом, а также ZnO-Ag нанокompозитами органического красителя Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich), широко используемого на практике и применяемого при изучении фотокаталитических процессов [2]. Измерение спектров поглощения образцов осуществлялось на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900 в спектральном диапазоне 200-800 нм. Исследование механизма взаимодействия пористого стекла, а также порошка ZnO-Ag и композита с молекулами красителя в растворах проводили методом ИК спектроскопии с помощью ИК- Фурье спектрометра Bruker ALPNA.

Установлено, что синтезированные ZnO-Ag материалы демонстрируют способность адсорбировать органические красители из водных растворов. Взаимодействие молекул красителя с поверхностью материала ZnO-Ag проявляется в изменениях вида ИК спектров в области 800-1800 см⁻¹. В этой области спектра наблюдаются многочисленные интенсивные полосы поглощения структурных групп красителя (CH₂, CH₃, -N=N-, S=O и других) [2]. Наличие в молекулах красителя структурных групп, способных выступать донорами электронов (-N=N-, S=O, -NH₂), позволяет CSB, при взаимодействии с поверхностью нанопорошка, играть роль льюисовского основания. Показано, что модификация соединениями цинка и серебра увеличивает сорбционную емкость пористого стекла.

В работе проведено исследование изотерм адсорбции красителя на поверхности пористого стекла и композитов на его основе. Показано, что процессы адсорбции молекул CSB и их димеризации в концентрированных растворах (концентрация CSB > 5·10⁻⁶ М) являются конкурирующими.

1. S.K. Evstropiev, N.V. Nikonov, A.S. Saratovskii. Double stabilization of silver molecular clusters in thin films // Research on Chemical Intermediates. 2020. V. 46. № 9. P. 4033-4046.
2. Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Истомина О.В., Колобкова Е.В. Фотолиз диазокрасителя в водных растворах нитратов металлов // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. № 4. С. 472-476.
3. G. Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. Third Edition, John Wiley and Sons, Ltd, 2001, Chichester, New York, Toronto. 362 p.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1)

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛА

Сигаев В.Н.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: vlad.sigayev@gmail.com*

Основные представления о структуре стекла, его физико-химических свойствах, а во многом и о соотношениях «состав-структура-свойства», сложившиеся во времена «золотого века» науки о стекле, в огромной, а часто в определяющей степени связаны с именами наших соотечественников – Е.А. Порай-Кошица, Н.С. Андреева, О.В. Мазурина, М.М. Шульца, И.И. Китайгородского, В.Н. Филиповича и многих других выдающихся ученых.

Эти представления формировались в эпоху весьма ограниченных экспериментальных возможностей физических методов. Тем не менее, по кривым рассеяния рентгеновских лучей, полученным в очень узком интервале изменений вектора рассеяния ($Q_{\max} \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$) Захариасену, Уоррену, Порай-Кошицу и др. удалось создать картину строения стекла, которая мало изменилась за последние полвека, несмотря на то, что возможности дифракционных методов неизмеримо возросли ($Q_{\max} \sim 30 \text{ \AA}^{-1}$ и более) за счет использования нейтронографии, синхротронного излучения, EXAFS. Они позволили заметно повысить

точность определения межатомных расстояний в стеклообразующем полиэдре (например, «увидеть» короткую связь P=O в фосфатном стекле), но интерпретация ФРР электронной и ядерной плотности за пределами двух–трех первых координационных сфер и полвека назад, и сегодня носит весьма условный характер, поскольку число весьма разных моделей, способных воспроизвести дифракционные данные, как правило, очень велико.

Поэтому усилия ученых в заметной степени переориентированы на исследования начальных стадий фазового разделения в стеклах, объемного, поверхностного или локального микро- и наномодифицирования их структуры, что стало возможно благодаря развитию электронной микроскопии и других методов локального анализа структуры и химического состава. Именно в этой области наблюдается стремительный рост публикаций.

В докладе обсуждаются новые материалы на основе стекла и новые подходы к их функционализации, развиваемые на кафедре стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева:

- Оптически однородные стекла с низким содержанием стеклообразователя (высокопреломляющие, магнитооптические, лазерные); стекла, наноструктурированные нелинейно-оптическими кристаллами и обладающие квадратичной оптической нелинейностью; алюмообратные (хантитоподобные) стекла с максимально возможным расстоянием Ln–Ln и прозрачная стеклокерамика с высоким содержанием Ga₂O₃ как активные лазерные среды и визуализаторы УФ и рентгеновского излучения;

- Формирование фемтосекундным лазерным пучком двулучепреломляющих поляризационно-зависимых микроструктур в термостойких материалах (кварцевых и нанопористых стеклах, в прозрачной стеклокерамике с околонулевым значением ТКЛР); создание технологии сверхстабильной (не требующих перезаписи) архивной оптической памяти; разработка систем записи, считывания и хранения данных на носителях из стекла;

- Локальная лазерно-индуцированная кристаллизация стекол и формирование в их объеме или на поверхности кристаллических архитектур сложной формы с новыми функциональными свойствами (кристаллические волноводные структуры с люминесцентными и/или нелинейно-оптическими свойствами, конверторы частоты, миниатюрные источники лазерного излучения и пр.); прямая лазерная запись оптических волноводов в объеме ситалла со значением ТКЛР близким к нулю;

- Лазерно-индуцированное травление и формирование полых микроструктур сложной геометрии в объеме стекол для применений в фотонике, микрофлюидике и микромеханике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FSSM-2020-0003).

СИНТЕЗ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ Na₂O-BaO-B₂O₃ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Смирнова О.С., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: smirnova.oks.serg@gmail.com*

Материалы на основе системы Na₂O-BaO-B₂O₃ являются перспективными для применения в различных областях науки и техники. Данная система широко используется в качестве матрицы для допирования ее редкоземельными металлами, обладающими выраженными люминесцентными свойствами [1]. Кроме того, исследуемая система перспективна тем, что на ее основе можно получать кристаллы метабората натрия, которые вследствие наличия нелинейных оптических свойств находят широкое применение в различных лазерах в качестве генераторов высших гармоник [2, 3].

Целью данной работы являлся синтез стекол в системе Na₂O-BaO-B₂O₃ и исследование их физико-химических свойств. В рамках работы был синтезирован 41 образец, составы представлены на рис. 1.

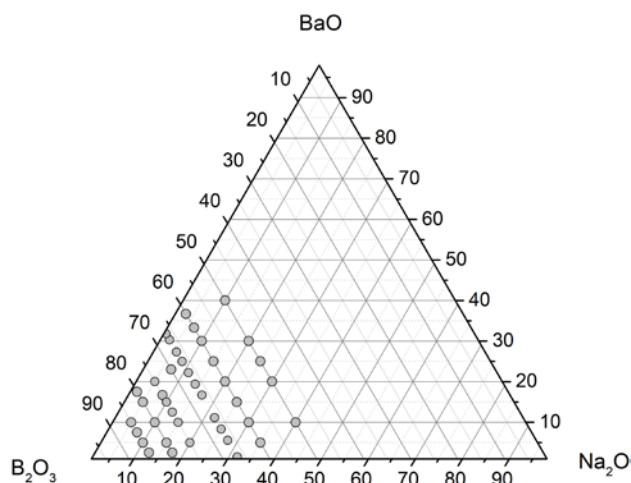


Рис. 1. Треугольник составов, исследуемых в системе $x\text{Na}_2\text{O}-y\text{BaO}-z\text{B}_2\text{O}_3$.

В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 марки «чда», Na_2CO_3 марки «чда» и H_3BO_3 марки «чда». Синтез стекол проводили в платиновых тиглях в воздушной атмосфере силитовой печи при температурах 1000–1200 °С, длительность варки составляла 2 часа. Отжиг стекол проводился при температурах ниже на 20-50 °С температуры стеклования в течение 3 часов. Часть образцов в процессе синтеза закристаллизовалась.

В ходе работы были получены зависимости таких параметров, как микротвердость, плотность и показатель преломления от состава исследуемых стекол. Измерение плотности образцов проводилось методом гидростатического взвешивания, микротвердости – методом измерения твердости по Виккерсу на микротвердомере ПМТ-3. Значения показателя преломления были получены с помощью рефрактометра ИРФ-454БМ. Все рассмотренные свойства продемонстрировали линейную зависимость от состава стекла. В результате комплексного исследования физико-химических свойств в исследуемой стеклообразующей системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ будут построены диаграммы "состав-свойство".

1. Zhao, Y. G. Role of B_2O_3 Substitution by SiO_2 on Luminescence Properties of Tb^{3+} -doped $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}$ Glass // *Physics Procedia*. 2013. V. 48. P. 165–171.
2. Fedorov P.P. Barium borate $b\text{-BaB}_2\text{O}_4$ as a material for nonlinear optics // *Russian chemical reviews*. 2002. V. 71. № 8. P. 651–671.
3. Tsvetkov E. G. New data on the nature of processes in $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ system at $\text{B}-\text{BaB}_2\text{O}_4$ crystal growth // *Proceedings SPIE*. 2001. V. 4268.

КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КОНЦЕПЦИЯ ИСПАРЕНИЯ ОКСИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Столярова В.Л.^{1,2}

¹*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

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

e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Процессы испарения играют важнейшую роль в разнообразных физико-химических процессах, таких как

- синтез жаропрочных материалов и материалов микроэлектроники;
- рассмотрение стабильности материалов в различных средах;
- химические процессы в энергетических установках, включая АЭС;
- оптимизация использования сырья и переработки отходов;
- процессы, предотвращающие загрязнение окружающей среды;
- гео- и астрохимические процессы;

- металлургические процессы;
- синтез стекол, пленок и покрытий.

В результате масс-спектрометрических высокотемпературных исследований оксидных систем и материалов неоднократно установлены следующие основные закономерности испарения оксидных систем [1-5].

1. При наличии одного и того же оксида модификатора наблюдается уменьшение летучести компонентов в ряду от силикатных и германатных расплавов к боратным и фосфатным как следствие уменьшения кислотности расплавов в указанном ряду.

2. Преобладающими компонентами пара над германатными и силикатными расплавами являются молекулярные формы пара, характерные для диссоциативного испарения оксидов, образующих эти системы.

3. В паре над боратными расплавами щелочных, щелочноземельных и оксидов элементов IV группы наиболее вероятно образование газообразных боратов и их димеров.

4. В многокомпонентных щелочно-боросиликатных и щелочно-борогерманатных расплавах при содержании $B_2O_3 \gg M_2O$ и SiO_2 основными компонентами пара являются метабораты щелочных металлов.

В настоящее время обобщение накопленной экспериментальной информации о высокотемпературном поведении бинарных оксидных стеклообразующих систем [1-5] позволяет заключить, что

полимеризация и ассоциация молекулярных форма пара – наиболее характерная черта испарения фосфатных и боратных систем;

диссоциация и в незначительной степени ассоциация молекулярных форм пара характерна для испарения силикатных систем;

диссоциативное испарение, характерное для перехода в газовую фазу индивидуальных оксидов – особенность испарения цирконатных и гафнатных систем. Следует отметить, что наблюдается соответствие относительной летучести и процессов испарения бинарных оксидных систем с понижением относительной летучести индивидуальных оксидов фосфора, бора, кремния, циркония и гафния.

Установлено, что, несмотря на сложный состав пара над оксидными системами, последовательность понижения относительной летучести их компонентов находится в соответствии с основными закономерностями, отмеченными для других классов химических соединений:

повышение относительной летучести систем от первого до шестого периодов, а также повышение относительной летучести систем от первой до шестой групп

Периодической системы Д.И. Менделеева.

Для рассмотрения особенностей характера испарения бинарных систем с точки зрения кислотно-основной концепции были приняты во внимание следующие параметры:

- значения разностей электронных потенциалов, образующих оксиды;
- энтальпии образования оксида-модификатора;
- энергия решетки оксида-модификатора, деленная на моль O^{2-} при 298 К;
- энергии связей $M-O-X$ ($X = P, B, Si$).

Однозначно показано, в частности, что ассоциативные молекулярные формы пара над боратными и силикатными системами наблюдаются

из-за уменьшения энергии кристаллической решетки оксидов;

увеличения энтальпии образования индивидуальных оксидов;

незначительных изменений значений энергий связей $M-O-B$ и $M-O-Si$ по сравнению с аналогичными величинами в индивидуальных оксидах (B_2O_3 и SiO_2), а также

понижения разностей электронных потенциалов оксидов, образующих бинарную систему.

На примере стекол, стеклокерамики и расплавов на основе трехкомпонентных систем, содержащих оксиды цинка, кальция, магния, свинца, титана, алюминия и кремния, проиллюстрирована корректность подхода, позволяющего предсказывать особенности

состава пара и относительной летучести оксидных систем, при рассмотрении таких взаимодействующих факторов таких, как:

- соотношение летучестей молекулярных форм пара над индивидуальными оксидами;
- относительное содержание оксидов в конденсированной фазе рассматриваемой многокомпонентной системы;
- разности электронных потенциалов, образующих систему, выступающих как критерий тенденции к ассоциации молекулярных форм пара;
- значения парциальных давлений кислорода над исследуемой системой, характеризующие кислотно-основные взаимодействия компонентов, являющиеся также критерием относительной летучести системы [1-5].

Необходимо подчеркнуть, для рассмотренных образцов стекол, стеклокерамики и расплавов на основе трехкомпонентных систем, содержащих оксиды цинка, кальция, магния, свинца, титана, алюминия и кремния, было характерно преимущественное диссоциативное испарение, соответствующее молекулярным формам испарения указанных индивидуальных оксидов.

Установлено, что динамика испарения и состав газовой фазы над изученными образцами указанных выше трехкомпонентных систем в значительной степени зависели от состава и концентрации оксидов, образующих системы, а также от парциального давления кислорода, возникающего при диссоциативном испарении оксидов.

Показано, что в составе пара над рассмотренными трехкомпонентными системами, содержащими оксиды цинка, кальция, магния, свинца, титана, алюминия и кремния, новых сложных газообразных соединений не найдено.

1. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. V. 7. N 11. P. 1022-1033.
2. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems, Wiley, Chichester. 1994. 434 p.
3. Stolyarova V.L. Vaporization and Thermodynamics of Glass-Forming Oxide Melts: Mass Spectrometric study and modeling // J. Materials Science and Chemical Engineering. 2015. V. 3. № 7. P. 81-86.
4. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 60-80.
5. Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad. 2019. V. 64. P. 258-266.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и КН РА (проект номер 20-53-05013).

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ (MgO, SrO, BaO) НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Толмачева Н.Н.^{1,2}, Тюрнина Н.Г.², Тюрнина З.Г.², Крейцер Ю.Л.³

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

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

³ АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nellitolmacheva78@gmail.com

В настоящее время одним из ключевых направлений биоматериаловедения является создание новых материалов на основе силикатного стекла, которые бы обладали определёнными химическими и биологическими свойствами, и необходимыми механическими характеристиками, позволяющими использовать изделия из данного материала для замены костной ткани в повреждённых или отсутствующих участках опорно-двигательного аппарата.

Одним из наиболее известных и часто используемых стёкол является биоактивное стекло “45S5” состава: 45%SiO₂–25,5%CaO–24,5%Na₂O–6%P₂O₅, которое было впервые изобретено Ларри Л. Хенчем и его коллегами из Университета Флориды в конце 1960-х годов [1]. Состав биоактивного стекла имеет решающее значение при определении его свойств и характеристик. В зависимости от состава некоторые биоактивные стекла способны связываться с мягкими тканями и костью, либо связываться только с костью, кроме того, их механические характеристики напрямую зависят от него.

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния щёлочноземельных оксидов (MgO, SrO, BaO) на физико-химические свойства кальций боросиликатных стёкол.

Методом плавки из шихты были синтезированы две серии стёкол: 1 - Na₂O–SiO₂–CaO–B₂O₃–P₂O₅–CaF₂; 2 - K₂O–SiO₂–(x-y)CaO–B₂O₃–P₂O₅–CaF₂ – y MO (где MO – MgO, SrO, BaO). В качестве исходных реагентов использовали карбонаты щелочных и щёлочноземельных металлов, ортофосфорную и борную кислоты, оксид кремния и фторид кальция марки ХЧ и ЧДА. Синтезировали в электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями в воздушной атмосфере при температуре 1300-1400 °С. Отжиг проводили при 450-500 °С в течение 2 часов.

Исследованы физико-химические свойства синтезированных стёкол такие как: плотность, микротвёрдость по Виккерсу, модуль упругости (модуль Юнга), термическое поведение (ДТА). Для оценки биологически активных свойств образцы стёкол были выдержаны в растворе, имитирующем состав плазмы крови человека (SBF – simulation body fluid), от нескольких часов до 30 суток при температуре 37°С. В процессе выдержки контролировали изменение pH раствора. Поверхность стекла до и после выдержки анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа. На рисунке 1 представлена зависимость изменения pH раствора SBF при выдержке образцов стёкол исследуемых составов. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поверхности стекла №1 (Na₂O–SiO₂–CaO–B₂O₃–P₂O₅–CaF₂) и №2 (K₂O–SiO₂–CaO–B₂O₃–P₂O₅–CaF₂) до выдержки и после 30 дневной выдержки в SBF. Представленные микрофотографии (рис.2 б) и данные энергодисперсионного анализа свидетельствуют об образовании гидроксиапатита на поверхности стёкол после выдержки.

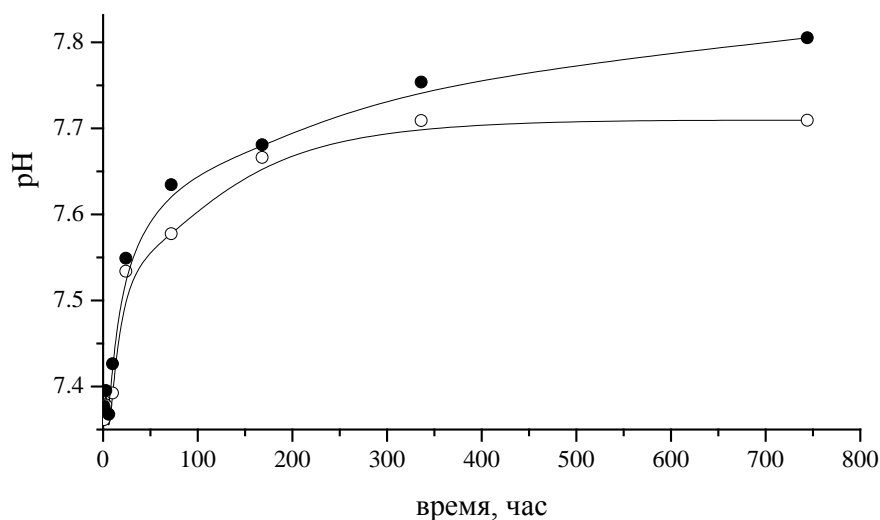


Рис. 1. Изменение pH раствора SBF от времени выдерживания для составов №1 (○) и №2 (●).

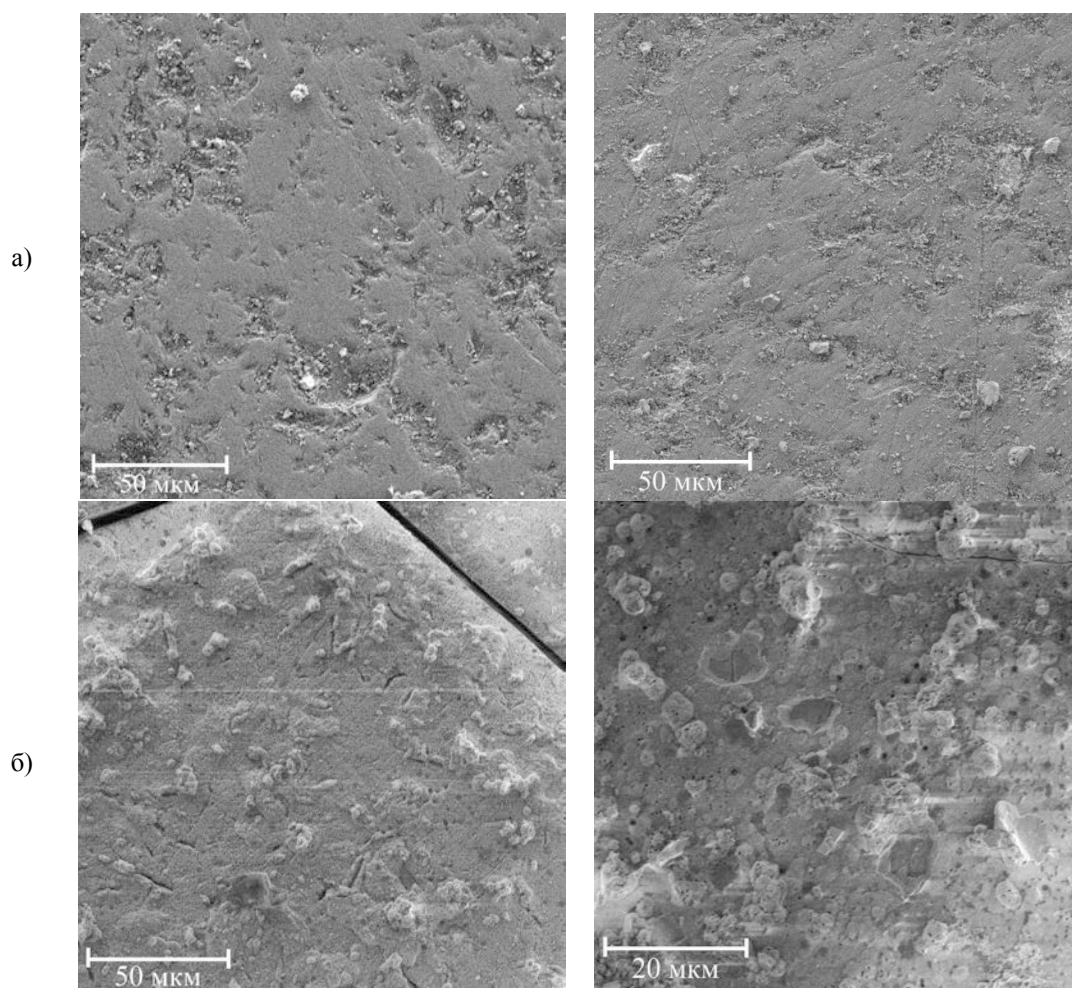


Рис. 2. Поверхность стекла состава №1 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$) и 2 ($\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$) до выдержки в SBF (а) и после (б)

В работе было установлено, что частичная замена оксида кальция в исследуемых боросиликатных стёклах оксидом магния, стронция и бария приводит к повышению микротвёрдости и плотности, по сравнению с кальций боросиликатным стеклом. На поверхности всех исследуемых стекол после выдержки в SBF по данным электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа увеличивается количество Ca и P и формируются Ca-P-содержащие кристаллические фазы.

1. Al-Harbi, N. Silica-Based Bioactive Glasses and Their Applications in Hard Tissue Regeneration: A Review / N. Al-Harbi, H. Mohammed, Y. Al-Hadeethi // *Pharmaceuticals*. – 2021. – V. 14.75. – P. 1-19.

ОТРАБОТКА ПРОЦЕССА ВАРКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ИМИТАТОРАМИ КОМПОНЕНТОВ ВАО И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Шайдуллин С.М.^{1,2}, Беланова Е.А.¹, Козлов П.В.^{1,3}, Ремизов М.Б.¹, Дворянчикова Е.М.¹

¹ ФГУП «Производственное объединение «Маяк», г. Озерск, Россия

² Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ», г. Северск, Россия

³ Озерский технологический институт НИЯУ «МИФИ», г. Озерск, Россия

e-mail: cpl@po-mayak.ru

Несмотря на то, что боросиликатные стекла уже достаточно давно используются для отверждения радиоактивных отходов за рубежом, систематическое исследование их физико-

химических свойств в России, в основном, проводится последние 20 лет.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы сварить боросиликатные стекла на основе кальцината модельной гидроксидной пульпы сложного состава, имитирующей накопленные ВАО емкостей-хранилищ, и стеклофриты в разных соотношениях, определить температуру варки, температуру легкого слива и химическую устойчивость стекол.

Составы исследованных боросиликатных стекол, температура варки и температура легкого слива приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы исследованных боросиликатных стекол, температура варки и температура легкого слива

№ стекла	Массовая доля оксидов в боросиликатных стеклах, %													Т _{в.} , °С	Т _{л.с.} , °С
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃		
1	61,43	6,8	6,8	18,69	3,19	0,56	0,26	0,67	0,18	0,09	0,67	0,13	0,54	1050	1150
2	50,85	5,6	5,6	25,37	6,37	1,13	0,52	1,33	0,36	0,19	1,34	0,26	1,07	1000	1100
3	40,28	4,4	4,4	32,06	9,56	1,69	0,77	2	0,55	0,28	2,01	0,39	1,61	950	1000
4	29,71	3,2	3,2	38,75	12,74	2,26	1,03	2,66	0,73	0,37	2,69	0,52	2,14	900	950

Т_{в.} - температура варки.
Т_{л.с.} - температура легкого слива.

Кальцинат представляет собой продукт переработки модельной гидроксидной пульпы одной из емкостей-хранилищ. Емкости-хранилища представляют собой четырнадцать изолированных друг от друга бетонных отсеков, облицованных нержавеющей сталью, объемом 1170 м³ каждый. Содержимое емкостей – это слабощелочные и щелочные системы осадков, суспензий и осветленных растворов. Основу осадков составляют гидроксиды железа, алюминия, никеля, хрома, сульфиды железа и никеля, ферроцианиды никеля-цезия и титана-цезия. Жидкая фаза представляет собой высокосолевые растворы, химический состав которых обусловлен преимущественно гидроксидом, алюминатом и нитратом натрия.

Поскольку в лабораторных условиях синтезировать пульпу подобного состава представляет трудную задачу, условно было принято девятикратное ее разбавление. В соответствии с этим гидроксиды алюминия, железа, хрома, никеля, марганца, магния, кальция получали непосредственным осаждением элементов из азотнокислого раствора гидроксидом натрия. Раствор гидроксида натрия с концентрацией 500 г/л к азотнокислому раствору добавляли из расчета полного осаждения гидроксидов отмеченных элементов, в результате модельная лабораторная пульпа получилась с превышенным содержанием натрия. Калий вводили в виде нитрата калия, сульфат-ионы – в виде сульфата натрия, хлорид-ионы – в виде хлорида натрия, кремний – в виде коллоидного оксида кремния (аэросила). После осаждения получали систему из твердой и жидкой фазы. В твердую фазу входили алюминий, железо, хром, никель, марганец, магний, кальций, кремний, в жидкую фазу – калий, натрий, нитрат-, хлорид- и сульфат-ионы. Далее пульпу сушили и кальцинировали при 600 °С в течение 2 ч. Для обеспечения полноты кальцинации дополнительно повышали температуру и выдерживали в течение 2 ч при 800 °С.

Сварены четыре состава стекла на основе кальцината модельной гидроксидной пульпы сложного состава и стеклофриты в разных соотношениях: 15 % - 85 %, 30 % - 70 %, 45 % - 55 %, 60 % - 40 %.

Стеклообразующий кальцинат плавил в диапазоне температур от 800 °С до 1050 °С. Поскольку для каждого состава стекла характерна индивидуальная температура варки, через каждые 50 °С проводили визуальный осмотр состояния содержимого тигля (начиная с 800 °С). Температуру варки стекла фиксировали в момент превращения кальцината в расплав.

Стекла составов № 1 - № 4 испытаны на химическую устойчивость. Для испытаний стекол по методу ГОСТ Р 52126 [1] готовили фракции стекол с размерами частиц от 0,16 до

0,25 мм. Удельная поверхность порошка составляла $120 \text{ см}^2/\text{г}$. Порошки стекол перед экспериментом промывали этиловым спиртом для удаления пылевидной фракции и высушивали. По методу длительного выщелачивания навески порошка массой 0,3 г, имеющие общую поверхность 36 см^2 , помещали в полиэтиленовые стаканы с герметичной крышкой и заливали деионизированной водой объемом 50 см^3 . Образцы выдерживали при температуре $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Контактный раствор меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 56 и 91 сут от начала опыта.

По истечении заданного времени контактный раствор декантировали и анализировали на содержание элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Скорость выщелачивания элемента из матрицы, определенная по методу длительного выщелачивания, – величина дифференциальная, а степень выщелачивания – величина интегральная.

Наибольшей химической устойчивостью обладали стекла составов № 1 и № 2. Скорость выщелачивания натрия и калия уже с начала испытаний ниже нормативной величины ($1 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$), а скорость выщелачивания лития достигала контрольного уровня по истечении 3 сут. При этом степень выщелачивания трех элементов за все время испытаний (91 сут) не превышала 3 % [2]. Замечено, что поведение бора при выщелачивании идентично поведению натрия. Что касается кремния, то его показатели выщелачивания наиболее низкие и, в соответствии с НП-019-2015 [2], сопоставимы с нормативной скоростью выщелачивания плутония ($1 \cdot 10^{-7} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$). Данный показатель достигался по истечении 7 сут, при этом степень выщелачивания за весь период испытаний составляла не более 0,051 %. Начальная скорость выщелачивания алюминия из стекол № 1 и № 2 составляла в среднем $1 \cdot 10^{-6} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$, что сопоставимо с нормативной скоростью выщелачивания стронция. При этом степень выщелачивания алюминия за 91 сут составляла не более 0,1 %. Увеличение массовой доли щелочных элементов в стеклах (составы № 3 и № 4) приводило к увеличению их содержания в среде выщелачивания, что, в свою очередь, ускорило растворение оксида кремния.

Таким образом, температура варки стекол, сваренных на основе кальцината модельной гидроксидной пульпы сложного состава и стеклофриты в разных соотношениях, составляет от $900 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, температура легкого слива стекол от $950 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Достаточной (приемлемой) химической устойчивостью обладают стекла с массовой долей кальцината не более 30 %.

1. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. ГОСТ Р 52126-2003. М.: ИПК «Изд-во стандартов», 2003. 5 с.
2. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019-2015. М.: Госатомнадзор России, 2015. 22 с.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ КИСЛЫМИ ГАЗАМИ

Шарагов В.А., Курикеру Г.И.

*Бельцкий государственный университет им. Алеку Руссо, г. Бельцы, Республика Молдова
e-mail: sharagov@mail.ru*

Для повышения физико-химических свойств силикатных стекол применяют различные методы: закалка в разных средах, ионный обмен и его разновидности, нанесение разного рода защитных покрытий, термомагнитная обработка и др [1]. Наиболее доступным и эффективным методом повышения химической стойкости поверхности стекла является выщелачивание кислотными газами. Водо- и кислотостойкость поверхности промышленных стекол под воздействием кислотных газов возрастает в несколько раз, при этом также повышается его механическая прочность на 15-20 %, термостойкость и микротвердость – на

10-15 % [2]. Главным недостатком метода термохимической обработки газообразными реагентами является небольшая толщина выщелоченного слоя стекла. В зависимости от режима и условий термохимической обработки толщина уплотненного слоя у промышленных стекол изменяется от долей мкм до 1 мкм. При транспортировании и эксплуатации стеклоизделий выщелоченный слой легко повреждается, вследствие чего их физико-химические свойства ухудшаются [3].

Цель настоящей работы заключалась в анализе и обобщении результатов исследований по интенсификации процесса выщелачивания силикатных стекол кислыми газами.

Объектами исследований являлись промышленные силикатные стекла разного назначения: обесцвеченное и темно-зеленое тарные; листовое; обесцвеченное и цветные сортовые; обесцвеченное, розалиновое и молочное светотехнические; обесцвеченное медицинское; малощелочное изоляторное; химико-лабораторное и хрустальное. Кроме того, в экспериментах использовали синтезированные силикатные стекла простых составов (двух- и трехкомпонентные) разных систем. Химические составы стекол, условия варки стекломассы и методы формования стеклоизделий разного назначения значительно отличаются друг от друга. Для термохимической обработки образцов стекол применяли оксиды серы и азота, фторид, хлорид и бромид водорода, газовые смеси. В качестве источников фтористого и хлористого водорода использовали технические фторхлорпроизводные углеводородов - дифтордихлорметан, дифторхлорметан и др.

Термохимическую обработку образцов стеклоизделий газообразными реагентами проводили в лабораторных и заводских условиях. Лабораторные режимы термохимической обработки стекла: температура – изменялась от 300 до 600 °С, объем реагента на одну обработку – от 1,5 до 30 л, продолжительность – от 5 до 30 мин. В производственных условиях на технологических линиях режимы обработки штучных стеклоизделий были следующими: температура – от 450 до 600 °С, объем реагента на одно изделие – от 0,05 до 100 мл, продолжительность – от 1 с до 30 мин.

В результате термохимической обработки стекла фторидом, хлоридом и бромидом водорода, дифтордихлорметаном, дифторхлорметаном, диоксидом серы, а также смесями фторхлорсодержащих газообразных реагентов с диоксидом серы наблюдалось образование на поверхности образцов продуктов реакции разной интенсивности.

В наших исследованиях интенсивность выщелачивания стекла газообразными реагентами характеризовалась скоростью экстракции из стекла катионов щелочных металлов [4]. Между концентрацией щелочных компонентов, которые экстрагируются из поверхностных слоев стекла, его составом, структурой и, соответственно, физико-химическими свойствами стеклоизделий установлена тесная связь [3]. Чем интенсивнее выщелачивается стекло, тем больший эффект достигается в повышении его физико-химических свойств.

Для интенсификации процесса выщелачивания силикатных стекол кислыми газами исследованы четыре метода.

1. Оптимизация режимов термохимической обработки стекла кислыми газами.

Нами исследовано влияние следующих факторов на скорость выщелачивания силикатных стекол газообразными реагентами: температуры, химического состава стекла и газовой среды, продолжительности термохимической обработки, концентрации и влажности газообразного реагента, дополнительной термообработки и состояния поверхности образцов.

Установлено, что повышение температуры интенсифицирует процесс выщелачивания стекла кислыми газами. Влияние других факторов (концентрации и влажности реагента в газовой среде, продолжительности обработки, состояния поверхности стекла и др.) имеет более сложный характер. В промышленных условиях свежеработанные горячие стеклоизделия более активно выщелачиваются реагентами, чем изделия, находившиеся на хранении и в эксплуатации. Максимальное улучшение термомеханических свойств и химической стойкости стекла достигается при наибольшей глубине выщелоченного слоя и

степени его обесщелачивания. Оптимальный режим обработки стекла газообразными реагентами устанавливается только экспериментальным путем.

2. *Применение эффективных газовых реагентов на основе термодинамического анализа.* Нами разработана методика термодинамического анализа возможности выщелачивания щелочно-силикатных стекол разных составов кислыми газами. Расчеты выполнены, как для реакций между щелочными оксидами и отдельными кислыми газами, так и для реакций с участием разных по составу газовых смесей. Получены графические зависимости изменения энергии Гиббса для вероятных химических реакций в интервале температур от 298 до 1000 К. Возможность реакции Na_2O с газообразными реагентами при температуре 1000 К понижается в следующем ряду: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 > \text{NO}_2 + \text{O}_2 > \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{HCl} > \text{SO}_2 + \text{O}_2 > \text{HF} > \text{SO}_3 > \text{CO}_2 > \text{SO}_2 > \text{HCl}$. В последующих экспериментах для термохимической обработки образцов стекла применялись разные газовые смеси: $\text{CHF}_2\text{Cl} + \text{SO}_2$, $\text{CHF}_2\text{Cl} + \text{NO}_2$, $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$, $\text{SO}_2 + \text{HCl}$ и др., причем соотношение реагентов в смесях варьировалось. Исследования подтвердили, что смеси газообразных реагентов более интенсивно выщелачивают силикатные стекла, чем отдельно взятые реагенты.

3. *Разработка составов стекол, эффективно выщелачивающихся газообразными реагентами, на основе термодинамического анализа.* В наших исследованиях модельные двух- и трехкомпонентные синтезированные стекла выщелачивались газовыми реагентами на глубину до 30 мкм и более. Интенсивность выщелачивания модельных стекол зависит от многих факторов.

4. *Применение электрических и магнитных полей для интенсификации процесса выщелачивания стекла кислыми газами.* Постоянное и переменное электрические поля значительно интенсифицирует выщелачивание стекла газообразными реагентами. Это можно объяснить ионизацией газовой среды, в результате которой облегчается процесс обмена катионов щелочных металлов на катионы водорода. На скорость выщелачивания стекла кислыми газами в электрическом поле влияют значение напряжения, размеры и форма электродов, расстояние между электродами, материал электродов и др. Также возрастает скорость выщелачивания силикатных стекол газообразными реагентами под воздействием постоянного, переменного и импульсного магнитных полей.

1. Karlsson S., Jonson B., Stålhandske C. The technology of chemical glass strengthening (a review) // Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology. Part A. 2010. V. 51, N2. P. 41-54.

2. Sharagov, V., Duca G. Increasing physical and chemical properties of annealed hollow glassware as well as of those stored and used // Romanian Journal of Materials. 2013. V. 43. N1. P. 68-72.

3. Шарагов В. А., Курикеру Г. И. Особенности химического взаимодействия промышленных стекол с газообразными фторхлорсодержащими реагентами // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С.365 – 373.

4. Шарагов В., Курикеру Г. Факторы, влияющие на интенсивность выщелачивания тарного обесцвеченного стекла фторхлорсодержащими газообразными реагентами // Журнал „Евразийский Союз Ученых”. 2018. № 11 (56). С. 69-71.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С КИСЛЫМИ ГАЗАМИ

Шарагов В.А.

*Бельцкий государственный университет им. Алеку Руссо, г. Бельцы, Республика Молдова
e-mail: sharagov@mail.ru*

Химическое взаимодействие щелочно-силикатных стекол с кислыми газами сопровождается образованием на их поверхности продуктов реакции в виде так называемого налета выщелачивания. Сведения о составе налета выщелачивания необходимы для идентификации компонентов стекла, экстрагируемых из его поверхностных слоев.

В настоящей работе представлен состав продуктов химического взаимодействия промышленных и синтезированных модельных силикатных стекол с кислыми газами.

Анализ продуктов реакции стекла с кислыми газами связан с определенными трудностями. На поверхности образцов стекла образуется налет выщелачивания незначительной толщины – от долей мкм до 1-2 мкм.

В экспериментах применяли образцы листового стекла, стеклянную тару (бутылки, банки, флаконы), изделия из светотехнических, сортовых и химико-лабораторных стекол, ампулы из обесцвеченного стекла и изоляторы из малощелочного стекла. В исследованиях также использовали синтезированные модельные двух- и трехкомпонентные стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, где $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и B_2O_3 . В наших экспериментах содержание Na_2O в промышленных стеклах изменялось от 2 до 20 % (здесь и далее даются массовые доли), в то время как содержание K_2O не превышало 12 %. В модельных двух- и трехкомпонентных стеклах содержание Na_2O не превышало 34 %.

Для термохимической обработки образцов стекол применяли диоксид серы, фторид, хлорид и бромид водорода, газообразные смеси. В качестве источников фтористого и хлористого водорода использовали технические фторхлорпроизводные углеводородов – дифтордихлорметан, дифторхлорметан и др. В производственных экспериментах применяли растворы HF , HCl , HBr , а также серу, аммонийные соли (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4F) и другие твердые вещества.

Образцы стекла подвергали воздействию газообразных реагентов в лабораторных и промышленных условиях. Основные лабораторные режимы термохимической обработки образцов: температура изменялась от 300 до 700 °С; объем реагента на одну обработку – от 1,5 до 30 л; продолжительность – от 5 до 60 мин. В производственных условиях режимы обработки ленты листового стекла и штучных стеклоизделий были следующими: температура – от 450 до 950 °С; объем реагента на одно изделие – от 0,05 до 100 мл; продолжительность – от 1 с до 30 мин.

При термохимической обработке стекол фторидом, хлоридом и бромидом водорода, дифтордихлорметаном, дифторхлорметаном, диоксидом серы, а также смесями фторхлорсодержащих газообразных реагентов с диоксидом серы наблюдали образование на поверхности образцов продуктов реакции разной интенсивности.

Состав продуктов химического взаимодействия промышленных и модельных стекол с газообразными реагентами устанавливали при помощи рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и качественного химического анализа. В экспериментах анализировали пластинки стекла, подвергнутые термохимической обработке газообразными реагентами, и порошки продуктов реакции, счищенные с образцов.

Методы анализа налета можно разделить на фазовый, ионный и элементный. Наиболее достоверная информация о составе налета получается, когда анализ выполняется без нарушения естественного состояния продуктов реакции.

Состав кристаллических продуктов реакции устанавливается с помощью рентгенофазового анализа, к главным достоинствам которого относятся экспрессность и сохранение естественного состояния налета. Недостатком этого метода является отсутствие данных о наличии аморфных соединений в составе налета. Рентгенофазовый анализ хорошо зарекомендовал себя в тех случаях, когда в состав налета входит мало химических соединений. При идентификации продуктов реакции сложного состава часто происходит перекрывание рефлексов разных веществ, в результате чего усложняется анализ дифрактограмм, а иногда определение состава налета становится проблематичным.

Элементный состав налета устанавливали при помощи рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. Высокая чувствительность этого метода анализа позволяет определить присутствующие в налете химические элементы. Однако в этом случае сложно идентифицировать фазовый состав соединений, образованных на поверхности стекла при воздействии на него кислых газов.

Наиболее экспрессным и достаточно точным методом анализа налета является определение его ионного состава при помощи пламенной фотометрии и химического

микроанализа. Для выполнения анализа применяется раствор налета, а это нарушает его естественное состояние. Для получения достоверных данных о составе налета в наших исследованиях применяли несколько методов анализа.

Термохимическая обработка промышленных и модельных стекол диоксидом серы сопровождается образованием сульфата натрия разных форм, а также обнаружены следы сульфата калия. На образцах малощелочного стекла выявлен сульфат кальция и следы сульфата натрия. Взаимодействие промышленных стекол с бромидом водорода приводит к образованию бромида натрия и следов бромида калия. При обработке промышленных стекол фторидом водорода обнаружены фториды натрия, кальция и калия.

В результате термохимической обработки промышленных стекол хлоридом водорода, дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном образуется налет белого цвета, состоящий из хлорида натрия и незначительного количества хлорида калия. Те же реагенты на поверхности модельных синтезированных стекол образуют только хлорид натрия. Реакция дифтордихлорметана со стеклами системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ протекает очень энергично, в результате чего на поверхности образцов образуются не только NaCl , но и α -форма $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Соединения фтора в продуктах реакции стекол с фторхлорсодержащими соединениями не выявлены. В состав продуктов реакции промышленных стекол со смесью дифтордихлорметана и диоксида серы в объемном соотношении 1:1 входит главным образом Na_2SO_4 и в меньшем количестве – NaCl и K_2SO_4 . Приведенные результаты означают, что при использовании газообразных смесей интенсифицируется выщелачивание стекла за счет каталитического влияния продуктов распада дифтордихлорметана на диоксид серы.

Для проверки возможного улетучивания продуктов реакции при высокой температуре снимались дериватограммы порошка налета, полученного обработкой листового стекла дифтордихлорметаном при температуре 600 °С, и порошка NaCl квалификации "химически чистый" в качестве эталона. Полученные результаты позволяют утверждать, что оба вещества близки по составу. Из дериватограмм также следует вывод о малой летучести налета, т. е. при указанных режимах обработки стекла дифтордихлорметаном практически весь налет остается на поверхности образцов.

На основе представленных данных можно заключить, что термохимическая обработка промышленных и модельных стекол диоксидом серы, фторидом, хлоридом и бромидом водорода, фторхлорсодержащими соединениями и смесями фторхлорсодержащих газообразных реагентов с диоксидом серы (при разном объемном соотношении этих газов) приводит к выщелачиванию их поверхностных слоев, так как в этом случае экстрагируются только щелочные катионы.

Состав продуктов реакции химического взаимодействия промышленных и модельных силикатных стекол с газообразными реагентами существенно зависит от химических составов стекла и газовой среды, а также от режима термохимической обработки.

РЕЛАКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ ПЛОТНОСТИ

Юрицын Н.С., Семенова Е.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: yuritsyn@mail.ru*

При охлаждении расплавов стекол ниже температуры стеклования T_g наблюдается быстрый рост времени достижения равновесной структуры стекла. Стекло с установившейся равновесной структурой называют также стабилизированным стеклом или метастабильной переохлажденной жидкостью. Процесс стабилизации структуры стекла при температурах ниже T_g можно проследить путем определения изменения какого-либо свойства, например, плотности, после термообработки стекла. Исследования процессов стабилизации структуры

стекол и температурных зависимостей свойств стабилизированных стекол при температурах ниже температуры стеклования важны для понимания природы стеклообразного состояния.

В первоначальных исследованиях температурных зависимостей плотности стабилизированных стекол было установлено линейное увеличение плотности с понижением температуры на несколько десятков градусов ниже T_g [1]. Наблюдаемые отклонения плотности от линейной зависимости в сторону меньших значений при самых низких температурах объясняли недостаточным временем термообработки для достижения стабилизированной структуры стекла.

При исследовании температурных зависимостей интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и плотности стабилизированных стеклообразного B_2O_3 , натриевоборатных и натриевоборосиликатных стекол ниже температуры стеклования T_g был установлен переход переохлажденной жидкости при T_s в состояние, названное авторами твердым некристаллическим [2]. При $T < T_s$ указанные свойства переставали изменяться. Интервал $T_g - T_s$ не превышал $50^\circ C$. Предполагалось, что такой переход характерен для всех стекол.

В настоящей работе представлены результаты исследования плотности стекол трех составов $32MgO \cdot 20Al_2O_3 \cdot 48B_2O_3$, мол. % (MAB) ($T_g = 644^\circ C$), $20Na_2O \cdot 80B_2O_3$, мол.% (NB) ($T_g = 450^\circ C$), $32.55Li_2O \cdot 67.45SiO_2$, мол. % (L2S) ($T_g = 453^\circ C$), в процессе стабилизации при различных температурах и температурные зависимости плотности стабилизированных стекол. Плотность стёкол определялась после термообработок при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в керосине. Точность определения плотности составляла $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$ для стекол MAB и L2S и $\pm 0.0005 \text{ г/см}^3$ для стекла NB. При каждой температуре максимальная длительность термообработок выбиралась такой, чтобы надежно убедиться о выходе на постоянное значение плотности.

Плотность d_s стабилизированных стекол MAB и NB при понижении температуры ниже T_g сначала линейно возрастала, затем наблюдалось постепенное отклонение от линейной зависимости в сторону более низких значений, рис. 1 [3,4]. Для стекла MAB при понижении температуры на $64^\circ C$ ниже T_g наблюдалось постоянное увеличение плотности. Для стекла NB плотность в пределах точности измерений перестала изменяться при понижении температуры ниже T_g на $48^\circ C$.

Недавно было установлено влияние релаксации структуры стекла на кинетику зарождения кристаллов в стекле состава дисиликата лития [5]. Измерения плотности позволяют получить дополнительную информацию о релаксации структуры стекла.

Нами проведены исследования релаксации плотности стекла состава $32.55Li_2O \cdot 67.45SiO_2$, мол. % (L2S) близкого по составу к дисиликату лития. На рис. 2 показано изменение плотности d исходного закаленного стекла после термообработок при температуре $390^\circ C$, на $63^\circ C$ ниже T_g . Для более детального изучения начального участка кривой времена первоначальных термообработок выбирались небольшими. Значительное изменение плотности наблюдалось в первые 10 ч. Затем происходило медленное приближение к постоянному значению плотности, примерно в течение 400 ч.

Для стабилизированного стекла состава дисиликата лития ниже температуры стеклования плотность определена лишь при трех температурах (рис. 3). Полученные данные показывают, что, как и для стекол MAB и NB, плотность стекла L2S при понижении температуры ниже T_g сначала линейно возрастает, а затем отклоняется от линейной зависимости в сторону меньших значений. В дальнейшем планируется уточнение этой зависимости.

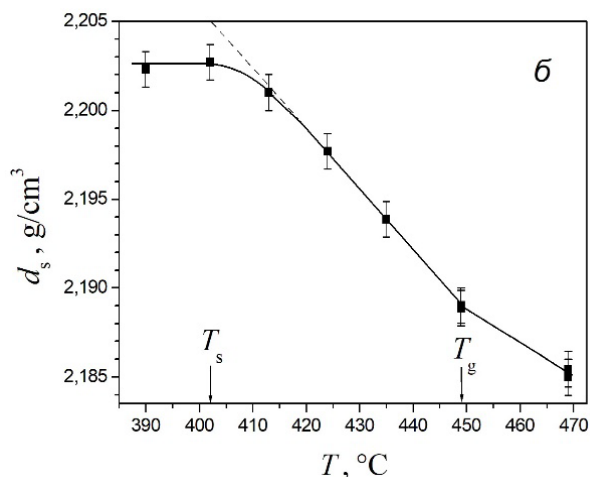
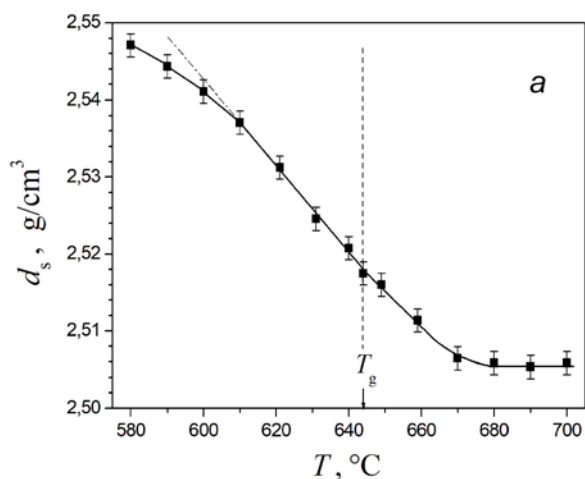


Рис. 1. Температурные зависимости плотности d_s стабилизированных стекол $32\text{MgO}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 48\text{B}_2\text{O}_3$ (MAB) (а) и $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ (NB), мол.% (б).

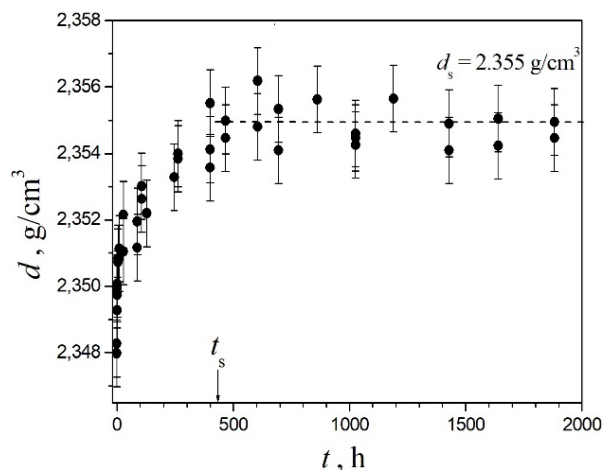


Рис. 2. Зависимость плотности d стекла $32.55\text{Li}_2\text{O}\ 67.45\text{SiO}_2$, мол. % (L2S), от времени термообработки при 390°C .

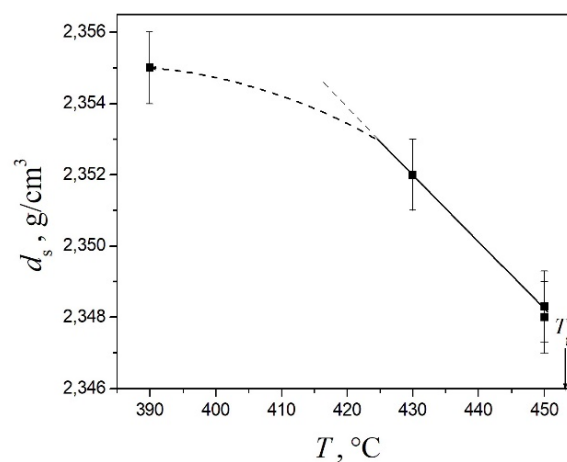


Рис. 3. Температурная зависимость плотности d_s стабилизированного стекла $32.55\text{Li}_2\text{O}\ 67.45\text{SiO}_2$, мол. % (L2S)

Измерения плотности стекла при заданной температуре позволяют оценить время t_s установления постоянного значения плотности (рис.2). Предполагалось, что при дальнейшем увеличении времени термообработки, при $t > t_s$ структура стабилизированного стекла не изменяется. Данные по кинетике зарождения кристаллов в стекле состава дисиликата лития [5] свидетельствуют, что и при $t > t_s$ происходит релаксация структуры стекла.

1. Tool A.Q. Effect of heat-treatment on the density and constitution of high-silica glasses of the borosilicate type // Journal of American Ceramic Society. 1948. V. 31. № 7. P. 177-186.

2. Боков Н.А., Голубков В.В. Температурные зависимости плотности боратных стекол в равновесных состояниях при температурах ниже температуры стеклования // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 5. С. 685-694.

3. Юрицын Н.С. Температурная зависимость плотности стабилизированного магниевоборатного стекла при температурах ниже температуры стеклования // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 3. С. 215-224.

4. Юрицын Н.С. Температурная зависимость плотности стабилизированного натриевоборатного стекла при температурах ниже температуры стеклования // Физика и химия стекла. 2020. Т.46. N4. С. 349-357.

5. Fokin V.M, Abyzov A.S, Yuritsyn N.S, Schmelzer J.W.P, and Zanotto E.D. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses // Acta Materialia. 2021. V.203. 116472. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.11.014>.

РАСЧЁТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Юрченко Д.А.¹, Ворожцов В.А.^{1,2}, Альмяшев В.И.^{1,3,4}, Столярова В.Л.^{1,2}

¹Институт химии силикатов имени И.В. Гребениčkова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

³НИТИ имени А.П. Александрова, Сосновый Бор, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dmtryu@yandex.ru

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ представляет значительный интерес для дальнейшего развития различных областях современной техники как основа перспективных материалов: стекла, керамики, стеклокерамики [1, 2]. Однако разработка методов синтеза и эксплуатация материалов на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при высоких температурах в настоящее время значительно затруднены из-за противоречий, возникающих при описании фазовых равновесий в рассматриваемой системе. В работе выполнен расчёт фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при сопоставлении с ранее полученными экспериментальными данными, который восполняет имеющиеся пробелы при ее описании.

Расчёт изотермических сечений фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ проведён в интервале температур 400.15-2550.15 К с использованием базы данных Nuclea и минимизатора энергии Гиббса Gemini2 [3]. В указанной системе наблюдались фазовые равновесия с участием полиморфных модификаций индивидуальных оксидов Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2 ; двух соединений: циркона ZrSiO_4 и муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; а также расплава. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ найдены координаты двух тройных эвтектических точек: 0.041 $\text{AlO}_{1.5}$:0.015 ZrO_2 :0.944 SiO_2 , мол. дол., при температуре 1834.41 К и 0.658 $\text{AlO}_{1.5}$:0.166 ZrO_2 :0.176 SiO_2 , мол. дол., при температуре 2059.95 К. При расчёте особое внимание уделено рассмотрению области жидкофазного расслаивания в изученной системе, рис. 1.

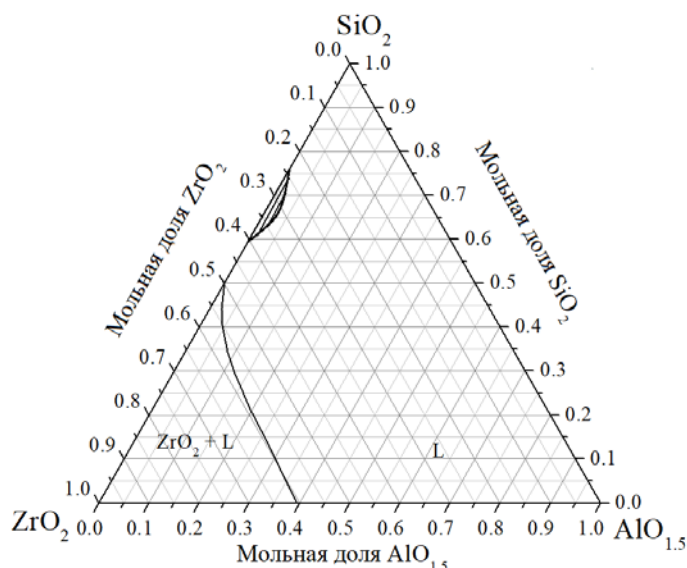


Рис. 1. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре 2550.15 К, рассчитанное с использованием базы данных Nuclea [3].

1. Claussen N., Jahn J. Mechanical properties of sintered, in situ-reacted mullite-zirconia composites // Journal of the American Ceramic Society. 1980. Т. 63. №. 3-4. С.228-229.

2. Tummala R.R. Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s // Journal of the American Ceramic Society. 1991. Т. 74. №. 5. С. 895–908.

3. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S. et al. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA // Progress in Nuclear Energy. 2010. Т. 52. №. 1. С. 84–86.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и КН РА (проект номер 20-53-05013).

ДИФфуЗИОННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ БЕСЩЕЛОЧНОГО СИТАЛЛООБРАЗУЮЩЕГО СТЕКЛА

Юрченко Д.А.¹, Евстропьев С.К.^{2,3}, Шашкин А.В.³, Столярова В.Л.^{1,4}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

³АО НПО «ГОИ им.С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dmtryu@yandex.ru

Диффузия серебра в поверхностные слои щелочносиликатных стекол является хорошо известным и широко используемым на практике технологическим процессом, обеспечивающим изменение химического состава стекла, структуры, оптических и спектральных свойств материала. Этот процесс традиционно используется для окрашивания стеклянных изделий, а также формирования градиентных и волноводных оптических элементов.

В [1,2] была показана возможность формирования люминесцентных молекулярных кластеров при диффузии серебра в щелочносиликатное стекло и разработаны оптические сенсоры УФ-излучения.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности формирования люминесцентных материалов при диффузионной обработке бесщелочного стекла системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, термообработка которого приводит к формированию высокопрочных кордиеритовых стеклокристаллических материалов.

В качестве объекта исследований было использовано ситаллообразующее стекло, имеющее химический состав, мол. %: SiO_2 -53.1; Al_2O_3 -17.7; MgO -17.7; TiO_2 -8.8; F-2.6; As_2O_5 -0.1.

Диффузионная обработка стекла проводилась при температуре 600°C в течение 130 минут в расплаве KNO_3 (99.5 мол. %) – $AgNO_3$ (0.5 мол. %) или при диффузии из композиционной пасты, содержащей KNO_3 , $AgNO_3$ и Al_2O_3 .

Измерение спектров поглощения стекол выполнено на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 900. Для изучения фотолюминесценции материалов применялся люминесцентный спектрометр Perkin-Elmer LS 50B. Определение микротвердости стекол проводилось на приборе ПМТ-3 методом вдавливания пирамиды Виккерса.

Исследования показали, что в результате диффузионной обработки наблюдается увеличение поглощения стекла в УФ области спектра. Аналогичные результаты были получены ранее в [2] при диффузии серебра в щелочносиликатные стекла. В видимой части спектра изменения спектральных характеристик материалов не наблюдалось.

При УФ облучении исследованных в настоящей работе бесщелочных стекол, полученных нами в результате диффузионной обработки, наблюдалась люминесценция в видимой части спектра. В спектрах фотолюминесценции $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ стекла, подвергнутого диффузионной обработке, наблюдается широкая полоса люминесценции молекулярных кластеров Ag_n ($n < 5$) (Рис.1), вид которой аналогичен наблюдавшейся ранее в [3] в слоях щелочносиликатного стекла, сформированных диффузией серебра. Форма спектров фотолюминесценции стекол, подвергнутых диффузионной обработке из солевого расплава и из композиционной пасты, были близки.

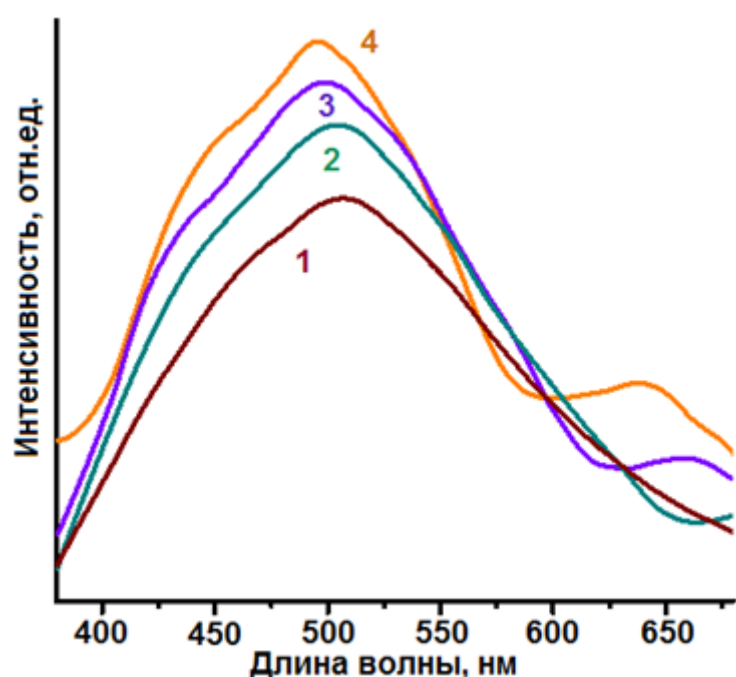


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции стекла, модифицированного диффузией серебра из пасты. Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 230 (кривая 1); 220 (кривая 2); 210 (кривая 3); 200 (кривая 4).

Эксперименты показали, что диффузионная обработка стекла как в солевом расплаве, так и при применении композиционной пасты приводит к заметному увеличению микротвердости материала (+30%). Это явление хорошо известно и применяется при ионообменном упрочнении щелочесодержащих стекол [4]. Полученные нами результаты позволяют сделать вывод о том, что применение диффузионной обработки является эффективным методом упрочнения и бесщелочных стекол $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ системы.

Таким образом, в результате выполненных исследований можно сделать вывод о том, что диффузионная обработка в расплавах солей или при применении специальных композиционных паст позволяет сформировать на поверхности бесщелочного ситаллизирующегося стекла слои, обладающие повышенной микротвердостью и содержащие люминесцентные молекулярные кластеры Ag_n ($n < 5$).

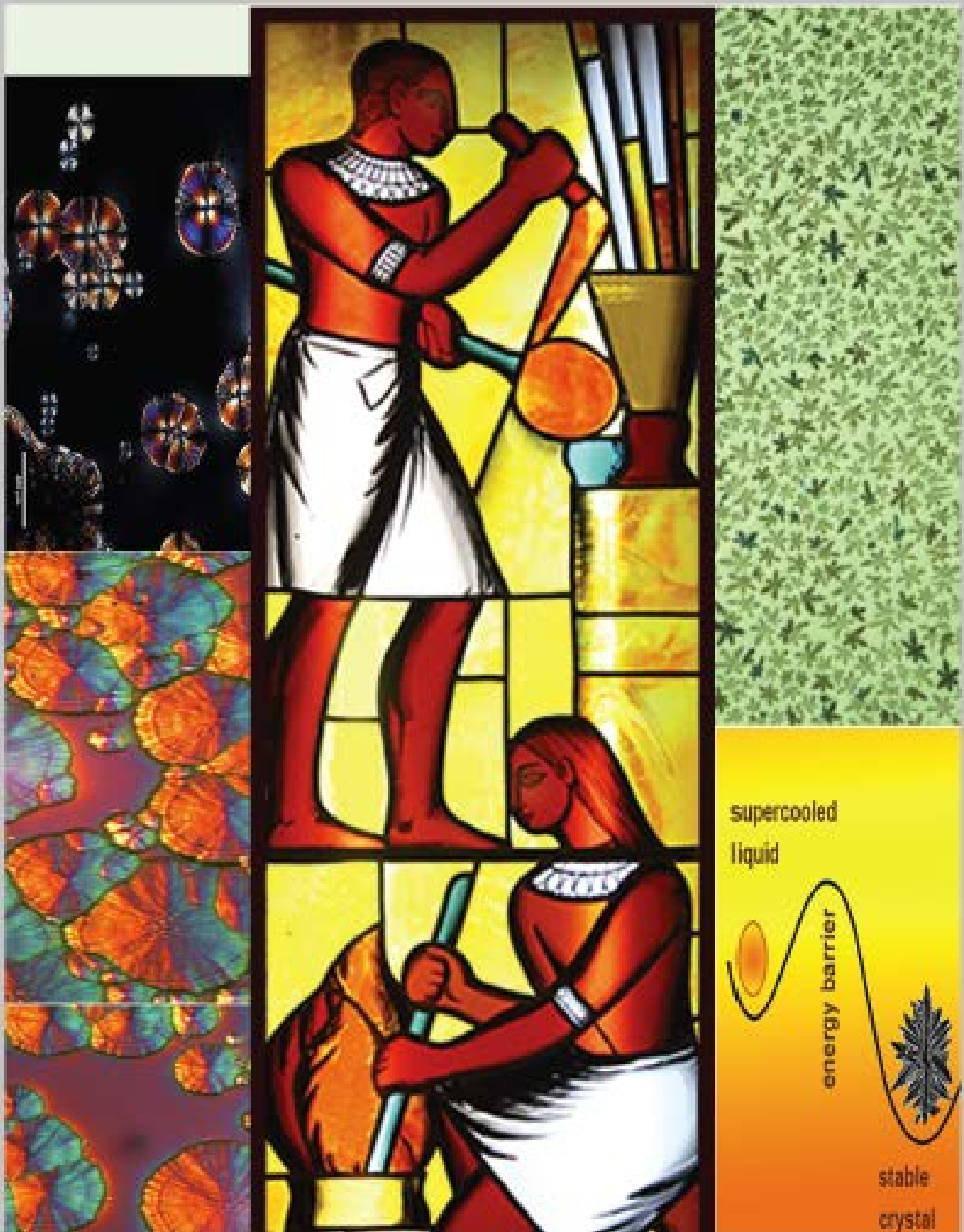
1. Agafonova D.S., Kolobkova E.V., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Shakhverdov T.A., Shirshnev P.S., Sidorov A.I., Vasiliev V.N., Luminescent glass fiber sensors for ultraviolet radiation detection by the spectral conversion // *Optical Engineering*. 2015. V.54. № 11. 117107.

2. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I., High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: Influence of antimony content and heat treatment parameters // *Journal of Luminescence*. 2017. V. 188. P. 172-179.

3. Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I., Electronic absorption spectra of neutral and charged silver molecular clusters // *Optics and Spectroscopy*. 2018. V.125. №3. P. 305-310.

4. Jurchenko D.A., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Ion exchange surface hardening of alkali silicate glass using composite pastes // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V.46. № 6. P. 510-513.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект номер 20-53-05013, РФФИ-Армения).



3. Кристаллизация стекол и стеклокристаллические материалы

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕАТОРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Букина В.С.¹, Дымшиц О.С.², Алексеева И.П.², Жилин А.А.³, Центер М.Я.²,
Басырова Л.Р.⁴, Богданов К.А.⁵, Хубецов А.А.²

¹Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

²АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

³АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова, Санкт-Петербург, Россия

⁴Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR 6252 CEA-CNRS-ENSICAEN, Université de Caen Normandie, Caen Cedex 4, France

⁵Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: nakara.orihara@mail.ru

Прозрачные шпинельсодержащие стеклокерамики (СКМ) магниевоалюмосиликатной системы, допированные ионами двухвалентного железа, демонстрируют широкополосное поглощение в области 2 мкм, обусловленное переходом ${}^5E \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ ионов Fe^{2+} в тетраэдрической (T_d) координации в наноразмерных кристаллах алюмомагниево-шпинели. Такие СКМ перспективны в качестве просветляющих сред импульсных наносекундных лазеров, излучающих в безопасной для глаз спектральной области 2 мкм.

В работе методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы фазовый состав и структурные превращения в прозрачных СКМ магниевоалюмосиликатной системы, содержащих 0,1% железа, синтезированных с различными нуклеаторами кристаллизации: диоксидом титана (условное обозначение TiMAS), и диоксидами титана и циркония (условное обозначение (Ti+Zr)MAS). Исходные стекла были синтезированы в восстановительных условиях при температуре 1580 °С с перемешиванием. В результате двухстадийных термообработок (ТО) в интервале температур 750 - 1100 °С и 800 - 1100 °С, соответственно, получены прозрачные СКМ. Образцы, полученные ТО при температуре 1200 и 1300 °С, непрозрачны. Спектры поглощения стекол и СКМ измерены в спектральной области 250 – 3300 нм.

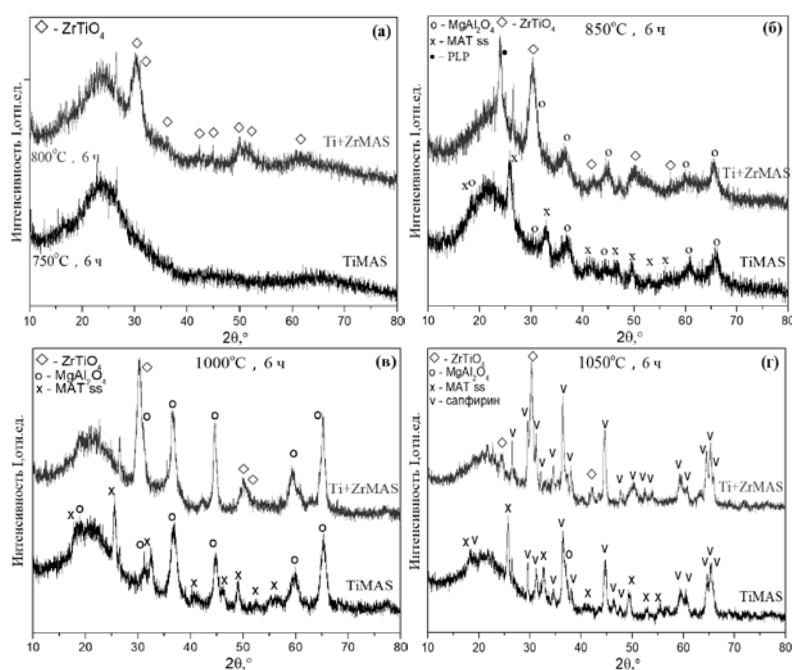


Рис. 1. Дифрактограммы стекол составов TiMAS и (Ti+Zr)MAS, прошедших стадию предситализации (а) и стекол, прошедших ТО (б-г). Режимы ТО указаны на рисунке.

Согласно данным РФА, исходные стекла рентгеноаморфны. Процессы, происходящие при их нагревании, исследованы методом ДСК на образцах, прошедших предварительную ТО при температуре 750 °С (TiMAS) и 800 °С ((Ti+Zr)MAS). После ТО на стадии предситализации образец TiMAS остается рентгеноаморфным, в образце (Ti+Zr)MAS выделяются кристаллы титаната циркония, $ZrTiO_4$, Рис. 1(а). В образцах системы TiMAS после ТО в интервале температур 800 – 1000 °С кристаллизуются твердый раствор алюмотитаната магния и алюмомагниева шпинель. В образцах системы (Ti+Zr)MAS после ТО в интервале температур 850 – 1000 °С образуются кристаллы титаната циркония и алюмомагниева шпинели, только при 850 °С также появляются следы петолитоподобной фазы. После ТО при 1050 °С дополнительно выделяются кристаллы сапфирина.

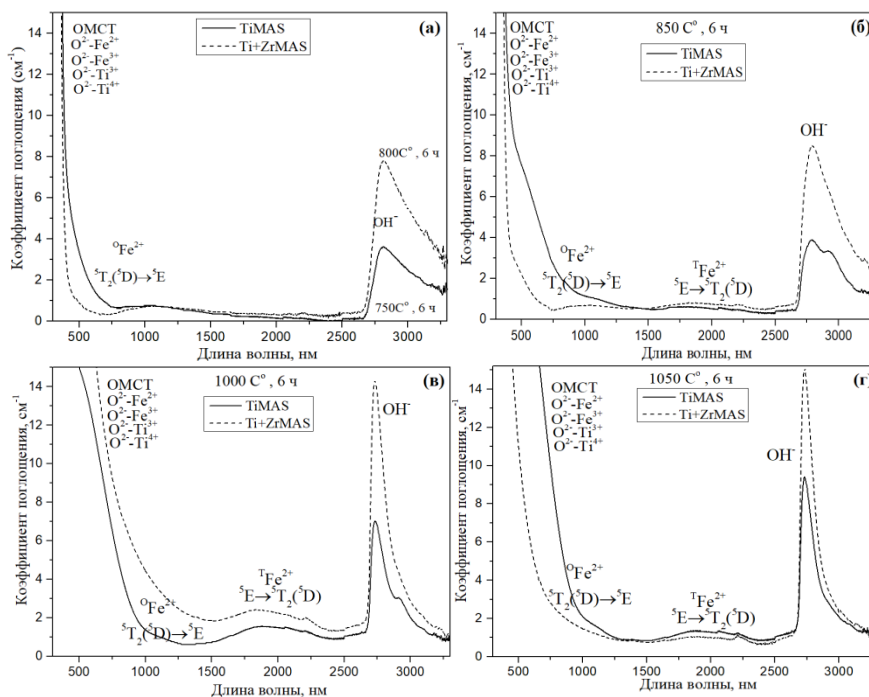


Рис. 2. Спектры поглощения стекол составов TiMAS и (Ti+Zr)MAS, прошедших стадию предситализации (а) и стекол, прошедших ТО (б-г). Режимы ТО указаны на рисунке.

Спектр поглощения исходного стекла обусловлен, в основном, октаэдрически (O_h) координированными ионами Fe^{2+} . Спектр изменяется при формировании СКМ (рис. 2). Край поглощения, обусловленный полосами переноса заряда $O^{2-}-Fe^{2+}$, $O^{2-}-Fe^{3+}$, $O^{2-}-Ti^{3+}$, $O^{2-}-Ti^{4+}$, а также интервалентными переходами Fe^{2+}/Fe^{3+} и $Ti^{4+}-Fe^{2+}$, сдвигается в красную область спектра, возрастает интенсивность поглощения в области 2 мкм, обусловленная переходом ${}^5E \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ ионов Fe^{2+} в нанокристаллах шпинели в T_d координации. Заметное падение интенсивности этой полосы в СКМ после ТО при 1050 °С обусловлено перекристаллизацией шпинели в сапфирин. Структурирование спектра ОН-групп обусловлено их входением в кристаллы шпинели.

В работе показано, что вид нуклеатора кристаллизации существенно влияет не только на фазовый распад исходного стекла и природу кристаллических фаз, содержащих нуклеатор кристаллизации, но и на структуру и кинетику выделения шпинели и сапфирина. Было обнаружено, что поглощение в СКМ состава (Ti+Zr)MAS в области 1 мкм менее интенсивное, а поглощение в области 2 мкм более интенсивное, чем в СКМ состава TiMAS. СКМ состава (Ti+Zr)MAS более перспективная матрица для создания шпинельсодержащих СКМ для просветляющих сред лазеров, излучающих в области 2 мкм.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 19-03-00855).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА БОРА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК С ХРОМОМ

Бухвостов А.И., Бабкина А.Н., Кульпина Е.В., Зырянова К.С.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: skvorets2008@gmail.com

В последние годы в эстетической медицине широкое распространение получили лазеры для красной и ближней ИК области спектра, изготавливаемые на основе кристаллов, например, рубина и alexandrita. Аналогом таким лазерам могли бы служить «рубиновые» лазеры, изготовленные на основе стекол. Преимущество последних – более простой технологический процесс с низкими затратами на производство. Оптическим аналогом кристалла рубина могут служить наностеклокерамики, активированные ионами Cr^{3+} . Квантовый выход таких наностеклокерамик не уступает квантовому выходу кристаллов, но процесс производства аналогичен стеклу. Характерной особенностью стеклокерамических материалов, активированных ионами Cr^{3+} , является интенсивная люминесценция в красной области спектра.

В качестве объектов исследования в данной работе была синтезирована серия стекол щелочно-алюмо-боратной матрицы. Сверх 100% все составы содержали 0.1 мол. % активатора Cr_2O_3 . Матрица стекол имела состав $(25-0,25x) \text{Li}_2\text{O} - (25-0,25x) \text{K}_2\text{O} - (50-0,5x) \text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3$, где $x = 40, 45, 50, 55, 60, 65$ мол. %. Стеклокерамики были синтезированы путем двухступенчатой термообработки исходных стекол при температуре 450°C в течение 10 часов и 600°C в течение 1 часа.

Исследование влияния содержания оксида бора на спектральные свойства ионов хрома в стеклокерамиках проводилось с помощью: регистрации спектров оптической плотности, а также квантового выхода и времени жизни люминесценции Cr^{3+} при возбуждении длиной волны 532 нм.

Результаты исследований показали, что при увеличении содержания бора в составе исходного стекла возрастают время жизни и квантовый выход люминесценции ионов хрома (зависимости представлены на рисунке 1), а также увеличивается интенсивность люминесценции.

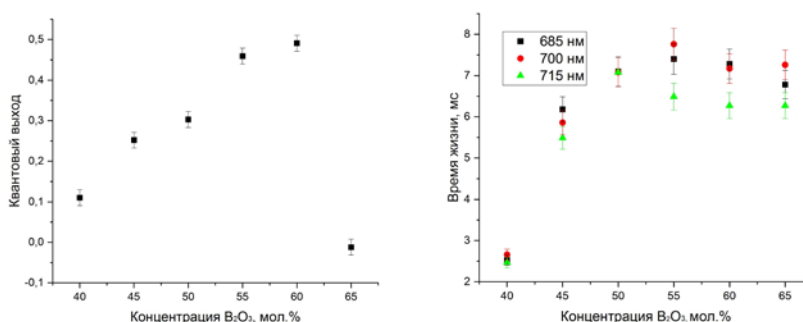


Рис. 1. а) Зависимость общего квантового выхода люминесценции Cr^{3+} от концентрации бора;
б) Зависимость времени жизни разных полос люминесценции Cr^{3+} от концентрации бора.

Таким образом, состав исследованных в данной работе материалов может быть улучшен с помощью подбора оптимального состава матрицы стекла для создания новых источников излучения, обладающих широким спектром излучения в красной и ближней ИК области.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых № МК-4235.2021.1.3.).

ВЛИЯНИЕ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГАЛЛАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Голубев Н.В.¹, Игнатьева Е.С.¹, Тюрин И.Д.¹, Маурус А.А.¹, Зиятдинова М.З.¹,
Лопатина Е.В.¹, Машинский В.М.², Сигаев В.Н.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

e-mail: ngolubev@muctr.ru

Известно, что предварительная термообработка стекол существенно влияет на их кристаллизацию и характеристики стеклокристаллических материалов [1]. При этом изменения свойств, вызываемые предварительной термообработкой, часто сопоставимы, а иногда даже превосходят их изменения в зависимости от условий последующей кристаллизации. Однако, подавляющая часть исследований, посвященных установлению взаимосвязей микроструктуры, фазового состава и свойств с условиями термообработки стекол, направлена, за исключением немногих хорошо изученных бинарных и тройных силикатных систем, на выявление изменений непосредственно в интервале кристаллизации. В то же время уже в предкристаллизационном периоде, до начала выделения первичной кристаллической фазы, в структуре стекла происходят значительные изменения, предшествующие ее образованию. Этот период остается наименее исследованным, хотя он представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В настоящей работе обобщены имеющиеся и вновь полученные результаты применения предкристаллизационной термообработки стекол в системе $\text{Me}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{XO}_2$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}$; $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$), в том числе с добавками Al_2O_3 или NiO , на спектрально-люминесцентные свойства разработанных нами стеклокристаллических материалов. В качестве основной они содержат полупроводниковую фазу $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, которая характеризуется большой шириной запрещенной зоны и способностью люминесцировать в длинноволновой УФ и видимой области. Кроме того, встраивание в структуру $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ионов переходных или редкоземельных элементов ведет к инициированию или усилению эффективности люминесценции последних. Все это позволяет рассматривать полученные материалы перспективными для создания визуализаторов УФ-С излучения и активной среды волоконных усилителей в ближней ИК области [2-4]. В работе использованы дифференциально-сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, оптическая и люминесцентная спектроскопия. Показано, что предварительная термообработка предопределяет размер и количество выделяющихся нанокристаллов, сужает их распределение по размерам и усиливает действие добавки Al_2O_3 на эффективность свечения разработанных стеклокристаллических материалов в видимой области. В свою очередь, увеличение степени закристаллизованности и силы кристаллического поля, а также смещение фазового состава в сторону образования LiGa_5O_8 обуславливают повышение в несколько раз интегральной интенсивности полосы люминесценции Ni^{2+} .

1. Marghussian V. Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2015, 282 p.

2. Grabtchikov A.S., Khodasevich I.A., Golubev N.V. et al. Optical amplification in Ni^{2+} -doped gallium germanosilicate glass-ceramics // Opt. Commun. 2021. V. 491. P. 126955-4

3. Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Maurus A.A. et al. Photoluminescence of gallate glass-ceramics: Al_2O_3 influence // Glass and Ceramics. 2021. N11-12. P. 415-418.

4. Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Mashinsky V.M. et al. Pre-crystallization heat treatment and infrared luminescence enhancement in Ni^{2+} -doped transparent glass-ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 515. P. 42-49.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-03-00809), а также Министерства науки и высшего образования России (FSSM-2020-0003).

СТЕКЛОКЕРАМИКИ И ОПТИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZnO

Дымшиц О.С.¹, Горохова Е.И.¹, Шемчук Д.В.¹, Алексеева И.П.¹, Хубецов А.А.¹,
Лойко П.А.², Басырова Л.Р.², Шепилов М.П.¹, Жилин А.А.¹, Веневцев И.Д.³,
Еронько С.Б.¹, Орещенко Е.А.¹

¹АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

²Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR 6252 CEA-CNRS-ENSICAEN,
Université de Caen Normandie

³АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова

⁴Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
e-mail: vodum1959@gmail.com

Монокристаллы ZnO, пленки, нанопорошки, керамика и стеклокерамика (СКМ) на основе ZnO, как нелегированные, так и легированные ионами переходных металлов и редкоземельных элементов (РЗЭ), - объект активных исследований. Это объясняется уникальным сочетанием большой ширины запрещенной зоны (3,37 эВ), высокой энергии связи экситона (60 мэВ), высокой химической, термической и механической стабильности, твердости, низкой токсичности, биосовместимости и радиационной стойкости. На основе этих материалов созданы сцинтилляторы, излучатели ультрафиолетового диапазона, варисторы, люминофоры, пьезоэлектрические преобразователи, газовые сенсоры.

Разработка оптической керамики ZnO и нанофазной прозрачной СКМ на основе кристаллов ZnO, легированных ионами РЗЭ и переходных металлов, является важной задачей, поскольку эти материалы являются удачной альтернативой монокристаллам, порошкам и пленкам ZnO. Создание прозрачной СКМ по стекольной технологии методом регулируемой кристаллизации и керамики методом одноосного горячего прессования в вакууме не только значительно дешевле и технологичнее, но и обеспечивает высокую однородность свойств для относительно крупногабаритных изделий. Создание прозрачной высокоплотной поликристаллической керамики ZnO с гексагональной анизотропной кристаллической структурой затруднено из-за рассеяния света на случайно ориентированных границах зерен. Поэтому информации о таких материалах мало.

Целью работы является сравнение структуры и оптических свойств многофазной прозрачной СКМ на основе наноразмерных кристаллов ZnO и однофазной оптической керамики ZnO. СКМ были получены путем вторичной термообработки при 680 – 1300 °С в течение 2 – 48 часов из стекол системы K₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂, синтезированных при 1580 °С. Оптические керамики получены методом одноосного горячего прессования в вакууме при температуре 1150 – 1220 °С. Керамические образцы имели форму дисков диаметром 25 мм и толщиной ~0.5 мм. Поиск оптимального исходного сырья для получения прозрачной керамики ZnO, легированной редкоземельными ионами (РЗИ) и ионами переходных металлов, показал, что использование коммерческого порошка оксида цинка и введение легирующих примесей в порошок путем механического смешивания позволяет достичь наилучшей прозрачности керамики. Концентрации примесей Er и Yb находились в интервале 0.2– 5.0 масс.%. Примеси вводились как индивидуально, так и совместно.

Процессы формирования и свойства СКМ и керамик исследованы комплексно методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным анализом, просвечивающей электронной микроскопии, исследованием спектров пропускания, поглощения и отражения в видимой и ИК области спектра, спектров рентгенолюминесценции, фотолюминесценции и ап-конверсионной люминесценции, кинетики спада рентгенолюминесценции и фотолюминесценции.

Исследовано влияние концентрации ионов эрбия, иттербия и кобальта, температуры прессования и вторичной термообработки в интервале температур 700 – 1200 °С на структурные, оптические и спектрально-кинетические характеристики ZnO-керамик.

Параметры элементарной ячейки ZnO в керамиках составляют $a = 3.251 \pm 0.003 \text{ \AA}$ и

$c = 5.202 \pm 0.003 \text{ \AA}$ и не изменяются при изменении концентрации РЗИ в интервале 0.2 – 5 масс.%, что означает, что РЗИ не входят в структуру кристаллов ZnO. РЗИ выделяются в виде оксидов. Параметры кубической элементарной ячейки кристаллов Yb_2O_3 $a = 10.441 \pm 0.003 \text{ \AA}$, параметр элементарной ячейки Er_2O_3 $a = 10.545 \pm 0.003 \text{ \AA}$. Размер кристаллов Yb_2O_3 и Er_2O_3 составляет ~70 и ~76 нм, соответственно, и не зависит от концентрации РЗИ. Согласно данным исследований методом SEM-EDX, ионы Er^{3+} и Yb^{3+} не только выделяются в виде оксидов, но и локализуются на гранях кристаллов ZnO, влияя на коэффициент текстурированности и размеры кристаллов ZnO. Увеличение концентрации РЗИ не изменяет коэффициента их распределения между кристаллами оксидов редких земель и гранями кристаллов ZnO. Введение ионов РЗЭ приводит к значительному снижению среднего размера зерен ZnO в керамике с 10-35 до 5-15 мкм. Полосы поглощения и излучения РЗИ совпадают со спектральными признаками соответствующих оксидов. Закон Бера выполняется для всех полос поглощения, свидетельствуя о постоянстве распределения РЗИ между гранями кристаллов ZnO и фазой оксида РЗИ. Ионы кобальта входят в структуру ZnO.

Исследованиями спектров рентгенолюминесценции (РЛ) керамик установлено, что введение Er^{3+} и Yb^{3+} в ZnO приводит к снижению на порядок интенсивности длинноволновой (ДЛ) (с максимумом 515-540 нм) полосы излучения ZnO, обусловленной дефектностью кристаллов, и к значительному росту интенсивности экситонной полосы (КрЛ) с максимумом ~390 нм у образцов ZnO: 2-5%Yb. Соотношение интенсивностей КрЛ/ДЛ изменяется в пользу КрЛ. Кинетика спада рентгенолюминесценции практически не зависит от концентрации РЗИ. Концентрация свободных носителей заряда возрастает в ~2 раза, до $\sim 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, по сравнению с концентрацией в нелегированной ZnO.

При создании СКМ было обнаружено, что при отливе и отжиге исходного стекла образуются области структурной неоднородности различных типов в зависимости от типа и концентрации ионов РЗЭ. Это либо аморфные цинковосиликатные области, в которых при вторичной термообработке выделяются наноразмерные кристаллы ZnO, либо наноразмерные кристаллы ZnO, либо аморфные области неоднородности, обогащенные ионами РЗЭ. Характер первичного фазового распада, зависящий от типа и концентрации ионов РЗЭ, определяет кинетику кристаллизации ZnO и температурно-временной интервал дальнейших фазовых превращений с увеличением температуры термообработки при увеличении температуры термообработки от 680 до 1300 °С. В СКМ ионы РЗЭ не входят в структуру кристаллов ZnO, а находятся как на поверхности этих кристаллов, так и в объеме остаточного стекла. В результате высокотемпературной обработки ионы РЗЭ образуют собственную фазу силикатов РЗЭ. В случае высоких концентраций ионов РЗЭ наряду с силикатами редких земель образуются кристаллы соответствующих оксидов.

Спектрально-люминесцентные свойства прозрачной СКМ на основе ZnO определяются свойствами как кристаллов ZnO, так и ионов-активаторов. Полученные результаты свидетельствуют о переносе энергии между ионами РЗЭ и нанокристаллами ZnO в прозрачной СКМ. Исследовано влияние температурно-временных режимов получения прозрачных СКМ, содержащих нанокристаллы ZnO и легированных ионами эрбия, иттербия и кобальта, на их структурные и оптические свойства. Показано, что окружение ионов эрбия и иттербия в исходном стекле отличается от их окружения в СКМ. В спектре оптической плотности СКМ выделены два слагаемых, одно из которых обусловлено наличием свободных носителей в полупроводниковых кристаллах ZnO (плазмонное поглощение), а второе связано с рассеянием и собственным поглощением света нанокристаллами ZnO. Светорассеяние имеет аномальный характер: зависимость коэффициента рассеяния от λ^{-1} описывается степенной функцией с показателем степени, значение которого зависит термообработки и превышает рэлеевское значение 4. Ионы Co^{2+} входят в структуру ZnO.

Показана перспективность использования разрабатываемых керамик и СКМ в фотонных устройствах, в качестве пассивных затворов, в лазерных диодах и люминофорах.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕАТОРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТЕЛЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОЦИНКОВОЙ ШПИНЕЛИ

Еремеев К.Н.^{1,2}, Дымшиц О.С.², Алексеева И.П.², Хубецов А.А.², Запалова С.С.², Басырова Л.Р.³, Центер М.Я.², Жилин А.А.⁴, Лойко П.А.³, Попков В.И.⁵
¹Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия

²С.И. Вавилова Государственный Оптический Институт, Санкт-Петербург, Россия

³CIMAP, CNRS, Université de Caen Normandie, Caen Cedex 4, France

⁴АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова, Санкт-Петербург, Россия

⁵Институт им. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kirillermeev42@gmail.com

Шпинели, содержащие тетраэдрически координированные ионы Fe^{2+} , демонстрируют интенсивное поглощение в области 2 мкм, что делает их перспективными для создания пассивных затворов лазеров, генерирующих в этой спектральной области. Прозрачные стеклокристаллические материалы (СКМ) на основе алюмоцинковой шпинели могут быть использованы в качестве матрицы для допирования ионами Fe^{2+} . Для создания таких материалов важно исследовать влияние восстановительных условий синтеза на структуру и свойства недопированных матриц. В работе исследованы СКМ, полученные из стекол цинковоалюмосиликатной системы с двумя разными нуклеаторами кристаллизации, TiO_2 , условное обозначение Ti:ZAS, и смеси TiO_2 и ZrO_2 ((Ti+Zr):ZAS). Исходные стекла были синтезированы в отсутствие окислителя при температуре 1580 °С с перемешиванием. Прозрачные СКМ были получены в результате двухстадийных термообработок (ТО) в интервале температур 720 – 1050 °С (Ti:ZAS) и 750 – 1050 °С ((Ti+Zr):ZAS). Фазовый состав стекол и СКМ был определен методом рентгенофазового анализа (РФА). Спектры поглощения стекол и СКМ измерены в спектральной области 250 – 3200 нм.

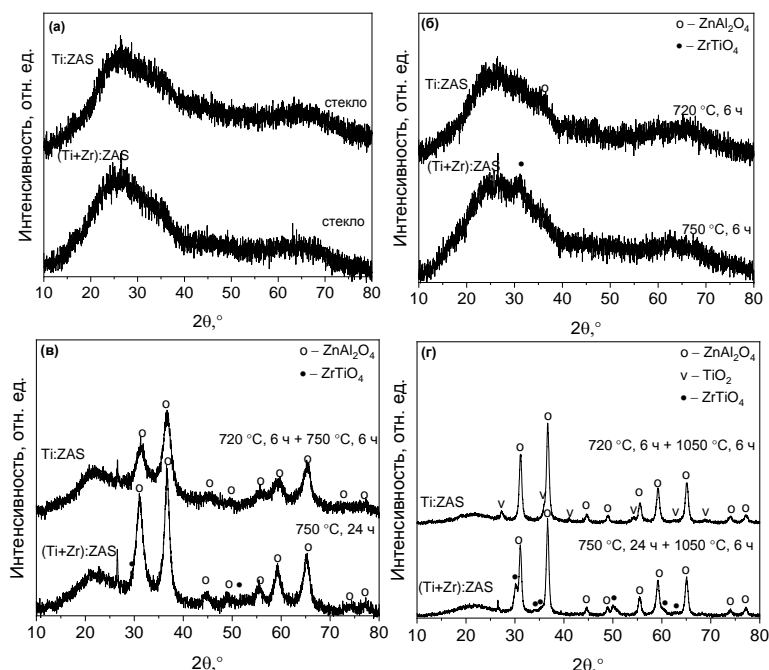


Рис. 1 (а-г). Дифрактограммы стекол и СКМ составов Ti:ZAS и (Ti+Zr):ZAS, (а) исходные стекла; (б-г) стекла, прошедшие ТО. Режимы ТО указаны на рисунке.

Дифрактограммы исходных стекол демонстрируют их рентгеноаморфность, Рис. 1(а). После ТО на стадии предситализации в образце Ti:ZAS появляются следы кристаллов ганита, в образце (Ti+Zr):ZAS кристаллизуется $ZrTiO_4$, Рис. 1(б). В СКМ состава Ti:ZAS

после двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 750 °С растет количество и размеры кристаллов ганита, Рис. 1(в). В СКМ (Ti+Zr):ZAS после ТО при температуре 750 °С дополнительно к титанату циркония кристаллизуется ганит, Рис. 1(в). Из Рис. 1(г) видно, что после двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 1050 °С в образце Ti:ZAS наряду с ганитом фиксируется кристаллическая фаза нуклеатора кристаллизации – рутил. В образце (Ti+Zr):ZAS после ТО при температуре 1050 °С увеличивается количество $ZrTiO_4$ и ганита. Размеры кристаллов ганита возрастают с 6 нм до 15 нм (Ti:ZAS) и с 8 нм до 16 нм ((Ti+Zr):ZAS). В ходе ТО состав остаточного стекла приближается к составу кварцевого стекла, (смещение максимума аморфного гало на рентгенограммах с 25,5 до 22° угла 2 θ). Данные комбинационного рассеяния света свидетельствуют о возникновении фазы также ZrO_2 в СКМ состава (Ti+Zr):ZAS), полученных ТО в интервале температур 950 – 1050 °С.

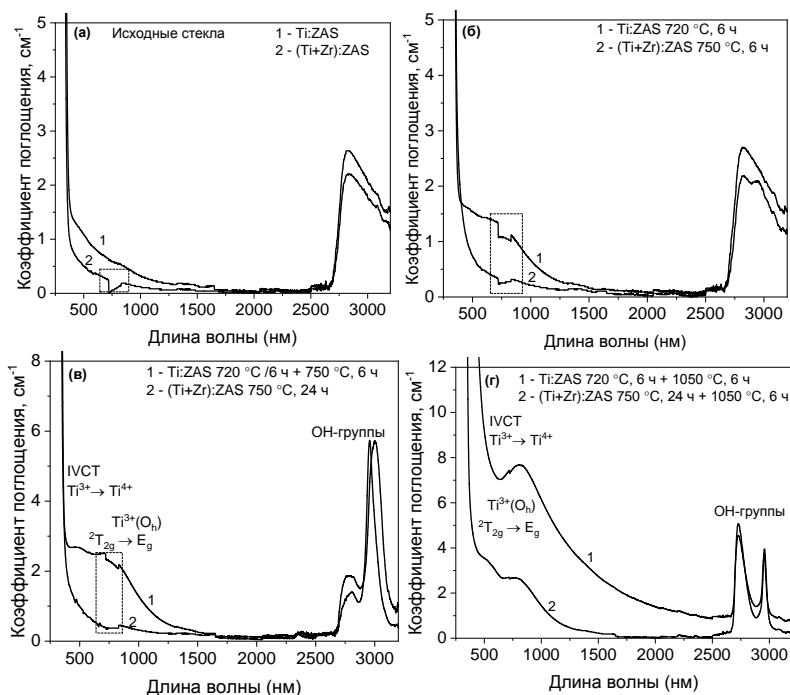


Рис. 2. Спектры поглощения стекол составов Ti:ZAS и (Ti+Zr):ZAS, (а) исходные стекла; (б-г) стекла, прошедших ТО. Режимы ТО указаны на рисунке. Выделенная область соответствует переключению приемника.

Анализ спектров поглощения свидетельствует о том, что в образцах обоих составов наблюдается широкополосное поглощение в области 400 – 1500 нм, обусловленное переходом $T_{2g} \rightarrow E_g$ ионов Ti^{3+} в октаэдрических позициях в кристаллах ганита и интервалентным переходом $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$. Его интенсивность ниже в образцах состава (Ti+Zr)ZAS, в которые введено в ~2 раза меньше TiO_2 , который формирует $ZrTiO_4$. В обоих материалах интенсивность возрастает с появлением и ростом объемной доли ганита. Структурирование спектра OH-групп обусловлено их входением в кристаллы шпинели. Рост интенсивности поглощения в спектрах образцов (Ti+Zr):ZAS, полученных ТО при 1050 °С, предположительно связан с образованием ZrO_2 , когда освобожденные ионы титана входят в структуру шпинели.

В работе показано, что вид нуклеатора кристаллизации влияет на природу кристаллических фаз и спектральные свойства исходных стекол и СКМ. В спектрах поглощения образцов состава (Ti+Zr):ZAS, полученных ТО при 1050 °С, происходит резкое увеличение интенсивности поглощения ионов Ti^{3+} связанное с образованием ZrO_2 .

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 19-03-00855).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ РАЗМЯГЧЕНИЯ

Беланова Е.А., Чеснокова А.Ю., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Шабурова Е.С.
 ФГУП «Производственное объединение «Маяк», г. Озерск, Россия
 e-mail: belanova_ea@mail.ru

В результате работы радиохимического производства на ФГУП «ПО «Маяк» ежегодно образуется большое количество САО. Для иммобилизации этой группы отходов на предприятии сооружается комплекс цементирования. Для организации работы комплекса необходимо выделение избыточной активности α -излучающих нуклидов. В качестве коллектора предполагается использование MnO_2 . В результате образующиеся осадки по уровню удельной активности будут относиться к категории ВАО, которые впоследствии должны быть направлены на печь остекловывания. Поскольку в технологии остекловывания отсутствовал опыт отверждения MnO_2 , то представлял интерес получения экспериментальных данных о возможности его включения в алюмофосфатные стекла и о его влиянии на свойства стекол. Целью работы являлось исследование свойств марганецсодержащих фосфатных и борофосфатных стекол, которые включают один из показателей качества, как термическая устойчивость (при температуре размягчения 450 °С).

Качественные характеристики остеклованных ВАО представлены в НП-019-2015. Одним из показателей качества алюмофосфатных стекол является термическая устойчивость, под которой подразумевается отсутствие изменений структуры и сохранение показателей химической устойчивости на нормативном уровне в результате хранения при температуре до 450 °С. При долговременном хранении остеклованных ВАО в условиях повышенной температуры возможны структурные изменения матричного материала (кристаллизация), которые могут привести к заметному ухудшению свойств стекла.

В экспериментальной части были приготовлены три серии марганецсодержащих стекол (таблица 1). Стекла варили из стеклообразующих растворов, полученных смешением азотнокислых солей натрия, цезия, алюминия и калия, борной и фосфорной кислоты с последующим упариванием, кальцинацией сухого остатка и расплавлением кальцината.

Таблица 1. Составы исследованных фосфатных и борофосфатных стекол

Номер стекла	Массовая доля оксидов в стекле, %						
	Na ₂ O	Cs ₂ O	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO ₂	K ₂ O
Фосфатные стекла, синтезированные на основе порошка MnO ₂							
1	22,21	1,97	54,16	0	19,56	2	0,10
2					17,45	4	0,21
3					15,35	6	0,31
Фосфатные стекла, синтезированные на основе Mn(NO ₃) ₂							
4	22,11	1,96	53,92	0	19,47	2,44	0,10
5	22,01	1,95	53,68		17,29	4,86	0,21
6	21,91	1,94	53,44		15,15	7,25	0,31
Борофосфатные стекла, синтезированные на основе Mn(NO ₃) ₂							
8	22,11	1,96	50,93	2,99	19,47	2,44	0,10
9	22,01	1,95	50,70	2,97	17,29	4,86	0,21
10	21,91	1,94	50,48	2,96	15,15	7,25	0,31

Установлено, что температура варки фосфатных стекол составляет от 1000 до 1100 °С, борофосфатных – от 950 до 1000 °С. Данные величины температур удовлетворяют регламентным требованиям отделения остекловывания. Замечено, что с увеличением массовой доли MnO₂ в стеклах температура варки уменьшается, что связано с уменьшением в системе содержания тугоплавкого компонента Al₂O₃. Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), все закаленные стекла получились однородные и

прозрачные. Исключение составляет фосфатное стекло состава № 1, которое имеет частичную кристаллизацию. В данном стекле обнаружена фаза AlPO_4 .

Далее закаленные образцы отжигали при 450°C в течение 30 ч (пять рабочих дней по 6 ч). Для отжига брали кусочки стекол произвольной формы, помещали в алундовые тигли и сверху накрывали аналогичными тиглями для исключения прямого теплового воздействия от нагревателей печи. Следует отметить, что практически у всех составов стекол после отжига на поверхности обнаружен матовый слой, в котором с помощью РФА идентифицированы фазы AlPO_4 и $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$, при этом внутри образцы остаются рентгеноаморфными. Стекла с высоким содержанием MnO_2 (составы № 2, № 3, № 6) в ходе термической обработки подверглись размягчению и совместному слипанию, приняв форму тигля. Согласно результатам РФА данные стекла являются аморфными по всему объему. Фосфатные стекла с низким содержанием MnO_2 (составы № 1, № 4 и № 5) и высоким содержанием Al_2O_3 после отжига подверглись частичной кристаллизации с образованием локальных фиолетовых областей, но сохранили свою форму. В них дополнительно были обнаружены фазы NaAlP_2O_7 и Al_2O_3 . Следует отметить, что борофосфатные стекла, в отличие от фосфатных, имели только поверхностную кристаллизацию, по объему они были рентгеноаморфными.

Испытания на химическую устойчивость закаленных и отожженных стекол проводили согласно ГОСТ Р 52126-2003 при температуре $(25\pm 3)^\circ\text{C}$, масса образцов составляла 0,3 г, фракция – (0,16-0,25) мм, объем среды выщелачивания (бидистиллированная вода) – 50 мл. Химическую устойчивость стекол оценивали по выщелачиванию цезия и сопоставляли с нормативной скоростью $1\cdot 10^{-5}$ г/($\text{см}^2\cdot\text{сут}$) (согласно НП-019-2015). В основном все закаленные и отожженные фосфатные стекла получились химически устойчивыми. Скорость выщелачивания цезия на 1 сут из закаленных фосфатных стекол с увеличением массовой доли MnO_2 от 2 до 7,25 % изменяется от $3,2\cdot 10^{-6}$ до $7,7\cdot 10^{-6}$ г/($\text{см}^2\cdot\text{сут}$), степень выщелачивания цезия за 91 сут не превышает 4,8%. Скорость выщелачивания цезия из отожженных образцов близка к скорости выщелачивания цезия из закаленных стекол. Исключение составляют отожженные фосфатные стекла составов № 1 и № 4. Скорость выщелачивания цезия из указанных стекол на 1 сут равна $7,4\cdot 10^{-5}$ и $2,1\cdot 10^{-5}$ г/($\text{см}^2\cdot\text{сут}$), степень выщелачивания за 91 сут – 22,7 % и 8,8 %, соответственно. Их химическую неустойчивость можно объяснить большей степенью кристаллизации, обусловленной высоким содержанием Al_2O_3 в составе стекла (на пределе его растворения), провоцирующего образование кристаллических центров. Согласно регламентным требованиям отделения остекловывания однородность стекол обеспечивается содержанием Al_2O_3 не более 18 % мас. Соответственно, составы с меньшим содержанием MnO_2 требуют корректировки для обеспечения их качественных характеристик.

Скорость выщелачивания цезия из закаленных борофосфатных стекол находится на уровне $(0,6-1,5)\cdot 10^{-5}$ г/($\text{см}^2\cdot\text{сут}$) и остается постоянной в течение 35 сут с последующим снижением до $(3-5)\cdot 10^{-6}$ г/($\text{см}^2\cdot\text{сут}$). Данные величины в первом приближении соответствуют нормативным требованиям, однако к химически устойчивым можно отнести только стекло состава № 8, поскольку оно обладает приемлемым показателем степени выщелачивания цезия за 91 сут (5,4 %). Степень выщелачивания цезия за 91 сут из двух других стекол составляет 9 %. После отжига химическая устойчивость борофосфатных стекол не меняется.

Таким образом, показана принципиальная возможность включения MnO_2 в фосфатные и борофосфатные стекла. Получено, что температура отжига (450°C) соответствует точке размягчения стекла и провоцирует его частичную кристаллизацию на поверхности, в исключительных случаях – по объему. Скорость выщелачивания цезия из отожженных стекол согласуется с нормативными величинами, однако в НП-019-2015 при термических испытаниях полностью исключается кристаллизация стекла. Следовательно, температура хранения остеклованных ВАО (и температура отжига при термических испытаниях модельных стекол) должна быть ниже температуры размягчения. Варианты синтеза стекол (на основании MnO_2 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) не влияют на их качественные характеристики.

ФТОРОФОСФАТНЫЕ СТЕКЛА С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ПЕРОВСКИТОВ

Колобкова Е.В., Дадыкин А.Ю.

Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический Университет,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kolobok106@rambler.ru

В последние годы многочисленные исследования были посвящены синтезу и свойствам коллоидных квантовых точек перовскита (ПКТ) [1]. Основным недостатком этих ПКТ является низкая устойчивость к воздействию окружающей среды и высокой температуре. Для стабилизации CsPbX₃ были применены различные типы защитных покрытий. Было установлено, что включение ПКТ в мезопористые материалы (такие как кремнезем, Al₂O₃, CaF₂ и TiO₂) эффективно для повышения водостойкости и фазовой стабильности. Однако этих покрытий недостаточно для защиты перовскитных НК от высоких температур. Поэтому по-прежнему крайне необходимы новые подходы к созданию более стабильных перовскитных НК CsPbX₃.

Одним из возможных подходов к решению этой проблемы является формирование ПКТ в стекле. Одновременно с изучением коллоидных НК, полученных методами нанохимии, был опубликован ряд работ по синтезу НК, внедренных в стекла [2]. Квантовые точки и нанокристаллы ранее были синтезированы в боросиликатных, фосфатных с силикатными добавками и борогерманатных стеклах. Стекла были изготовлены с помощью легкой технологии плавления и закалки. CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) квантовые точки были получены после дополнительной термической обработки при температурах выше температуры стеклования (T_g). Было показано, что ПКТ в стеклах могут быть перспективны как люминесцентные материалы для многих применений благодаря их сильному поглощению света и высокому квантовому выходу (КВ), который близок к величине КВ коллоидных нанокристаллов. Однако впоследствии было обнаружено существенные различия в фотофизических свойствах коллоидных НК и НК, выращенных в перечисленных стеклах. Оказалось, что в стеклах существует два различных под-ансамбля квантовых точек, соответствующих «эмиссионным» и полностью «неэмиссионным» частицам. Поэтому встала задача повысить излучательную способность структур с КТ на основе перовскита во фторофосфатном стекле.

В результате проведенных исследований были разработаны методы синтеза и определены оптимальные составы стекол для роста квантовых точек CsPbX₃ (X=Cl, Br, I). На основании ДСК данных определены оптимальные режимы термообработки исходных стекол. Анализ результатов рентгеновской дифракции доказал формирование в процессе термообработки квантовых точек CsPbX₃ (X=Br, I) и смешанных составов CsPb(Cl Br)₃. Спектрально-люминесцентные измерения продемонстрировали возможность сдвига полосы излучения от 450 до 700 нм при изменении химического состава квантовых точек. Показано, что КВ квантовых точек со смешанным анионом состава CsPbBr_xI_{3-x} близок к нулю, что связано с изменением фазового состава.

1. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I., Krieg F., Caputo, R. Hendon C.H., Yang R.X., Walsh A., Kovalenko M.V., Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut, Nano Lett. 2015. T.15. C. 3692–3696.

2. Liu S., He M., Di X., Li P., Xiang W., Liang X., Precipitation and tunable emission of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Br, I) QDs in borosilicate glass, Ceram. Inter. 2018. T.44. C. 4496–4499.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИТИЯ И СУРЬМЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК, АКТИВИРОВАННЫХ ХРОМОМ

Кульпина Е.В., Бабкина А.Н., Бухвостов А.И., Зырянова К.С.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: katrinakulpina@yandex.ru

На сегодняшний день актуальна проблема создания компактных климатических камер для искусственного выращивания растений в условиях недостаточного освещения и низких температур. Наиболее важным компонентом подобной камеры является облучатель, при создании которого крайне важно учитывать спектральный состав излучения, необходимого для продуктивного воспроизводства растений. Известно, что наибольшую роль в этом процессе играют красная и ближняя ИК компоненты спектра [1]. К сожалению, ИК-компонента отсутствует в спектре излучения промышленных светодиодов, преимущественно используемых в настоящее время. Поэтому актуальной задачей является создание люминесцентных материалов с широким спектром излучения в красной и ближней ИК областях (650–800 нм), совместимых с промышленными светодиодами.

Перспективным материалом для использования в данной области являются стеклокерамики с добавками хрома. Стеклокерамики уникальны своим сочетанием достоинств кристаллов и стекол, а именно – несмотря на относительную простоту и скорость производства данные материалы обладают высоким квантовым выходом люминесценции и небольшим неоднородным уширением спектральных линий. Ранее [2] было показано, что Cr^{3+} в керамике демонстрирует высокую квантовую эффективность люминесценции в области 680–750 нм по сравнению со стеклами того же состава благодаря нахождению в высокосимметричном кристаллическом окружении. Чтобы обеспечить такое окружение для ионов хрома, необходимо правильно подобрать стеклообразователь и модификаторы при разработке материала.

В качестве объектов исследования в данной работе были синтезированы две серии стекол калиево-алюмо-боратной матрицы. Сверх 100% все составы содержали 0.1 мол. % активатора Cr_2O_3 . Для улучшения условий образования нанокристаллов были использованы соединения фтора (3.3 мол. % $(\text{NH}_4)_2\text{F}_3$). Первая серия состава $12.5\text{K}_2\text{O}-12.5\text{Li}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{B}_2\text{O}_3$ содержала оксид сурьмы с концентрациями от 0.5 до 0.001 мол. % в качестве восстановителя для ионов хрома. Вторая серия стекол имела состав $x\text{Li}_2\text{O} - (25-x)\text{K}_2\text{O} - 25\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{B}_2\text{O}_3$, где $x = 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20$ мол. %. Стеклокерамики были синтезированы путем двухступенчатой термообработки исходных стекол при температуре 450°C в течение 10 часов и 600°C в течение 1 часа.

Исследование влияния концентрации лития и сурьмы на люминесцентные свойства ионов хрома в стеклокерамиках проводилось с помощью ряда спектроскопических методов. Для всех составов были получены спектры оптической плотности и люминесценции, а также измерен квантовый выход и время жизни люминесценции Cr^{3+} . Спектры оптической плотности были записаны на спектрофотометре в диапазоне длин волн 300-800 нм. Спектры люминесценции и квантовый выход были получены с помощью интегрирующей сферы для длины волны возбуждения 532 нм. Время жизни люминесценции измерено с помощью лабораторной установки, состоящей из лазера YAG:Nd^{3+} , настроенного на генерацию второй гармоники, системы направляющих призм и линз, монохроматора, фотодиода и подключенного к нему осциллографа.

Для составов из серии с различной концентрацией сурьмы в спектрах поглощения (рисунок 1) присутствует широкая полоса в районе 540 нм, характерная для ионов Cr^{3+} . В то же время при снижении концентрации сурьмы обнаруживается достаточно интенсивная полоса поглощения в области 360 нм, что свидетельствует о появлении ионов Cr^{6+} из-за недостаточного количества восстановителя. Изучение люминесцентных свойств составов данного ряда показало, что наибольшим временем жизни, квантовым выходом и

интенсивностью люминесценции обладают составы, содержащие наибольшее количество сурьмы. Это позволяет сделать вывод, что наличие шестивалентных ионов хрома негативно влияет на люминесцентные свойства исследуемого материала.

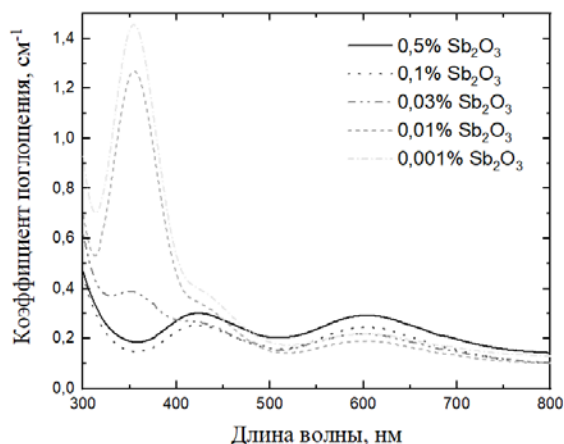


Рис. 1. Спектры поглощения стеклокерамик с хромом с различной концентрацией сурьмы.

Результаты исследований второй серии показали, что при увеличении содержания лития в составе исходного стекла возрастают время жизни и квантовый выход люминесценции ионов хрома (зависимости представлены на рисунке 2), а также увеличивается интенсивность люминесценции. Это связано с тем, что в процессе термообработки в объеме стекла выделяется кристаллическая фаза состава $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$. Соответственно, при увеличении концентрации лития увеличивается сила кристаллического поля, действующего на ионы хрома, что и приводит к улучшению люминесцентных свойств материала.

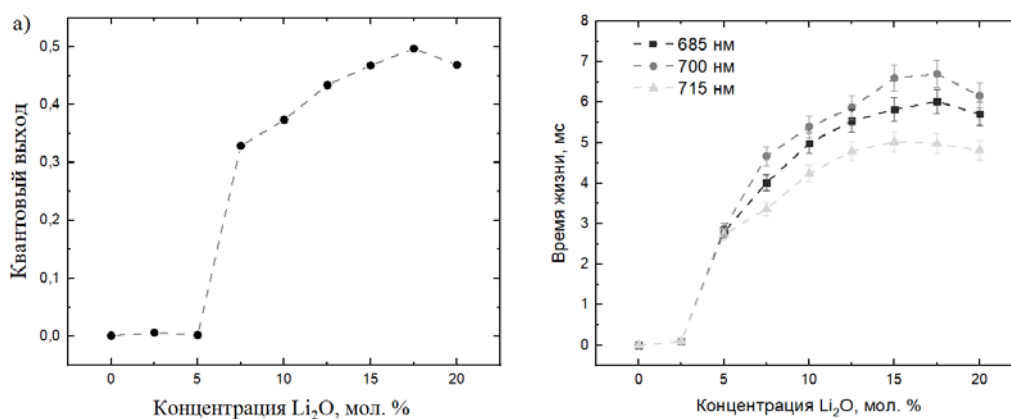


Рис. 2. а) Зависимость общего квантового выхода люминесценции Cr^{3+} от концентрации лития; б) Зависимость времени жизни разных полос люминесценции Cr^{3+} от концентрации лития.

Таким образом, состав исследованных в данной работе материалов может быть оптимизирован с помощью подбора оптимальных концентраций сурьмы и лития для создания новых источников излучения, обладающих широким спектром излучения в красной и ближней ИК области.

1. Gupta, D. S. Light Emitting Diodes for Agriculture // Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2017. 334 p.
2. Reisfeld, R. Spectroscopy of Cr (III) in transparent glass ceramics containing spinel and gahnite // Chem. Phys. Letters. 1984. V. 104. P.153–156.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-10036).

ЦВЕТНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Лазарева Е.А.¹, Минько Н.И.², Лазарева Г.Ю.¹, Ксантиниди Т.Е.¹, Садчикова И.Н.¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия
e-mail: lazarewa_urgtu@mail.ru, minjko_n_i@mail.ru

В настоящее время возросли требования к ассортименту и качеству материалов, используемых в промышленности, в частности при создании объектов архитектуры и строительства. В связи с этим, проведены исследования по созданию стеклокристаллических материалов на основе техногенных продуктов промышленности для применения в архитектурно-строительной отрасли. Использование техногенных продуктов промышленности позволит решить также целый комплекс важнейших задач экономики по расширению ассортимента строительных материалов и сырьевой базы для их производства, а также экологизации окружающей среды за счёт переработки многотоннажных залежей шлаковых отходов.

Установлено, что к числу техногенных продуктов относится доменный шлак ОАО «Таганрогский металлургический завод», химический состав которого, мас. %: SiO₂ – 16,50; CaO – 44,82; FeO – 14,67; MgO – 9,58; Al₂O₃ – 6,21; MnO – 7,33; P₂O₅ – 0,51; S – 0,38. В составы стекольных шихт вводили, наряду с указанным шлаком, техническое сырьё, используемое на стекольном производстве [1,2].

Исследования проводили по нескольким направлениям, основными из которых являлись изучение технологических особенностей варки шлаковых стёкол и получение из них цветных стеклокристаллических материалов; определение эксплуатационно-технических и эстетико-потребительских свойств стеклокристаллических материалов. В результате исследований определены химический и фазовый составы техногенного продукта; выявлены технологические параметры получения стёкол и стеклокристаллических материалов; установлен фазовый состав; определены структура и свойства синтезированных стеклокристаллических материалов [2].

Выявлено, что в стеклокристаллических материалах при разных количествах вводимого в шихту техногенного продукта после термической обработки образуются различные кристаллические фазы: диопсид – CaMgSi₂O₆, параволластонит – β-Ca₃Si₃O₉; ранкинит – Ca₃Si₂O₇ и геленит – CaAlSi₂O₇. Все они определяют достаточно высокие показатели эксплуатационно-технических и эстетико-потребительских свойств. Синтезированные стёкла и стеклокристаллические материалы имеют различные цветовые оттенки, по химической стойкости относятся к III гидrolитическому классу, по показателям прочностных свойств, плотности, ТКЛР (температурного коэффициента линейного расширения), морозо- и термостойкости соответствуют требованиям ГОСТов.

Разработаны научно-практические рекомендации по внедрению в промышленность полученных стеклокристаллических материалов.

1. Лазарева Е.А., Климова Л.В. Цветное шлаковое стекло Пат. 2420467 РФ. МПК С 03 С 6/106 С 03 С 4/02 № 2009147676/03 // заявл. 21.12.2009. опубл. 10.06.2011. Бюл. № 16.

2. Технология и механизм кристаллизации декоративно-облицовочных стекломатериалов на основе доменного шлака //Техника и технология силикатов. 2010. Т. 17. № 2. С. 26-29.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИТАЛЛИЗАЦИИ ЖАРСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИХ ФОРМИРОВАНИИ НА ПОВЕРХНОСТИ НИХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

Лазарева Е.А.¹, Минько Н.И.²

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия
e-mail: lazarewa_urgtu@mail.ru

Как известно, в качестве защитных покрытий от высокотемпературной газовой коррозии для нихромовых сплавов наиболее эффективны жаростойкие ситалловые покрытия [1-3]. Известно также, что ситалловые покрытия создаются по шликерно-обжиговому методу, имеют гетерогенную структуру и складываются из стекломатрицы, образующейся вследствие затвердевания стеклообразующего расплава и микрокристаллических частиц оксидов, металлов и тугоплавких безкислородных соединений [1-5]. Такие покрытия получают оплавлением порошков стёкол специального состава, способных при термообработке к тонкодисперсной объёмной микрокристаллизации. Формирование ситалловых покрытий включает две основные стадии: первичный обжиг и дополнительную термообработку – ситаллизацию покрытия. На примере одного из синтезированных жаростойких ситалловых покрытий на основе системы $R_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ ($R - Li^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}$), модифицированной вводом оксидов ZnO и P_2O_5 [1-5], рассмотрим основные процессы при их формировании на поверхности нихромовых сплавов. По нашему мнению, формирование контактного слоя в композиции «нихром-покрытие» происходит течение двух стадий: его образование и распад поверхностного слоя нихромового сплава, диффузия кислорода из атмосферы к сплаву через микропоры покрытия с дальнейшим частичным окислением субстрата; ситаллизация покрытия. Нами установлено, что на первоначальной стадии при соприкосновении расплава покрытия с нихромом растворяются оксиды Cr_2O_3 и NiO , являющиеся частью оксидной плёнки сплава. Вместе с тем происходит окисление наружной границы сплава при помощи кислорода покрытия и O_2 , диффундирующего из воздуха. На следующей стадии, вследствие большой подвижности катионов хрома, образуются хромсодержащие кристаллические фазы, а также никельсодержащие и силикатные фазы. Чтобы изучить и создать покрытия, приготовили шликер определённого состава [5], нанесли на нихром с последующим полным высушиванием образцов. Наиболее качественные показатели достигнуты посредством обжига покрытий на основе вышеприведенной системы с включением в состав $CoO:NiO=2:1$ при $1100^\circ C$ в течение 3 мин. Выявленный механизм образования и ситаллизации жаростойких покрытий на нихромовом сплаве отобразён на рисунке 1. Как показано на схеме, в интервале температур $520...780^\circ C$ происходит оплавление элементов покрытия и возникновение центров кристаллизации в виде микроликвационных капель. Расплав покрытия появляется в интервале температур $780...1100^\circ C$, его фазовый состав включает как микроликвационные области, так и микрочастицы катализаторов кристаллизации. Вследствие возникновения расплава и процесса растворения в нём окислившегося нихрома в переходной области «нихром-покрытие», оксиды никеля и хрома вступают в реакцию с расплавом покрытия, формируется фаза $MgCr_2O_4$ (магнезиохромит). Обжиг покрытия происходит при температурах $1040...1100^\circ C$ продолжительностью 3 минуты. Расплав покрытия смачивает поверхность оксидного слоя нихромового сплава и вступает с ним в реакцию с формированием соединительного пласта с нихромом – контактного слоя. При дополнительной термической обработке по режиму: $t_1 = 540^\circ C$, $t_2 = 960^\circ C$, $\tau_1 = \tau_2 = 2$ часа - в покрытии выкристаллизовываются фазы: $MgCr_2O_4$ (магнезиохромита), $ZnSiO_4$ (виллемита), $MgTi_2O_5$ (титанат магния) и другие, обуславливающие повышение его термомеханических, физико-химических и эстетических свойств.

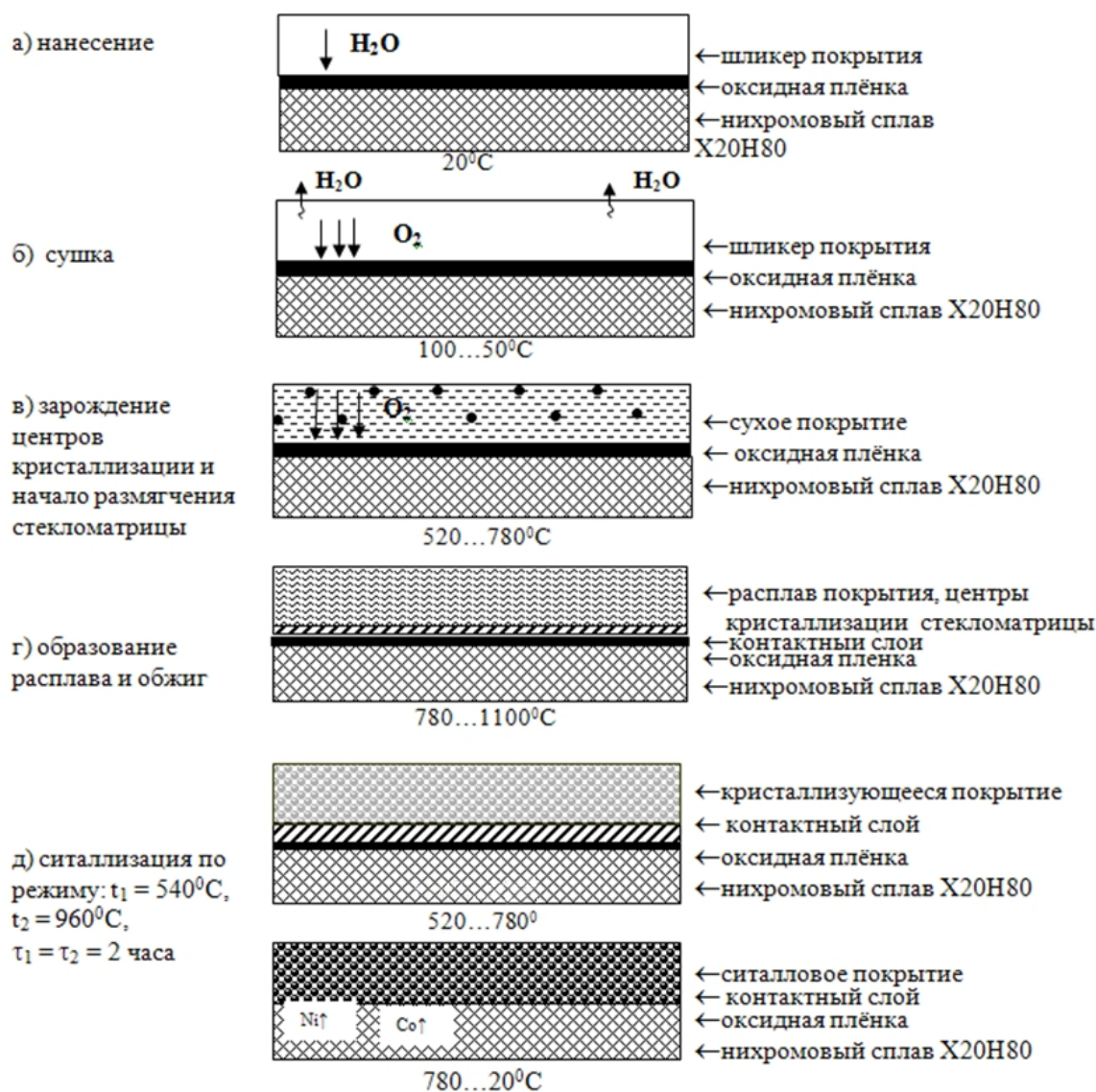


Рисунок 1. Схема физико-химических процессов формирования и ситаллизации жаростойких покрытий на поверхности никромовых сплавов

1. Лазарева Е.А. Исследования в области синтеза стеклокристаллических покрытий для защиты металлов и сплавов от высокотемпературной газовой коррозии // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. техн. науки. 2019. № 2. С. 103-107.

2. Минько Н.И., Лазарева Е.А. Защита изделий из никромовых сплавов от высокотемпературной коррозии (обзор) // Стекло и керамика. 2018. № 6. С. 19 – 23. [Min'ko N. I., Lazareva E. A. Protection of Nichrome-Alloy Articles from High-Temperature Corrosion (Review) // Glass Ceram. 2018. V. 75. Is. 5 – 6. P. 226 – 229.]

3. Минько Н.И., Лазарева Е.А. Опыт-промышленная апробация жаростойкого ситаллового покрытия для высокотемпературной антикоррозионной защиты никромовых сплавов // Стекло и керамика. 2019. № 11. С. 29-34. [Minko N. I., Lazareva E. A. Pilot testing of heat-resistant sital coating for high-temperature corrosion protection of nichrome alloys // Glass and Ceramics. 2019. No. 11. pp. 29-34.]

4. Патент №2275341. Жаростойкие стеклокристаллические покрытия с ситалловой структурой для никромовых сталей и сплавов / Е.А.Лазарева, Ю.С.Мамаева и др. (Россия). – Заявл. 20.12.2004, опубл. 27.04.2006.

5. Пат. №2183598 РФ МКИ C03C8/04, 8/04. Шликер для получения жаростойкого ситаллового покрытия / Зубехин А.П., Лазарева Е.А., Попова Л.Д., Волченко И.И. // Опубл. Б.И. 20.06.2002.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ, ЗАПИСАННЫХ В СТЕКЛЕ ЛАЗЕРОМ

Липатьев А.С., Лотарев С.В., Липатьева Т.О., Наумов А.С., Федотов С.С.,
Лопатина Е.В., Сигаев В.Н.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»
(РХТУ им. Д. И. Менделеева), Москва, Россия
e-mail: lipatievas@yandex.ru

Прогресс в технологиях лазерной микрообработки материалов в последние два десятилетия привел к разработке метода локальной лазерно-индуцированной кристаллизации стекол, позволяющего создавать на их поверхности или в объеме сложные кристаллические архитектуры с функциональными свойствами [1]. Этот метод представляет особый интерес для прямой лазерной записи волноводов типа I, в которых сердцевина состоит из сформированного лазерным пучком кристалла, имеющего более высокий показатель преломления, чем окружающая его аморфная оболочка [2]. С другой, стороны, если выделившийся кристалл относится к активным диэлектрикам, или обладает выгодными люминесцентными характеристиками, это открывает возможности использования таких волноводов для создания миниатюрных источников лазерного излучения или конвертеров частоты [3]. Однако в настоящее время кристаллические волноводы, сформированные лазерным пучком в стекле, обладают сравнительно высокими оптическими потерями и сложным модовым составом, что ограничивает их практические применения.

В данной работе исследовано влияние отжига на оптические характеристики кристаллических волноводов, записанных в стеклах составов (мол.%) $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{V}_2\text{O}_5\text{-}45\text{GeO}_2$ (ЛБГ) и $47.5\text{BaO}\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}47.5\text{V}_2\text{O}_5$ (БАВ), синтез которых описан ранее [3,4]. Волноводы были записаны на экспериментальной установке на основе фемтосекундного лазера Pharos SP, генерирующего на длине волны 1030 нм импульсы длительностью 180 фс на частоте следования 200 кГц, и моторизованной трехкоординатной платформы Aerotech ABL1000. Для фокусировки лазерного пучка в объем стекла использовался объектив Olympus LCPLNIR 20X. Волноводы в ЛБГ стекле записывались фемтосекундными импульсами с энергией 520 нДж при скорости перемещения лазерного пучка 43-46 мкм/с. Для БАВ стекла удалось достичь скорости записи в 90-100 мкм/с при пониженной энергии импульсов 150 нДж. Отжиг образцов стекол производился при температурах выдержки ($T_g - 30$) °С, а именно при 640 °С для ЛБГ и 485 °С для БАВ стекла, с охлаждением со скоростью 25 °С /час. Для контроля качества отжига использовался оптический микроскоп с функцией микроанализа двулучепреломления. Анализ волноводных характеристик производился на длинах волн 1030 нм и 1550 нм. В результате установлено, что практически полное устранение лазерно-индуцированных напряжений в волноводах, записанных в ЛБГ стекле, за счет отжига благоприятно влияет как на их модовый состав, уменьшая количество мод, так и на величину потерь при распространении света. Малые поперечные размеры (~2x4 мкм) кристаллических волноводов в БАВ стекле не позволили после отжига осуществить оптимальное заведение излучения без существенных потерь и корректно оценить модовый состав волновода.

1. Komatsu T., Honma T. Laser patterning and growth mechanism of orientation designed crystals in oxide glasses: A review //Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – Т. 275. – С. 210-222.
2. Stone A. et al. Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics //Scientific reports. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 1-10.
3. Lipatiev A. S. et al. Direct laser writing of LaBGeO₅ crystal-in-glass waveguide enabling frequency conversion //Crystal Growth & Design. – 2017. – Т. 17. – №. 9. – С. 4670-4675.
4. Наумов А. С. и др. Лазерная запись кристаллических волноводов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в оксидном стекле // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №. 5 (228).

Работа выполнена при поддержке программы «Михаил Ломоносов», организованной Германской Службой Академических Обменов (DAAD) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 2279-21).

ЛОКАЛЬНАЯ ЛАЗЕРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СВИНЦОВОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ С ВЫДЕЛЕНИЕМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗ

Лотарев С.В., Липатьев А.С., Липатьева Т.О., Лопатина Е.В., Сигаев В.Н.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: slotarev@muctr.ru

Локальная (пространственно-селективная) кристаллизация стекол сфокусированным лазерным пучком – перспективный метод прецизионного роста в их объеме непрерывных кристаллических структур, состоящих из нецентросимметричных фаз, обладающих нелинейнооптическими и электрооптическими свойствами, люминесцентной активностью и т.д., которые представляют интерес для практических применений таких структур в качестве активных волноводных компонентов нового поколения интегральных оптических схем [1]. Как правильно, пучок непрерывного лазера оказывается наиболее эффективен для формирования кристаллических структур (точек, линий заданной геометрии, площадок) на поверхности стекла, в то время как трехмерные кристаллические структуры в объеме стекла позволяют формировать фемтосекундные лазерные импульсы. Это обусловлено уникальной возможностью селективного воздействия на внутренние микрообласти прозрачного материала, которую позволяют реализовать по механизму многофотонного поглощения сверхкороткие лазерные импульсы с высокой мощностью [2].

К стеклообразующим системам, в стеклах которых возможно выпадение нецентросимметричных фаз, точно соответствующих по составу стеклу, что особенно благоприятно для лазерной кристаллизации, относится бинарная свинцовогерманатная система $PbO-GeO_2$, которая обладает широкой областью стеклообразования от 0 до ~70 мол.% PbO и допускает выпадение нескольких нецентросимметричных фаз, включая сегнетоэлектрики $PbGe_4O_9$ и $Pb_5Ge_3O_{11}$ [3]. Однако до сих пор стекла этой системы не становились объектом экспериментов по лазерной кристаллизации. В настоящей работе исследована возможность записи непрерывных кристаллических треков в стеклах составов, близких к составам указанных сегнетоэлектрических фаз. Для экспериментов по лазерной кристаллизации использовалась установка FEMTOLAB на основе фемтосекундного лазера PHAROS SP (Light Converison Ltd.), генерирующего импульсы с длительностью от 180 фс на длине волны 1030 нм, и прецизионного моторизованного трансляционного стола Aerothech ABL1000. Диапазон энергии импульсов составлял от 60 до 200 нДж, а частота следования импульсов достигала 250-500 кГц, что обеспечивало достаточный для поддержания температуры кристаллизации тепловой эффект лазерного воздействия. Вначале неподвижным пучком формировался затравочный микрокристалл, после чего он разрастался в линию пучком, перемещающимся с постоянной скоростью. Были найдены режимы формирования непрерывных кристаллических линий в объеме стекла. В частности, по данным конфокальной спектроскопии КР в стекле состава, близкого к $Pb_5Ge_3O_{11}$, в зависимости от параметров лазерного пучка формировались линии, либо полностью состоящие из тригональной сегнетоэлектрической фазы $Pb_5Ge_3O_{11}$, либо также содержащие включения метастабильной свинцовогерманатной фазы, появление которой предшествует формированию сегнетоэлектрика и протекает при более низких температурах.

1. Komatsu T., Honma T. Laser patterning and growth mechanism of orientation designed crystals in oxide glasses: A review // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 275, pp 210-222, (2019).
2. Gattass R.R., Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials // *Nature Photonics.* 2008. V. 2, P. 219-225.
3. Sigaev V.N., Gregora I., Pernice P., Champagnon B., Smelyanskaya E.N., Aronne A., Sarkisov P.D. Structure of lead germanate glasses by Raman spectroscopy // *J. Non Cryst. Solids.* 2001. V. 279. P. 136–144.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект FSSM-2020-0003).

ПРОЗРАЧНЫЕ СТЕКЛА В ИК- ОБЛАСТИ СПЕКТРА НА ОСНОВЕ ОКСИФТОРИДНЫХ ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ

Манукян Г.Г., Баграмян В.В., Тороян В.П., Григорян Т.В., Еганян Дж.Р., Князьян Н.Б.
Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна, НАН РА, Ереван, Армения
e-mail: gmanukyan@sci.am

Широкое использование стекол в оптоэлектронике и оптическом приборостроении обусловлено их высоким пропусканием в широкой области спектра и получением оптических сред, которые отличаются заданными значениями показателя преломления и коэффициента дисперсии.

В данной работе исследованы и разработаны составы стекол с высоким пропусканием в ИК - области (до 6,0 - 6,5 мкм) спектра на основе оксифторидных германатных систем. Исследованы области стеклообразования систем $Pb_3Ge_2O_7$ - Me_2O_3 / MeF_3 - PbF_2 (Me-Al,Bi), устойчивость к кристаллизации, показатель преломления (n_D -1.660-2.050), коэффициент дисперсии ($v_D = 55 \div 25$) и теплофизические свойства стекол.

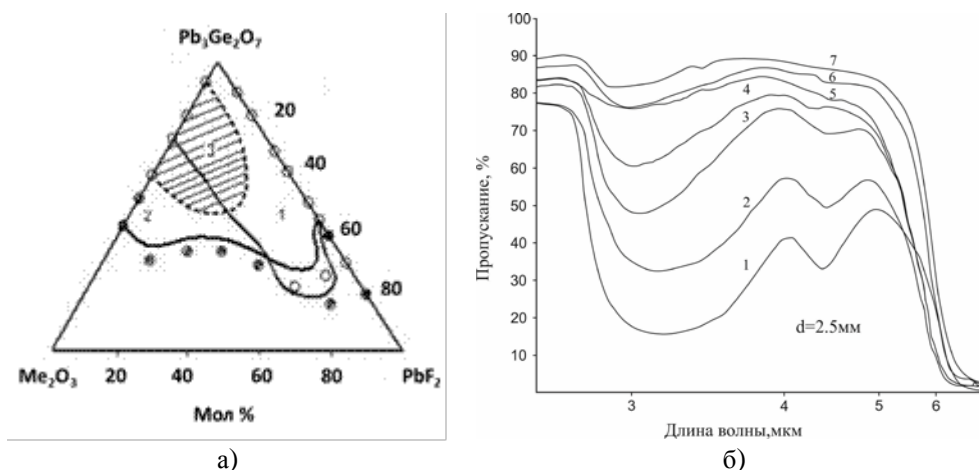


Рис. 1. а) Области стеклообразования систем $Pb_3Ge_2O_7$ - Me_2O_3 - PbF_2 (Me- Al, Bi); 1.- Al_2O_3 ; 2. Bi_2O_3 ; 3-область устойчивых к кристаллизации стекол
б) Пропускание стекол в ИК-области спектра: 1- 10; 2- 20; 3- 30; 4- 40 ; 5,6,7-45 мол.% AlF/PbF_2 ; BiF_3/PbF_2

Стеклообразование в бинарной системе $Pb_3Ge_2O_7$ - PbF_2 располагается до 50 мол.% PbF_2 (рис.1.а), и при введении фторида температура ликвидуса системы снижается с 820 до 600°C, уменьшается также температурный интервал кристаллизации стекол. Основной кристаллической фазой является α - $Pb_3Ge_2O_7$, а на границе области стеклования в продуктах кристаллизации стекол идентифицировано также α - PbF_2 . Расширение областей стеклообразования в тройных системах связывается с sp^3 гибридизацией Me^{3+} и образованием $[Me(O,F)_4]^{5-}Me^{2+}$, которые с группами $[GeO_4]$ могут образовать трехмерный каркас. Наличие OH групп в стекле значительно уменьшает пропускание в области 3,0-6,0 мкм. Изучение влияния фторидов на химическое обезвоживание показало, что при определенном содержании фторидов происходят одновременное удаление OH групп из расплава и вхождение ионов фтора в координационное окружение катионов Me^{3+} , приводящих к увеличению пропускания стекол. Из рисунка 1.б. видно, что при одновременном содержании фторидов AlF/PbF_2 и BiF_3/PbF_2 до 40 - 45 мол. % на кривых пропускания практически отсутствуют полосы поглощения OH групп и наблюдается смещение пропускания в длинноволновую область 5,5 - 6,0 мкм ($T=55$ -60 %). На основании данных высокотемпературного ИК спектроскопического исследования выявлено, что максимальная степень обезвоживания расплава достигается при 950 - 1000°C.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ АМОРФНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Минько Н.И., Добринская О.А., Нарцев В.М.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия
e-mail: minjko_n_i@mail.ru

Внимание аморфным горным породам как сырью для производства стеклокристаллических материалов уделяется довольно давно. Возможность получения стеклокристаллических материалов (петроситаллов) в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})\text{-CaO-MgO-R}_2\text{O}$, к которой относится большинство горных пород – изверженных (базальт, диабаз, гранит и др.), осадочных (глины, каолины, пески, диатомиты, трепелы и др.) и метаморфических (сланцы, мраморы и др.) – изучена и подтверждена в ряде исследований [1-3]. Анализ этих исследований показал, что в области получения стеклокристаллических материалов, в частности петроситаллов, методом направленной кристаллизации накоплен достаточно большой опыт: проведены исследования по кристаллизации стекол на основе горных пород и получены материалы, обладающие мелкозернистой структурой и высокими физико-химическими и механическими свойствами.

Однако, промышленная технология ситаллов на основе горных пород отсутствует вследствие нестабильности их химических составов, необходимости усреднения, а также экономической обстановки в стране.

Большое разнообразие петругрического сырья, его широкая распространенность в природе, благоприятные условия залегания, дешевизна могут стать решением экологических проблем и подтвердить целесообразность использования горных пород для промышленного производства ситаллов. Это заставит вернуться к исследованиям и на поверхность выйдут недоработки в этом направлении, в частности, до сих пор не выявлено какая их пород обладает наибольшей реакционной способностью и обладает преимуществами над другими.

В этом плане в настоящей работе проведено сравнительное исследование реакционной способности шихт для синтеза стеклокристаллических материалов на основе аморфных горных пород (диатомита Инзенского мест., Ульяновская обл.; перлита Мухор-Талинского мест., Респ. Бурятия; трепела мест. Белгородской обл.) (таблица 1).

Таблица 1. Химические составы средних проб аморфных горных пород

Порода	Содержание оксидов, мас.%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	CaO	Na_2O	TiO_2	RuO_4
Диатомит	87,22	6,79	2,22	1,08	1,25	0,431	0,245	0,265	0,216
Перлит	72,0	16,45	1,06	4,30	0,422	0,863	4,21	0,145	0,186
Трепел	79,93	10,99	3,17	1,99	1,81	0,838	0,273	0,687	0,19

Оксид железа, присутствующий в составе в количестве до 3 мас.% способствует кристаллизации стекол, но его недостаточно для кристаллизации стекла без использования дополнительных катализаторов, в таких случаях содержание оксидов железа должно составлять не менее 8 и не более 35 мас.%.

В качестве катализатора кристаллизации в работе использовали оксид хрома (III) в количестве 1 мас.% (согласно имеющимся исследованиям [4] количество Cr_2O_3 для высокожелезистых стекол находится в пределах 0,3...1,0 мас.%).

В разработанные шихты для синтеза стеклокристаллических материалов аморфные кремнеземистые породы вводились в количестве от 65 до 80 мас.%, а для подшихтовки недостающих компонентов применялись глинозем, доломит, мел, сода, поташ, а также оксиды железа, марганца, никеля.

В стекольных шихтах часто одновременно протекает сразу несколько реакций, которые по большей части гетерогенные, топохимические и идут в диффузионно-кинетическом режиме. Оценка реакционной способности разработанных шихт, произведенная по кажущейся энергии активации [5], формально для реакции 1-го порядка, показала, что наиболее реакционно способной является шихта на основе перлита, так как ее энергия активации имеет самое низкое значение (51,9 кДж/моль) в сравнении с шихтами на основе диатомита (59,0 кДж/моль) и трепела (82,8 кДж/моль). Полученные данные подтверждены результатами рентгено-фазового анализа и оценкой количества аморфной фазы.

Основой для расчета энергий активации послужили результаты спекания разработанных шихт в интервале температур 600...800°С. Расчет энергии активации произведен по формуле:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\ln\left(\frac{m_1}{m_{01}}\right)}{\ln\left(\frac{m_2}{m_{02}}\right)}$$

где m_1 и m_2 – исходная и конечная шихты массы; T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры обработки шихт, R – универсальная газовая постоянная.

Синтезированные стеклокристаллические материалы имеют мелкозернистую плотную структуру, обладают минимальной пористостью и высокой микротвердостью.

1. Минько Н.И., Жерновая Н.Ф. Некоторые особенности кристаллизации стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1987. №4. С. 496-501.

2. Минько Н.И., Ковальченко Н.А. Электрические и магнитные характеристики железосодержащего стекла в процессе его кристаллизации // Стекло и керамика. 2002. №9. С. 5-8.

3. Махмудов Ш.А.У., Баркинов Д.Д.У., Андреев В.В. Стеклокристаллические материалы на основе горных пород // Евразийское научное объединение. 2020. № 6-2. С. 136-138.

4. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск: Изд-во БГУ, 1974. 224 с.

5. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 102 с.

ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ВОЛНОВОДОВ В ТЕРМОСТАБИЛЬНОМ ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОМ СИТАЛЛЕ ПУТЕМ ЛОКАЛЬНОЙ АМОРФИЗАЦИИ

Наумов А. С., Лотарев С. В., Савинков В. И., Липатьев А. С., Сигаев В. Н.
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им.
Д.И. Менделеева), Москва, Россия
e-mail: andreynaum13@mail.ru

Стеклокристаллические материалы привлекают большое внимание исследователей с момента их открытия Д. Стуки в 1953 году [1]. Трехкомпонентная система $\text{LiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ЛАС) стала одной из наиболее важных ситаллообразующих систем, поскольку позволяет получать ситаллы, сочетающие прозрачность в видимом и ближнем ИК-диапазонах, особо низкий термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и высокую механическую прочность. Основные кристаллические фазы, выделяющиеся при контролируемой кристаллизации ЛАС стекла – β -кварц, сподумен, и β -эвкриптитовые твердые растворы – дают возможность синтезировать материал с точно заданным значением ТКЛР вблизи нуля в широком диапазоне температур от -80 до +200 °С. Такие материалы можно считать перспективной средой для лазерной записи в их объеме канальных волноводов с целью

разработки термостойких интегральных оптических схем на их основе.

В данной работе исследована возможность прямой фемтосекундной лазерной записи оптических волноводов в объеме ЛАС ситалла со значением ТКЛР близким к нулю, состав и методика синтеза которого подробно описаны ранее [2]. Для ЛАС ситалла того же состава было показано, что под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов может наблюдаться локальное снижение показателя преломления [3]. Вероятнее всего данный эффект обусловлен частичной или полной аморфизацией кристаллической фазы в результате локального плавления ситалла. Эксперименты по лазерной записи волноводов в ЛАС ситалле производились при помощи фемтосекундного лазера Pharos SP, генерирующего импульсы длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм. Лазерный луч фокусировался объективом Olympus LCPLN IR 50x (N.A. = 0.65). Количественная фазовая микроскопия обработанных областей хорошо согласуется с результатами, полученными ранее. Под действием лазерного пучка показатель преломления уменьшается на величину, быстро растущую с энергией импульса вплоть до значения 0,005 при энергии 200 нДж и далее стабилизирующуюся. Для формирования сердцевин волновода с повышенным относительно оболочки показателем преломления и круглым поперечным сечением, центрированным на глубине 150 мкм под поверхностью образца, лазером был записан ряд параллельных треков, которые формировали цилиндрическую оболочку волновода. Треки записывались при энергии импульсов 200 нДж, частоте следования 10 кГц и скорости сканирования 200 мкм/с.

С помощью непрерывного лазера Nd:YAG оценены характеристики сформированных волноводов на длине волны 1064 нм. Наилучшие результаты были получены для одномодового волновода, потери на распространение света в котором оценены как 2,7 и 2,4 дБ/см для горизонтально и вертикально поляризованного света, соответственно. Ожидается, что оптимизация геометрии оболочки формируемых волноводов в матрице со значением ТКЛР, приближающимся к нулю, позволит существенно снизить оптические потери.

1. S.D. Stookey, Chemical machining of photosensitive glass // Industrial and Engineering Chemistry. 1953, Vol. 45 (1), P. 115–118.

2. Сигаев В.Н., и др. О возможности прецизионного управления температурным коэффициентом линейного расширения прозрачных литиево-алюмосиликатных ситаллов вблизи нулевых значений // Стекло и керамика. 2019, № 12, С. 11-16.

3. Сигаев В.Н. и др. Фемтосекундное лазерное модифицирование прозрачного литиево-алюмосиликатного ситалла и исходного стекла, содержащего сурьму // Стекло и керамика. 2019, № 10, С. 9-13.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект FSSM-2020-0003).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Непомнящих А.И.,¹ Жабоедов А.П.,¹ Зимин М.Д.,¹ Паклин А.С.,¹ Канева Е.В.,¹

Субанакоев А.К.,² Лесников А.К.,³ Лесников П.А.⁴

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

²Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ООО «НПФ Кварцевое стекло», Санкт-Петербург, Россия

e-mail: ainep@igc.irk.ru

Температура начала и кинетика кристаллизации является одной из важнейших характеристик кварцевого стекла, определяющей возможности его использования для изготовления высокотемпературной кварцевой керамики, работающей при высоких температурах и больших скоростях нагрева. Чем выше температура начала кристаллизации, тем будет более термостойкая кварцевая керамика, полученная из них. Эти параметры необходимо учитывать при изготовлении, например, керамических радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов и кварцевых тиглей для выращивания кремния. Исследование процессов кристаллизации кварцевых

стекло важно также для выявления общих закономерностей фазовых переходов стекло-кристалл.

В работе исследуются кварцевые стекла, полученные из кварцитов Ока-Урикского блока Восточно-Саянской кварценосной провинции [1], бразильского горного хрусталя, гранулированного кварца Патомского нагорья (жила 2812) и жилы 175 Кыштымского месторождения. Для плавки стекла использовались кварцевые концентраты ИГХ СО РАН марки QCG-4, из суперкварцитов и сливного кварца Восточного Саяна, гранулированного кварца Патомского нагорья и бразильского горного хрусталя, а также кварцевые стержни, изготовленные ООО «НПФ «НПФ Кварцевое стекло» из кварцевых концентратов марки RQ-2K ОАО «Кыштымский ГОК». Кроме того, для проведения экспериментов нами наплавлены стекла из кварцевых концентратов марки RQ-2K. По химическому составу кварцевые концентраты практически не отличаются. Методика наплава стекла изложена в работе [2].

Материал для исследований готовился по следующей методике. Кварцевые стекла, измельчались в кварцевой ступке, с выделением фракций -100 мкм, +100-300 мкм, +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 кварцевых чашках, алундовых и платинородиевых тиглях. Выдержка при заданной температуре составляла 2 часа, после чего проводилось охлаждение со скоростью 300 °C/ч. Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE. Кривые дифференциальной 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.

В результате проведенных экспериментов по кристаллизации стекла в алундовых тиглях было выявлено, что температура начала кристаллизации стекол, полученных на основе гранулированного кварца Кыштымского месторождения 1300 °C, а стекло на основе кварцитов месторождения Бурал-Сардык 1400 °C (рис.1а). Наибольшая кристаллизационная активность характерна для стержней кварцевого стекла, полученного в ООО «НПФ «Кварцевое стекло». Это связано, по-видимому, с образованием гидроксильных групп при плаке стекла в атмосфере водорода. По спектрам ИК поглощения (рис.1б) в стержнях видна полоса поглощения гидроксильных групп.

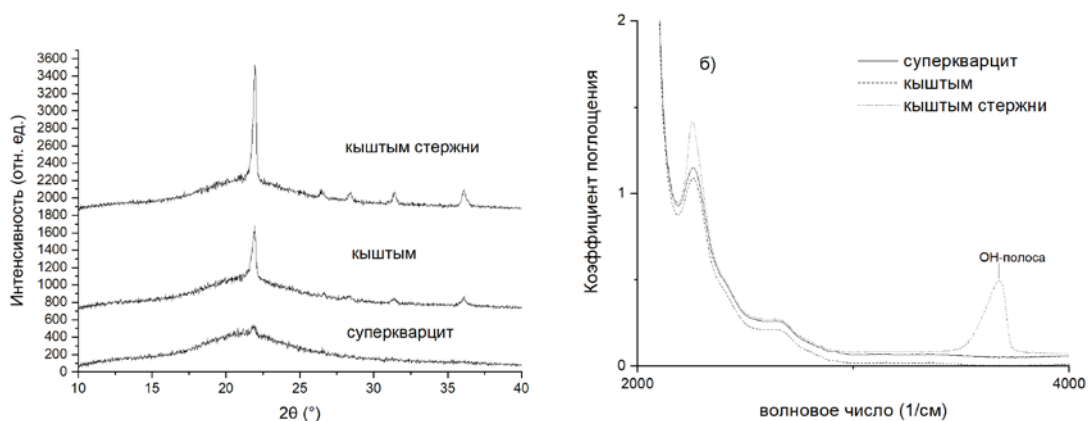


Рисунок 1. Рентгенограммы кристаллизации кварцевых стёкол в кристобалит при 1350 °C (а); Спектры поглощения кварцевых стёкол в инфракрасной области

На рисунке 2 показаны результаты ДСК кварцевых стекол, полученных из сливных кварцитов Восточного Саяна и жильного кварца Кыштымского ГОКа. Кроме того, получены результаты ДСК стекол из суперкварцита. Температура максимума скорости кристаллизации стекол из суперкварцитов выше 1450°C, на основе сливных кварцитов 1437°C и из

кыштымского сырья 1424°C. Измерения проведены в токе аргона.

Таким образом, показано, что температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависит не только от чистоты кварцевых концентратов, из которых наплавлено кварцевое стекло, а также определяется генезисом 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), бразильского горного хрусталя, что говорит об их определенном преимуществе кварцитов при производстве радиопрозрачных обтекателей ракет и тиглей для выращивания кремния.

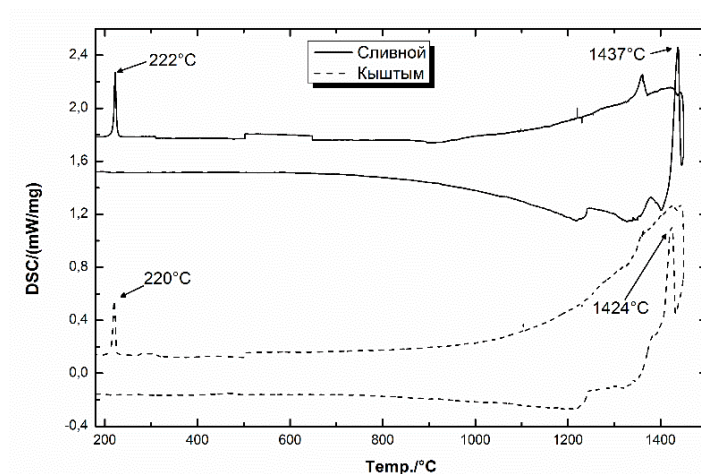


Рисунок 2. Установление температуры кристаллизации методом ДСК

1. Непомнящих А.И. и др. Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 2. С. 169–177.
2. Непомнящих А.И. и др. Оптическое кварцевое стекло на основе суперкварцитов Восточных Саян // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 3. С. 288–295.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БОРОГЕРМАНАТНОГО СТЕКЛА С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ПЕРОВСКИТОВ

Павлюк А.С., Бабкина А.Н.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aleks.s.pavliuk@gmail.com

В последние годы особенно активно исследуются нанокристаллы перовскитов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), эффекты квантового конфайнмента в которых позволяют варьировать спектр люминесценции в широком диапазоне. Однако существует еще одна особенность перовскитов - претерпевание нескольких фазовых переходов, необратимо меняющих свойства кристалла. Известно, что первые необратимые фазовые переходы для CsPbBr_3 происходят при относительно низких температурах (менее 90°) [1]. Стеклянная матрица может стабилизировать нанокристаллы, но так как исследования фазовых превращений нанокристаллов перовскитов, полученных в стекле, до сих пор не проводились, нельзя говорить об этом с уверенностью. Таким образом, цель данной работы - определить наличие фазовых переходов нанокристаллов перовскитов CsPbBr_3 в борогерманатном стекле в диапазоне от комнатной температуры до температуры размягчения стекла.

Объектом исследования служили стекла состава $\text{ZnO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ с добавлением Cs_2O , PbO , Br , прошедшие изотермическую обработку при температурах 490, 510, 530 или 550°C в течение 3 часов. Спектры оптической плотности образцов при комнатной температуре показали присутствие полос экситонного поглощения в области 510–

515нм, что соответствует кристаллам CsPbBr₃ согласно литературе [2]. Результаты исследования методом дифракции рентгеновских лучей подтвердили наличие нанокристаллов перовскитов CsPbBr₃ в стеклянной матрице.

Для определения температур фазовых переходов был использован неразрушающий метод, основанный на регистрации спектров оптической плотности при разных температурах. Лабораторная установка состояла из печи, волоконного источника и волоконного спектрометра Avantes, обеспечивающего получение спектров оптической плотности в диапазоне от 300 до 1100 нм. Источник обеспечивал получение широкого спектра за счет ртутной и дейтериевой лампы, излучение которых сводилось в оптоволокне. Источник и спектрометр располагались вне печи, имевшей два прозрачных кварцевых окна в противоположных торцах. Температура внутри печи контролировалась при помощи платиновой термопары; диапазон измерений составил 25-533°C. Образец, помещенный в печь и приведенный в контакт с термопарой, нагревался со скоростью 2.5°C в минуту; каждые 1-2 градуса измерялся спектр оптической плотности. После отключения печи образец самопроизвольно охлаждался, что также сопровождалось регистрацией спектров оптической плотности.

Полученная серия спектров оптической плотности позволила построить зависимость интенсивности поглощения от температуры на длинах волн, соответствующих первому экситонному максимуму нанокристаллов. По особенностям на кривых нагрева и охлаждения были определены температуры плавления (T_{пл}) и кристаллизации (T_{кр}) образцов, а также температуры предполагаемых фазовых переходов (ФП 1 и ФП 2). Результаты представлены в Таблице 1.

Спектры оптической плотности образца с термообработкой 550°C, измеренные до и после цикла «нагрев-охлаждение», совпали, что наталкивает на вывод об отсутствии необратимых изменений в нанокристаллах. Однако интенсивность поглощения других образцов после экспериментального цикла увеличилась. Кроме того, на кривых нагрева всех образцов присутствуют аномалии в одинаковых температурных областях: 130-150°C и 430-450°C. Первая область совпадает с диапазоном температур, при котором происходит фазовое превращение в кристаллах перовскитов CsPbBr₃ [1]. Данное совпадение кажется неслучайным: вероятно, нанокристаллы все же претерпевают структурные изменения в данном диапазоне. Стоит отметить, что на кривой нагрева образца с термообработкой 490°C видна аномалия в области 70-85°C, что также близко к одному из температурных диапазонов, при которых происходят фазовые превращения перовскитов CsPbBr₃ [1]. В других образцах этот переход не наблюдается. Вторая аномалия, возможно, связана со структурными превращениями матрицы, так как её температурный диапазон совпадает с областью стеклования состава.

Температуры плавления нанокристаллов были определены по температурам, при которых поглощение первого экситонного максимума достигает своего минимума. Полученные значения на 50-110°C меньше температуры плавления макрокристаллов, составляющей 567°C [3].

Таблица 1. Температуры фазовых переходов нанокристаллов перовскитов в борогерманатном стекле, прошедшем термообработку при различных температурах.

Температура ТО, °C	ФП 1, °C	ФП 2, °C	T _{пл} , °C	T _{кр} , °C
490	140 (±2)	нет	451 (±2)	нет
510	нет	438	515	328 (±2)
530	145	446	513	332
550	150	448	511	330

Вид кривых охлаждения образцов с термообработкой 550-510°C близок к линейной зависимости, но в определенном температурном диапазоне происходит резкое увеличение интенсивности поглощения, соответствующее процессу кристаллизации. Температуры

начала кристаллизации этих образцов лежат в пределах 326-330°C. Иная ситуация наблюдается в стекле, термообработанном при температуре 490°C: кривая охлаждения имеет более плавный вид, в связи с чем точную температуру начала кристаллизации определить не представляется возможным. Скорее всего данный эффект связан с размерной дисперсией нанокристаллов, которая сильнее проявляется для меньших температур термообработки. Известно, что температуры кристаллизации нанокристаллов зависят от их размеров [4]. Следовательно, полученную кривую стоит воспринимать как наложение процессов кристаллизации нанокристаллов различных размеров.

Таким образом, оптическим методом были определены температуры фазовых переходов нанокристаллов перовскитов CsPbBr₃ в борогерманатном стекле, включая плавление и кристаллизацию. Результаты свидетельствуют о зависимости температур фазовых превращений от температуры изотермической обработки стекла. Аномалия на кривой нагрева в диапазоне 130-150°C позволяет предположить, что влияния стекляннной матрицы недостаточно для предотвращения фазовых переходов, меняющих структуру нанокристаллов. Если предполагать, что вторая аномалия (430-450°C) связана с областью стеклования и соответствующими структурными изменениями стекла, то не ясны причины зависимости температурного диапазона аномалии от температуры термообработки стекла.

1. Hirotsu, S., Harada, J., Iizumi, M. and Gesi, K. Structural Phase Transitions in CsPbBr₃ // J. Phys. Soc. Japan. 1974. V. 37. № 5. P. 1393–1398.

2. Meng Zhou, Julio S. Sarmiento, Chengbin Fei, Xinwen Zhang, and He Wang, Effect of Composition on the Spin Relaxation of Lead Halide Perovskites // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 1502–1507.

3. Rakita, N. Kedem, S. Gupta, A. Sadhanala, V. Kalchenko, M. L. Böhm, M. Kulbak, R. H. Friend, D. Cahen, and G. Hodes, Low-Temperature Solution-Grown CsPbBr₃ Single Crystals and Their Characterization // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 5717-5725.

4. Berry, R. S, When the Melting and Freezing Points are not the Same // Scientific American. 1990. V. 263. № 2. P. 68–74.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых № МК-4235.2021.1.3.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ Na₂O – BaO – V₂O₃

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

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: ira_pp@list.ru

Интерес к системе Na₂O–BaO–V₂O₃ связан с возможностью выращивания в ней монокристаллов β-BaO·V₂O₃, обладающих нелинейно-оптическими свойствами. Область стеклообразования и стекла системы изучены мало. Было обнаружено соединение Na₂O·2BaO·9V₂O₃ (1:2:9) и определена его структура [1]. Кристаллизационная способность стекол состава стехиометрии 1:2:9 изучена в работах [2, 3]. Зависимость свойств стекол от состава изучалась только для диборатного разреза Na₂O·2V₂O₃–BaO·2V₂O₃ [4, 5], причем в [5] построена линия ликвидуса и показано, что помимо соединения 1:2:9 вблизи разреза кристаллизуются еще два соединения с неизвестной стехиометрией.

В данной работе синтезированы образцы системы Na₂O–BaO–V₂O₃ с содержанием V₂O₃ от 50 до 85 мол. % (рис. 1, а). Закалка проводилась отливкой на стальную плиту. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА), температуры фазовых превращений – методом дифференциально-термического анализа (ДТА, 10 К/мин).

Расплав состава 8.3Na₂O·16.7BaO·75V₂O₃ полностью кристаллизовался при закалке с образованием соединения 1:2:9 (рис. 1, а), но охлажденный в течение 2–3 минут в тигле ДТА давал стекло, отличающееся высокой химической устойчивостью.

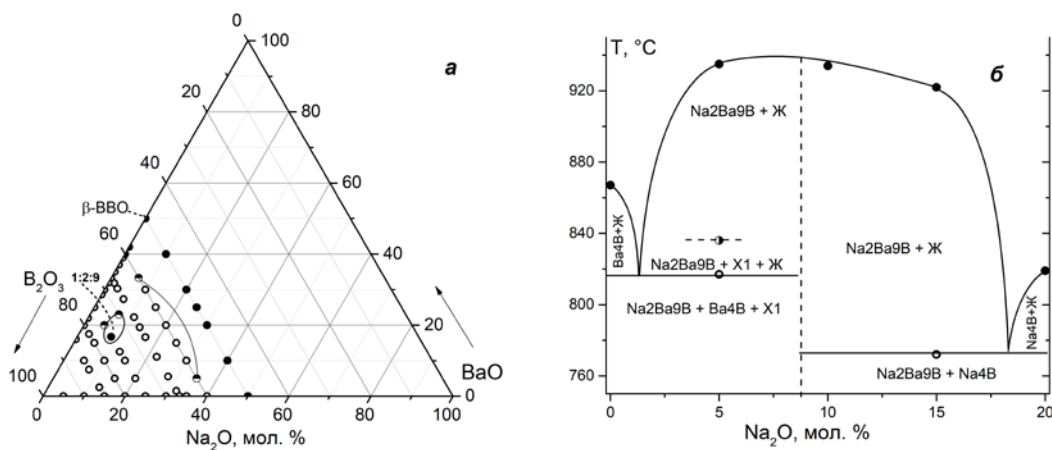


Рис. 1. *а* – составы синтезированных стекол (пустые кружки) и полностью или частично закристаллизовавшихся при закалке образцов (черные и полузаполненные кружки, соответственно). *б* – вариант линии ликвидуса в разрезе 80 мол.% B_2O_3 .

Было установлено, что соединение 1:2:9 плавится конгруэнтно при температуре $971\text{ }^\circ\text{C}$ и является фазой первичной кристаллизации в большей части области стеклообразования. На рис. 2, *б* приведен вариант построения линии ликвидуса в разрезе 80 мол. % B_2O_3 по данным ДТА и РФА. Видно, что поле первичной кристаллизации действительно охватывает большую часть разреза, образуя близкие к вырожденным эвтектики с тетраборатами натрия и бария.

Метод ДТА позволяет изучать кристаллизацию стекол не только в виде порошка, но и в монолитном состоянии – в виде залитого в тигель и закаленного расплава (монолит), огненно-полированная поверхность которого к кристаллизации не склонна.

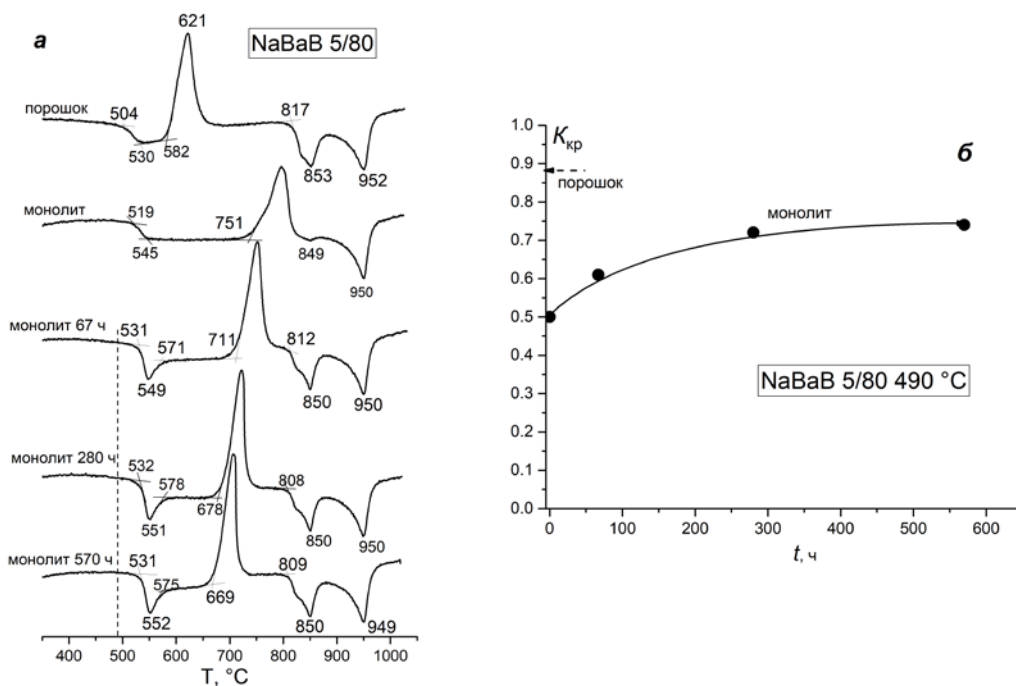


Рис. 2. Влияние предварительной термообработки на кристаллизацию монолитного стекла $5Na_2O \cdot 15BaO \cdot 80B_2O_3$ (5/80) по данным ДТА. *а* – кривые нагрева порошка и монолитного стекла 5/80, предварительно выдержанного при $490\text{ }^\circ\text{C}$ 67, 280 и 570 ч. *б* – коэффициент склонности стекол к кристаллизации ($K_{кр}$) в зависимости от времени выдержки стекла при $490\text{ }^\circ\text{C}$.

1. Penin N., Seguin L., Touboul M., Nowogrocki G. Synthesis and crystal structure of three $MM'B_9O_{15}$ borates ($M = Ba, Sr$ and $M' = Li$; $M = Ba$ and $M' = Na$) // Int. J. Inorg. Materials. 2001. V. 3. P.1015–1023.

2. Vaish R., Varma K.B.R. The glass forming ability and thermal stability of $MO - 0.5M'_2O - 4.5B_2O_3$ ($M = Ba, Sr$ and $M' = Li, M = Ba$ and $M' = Na$) // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2010. V. 51. N 3. P. 159–164.

3. Vaish R., Varma K.B.R. The glass transition and crystallization kinetic studies on $BaNaB_9O_{15}$ glasses // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V.42. P. 015409.

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

5. Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Полякова И.Г., Лушникова Е.О. Исследование кристаллизационных и физико-химических свойств стекол в разрезе $Na_2O - 2O_2BaO - 2B_2O_3$ // Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", 30 октября - 1 ноября 2019 г, Москва. Т. II. С. 329-333. (ISBN – 978-5-6043996-1-3).

Работа выполнена при поддержке Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга (проект номер 00-000).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИДНЫХ ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНЫХ СТЕКОЛ С ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СЕРЕБРА

Харисова Р.Д., Игнатьев А.И.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: harisovarufina@gmail.com

Введение. В настоящее время фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло – широко известный материал для записи объёмных фазовых голографических решёток. ФТР стекло используется как среда для записи голографических оптических элементов: узкополосных угловых и спектральных селективных элементов, чирпированных голографических решёток для сжатия и растяжения импульсов в усилителях сверхкоротких лазерных импульсов, фазовых пластинок, голографических призм как высокоточных мер для плоских углов. Кроме того, сейчас активно исследуется ФТР стекло, активированное ионами редкоземельных элементов, для создания лазеров с распределённой обратной связью.

Запись голографических решёток в этих стёклах основана на процессе фото-термоиндуцированной кристаллизации. На первом шаге стекло облучается ультрафиолетовым излучением в полосу поглощения ионов церия (304 нм), что приводит к их фотоионизации. Фотоэлектрон захватывается ловушками в виде ионов сурьмы или ионами серебра. При этом ионы серебра становятся атомами и далее образуют кластеры. На следующем шаге стекло подвергается термообработке при температурах, близких к температуре стеклования (около 475°C). Во время термообработки атомы и кластеры серебра образуют наночастицы, на которых затем вырастает смешанная кристаллическая оболочка $AgBr - NaBr$. На этой оболочке далее вырастает кристаллическая фаза NaF , имеющая показатель преломления (1,32) меньший, чем матрица стекла (1,49). Таким образом, в областях стекла, облученных ультрафиолетовым излучением, показатель преломления меньше, чем в необлученных.

Одна из актуальных задач для ФТР стекла – уменьшение рассеяния на кристаллической фазе, т.е. уменьшение ее размеров. Это, вероятно, может быть достигнуто путем увеличения концентрации серебра в стекле. При этом ожидается увеличение концентрации серебряных наночастиц, которые выступают в роли центров кристаллизации. На большем количестве центров при сохранении объема рефрактивной фазы будут расти меньшие по размеру нанокристаллы NaF . Как показали наши предварительные эксперименты, в бромидном стекле невозможно повысить концентрацию серебра более чем в два раза при сохранении концентрации фтора. При увеличении концентрации серебра более чем в два раза в таком стекле еще на этапе синтеза выделяются наночастицы серебра, оно окрашивается в желто-коричневый цвет, что делает невозможным запись голограмм на таких стеклах. Однако замена в составе ФТР стекла $NaBr$ на $NaCl$ (при сохранении классической концентрации фторидов) позволяет ввести вплоть до десятикратной концентрации серебра, при этом после синтеза стекло остается прозрачным. Целью данной работы было

исследование спектральных и голографических свойств хлоридно-фторидного фото-термо-рефрактивного стекла с различной концентрацией серебра.

Результаты. В работе была синтезирована серия стёкол на основе системы $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF-NaCl}$, содержащих в составе CeO_2 , Sb_2O_3 и Ag_2O , концентрация NaF 6,4 мол.%. В серии стёкла с различной концентрацией серебра: 0,006 (как в классическом ФТР стекле), 0,03 и 0,06 мол.%. Температура стеклования для всех стекол составила примерно 473°C . Каждое стекло облучалось УФ лампой и подвергалось дальнейшей термообработке при различных температурах около температуры стеклования. После каждой термообработки измерялся спектр поглощения. Кроме того, на стеклах были записаны голограммы He-Cd лазером (325 нм) различными дозами облучения, после чего происходила термообработка при 500°C в течение 10 ч.

В спектрах хлоридно-фторидного ФТР стекла после облучения ультрафиолетовым излучением появляется поглощение в области 330 – 500 нм, которое относится к поглощению кластеров серебра (рисунок 1а). Видно, что увеличение концентрации серебра в стекле приводит к увеличению поглощения в этой области, что свидетельствует об увеличении количества кластеров, образованных в процессе УФ облучения. Это обстоятельство говорит в пользу предположения о том, что увеличение концентрации серебра в стекле приводит к увеличению концентрации наночастиц, т.к. наночастицы образуются из кластерных структур. Увеличение концентрации серебра также приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения плазмонного резонанса в стекле после УФ облучения и термообработки. Расчет размеров наночастиц из полуширины этой полосы поглощения показал, что диаметр их увеличился с 2,4 до 2,7 нм, тогда как концентрация серебра увеличилась в 10 раз. Таким образом, увеличение интенсивности поглощения наночастиц в основном связано с увеличением их концентрации, а не с увеличением их размеров.

Результаты рентгенофазового анализа хлоридного фторидного ФТР стекла, подвергнутого УФ облучению и термообработке, подтверждают наличие в этом стекле нанокристаллов NaF . Т.е. в хлоридно-фторидном ФТР стекле на наночастицах серебра с кристаллической оболочкой также вырастает кристаллическая фаза с низким показателем преломления, как и в классическом ФТР стекле. Голограммы, записанные на этом стекле, имеют фазовую природу, что подтверждается симметрией измеренного контура угловой селективности. Амплитуда показателя преломления в голограммах, записанных на исследуемом стекле, достигает значений $7 - 8 \cdot 10^{-4}$, что сопоставимо со значениями, получаемыми на используемом в настоящее время стекле. Смещение максимума дозовой зависимости амплитуды показателя преломления (рисунок 1б) в сторону больших доз с ростом концентрации серебра в стекле, вероятно, объясняется необходимостью большего количества фотоэлектронов для создания большего количества кластеров.

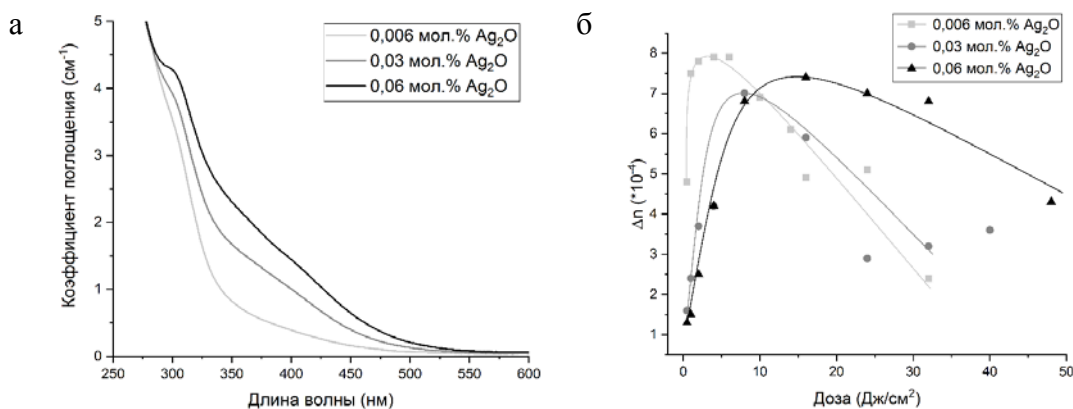


Рисунок 1. (а) Спектры поглощения хлоридно-фторидного ФТР стекла с различной концентрацией серебра после УФ облучения лампы, (б) Зависимость амплитуды модуляции показателя преломления в голографической решетке от дозы облучения

Вывод. В работе впервые синтезированы и исследованы хлоридные фторидные ФТР стекла с различной концентрацией серебра. Хлоридное ФТР стекло при сохранении концентрации фторида позволяет увеличить концентрацию серебра в 10 раз по сравнению с используемым в настоящее время бромидным фторидным ФТР стеклом. Увеличение концентрации серебра приводит к увеличению концентрации серебряных наночастиц, образующихся в процессе фото-термо-индуцированной кристаллизации, что, вероятно, приведет к уменьшению размеров нанокристаллов NaF, растущих на них, и, соответственно, уменьшению рассеяния, однако для подтверждения этого требуется дополнительное исследование. Также стоит отметить, что по значениям амплитуды модуляции показателя преломления в голограммах хлоридно-фторидное ФТР стекло не уступает классическому.

ФЕНОМЕН ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ПОЛОСЫ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПРОЦЕССЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ТИТАНСОДЕРЖАЮЩЕМ СТЕКЛЕ

Шахгильдян Г.Ю.¹, Зиятдинова М.З.¹, Авакян Л.А.², Атрощенко Г.Н.¹, Сигаев В.Н.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: georgiy.shahgildyan@gmail.com

Стекла, содержащие наночастицы (НЧ) золота известны с античности благодаря ярко-красной «рубиновой» окраске. Такая окраска стекол связана с наличием полосы поглощения в области 515-530 нм, вызванной локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛППР) НЧ золота, которые формируются в объеме стекла в процессе его температурной обработки [1]. Помимо декоративных применений, стекла, содержащие плазмонные НЧ золота, представляют интерес как с точки зрения их нелинейно-оптических свойств, так и возможности сенсibilизации люминесценции редкоземельных ионов [2]. При этом, возможность изменения положения полосы ЛППР в оптическом спектре таких стекол может способствовать расширению области их применений в фотонике. В данной работе мы описали феномен изменения положения полосы ЛППР НЧ золота и предложили сценарий его возникновения.

Стекло, содержащее 0.7 SnO₂; 1.4 Na₂O; 5.0 TiO₂; 4.0 ZrO₂; 10.8 ZnO; 10.0 MgO; 19.7 Al₂O₃; 48.4 SiO₂ (мол. %), и 0,1 г HAuCl₄, было синтезировано методом варки из шихты при температуре 1590°C. По данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) температура T_g образца стекла составила 734°C, температурный максимум пика кристаллизации 872°C. Образцы стекла в виде пластин были обработаны при различных температурах в диапазоне 650-875°C в течение 20 ч и исследованы методами рентгенофазового анализа, оптической спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

На спектрах оптической плотности образцов стекла после температурной обработки в области 750°C максимум полосы ЛППР находился при 650 нм, после обработки при 875°C полоса ЛППР смещалась до 550 нм. Цвет образцов стекла при этом менялся от бирюзового к рубиново-красному. Анализ спектров КР образцов стекол после термообработок показал, что с увеличением температуры обработки повышается интенсивность полосы при 800 см⁻¹, относящейся к колебаниям связи Ti-O в ликвидационных зонах и снижается интенсивность полосы при 900 см⁻¹, которая относится к колебаниям в тетраэдрах [TiO₄], встроенных в силикатную сетку. Снимки ПЭМ образца стекла после обработки при 750°C демонстрировали наличие аморфных областей размером 10 нм, а также НЧ золота размером 3-5 нм, распределенных возле таких областей.

Полученные экспериментальные результаты позволили предположить, что сдвиг полосы ЛППР в красную область после обработки при 750°C может быть вызван локальным изменением показателя преломления среды (*n*) вокруг НЧ золота. Изменение *n* может быть

вызвано сильным обогащением аморфных областей фазой TiO_2 с $n = 2.6$. В свою очередь, смещение полосы ЛППР в синюю область при более высокотемпературной обработке связано со снижением n в силу формирования на месте аморфных областей нанокристаллов ганита. Компьютерное моделирование экспериментальных спектров оптической плотности при изменении n среды вокруг НЧ подтвердило данное предположение.

1. N. Pellerin, et al., Control of selective silicate glass coloration by gold metallic nanoparticles: structural investigation, growth mechanisms, and plasmon resonance modelization // Gold Bull. 2013. № 46 (4). С.243–255.

2. G.Y. Shakhgildyan, et al., Thermally-induced precipitation of gold nanoparticles in phosphate glass: effect on the optical properties of Er^{3+} ions // J. Non Cryst. Solids. 2020. № 550. С. 120408.

Работа выполнена при поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект 2020-012) и Гранта Президента РФ для молодых ученых кандидатов наук №МК-1194.2020.3.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИТАЛЛИЗИРУЮЩЕМСЯ СТЕКЛЕ СИСТЕМЫ $\text{K}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Шемчук Д.В.^{1,2}, Дымшиц О.С.², Алексеева И.П.², Жилин А.А.³,
Ворожцов В.А.¹, Столярова В.Л.^{1,4}

¹Институт химии силикатов имени И.В. Гребеницкова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

²АО НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

³ФГУП «Нииэфа им. Д.В.Ефремова, Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: daria_sh@bk.ru

Объектом данного исследования являются прозрачные стеклокристаллические материалы (СКМ) на основе нанокристаллов оксида цинка. Исследуемые ситаллы были впервые получены в калиевоцинковоалюмосиликатной системе в работе [1]. Эта система обладает уникальной областью составов, в которых при вторичной термообработке в узком температурном интервале выделяются наноразмерные кристаллы оксида цинка.

В данной работе было исследовано модельное стекло состава $15\text{K}_2\text{O-30ZnO-16Al}_2\text{O}_3\text{-39SiO}_2$. Исходное стекло массой 200 г было синтезировано при температуре 1580°C в течение 6 ч в платинородиевом тигле с перемешиванием мешалкой из того же материала. Стекло было отлито на холодную металлическую плиту и отожжено при температуре 550°C . Изотермическая термообработка проводилась в интервале температур $680\text{-}1300^\circ\text{C}$ в течение 2-48 ч.

Методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы кинетика кристаллизации и природа фаз, выделяющихся при термообработке исходного стекла. Нанокристаллы ZnO , появляющиеся при температуре термообработки 700°C , являются единственной кристаллической фазой до температуры 720°C , включительно. При 750°C начинается кристаллизация метастабильных кристаллов β -виллемита, $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. Их количество, как и количество кристаллов ZnO , возрастает до температуры термообработки 860°C . При повышении температуры начинается перекристаллизация β -виллемита и ZnO в стабильную модификацию виллемита, α -виллемит. При температуре 1000°C в образце кристаллизуется только $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к выделению термодинамически стабильных кристаллических фаз лейцита, KAlSi_2O_6 , и ганита ZnAl_2O_4 и вторичному выделению ZnO .

Температуры плавления в четырехкомпонентной системе были оценены с помощью двух новых независимых полуэмпирических методов расчета температур ликвидуса в многокомпонентных системах по имеющимся данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах: геометрического и полиномиального методов. В первом из них расчет положения линий ликвидуса проводился по методике, аналогичной расчету избыточной

энергии Гиббса в методе Колера. В основе второго метода лежит подход, аналогичный предложенному ранее независимо Редлихом-Кистером и Вильсоном [2]. Данные о фазовых равновесиях были взяты из справочной литературы [3].

В работе сопоставлены экспериментально полученные значения температур плавления выделяющихся кристаллических фаз с величинами, найденными с использованием полуэмпирических методов [2].

1. Pinckney L. R. Transparent glass-ceramics based on ZnO crystals // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology*. 2006. Т. 47. №2. С. 127–130.

2. Ворожцов В. А, Столярова В.Л. Полуэмпирические методы расчета температур ликвидуса в оксидных системах // *Журнал технической физики*. 2021. Т. 91. №6. С. 902-912.

3. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Двойные системы // Л.: Наука. Ленингр. отд., 1969. С. 456-460.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект номер 19-03-00855).

СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Юрицын Н.С.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: yuritsyn@gmail.com

При исследовании скоростей роста кристаллов $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ на полированной поверхности, u_s , и в объеме, u_v , стекла такого же состава [1] при температурах 600 – 750°C (температура стеклования стекла $T_g = 572^\circ\text{C}$) было установлено, что с повышением температуры отношение скоростей u_s/u_v изменяется от 110 при 600°C практически до единицы при 750°C. Этот результат свидетельствует, что при низких температурах коэффициент эффективной диффузии структурных единиц, определяющий кинетику роста кристаллов, существенно выше на поверхности, чем в объеме стекла, и с повышением температуры их значения постепенно сближаются [1].

Для проверки общности такого явления для натриевокальцевосиликатных стекол проведено аналогичное изучение роста кристаллов на полированной поверхности и в объеме стекла состава $21.25\text{Na}_2\text{O}\cdot 21.25\text{CaO}\cdot 57.5\text{SiO}_2$, мол.%. Для варки использовались химически чистые Na_2CO_3 , CaCO_3 и SiO_2 . Стекло варилось при 1450°C 3 ч в платинородиевом тигле.

По данным [2] в стекле этого состава ($T_g = 543^\circ\text{C}$) в интервале 800 – 1050°C на поверхности и в объеме рост кристаллов твердых растворов на основе $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ происходит с одинаковыми скоростями. Мы исследовали скорости роста кристаллов на полированной поверхности и в объеме в интервале более низких температур 579 – 640°C (рис. 1). На поверхности кристаллы имели вид кругов, определялся их диаметр. В объеме они имели форму, показанную на рис. 1, определялся их максимальный размер l . Размеры кристаллов изменялись линейно со временем термообработки. С ростом температуры от 579°C до 640°C наблюдалось уменьшение отношения скоростей u_s/u_v от 11 до значения близкого к единице.

Таким образом, показано, что указанное выше различие коэффициентов эффективной диффузии структурных единиц, определяющих различие скоростей роста кристаллов на поверхности и в объеме стекла, при низких температурах, немного превышающих T_g , проявляется на различных по составу натриевокальцевосиликатных стеклах.

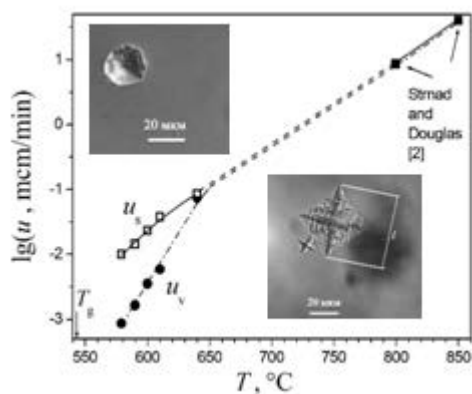
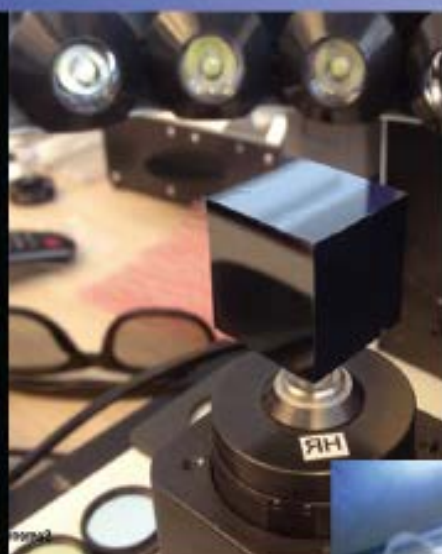


Рис. 1. Температурные зависимости скоростей роста кристаллов на поверхности и в объеме стекла $21.25\text{Na}_2\text{O}\cdot 21.25\text{CaO}\cdot 57.5\text{SiO}_2$, мол. %.

1. Yuritsyn N.S., Abyzov A.S., Fokin V.M. Distinct crystal growth on the surface and in the interior of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. V. 498. P. 42-48. (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.06.008>).

2. Strnad Z., Douglas R.W. Nucleation and crystallization in the soda-lime-silica-system // Physics and Chemistry of Glasses 1973. V. 14. N 2. P. 33-36.

4. Методы синтеза стекол. Технология и производство. Новые и специальные стекла, композиционные материалы



INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL AND LUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF Gd₂O₃:Nd POWDERS SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL METHOD

Moussaoui A.¹, Bulyga D.V.¹, Kuzmenko N.K.¹, Evstropiev S.K.^{1,2}, Nikonorov N.V.¹

¹ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

⁵JVC "SPA" "S.I. Vavilov State Optical Institute", Saint-Petersburg, Russia

email: am.moussaoui92@gmail.com

Oxide-based nanocrystalline gadolinium oxide materials are characterized by high luminescence properties, heat resistance and chemical stability, promising for various optical, environmental and medical applications [1]. Liquid methods are often used to synthesize Gd₂O₃ nanocrystals: the sol-gel process, polymer-salt method, synthesis by heating non-aqueous solutions, thermochemical method, precipitation from solutions, hydrothermal method, spray pyrolysis [2]. This work presents the study of the structural and luminescent properties of Gd₂O₃:Nd nanopowders prepared by the citrate sol gel method.

The luminescent properties of the obtained Gd₂O₃:Nd³⁺ powders have been studied in near infrared spectral region. The synthesized Gd₂O₃:Nd³⁺ nanopowders exhibit intense photoluminescence in the near-IR spectral region (Fig. 1).

Infrared spectroscopy and differential thermal and thermogravimetric analysis were used to study the evolution of the structure of materials during synthesis (Fig. 2, Fig. 3). The data of infrared spectroscopy and differential thermal and thermogravimetric analyses shows that the formation of Gd₂O₃:Nd³⁺ nanoparticles begins at the stage of the crude gel and the evolution process develops during the drying and heat treatment of materials

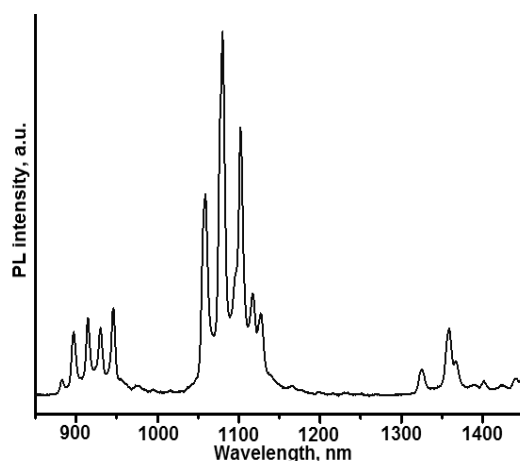


Fig. 1. Photoluminescence spectrum of Gd₂O₃:Nd³⁺ powder in the NIR region

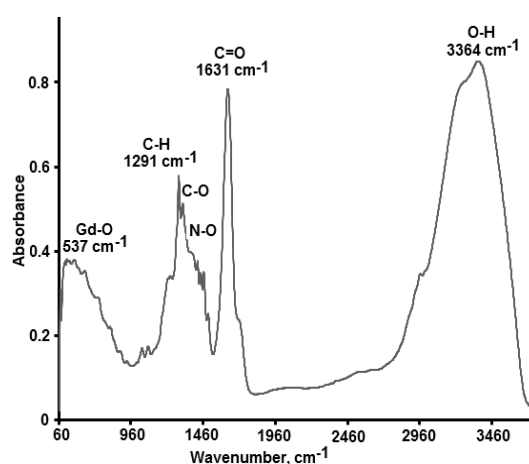


Fig. 2. Absorption Spectrum of composite gel in the IR spectral region

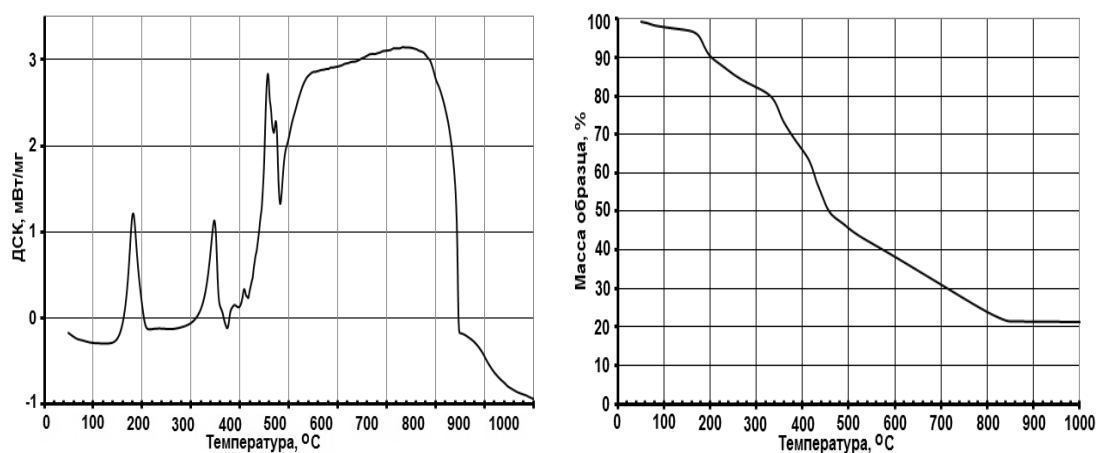


Fig. 3. Results of the thermal gravimetric and differential thermal analyses of the processes occurring during heat treatment of the gels respectively.

1. Yu Y., Zheng Y.D., Qin F., Cheng Z.M., Zheng C.B., Zhang Z.G., Cao W.W. Experimental investigation on the upconversion mechanism of 754 nm NIR luminescence of Ho³⁺/Yb³⁺:Y₂O₃,Gd₂O₃ under 976 nm diode laser excitation // *Journal of Luminescence*. 2011. V. 131. N 2. P. 190–193.

2. Moussaoui A., D.V., Kuzmenko N.K., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Sol-gel synthesis of Gd₂O₃: Nd³⁺ + nanopowders and study of their luminescent properties // *Scientific and technical journal of information technologies, mechanics and optics*. 2021. T. 21, № 2. C. 198–205.

TWO-STEP SYNTHESIS OF NIOBIUM DOPED Na–Ca–(Mg)–P–Si–O–(N) GLASSES AND GLASS-CERAMICS. THE ANALYSIS OF STRUCTURE, THERMAL AND BIODEGRADATION PROPERTIES

Wójcik N. A.^{1,2,3}, Jonson B.³, Mielewczyk-Gryń A.^{1,2}, Ali S.³

¹ *Advanced Materials Center, Gdańsk University of Technology, ul. Narutowicza 11/12, 80*

-233 Gdańsk, Poland

² *Institute of Nanotechnology and Materials Engineering, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdańsk University of Technology, Narutowicza Street 11/12, 80–233 Gdańsk, Poland*

³ *Department of Built Environment and Energy Technology, Linnaeus University, 35195 Växjö, Sweden
e-mail: natalia.wojcik@pg.edu.pl*

The first time a two-step preparation method with the addition of Mg/Ca metal and reducing atmosphere is applied, to prepare bioactive niobium doped phospho-silicate glasses containing significantly higher amounts of P₂O₅ than the widely studied reference bioglass. All obtained silicate-based glasses were X-ray amorphous. The color and transparency of the glass were affected by the addition of Ca/Mg metal and reducing atmosphere during the melting process. Niobium dissolution from the crucible material was confirmed by SEM-EDS.

The modified glasses have lower network connectivity than the parent glass and suggest bioactive properties. Network connectivity values were in agreement with FTIR results, which indicated a highly disrupted silicate network, consisting mostly of Q² groups. FTIR spectra indicated the presence of orthophosphate complex ([PO₄]³⁻ tetrahedra) in all glasses. Moreover, the parent glass contained nanometer size crystallites consisted of apatitic PO₄³⁻ groups, and the modified glasses contained non-apatitic or amorphous calcium phosphates.

STA analysis showed that modified glasses exhibit a higher glass transition temperature and thermal stability values. Glasses doped with Ca showed higher thermal properties than the glasses doped with Mg, which is due to the combined MO+Al₂O₃+Nb₂O₅ content influence.

The *in vitro* dissolution test in the phosphate buffered saline showed that all silicate-based glasses exhibit potential bioactive character and the formation of hydroxyapatite layer occurred on their surfaces. Furthermore, the addition of niobium slightly reduced the biosolubility of these glasses. The results of *in vitro* dissolution process of silicate glasses were compared with the ones

obtained for oxynitride phosphate glasses and glass-ceramics prepared using the same method. The nitrogen incorporation into phosphate network decreased its mean mass loss in simulated body fluid. The nitrogen addition notably affected the dissolution only of homogenous glasses due to its even distribution in glass matrix. The incorporation of Nb₂O₅ through melting supported the *in vitro* dissolution of phosphate glassy materials at the initial stage. The partial crystallization of phosphate glasses advanced the beginning of *in vitro* dissolution. It was showed that nitrogen addition can help to tailor the bioactive properties of phosphate glasses.

1. Wójcik, N.A., Jonson, B., Mielewczyk-Gryń, A., Ali S., Two-step synthesis of niobium doped Na–Ca–(Mg)–P–Si–O glasses, *J Mater Sci*, 2021, 56, pp 7613–7625.

2. Wójcik, N.A., Jonson, B., Möncke, D., Palles, D., Kamitsos, E.I., Ghassemali, E., Seifeddine, S., Eriksson, M., Ali S., Influence of synthesis conditions on glass formation, structure and thermal properties in the Na₂O–CaO–P₂O₅ system doped with Si₃N₄ and Mg, *J Non-Cryst. Solids*, 2018, 494, pp.66-77

NAW acknowledges the financial support from the Gdańsk University of Technology by the DEC19/2020/IDUB/I.3.3 grant under the Argentum Triggering Research Grants—«Excellence Initiative–Research University» program.

ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА С ВЫСОКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ La₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂

Алексеев Р.О., Романов Н.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: alexeev-roma@mail.ru

Расширение номенклатуры оптических материалов способствует развитию и усовершенствованию большинства современных оптических систем. Тенденция к их миниатюризации и снижению общего веса обуславливает необходимость создания оптических материалов, в первую очередь, стекол с различными, иногда противоречивыми сочетаниями свойств.

Стекла с высоким содержанием оксида лантана обладают рядом преимуществ, которые относят их к числу наиболее востребованных оптических материалов, в которых высокий показатель преломления может сочетаться с низкой дисперсией и высокой прозрачностью в широком диапазоне длин волн. К тому же эти стекла более экологичны относительно традиционных свинец-содержащих высокопреломляющих стекол. Высокий потенциал лантан-содержащих систем позволяет использовать их в качестве основы для разработки новых высокопреломляющих оптических стекол [1].

Нами определена стеклообразующая способность расплавов в системе La₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ (LABS) с фиксированным молярным содержанием La₂O₃ 27 %. Обнаружено, что стекла могут быть получены в широкой области составов (мол.%): (7 – 30) SiO₂, (8 – 25) Al₂O₃, (32 – 50) B₂O₃. Для изучения возможности модифицирования этих стекол оксидами Nb₂O₅, BaO, Ga₂O₃, TiO₂ был выбран состав LABS-0: 27 La₂O₃, 14,6Al₂O₃, 36,5B₂O₃, 21,9SiO₂ с показателем преломления n_D = 1,733 и коэффициентом дисперсии ν_D = 56,7.

Результаты термического анализа исследуемых стекол демонстрируют повышение кристаллизационной устойчивости при введении некоторых модифицирующих оксидов: наблюдалось увеличение разницы между температурой начала кристаллизации T_x и температурой стеклования T_g до величины порядка ~250 °C и существенное снижение интенсивности экзотермических эффектов, что указывает на изменение характера кристаллизации с объемной на поверхностную.

Изучено влияние природы и количества модифицирующих компонентов Nb₂O₅, BaO, Ga₂O₃, TiO₂ при их совместном введении на стеклообразующую способность расплавов в четырехкомпонентной системе LABS. С учетом полученных данных выполнен синтез многокомпонентного стекла LABS-МК1 состава: 18,0La₂O₃, 9,6 Al₂O₃, 35,5B₂O₃, 18,9SiO₂,

9,0Nb₂O₅, 1BaO, 5 Ga₂O₃, 3 TiO₂ и 0,5As₂O₃ сверх 100% в платиновом тигле объемом 300 мл. Для интенсификации процесса осветления стекломассы проводили гомогенизацию расплава с помощью платиновой винтовой мешалки. Максимальная скорость вращения мешалки достигала 80 об/мин, а длительность перемешивания стекломассы составляла 1,5 ч.

Добавление модифицирующих оксидов (суммарно до 18%) привело к увеличению показателя преломления до значения $n_d = 1,807$ и уменьшению коэффициента дисперсии до $\nu_d = 39,4$; при этом значение плотности удалось сохранить на уровне $\rho = 4,15$ г/см³. Склонность к кристаллизации при введении добавок заметно снизилась по сравнению с исходным стеклом LABS-0. Продемонстрированная возможность получения однородного многокомпонентного стекла в тигле объемом 300 мл подтверждает перспективность исследований данного состава для его реализации в промышленных масштабах.

1. Hartmann P. and other. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // Applied optics. 2010. Vol. 49, № 16. P. 157–176.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ Mn⁴⁺ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВОГЕРМАНАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Бабкина А.Н., Ковова М.С., Кульпина Е.В., Павлюк А.С., Зырянова К.С.,
Бухвостов А.И., Нурыев Р.К., Игнатъев А.И.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: babkina.anastasya@bk.ru

Узкополосная красная люминесценция является основным требованием при производстве люминофоров для проектирования белых светодиодных источников (w-LED). В настоящее время существует две основные стратегии изготовления белых светодиодов. В одном из них используется синий светодиод с желтым люминофором Y₃Al₅O₁₂: Ce (YAG: Ce) и нитридным красным люминофором, в другом – сочетание ультрафиолетовых светодиодных чипов с трехцветным (синий, зеленый и красный) люминофором. Между этими двумя методами люминофор, излучающий красный цвет, является незаменимым компонентом для получения яркого и теплого белого света.

В качестве источника красного излучения используются в основном два иона, а именно, Mn⁴⁺ и Eu²⁺. Независимо от матрицы, общие характеристики Mn⁴⁺ (Eu²⁺) в качестве иона-активатор следующие: максимум люминесценции при 600-650 нм, край пика возбуждения 450-500 нм, время затухания фотолюминесценции в несколько миллисекунд и квантовый выход порядка 80 – 90%. В этом отношении и с экономической точки зрения очевидно, что не редкоземельный Mn⁴⁺ превосходит Eu²⁺.

В качестве объектов исследования в данной работе была синтезирована литиевогерманатная стеклокерамика, легированная разной концентрацией ионов Mn⁴⁺, обладающих красной люминесценцией при УФ/синем возбуждении.

Исходные стекла были синтезированы со следующим составом шихты: xMnO₂-10Li₂O- (90-x) GeO₂ (где x = 0,005; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2) (мол. %). Синтез проводили в атмосфере воздуха при температуре 1170°C в корундовых тиглях. Для синтеза стеклокерамики на основе германатного стекла образцы были подвергнуты термообработке в программируемых муфельных печах (Nabertherm).

Согласно результатам исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии температура стеклования составила 490°C. При этом на кривых ДСК выделяются два интенсивных и узких экзотермических пика в области 560 и 630°C. При увеличении концентрации марганца первый пик увеличивается в интенсивности, а второй

уменьшается. Таким образом, первый пик был связан с кристаллизацией марганецсодержащей фазой. Проведение термообработки при температуре 560°C в течение пяти часов привело к кристаллизации в матрице стекла кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO). Диаграмма состояний системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ подтверждает, что при таком соотношении исходных компонентов при охлаждении системы выделяются кристаллы состава $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Спектры поглощения стекол в видимой области показали наличие полос поглощения, соответствующих ионам четырехвалентного марганца, и увеличение их интенсивности при увеличении концентрации марганца в стекле. Спектры люминесценции стеклокерамик показали наличие люминесценции в красной области спектра с максимумом при 667 нм, что соответствует люминесценции ионов четырёхвалентного марганца в кристаллическом окружении.

На основании полученных данных можно говорить о замещении ионов германия на ионы марганца в составе кристаллической фазы, что приводит к появлению характерной люминесценции в красной области спектра.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-10036).

МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СТРУКТУРЫ В НАНОПРИСТОМ СТЕКЛЕ ДЛЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ ВОДЫ

Безруков П.А., Сидоров А.И., Никоноров Н.В.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: pawqa1@yandex.ru

Солнце является источником чистой, возобновляемой, неиссякаемой по человеческим меркам энергии, производство которой в несколько раз превышает используемую энергию. Так, например, площади 250 тысяч км^2 , что составляет 1% площади пустыни земли, будет достаточно для обеспечения одной трети прогнозируемых энергетических потребностей человеческого общества в 2050 году за счет преобразования солнечной энергии с эффективностью 10% [1]. Одним из способов использования солнечной энергии является фотокаталитическое разложение воды. Под действием солнечного света в зависимости от используемых материалов можно получать газообразные кислород и водород, как по отдельности, так и совместно. Фотокаталитическое разложение воды заключается в поглощении солнечного света материалом (полупроводниковым фотокатодом) в ИК и видимом диапазоне, и протеканием реакций восстановления водорода и окисления воды электронно-дырочными парами, образующимися в результате фотогенерации [2]. Следовательно, фотокатод должен обладать широким спектром поглощения. Наноструктурированные материалы имеют существенно большее соотношение активной поверхности к объему, поэтому существует перспектива использования таких материалов в качестве фотокатализаторов для получения водородного топлива из воды.

В данном исследовании изучались возможности изготовления серебряных и медных нанопористых слоев для последующего создания структур полупроводник-металл. Получение медных нанопористых слоев в нанопористом силикатном стекле (диаметр пор 25 нм) осуществлялось электролизом из водного раствора медного купороса с концентрацией CuSO_4 5 г на 100 мл H_2O . Электролиз серебряных нанопористых слоев – из водного раствора азотнокислого серебра (3,75 г AgNO_3 на 100 мл H_2O). Электролиз в обоих случаях проводился в потенциостатическом режиме при напряжении 3 В в течение 1 часа. После электролиза проводилось частичное йодирование металлических наноструктур в парах йода. В результате в нанопористом стекле формировался нанокомпозит, состоящий из металлических нанопроволок и йодида меди или серебра.

В результате проведенных работ были приготовлены образцы металлических серебряных и медных структур, для последующих исследований их эффективности в качестве фотокатализаторов для разложения воды под действием солнечного света.

1. K. Maeda "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments". // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews // Vol. 12., pp. 237-268., 2011, Japan.
2. A. Kudo., Y. Miseki "Heterogenous photocatalyst materials for water splitting". // Chemical Society Reviews" // Vol. 38., pp. 253-278., 2008, Japan.

Работа финансово поддержана Российским Научным Фондом (проект 20-19-00559).

ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СТРУКТУР В СИЛИКАТНЫХ И ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО ИЛИ СУЛЬФИД КАДМИЯ

Ветчинников М.П., Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: vetchinnickov.maxim@yandex.ru

Применение фемтосекундных источников лазерного излучения позволяет управлять свойствами прозрачных материалов с высоким пространственным разрешением, создавая микрофлюидные каналы, волноводы и объемные структуры с заданными функциональными свойствами [1]. С точки зрения разработки новых материалов для оптической памяти фемтосекундное лазерное модифицирование представляет интерес как способ формирования люминесцирующих микроструктур с возможностью кодирования данных в интенсивность сигнала люминесценции [2]. Важным этапом на пути к достижению этой цели стали исследования фоточувствительных оксидных стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводников [3-5]. Однако при разработке материала, эффективного для прямой лазерной записи, требуется решить задачу выбора оптимальной матрицы стекла и допирующей добавки – активатора люминесценции.

В настоящей работе исследованы люминесцирующие структуры, записанные в силикатных и фосфатных стеклах, содержащих в своем составе ионы серебра или сульфид кадмия. Микрообласти были записаны с помощью установки FemtoLab на базе фемтосекундного лазера Pharos SP при воздействии 10^6 лазерных импульсов с длиной волны 1030 нм, длительностью 180 фс и энергией 200 нДж при частоте следования импульсов 100 кГц. Сформированные микрообласти исследовались на конфокальном спектрометре комбинационного рассеяния ИНТЕГРА-Спектра (НТ-МДТ). Для каждой микрообласти были записаны спектры люминесценции при возбуждении сфокусированным в пятно $\sim 0,8$ мкм пучком аргонового лазера на длине волны 488 нм.

Анализ спектров люминесценции микрообластей, записанных в силикатных и фосфатных стеклах с добавкой сульфида кадмия, показал наличие полос с максимумами при 675 и 600 нм, соответственно, что указывает на формирование наночастиц CdS. При этом, интенсивность люминесценции в случае фосфатных стекол была значительно ниже, что, вероятно, связано с малым количеством образовавшихся наночастиц. Структуры, полученные в стеклах, содержащих добавку серебра, обладали интенсивной люминесценцией, вызванной формированием наноагрегатов Ag_m^{x+} . Максимумы полос люминесценции были установлены при 685 и 600 нм для силикатных и фосфатных стекол, соответственно. Отличие в длинах волн, соответствующих максимумам полос люминесценции, по-видимому, свидетельствует о различном размере формирующихся наноагрегатов серебра. Таким образом, в работе показана возможность лазерной записи люминесцирующих структур при использовании различных стекломатриц, а также допирующих добавок (Ag или CdS), что может быть использовано в разработке новых материалов для оптической памяти.

1. Sima F. et al. Three-dimensional femtosecond laser processing for lab-on-a-chip applications // Nanophotonics. 2018. Т. 7. № 3. С. 613-634.

2. Park C. H. et al. Five-dimensional optical data storage based on ellipse orientation and fluorescence intensity in a silver-sensitized commercial glass // *Micromachines*. 2020. Т. 11. № 12. С. 1026.
3. Shakhgildyan G. Yu. et al. One-step micro-modification of optical properties in silver-doped zinc phosphate glasses by femtosecond direct laser writing // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Т. 481. С. 634-642.
4. Marquestaut N. et al. Three-dimensional silver nanoparticle formation using femtosecond laser irradiation in phosphate glasses: analogy with photography // *Advanced Functional Materials*. 2014. Т. 24. № 37. С. 5824-5832.
5. Vetchinnikov M. P. et al. Direct femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots inside silicate glass // *Optics letters*. 2018. Т. 43. № 11. С. 2519-2522.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-1497.2020.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ 21-53-12026).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТЁКЛА НА ОСНОВЕ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Дергин А.А., Мамонтова С.Г., Непомнящих А.И.
Институт геохимии им. А.П. Виноградова, СО РАН, Иркутск, Россия
Иркутск, Россия
e-mail: aleksandrdergin1@gmail.com

Люминесцентные стёкла различных составов являются перспективными материалами для применения в различных областях, таких как детектирование и дозиметрия ионизирующих излучений. Стёкла на основе боратов лития, в частности, на основе тетрабората лития, обладают рядом свойств, вызывающих интерес к их изучению. Относительная простота технологии получения беспримесных и легированных стёкол позволяет изготавливать образцы с различными концентрациями легирующих элементов. Кроме того, бор и литий, находящиеся в составе таких стёкол, из-за содержания изотопов ^{10}B и ^6Li , позволяют рассматривать их в качестве возможных детекторов тепловых нейтронов [1].

В нашей работе были исследованы стёкла, на основе тетрабората лития, легированные Eu^{3+} , Sm^{3+} и Gd^{3+} . Измерены спектры поглощения, возбуждения и фотолюминесценции. Также измерены времена затухания люминесценции в стёклах разных составов. Исследована передача энергии возбуждения от ионов гадолиния к ионам самария и европия. Показаны схемы энергетических уровней этих редкоземельных элементов в исследованных стёклах (рис. 1 б). На полосе 264 нм возбуждается ион гадолиния, после чего энергия передаётся на ион самария, электроны которого переходят в возбуждённые $^4\text{P}_{5/2}$, $^4\text{P}_{3/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$ состояния. Далее происходит безызлучательная конверсия до состояния $^4\text{G}_{5/2}$ и излучательные переходы, которые мы наблюдаем в спектрах люминесценции.

Определено, что передача энергии от ионов гадолиния к ионам самария происходит по резонансному механизму, что согласуется с литературными данными [2]. Так как полосы свечения ионов гадолиния находятся близко к полосам возбуждения ионов самария (рис. 1 а). В то время как передача энергии от ионов гадолиния к ионам европия не видна явно на спектрах возбуждения (рис. 2 а), так как в стёклах, легированных европием и гадолинием, полоса фундаментального поглощения смещена в длинноволновую область и начинается от 300 нм. Полоса возбуждения в области 274 нм (полоса возбуждения гадолиния) не видна из-за возбуждения через матрицу. Тем не менее, передача энергии от ионов гадолиния к ионам европия, вероятно, происходит из-за близости полос излучения гадолиния и возбуждения европия, как видно на рис. 2 б.

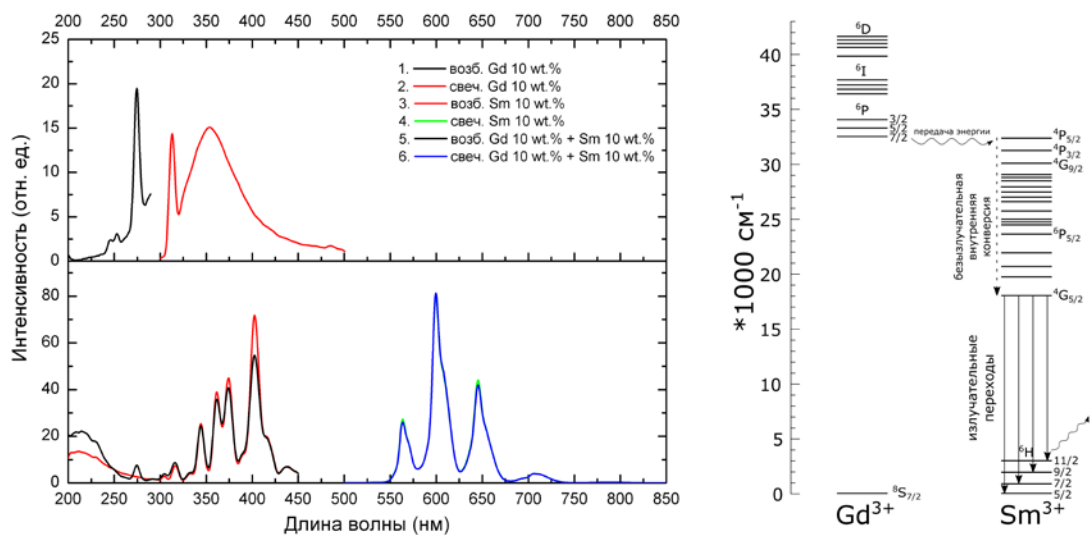


Рис. 1. Спектры возбуждения и фотолюминесценции исследованных стёкол. Под буквой (а): 1 – возбуждение стекла, легированного Gd³⁺, 2 – свечение стекла, легированного Gd³⁺, 3 – возбуждение стекла, легированного Sm³⁺, 4 – свечение стекла, легированного Sm³⁺, 5 – возбуждение стекла, легированного Gd³⁺ и Sm³⁺, 6 – свечение стекла, легированного Gd³⁺ и Sm³⁺. Под буквой (б): схема энергетических уровней Gd³⁺ и Sm³⁺.

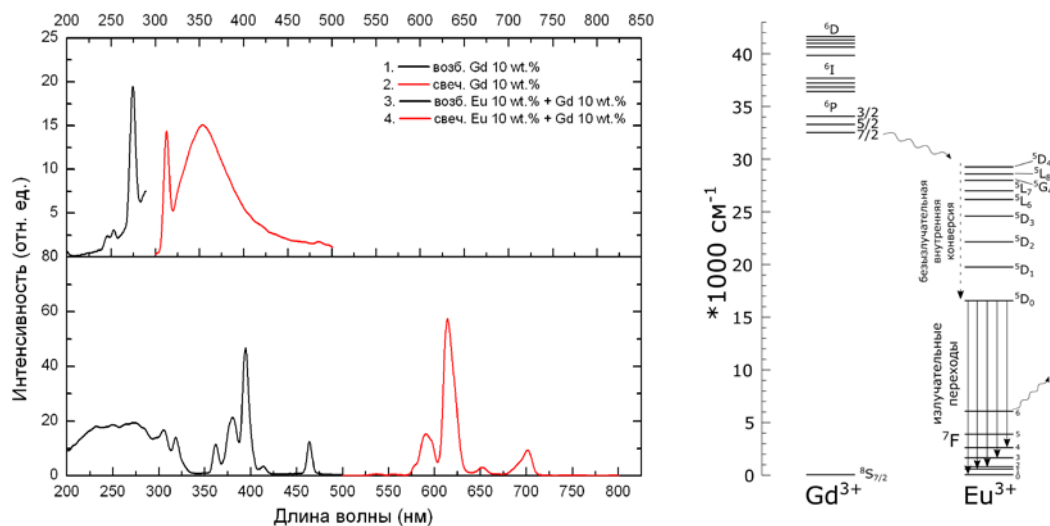


Рис. 2. Спектры возбуждения и фотолюминесценции стёкол. Под буквой (а): 1 – возбуждение стекла, легированного Gd³⁺, 2 – свечение стекла, легированного Gd³⁺, 3 – возбуждение стекла, легированного Eu³⁺, 4 – свечение стекла, легированного Eu³⁺ и Gd³⁺. Под буквой (б): схема энергетических уровней Eu³⁺ и Gd³⁺.

1. Mehendale S., Kanaki K., Povoli M., Samnøy A.T., Tambave G., Kok A., Höglund C., Schmidt S., Kazi S.S., Llamas-Jansa I., Kittelmann T., Lai C.-C., Hansen T.E., Pospíšil S., Slavíček T., Röhrich D., Hall-Wilton R. Characterization of boron-coated silicon sensors for thermal neutron detection // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 21 August 2020, V. 972, 164124.

2. Reisfeld R., Greenberg E., Biron E. Energy transfer between Gd³⁺ and Sm³⁺ the effect of Gd³⁺ on quenching of Sm³⁺ and intensity parameters of Sm³⁺ in borate glasses // Journal of Solid State Chemistry. March 1974, V. 9, N. 3, P. 224-233.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол». Руководитель д.ф.-м.н. А.И. Непомнящих.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ЛИНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Елисеев И.А.

Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия

e-mail: elia@igc.irk.ru

В 1998 году в ходе проведения поисковых работ, направленных на обеспечение сырьем разрабатываемой технологии «солнечного» кремния, сотрудниками Института геохимии СО РАН в Восточных Саянах было обнаружено месторождение кварцитов с аномально низким содержанием примесей. Разведанные месторождения кварцитов обладают большими запасами, несравнимыми с запасами жильного кварца и, в отличие от последнего, более стабильны по химическому составу. В процессе получения кремния для солнечной энергетики используются тигли из кварцевого шликера. Отсутствие российских производителей данных тиглей и высокая цена на иностранные аналоги являлась причиной запуска исследований по возможности изготовления кварцевых тиглей из разведанных кварцитов. Существенные отличия в строении и петрографии кварцитов не позволяют использовать существующие в настоящее время технологии обогащения, нацеленные на обогащение жильного кварца. Поэтому в конце 2012 года был запущен проект создания экспериментально-технологической линии для получения высокочистых кварцевых концентратов аналогов высокочистых кварцевых концентратов торговой марки Iota компании Unimin, USA, предназначенного для получения однокомпонентного кварцевого стекла.

В ходе поисково-геологических работ в Окинском районе р. Бурятия были выявлено несколько типов кварцитов, химическо-петрографический состав которых позволял обогатить их до высокочистых кварцевых концентратов.

Лабораторные исследования позволили отработать комплекс технологических операций нацеленных на получение кварцевых концентратов по химическому составу близких к марке Iota STD – Iota 6 (Таблица 1).

Таблица 1. Содержание примесей в различных типах кварцита и кварцевых концентратов.

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10
Суперкварцит	6	27	1,7	0,8	1	0,2	0,01	3,5	6,3	0,1	46,6
Суперкварцит после обогащения	0,9	4,5	0,8	0,7	0,2	0,14	0,005	2,5	0,5	0,12	10,4
Мелкозернистый	7,1	65,9	2,4	4,6	4,4	0,16	0,09	5,9	23,9	0,14	115
Мелкозернистый после обогащения	0,6	9,3	1,1	1,3	1,3	0,12	0,004	4	2,3	0,14	20,2
Сливной (SW1)	2,1	8,8	0,4	10,6	0,9	0,1	0,04	4,5	0,8	0,4	28,7
Сливной (SW1) после обогащения	0,19	4,8	0,59	3,7	0,28	0,03	0,006	3,6	0,5	0,37	14,1
ЮТА STD	0,3	14	1,2	0,6	0,04	0,028	0,039	1	0,7	0,2	18,1
ЮТА 4	0,3	8	1,4	0,7	0,07	0,004	0,013	0,2	0,4	0,2	11,3
ЮТА 6	0,2	8	1,4	0,7	0,07	0,001	0,008	0,1	0,1	0,2	10,8

Данные исследования легли в основу созданной нами линии по получению кварцевых концентратов высокой чистоты позволяющую производить до 100 тонн кварцевых концентратов в год.

РАСШИРЕНИЕ ЛИНЕЙКИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СТЕКЛОЦЕМЕНТОВ

Елюкова Н.В.¹, Боброва М.А.¹, Николенко А.В.², Тагильцева Н.О.²

¹ООО «Кристалл», Санкт-Петербург, Россия

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

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: nattag@mail.ru

Материалы, используемые в стоматологии, подразделяют на три основные группы: металлы, пластмассы и силикатные материалы, которые сами по себе или в сочетании друг с другом образуют довольно широкий спектр реставрационных стоматологических материалов, каждая группа которых имеет как определённые достоинства, так и недостатки [1]. Производство стоматологических стеклоцементов – очень перспективная область, так как, благодаря широкой линейке составов и используемым материалам, можно добиться желаемых показателей физико-химических свойств и внешнего вида конечного продукта, постепенно удешевляя производство, заменяя натуральные материалы, уступающие более дешевым синтетическим, которые в то же время обладают лучшими свойствами за счет легкости внесения изменений в состав для получения результата в конкретно поставленной задаче. Но в синтезе стеклокристаллического материала также есть свои сложности, например, получение кристаллической фазы очень важно, но контролировать процесс ее образования затруднительно, на пути стоит преграда в виде энергии активации диффузии, благодаря которой происходит равномерный рост кристаллов по всему объему стеклокристаллического материала.

Работа посвящена разработке технологического регламента при производстве стеклокристаллического материала, который в дальнейшем используется в стоматологии.

Имелся базовый состав стеклокристаллического материала, применяемый на производстве ООО «Кристалл». При изготовлении большое влияние оказывает состав исходного сырья на результаты времени схватывания, твердения и прочности. Поэтому, оставив исходный оксидный состав, произвели введение их через разные соединения при сохранении основных свойств и корректируя полупрозрачность.

В работе решались следующие задачи: 1) Получение полупрозрачного материала; 2) отработка технологии для воспроизводимости материала с заданными физико-химическими свойствами; 3) Рабочее время стеклоцемента должно составлять (60-80) сек, время схватывания – (120-360) сек.

Для данного состава были подобраны температурно-временные условия синтеза. Оксиды вводились через различные химические соединения. Проведенные исследования показали, что оптимальная температура синтеза 1350 °С в кварцевом тигле. В качестве сырьевых компонентов использовали: песок, фосфорный ангидрид, гидроксид алюминия, фторид стронция, фторид натрия это позволило получить стеклокристаллический материал с воспроизводимыми физико-химическими свойствами.

Для синтезированных стеклокристаллических материалов были исследованы физико-химические свойства: $\rho = (2,862-3,027) \pm 3 \cdot 10^{-3}$ г/см³, химическая стойкость (гидролитическая и кислотостойкость) – 3 класс, ТКЛР = $((80-133) \pm 3) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

В результате испытаний образцов было выявлено, что, по заданным параметрам рабочего времени и времени схватывания, лучше всего подходят образцы SrG1 и SrG4, их рабочее время максимально приближено к заданному диапазону (60-80) сек и равно 57 сек и 56 сек соответственно, и время схватывания входит в диапазон (120-360) сек и равно 330 сек и 290 сек соответственно.

1. Шалухо Н.М., Кузьменков М.И., Богданович Н.А. Стоматологические материалы для протезирования // Стекло и керамика. 2012. № 7. С. 33-36.

КВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА – ПРИРОДНОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Жабоедов А.П., Непомнящих А.И., Зимин М.Д., Паклин А.С.
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия.
e-mail: rover2808@yandex.ru

Кварцевые концентраты являются базовым компонентом полупроводниковой, светотехнической, оптической, огнеупорной и других важнейших отраслей промышленности [1]. Геохимические характеристики природного минерального сырья определяют область его использования.

В работе исследованы высокочистые мономинеральные кварциты Восточного Саяна. Разработаны режимы и этапы получения кварцевого концентрата для каждой разновидности кварцитов, учитывающие их геохимические особенности [2,3]. Результаты обогащения представлены в таблице 1. Вакуумно-компрессионным методом получены кварцевые стекла.

Таблица 1 – Массовые доли примесей в кварцевых концентратах после ХО, ppm

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10	К и.к.
Суперкварцит	0,9	4,5	0,8	0,7	0,2	0,14	0,01	2,5	0,5	0,12	10,4	7,28
Мелкозернистый	0,6	9,3	1,1	1,3	1,3	0,12	0,01	4,0	2,3	0,14	20,2	6,53
Сливной	6,9	5,3	0,2	2	0,5	0,11	0,05	1,1	0,9	0,4	17	6,73
Порфиоровидный	1,6	9,9	0,8	2,1	0,6	0,04	0,01	1,8	2,5	0,02	19,9	6,66
Уренгенур	3,5	11,1	1,8	1,7	1,4	0,08	0,06	2,8	1,9	0,1	24	6,46
Урда-Гарган первый тип	0,1	7,1	0,8	1,9	0,3	0,1	0,01	1,6	0,3	0,4	12,3	6,62
Урда-Гарган второй тип	0,4	9,0	2,0	5,4	0,9	0,20	0,12	3,4	0,6	0,27	22,3	6,17

Синтезированные кварцевые стекла исследовались на кристаллизационную стойкость. Для сравнения приведены результаты исследования кристаллизационной стойкости кварцевых стекол стержней, полученных из кварцевых концентратов Кыштымского ГОКа вакуумно-компрессионным методом и на установке К-2000 в ООО «НПФ «Кварцевое стекло» в г. Санкт-Петербурге в водородной атмосфере.

Установлено, что кристаллизационная стойкость кварцевого стекла зависит от метода получения; водородная атмосфера способствует образованию гидроксильных дефектов в кварцевом стекле [4], что способствует увеличению кристаллизационной активности и снижению температуры кристаллизации.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.125.3.2. Экспериментальные результаты, используемые в работе, получены на оборудовании ЦКП «Изотопных и геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

1. Аксенов Е. М. и др. Перспективы использования кварцевого сырья России в высоких технологиях // Разведка и охрана недр. – 2015. – №. 9. – С. 57-66.

2. Жабоедов А.П., Зимин М.Д., Непомнящих А.И., Сапожников А.Н. // Обогащение руд. 2020.№1. с. 36-40.

3. Непомнящих А.И., Жабоедов А.П., Волкова М.Г., Федоров А.М., Яшин В.Н./ Комбинированная технология обогащения кварцитов Восточного Саяна. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2019, №3, стр. 113-121.

4. Plotnichenko V. G., Sokolov V. O., Dianov E. M. Hydroxyl groups in high-purity silica glass // Inorganic Materials. – 2000. – Т. 36. – №. 4. – С. 404-410.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИТРИЙ-АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СРЕД

Зиятдинова М.З.^{1,3}, Голубев Н.В.¹, Игнатъева Е.С.¹, Ковгар В.В.^{2,4}, Сигаев В.Н.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН, Москва, Россия

⁴Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

e-mail: ziyatdinova@muctr.ru

Активированные стёкла, за счёт возможности формирования в них кристаллических наноструктур и сложных оптических центров, существенно расширяющих их функциональные возможности, являются одним из основных материалов фотоники и квантовой электроники. Поэтому создание новых стекловидных оптических материалов является необходимым условием дальнейшего развития указанных выше направлений, а также приборной базы, использующей такие материалы.

Известно, что стёкла системы $(Ln_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ характеризуются рекордно высоким для оксидных матриц значением минимального расстояния Ln-Ln [1] и, соответственно, слабоэффективным концентрационным тушением люминесценции редкоземельных активаторов [2]. Однако, внутрицентровое тушение люминесценции последних за счёт размена возбуждения на колебания стеклообразующих молекулярных групп $[BO_3]$ с $\nu \approx 1300 \text{ см}^{-1}$ относительно велико.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию спектрально-люминесцентных свойств стёкол, близких по составу к хантитоподобному кристаллу, активированных ионами Ce^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} и Yb^{3+} , в том числе с добавками Sb_2O_3 и оксидов щелочных и тяжелых металлов.

Установлено, что люминесценция ионов Tb^{3+} в используемой матрице практически не подвержена концентрационному тушению, а предельный квантовый выход сенсibilизированной люминесценции этих ионов достигает 80% при содержании ионов активатора 6 мол. % [3, 4]. Совокупность высоких световых выхода и светопропускания, хорошей радиационно-оптической стойкости обуславливает возможность использования таких стекол для создания визуализатора УФ и двухкоординатного детектора рентгеновского излучения с высоким пространственным разрешением.

Показано, что Yb^{3+} образует в стекле один тип оптических центров со временем затухания излучения $870 \pm 40 \text{ мкс}$, а предельный квантовый выход его люминесценции при полной дегидратации стекла $\sim 94\%$ [2]. Оптимизация содержания активатора и состава стекломатрицы, а также условий ее обезвоживания позволит использовать разработанные высоколегированные стекла в качестве активных лазерных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-53-04006 Бел_мол_а) и Министерства науки и высшего образования России (FSSM-2020-0003), а также Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф21PM-011).

1. Malashkevich, G. E., Golubev, N. V., Mamadzhanova, E. K., Ziyatdinova, M. Z., Sigaev, V. N., Sukhodola, A. A., Khotchenkova T. G., Prusova I. V., Sergeev, I. I. (2013). Oxide glass with minimum distance 0.67 nm between rare-earth activators. *Glass and Ceramics*, 70(3-4), 141-142.

2. Malashkevich, G. E., Kouhar, V. V., Pestryakov, E. V., Sigaev, V. N., Golubev, N. V., Ziyatdinova, M. Z., & Sukhodola, A. A. (2018). Spectral-luminescent and laser properties of the $(Y_{1-x}, Yb_x)_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ glasses. *Optical Materials*, 76, 253-259.

3. Ziyatdinova, M. Z., Golubev, N. V., Ignat'eva, E. S., Okhchimchuk, A. G., Khotchenkova, T. G., & Sigaev, V. N. (2016). Spectroscopic properties of yttrium-aluminum-borate glasses activated by terbium and cerium ions. *Glass and Ceramics*, 72(9-10), 366-369.

4. Lorenzi, R., Golubev, N. V., Ziyatdinova, M. Z., Jarý, V., Babin, V., Malashkevich, G. E., Paleari A., Sigaev V. N., Fasoli V., Nikl, M. (2018). Radio-and photoluminescence properties of Ce/Tb co-doped glasses with huntite-like composition. *Optical Materials*, 78, 247-252.

ПОВЕДЕНИЕ АРМИРУЮЩЕГО БАЗАЛЬТОВОГО СТЕКЛОВОЛОКНА В КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАТВОРЯЮЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ

Кнотько А.В., Ситанская А.В., Ушратова С.

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

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения для биомедицинского применения является разработка материалов на основе фосфатов кальция для замены или лечения поврежденной костной ткани. В случае необходимости лечения дефектов сложной формы, находящихся под воздействием больших нагрузок, вместо более прочных спеченных керамических имплантатов применяются реакционнотвердеющие (цементные) материалы, получаемые, как правило, в результате кислотно-основного взаимодействия компонентов, находящихся в твердой и жидкой фазах с образованием новой твердой фазы. Одним из наиболее распространенных видов кальций-фосфатных цементов являются материалы на основе брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, формируемые при взаимодействии более кислых и более основных, чем брушит, фосфатных реагентов. С целью улучшения биологических характеристик таких материалов в их состав часто вводятся значительные количества Mg, который в этом случае может как замещать Ca в брушите, так и формировать фазу ньюберита $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Одной из особенностей брушитных цементов является их относительно невысокая механическая прочность (по сравнению, например, со спеченной кальцийфосфатной керамикой), что обуславливает интерес к армированию таких материалов, включая дисперсное армирование волокнами.

В данной работе исследовалось поведение силикатного стекловолокна на основе базальта (шпательное волокно, завод «Баск», Кемерово), используемого для дисперсного армирования брушитовых цементов, полученных взаимодействием α - и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (в том числе с частичным замещением Ca на Mg) с 3М фосфорной кислотой или 30% раствором $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в качестве затворяющих жидкостей, а также взаимодействием в твердофазных стехиометрических смесях α - и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при затворении водой. Химическое поведение стекловолокна в указанных условиях изучалось по изменениям микроструктуры и элементного состава поверхности волокна и прилегающих к нему участков цементной матрицы (по данным растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализом), а также по изменению pH контактирующей с материалом воды в течении 1-2 недель. Для некоторых полученных материалов были проведены исследования цитотоксичности, биосовместимости (при плзкожном введении лабораторным мышам), поведения при залечивании искусственно созданных костных дефектов у лабораторных крыс, а также прочности на сжатие [1], показавшие удовлетворительные результаты.

В результате работы было установлено, что армирующие базальтовые стекловолокна проявляют хорошую адгезию к частицам новых фаз, появляющимся при схватывании и твердении кальций-фосфатных цементов, при этом поверхность волокна обогащается фосфором, а прилегающие к волокну участки матрицы – кремнием и алюминием. Степень кислотной коррозии поверхности волокна зависит не столько от pH среды затворения, сколько от времени контакта с кислой средой, определяемого скоростью кислотно-основной реакции при схватывании цемента, так, максимальная коррозия поверхности волокна наблюдалась в случае реакции $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (величина pH в этом случае была около 3, тогда как в растворах H_3PO_4 и $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – около 0 и 2 соответственно).

1. A. Knotko, A. Sitanskaya, V. Putlayev, Ya. Filippov, V. Kirsanova, I. Sviridova, N. Sergeeva . Cements based on phosphates of ca and Mg, reinforced with inorganic fibers // Сборник тезисов всероссийского кластера конференций по неорганической химии InorgChem2018. — издательство АГТУ Астрахань, 2018. p. 197.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ НА СТЕКЛООБРАЗНЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Кочемировский В.А.¹, Кочемировская С.В.¹, Ершова К.О.², Меньшиков П.В.¹

¹Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Межрегиональная экономико-правовая коллегия», Санкт-Петербург, Россия

Микрокомпозитные гетерофазные наноматериалы позволяют создавать микрогабаритные сенсоры для определения компонентов человеческой крови в микроследах, обнаруживаемых на месте криминалистически значимого события [1, 2].

Формирование металлических осадков на стеклообразных силикатных диэлектрических поверхностях в процессе LCLD происходит по коалесцентному механизму. Морфология медных структур, осажденных на поверхность поликристаллического оксида алюминия из любых водных растворов, отличается низким качеством, независимо от состава раствора. Осажденные структуры не проводят электрический ток, имеют прерывистый характер, размытые края, многочисленные дефекты медного слоя (рис. 1а.).

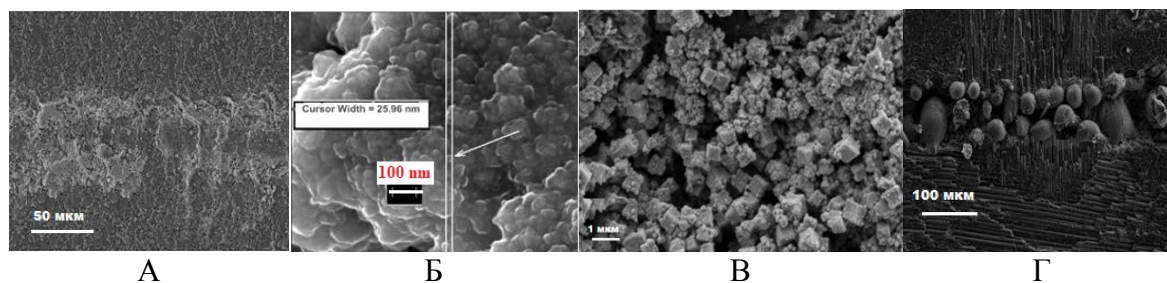


Рис. 1. Электронно-микроскопическая микрофотография и EDX-спектр медного осадка на подложке: А - из Al₂O₃, Б – из силикатного стекла, В – стеклокерамику Ситалл ст-50, Г - поверхность стеклотекстолита (СТЭФ-1).

Осаждение на поверхность силикатного стекла протекает значительно более интенсивно, чем на поверхность оксида алюминия (Рис. 1 Б). Осадки способны проводить постоянный и переменный ток, активное электрическое сопротивление трека длиной 1 см может составлять величину в несколько тысяч Ом. Ситалл СТ-50-1 (Рис. 1 В) является подложкой, на которой получены наилучшие результаты лазерно-индуцированного осаждения с точки зрения морфологии. Электрическое сопротивление таких осадков может достигать величины десятых долей Ома на треке длиной 1 см. В стеклотекстолите (рис. 1 Г) в фокусе лазерного луча силикатное стекло, которым армирован стеклотекстолит, плавится, в результате чего осаждение меди происходит в виде тонкого слоя на границе раздела двух несмешивающихся фаз. Рис. 2 поясняет механизм влияния фазового состава стекломатериала на электрические свойства и морфологию сенсоров. Левая часть дорожки осаждена на двухфазной поверхности в виде плотного монолитного слоя с качественной топологией, напротив, правая часть, осажденная на однофазной - имеет многочисленные дефекты.

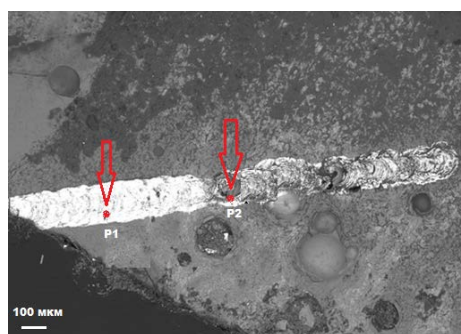


Рис. 2. SEM-изображение медной дорожки на поверхности образца состава (SiO₂ - 75%, TiO₂ - 25%) vs. SiO₂.

Таблица № 1. Элементный анализ в точках, указанных на рис. 2.

Spectrum	O	Si	Cl	Ti	Cu
Spectrum P1	14.75	0.95	1.26		30.10
Spectrum P2	30.85	1.26	0.42	0.44	13.42

1. V. Kochemirovsky, S. Ermakov, etc. In situ laser-induced codeposition of copper and different metals for fabrication of microcomposite sensor-active materials. *Analytica Chimica Acta* Volume 1044, 31 December 2018, Pages 138-146.

2. V. Kochemirovsky, S.Kochemirovskaya. Laser method of microscopic sensor synthesis for liquid and gas analysis using glucose and H₂S as an example. *Journal of Solid State Electrochemistry* volume 23, pages 3173–3185(2019).

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ И МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА, ПРИ ПОСТОЯННОМ СОЛЕВОМ ФОНЕ

Кузнецова А.С.^{1,2}, Ермакова Л.Э.¹, Антропова Т.В.², Куриленко Л.Н.², Анфимова И.Н.²

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия*

e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Проблема развития современных технологий выдвигает задачу получения новых композитных наноструктурированных материалов с практически важными функциональными (магнитными, оптическими, электрическими и др.) характеристиками. Одним из классов таких наноструктур являются монолитные и пористые стеклообразные материалы, обладающие магнитными свойствами. В работе придание натриевоборосиликатным стеклам новых функциональных свойств осуществлялось путем введения оксидов железа или никеля в шихту при варке базового щелочборосиликатного стекла. Свойства наноструктурированных систем, в том числе и их функциональные характеристики, в первую очередь, определяются параметрами их поверхности и процессами, происходящими на границе раздела фаз. Одним из наиболее важных параметров заряженной поверхности, доступных экспериментально определению, является электрокинетический потенциал. В связи с этим представляло интерес исследовать электрокинетические параметры высококремнеземных никельсодержащих (Ni-1, Ni-2) стекол в растворах 1:1 (NaCl) и 2:1-зарядных (NiCl₂) электролитов и сопоставить полученные результаты с характеристиками не модифицированных силикатных (8В) стекол и высококремнеземных стекол, содержащих магнетит (Fe-4) [1].

Электрокинетический потенциал (ζ^S) был рассчитан из величин электрофоретической подвижности частиц, найденных методом лазерного доплеровского электрофореза. Показано, что положительные области ζ^S – потенциала наблюдаются только для двухфазных магнитных (ферримагнетик – магнетит и антиферромагнетик – оксид никеля) стеклообразных материалов, причем рН изоэлектрической точки (ИЭТ) возрастает в ряду силикатное стекло, никельсодержащее стекло, железосодержащее стекло. Обнаружено, что для силикатного и никельсодержащего стекла в растворах, содержащих многозарядный специфически сорбирующийся ион Ni²⁺, наблюдается смещение положения ИЭТ в нейтральную область рН, по сравнению с индифферентным электролитом. Для силикатных и железосодержащих микропористых стекол был также рассчитан электрокинетический потенциал (ζ^E) из величин потенциалов течения с учетом перекрывания двойных электрических слоев и поверхностной проводимости мембран. Для всех исследованных стекол наблюдается линейное возрастание величин ζ^S и ζ^E – потенциалов с ростом рН растворов, что связано с ростом отрицательного заряда поверхности вследствие увеличения количества отрицательно заряженных поверхностных групп SiO⁻. Сопоставление величин

электрокинетических потенциалов, найденных разными методами, в растворах 0.01 М NaCl (рН 2 – 6) показывает, что $|\zeta^S|$ потенциал для монолитных Fe-4 стекол при фиксированном рН меньше, чем $|\zeta^E|$ потенциал для микропористых Fe-4 стекол. Наблюдаемая закономерность, по-видимому, связана с различной структурой двойного электрического слоя на поверхности частиц и в поровом пространстве микропористых стекол.

1. Kuznetsova A.S., Ermakova L.E., Antropova T.V., Anfimova I.N., Volkova A.V. Chemical Composition, Structure, and Electrokinetic Potential of Nickel- and Iron-Containing Vitreous Materials // Colloid Journal. 2021. Vol. 83. No. 3. pp. 335–342.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00544а. Часть работы, касающаяся получения образцов исследованных материалов выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТА СЕРЕБРА В РАСПЛАВЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ КЛАСТЕРОВ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА В НАТРИЕВО-АЛЮМОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

Марасанов Д.В., Миронов Л.Ю., Сгибнев Е.М., Никоноров Н.В.

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dmitriymarasanov@bk.ru*

На сегодняшний день молекулярные серебряные кластеры представляют собой огромный практический интерес. Их особенностью является наличие широкой люминесценции в видимом диапазоне [1]. Также известно присутствие у люминесценции кластеров серебра двух компонент, связанных с временем жизни процессов флуоресценции и фосфоресценции [2,3]. В работе [3] полоса поглощения кластеров серебра накладывается на полосу поглощения оставшихся ионов Ag^+ . При уменьшении концентрации нитрата серебра в расплаве можно сдвинуть край УФ поглощения, связанный с ионами серебра в коротковолновую область [4]. При этом может измениться набор кластеров серебра в стекле. Стекла с молекулярными кластерами серебра могут применяться в даун-конвертерах солнечного излучения, а также для белых светодиодов.

Целью данной работы является влияние концентрации нитрата серебра в расплаве на спектрально-люминесцентные свойства серебряных кластеров, сформированных после ионного обмена в натриево-алюмосиликатном стекле.

В данном исследовании были использовано стекло, представляющее собой матрицу натриево-алюмосиликатного стекла на основе $Na_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2-F$ системы, активированной оксидом сурьмы. Ионный обмен (ИО) проводился в расплаве нитратов $AgNO_3/NaNO_3$ при температуре 320 °С. Для исследования спектрально-люминесцентных свойств были выбраны следующие параметры ИО: 5% $AgNO_3$ в течение 15 минут и 0,1% $AgNO_3$ в течение 24 часов. Далее образцы были подвергнуты термообработке (ТО) при температуре 450 °С длительностью 24 часа. На каждом этапе измерялись спектры поглощения и люминесценции образцов. В последнем шаге, также были измерены спектры люминесценции с задержкой измерения 40 мкс. Длина волны возбуждения составила 340 нм.

В натриево-алюмосиликатном стекле донором электронов для восстановления ионов серебра является сурьма. После каждого ИО происходит сдвиг края УФ поглощения в длинноволновую область, связанный с внедрением ионов серебра в результате процесса ИО. Величина этого смещения края УФ зависит от концентрации нитрата серебра в расплаве. После ТО край УФ поглощения сдвигается в коротковолновую область в связи с уменьшением концентрации ионов серебра вследствие формирования кластеров серебра. Кластерам серебра соответствует широкая полоса поглощения с пиком на 350 нм. После ИО в расплаве с 0,1% мол. нитрата серебра и ТО полоса поглощения практически не заметна вследствие низкой концентрацией кластеров серебра.

Спектры люминесценции исходного стекла и с ионообменным слоем очень слабые. После ТО при любой концентрации нитрата серебра в расплаве выявлены широкие полосы в видимом диапазоне, соответствующие кластерам серебра. Концентрация нитрата серебра в расплаве влияет только на интенсивность полосы кластеров серебра. При любом ИО наблюдаются полосы быстрой флуоресценции и медленной фосфоресценции кластеров серебра с пиками на 425 и 530 нм (рис. 1,2), соответственно. Флуоресценция представляет собой переход между синглетными уровнями и полностью затухает к 40 мкс после импульса возбуждающего излучения. Фосфоресценция представляет собой переход между триплетным и синглетным уровнями и затухает к 5 мс. Соотношение амплитуды пиков флуоресценции к фосфоресценции соответствует 1:3. В основном такая люминесценция наблюдается у кластеров Ag_4 . Квантовый выход после ИО и ТО составляет 66% (5% мол. $AgNO_3$) и 11% (0,1% мол. $AgNO_3$).

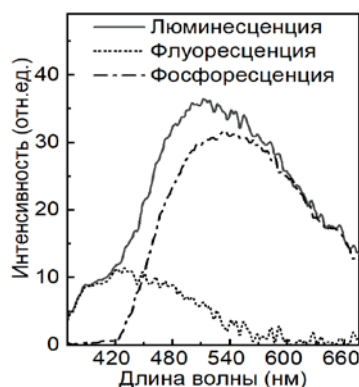


Рис. 1. Разделение компонент люминесценции в стекле после ИО 5% $AgNO_3$ и ТО.

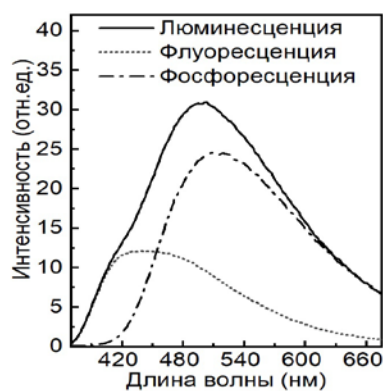


Рис. 2. Разделение компонент люминесценции в стекле после ИО 0,1% $AgNO_3$ и ТО.

Таким образом, влияние концентрации нитрата серебра в расплаве на спектрально-люминесцентные свойства кластеров серебра очень слабое. Разница заключалась в амплитуде поглощения и интенсивности люминесценции полос кластеров серебра, а также в значении квантового выхода. А также с уменьшением величины сдвига края УФ поглощения связанного с ионами серебра. При любой концентрации нитрата серебра формируются кластеры Ag_4 , обладающие полосами флуоресценции и фосфоресценции с их соотношением между ними 1:3. Квантовый выход в стекле после ИО при максимальной концентрации нитрата серебра и ТО составил 66%, при минимальной и ТО – 11%.

1. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I. High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: Influence of antimony content and heat treatment parameters // Journal of Luminescence. 2017. V. 188. P. 172-179.

2. Yang T., Dai S., Yang S., Chen L., Liu P., Dong K., Zhou J., Chen Y., Pan H., Zhang S., Chen J., Zhang K., Wu P., Xu J. Interfacial Clustering-Triggered Fluorescence-Phosphorescence Dual Solvoluminescence of Metal Nanoclusters // Journal of Physical Chemistry Letters. 2017. Vol. 8. No. 17. pp. 3980–3985.

3. Marasanov D.V., Mironov L.Yu., Sgibnev Y.M., Kolesnikov I.E., Nikonorov N.V. Luminescence and energy transfer mechanisms in photo-thermo-refractive glasses co-doped with silver molecular clusters and Eu^{3+} // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. Vol. 22, No. 40, pp. 23342 - 23350.

4. Sgibnev, Y., Asamoah, B., Nikoronov, N., Honkanen, S. Tunable photoluminescence of silver molecular clusters formed in Na^+ - Ag^+ ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glass matrix // Journal of Luminescence. 2020. T. 226. pp. 117411.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект номер 20-19-00559).

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ ЛОКАЛЬНЫХ ГРАДИЕНТОВ

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

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Viktor.A.Markov@gmail.com

Локальная модификация свойств оптических материалов за счет изменения химического состава обычно производится посредством ионного обмена [1], термической поляризации [2], диффузии ионов из внешнего источника ионов под действием электрического поля.

В последние годы, в связи с улучшением доступности лазерных установок появилась группа методов локальной модификации оптических материалов лазерным излучением, в том числе и внутри их объёма. Локальное изменение свойств, в том числе и оптических, обусловлена локальной реорганизацией структуры, диффузионными процессами, либо локальной кристаллизацией нужной фазы [3]. Отдельного внимания заслуживают режимы обработки, не приводящие к локальной реорганизации структуры, а лишь только к диффузии подвижного компонента (иона). При комбинации приложенного постоянного электрического поля и локального лазерного воздействия, приводящего к локальному нагреву и локальному же резкому росту коэффициента диффузии, можно получать структуры заданной формы в стекле с большим разрешением. Актуальность разработки данной темы заключается в том, что применяемые сейчас методы локальной модификации свойств оптических материалов не позволяют локально контролировать диффузионные потоки.

В связи с распространением в последнюю декаду лазеров со сверхкороткой длиной импульсов, активно растёт число публикаций о модификации объёма стеклообразного материала фемтосекундным лазерным излучением, в таком случае градиент показателя преломления образуется за счёт диффузии подвижного компонента, вызванной локальным разогревом и наведенным потенциалом электрического поля, при определенной мощности импульса и длительности обработки процесс может протекать без разрушения и реорганизации структуры.

Известно влияние облучения лазерным излучением, на образцы после ионной имплантации [4], в результате чего увеличивается глубина проникновения имплантируемых ионов и сглаживается контраст. Поскольку диффузия ионов в стеклообразных материалах является активационным процессом, то диффузия ионов вглубь образца в результате обработки лазерным излучением обуславливается локальной большей подвижностью ионов, а движущей силой. В таком случае, выступает градиент химического потенциала вследствие градиента концентрации.

В работе представлена мотивация выбора высокоподвижных модификаторов (ионов) для исследуемой стеклообразующей системы. Обсуждается выбор оптимальных составов стекла для отработки технологий модификации образцов.

Приведены результаты экспериментов по созданию градиентных структур локальным воздействием на стеклообразный материал.

1. Kolobkova E., Kuznetsova M.S., Nikonorov N. Ag/Na Ion Exchange in Fluorophosphate Glasses and Formation of Ag Nanoparticles in the Bulk and on the Surface of the Glass // ACS Appl. Nano Mater. American Chemical Society, 2019. Vol. 2, № 11. P. 6928–6938.

2. Lipovskii A., Zhurikhina V., Tagantsev D. 2D-structuring of glasses via thermal poling: A short review // Int. J. Appl. Glas. Sci. 2017.

3. Komatsu T. et al. Patterning of non-linear optical crystals in glass by laser-induced crystallization // Journal of the American Ceramic Society. 2007. Vol. 90, № 3. P. 699–705.

4. Jones K.S. et al. Transient enhanced diffusion after laser thermal processing of ion implanted silicon // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics Inc., 1999. Vol. 75, № 23. P. 3659–3661.

ТЕХНОЛОГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СТЕКЛОФАЗЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНОСТЕКЛА И ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ БЕТОНА

Орлов А.Д.

*АО «Конструкторско-технологическое бюро Научно-исследовательского института железобетона (КТБ НИИЖБ)», Москва, Россия
e-mail: aorlov2004@yandex.ru*

Известно, что обезвоживание щелочных жидких стекол при нагревании позволяет получить однородную стеклофазу, минуя стадию стекловарения. При быстром нагреве получается легкий материал ячеистой структуры, вспененный парами воды.

Фактически, мы имеем низкотемпературный синтез натрийсиликатной стеклофазы из раствора гидросиликатов натрия. Тем не менее, низкотемпературный синтез силикатных стекол из гидросиликатов обычно не рассматривается ни в качестве самостоятельного метода синтеза силикатных стекол, ни в качестве варианта золь-гель метода.

В то же время использование растворов силикатов натрия, а также водорастворимых и гидратированных стекол в качестве неорганической связки (клея, вяжущей добавки, связующего раствора и др.), отверждаемой сушкой и/или солями поливалентных элементов, широко используется в производстве композитных материалов различного назначения.

В частности, на низкотемпературном синтезе стеклофазы основан ряд известных технологий получения пеностекла и пеностеклокерамики, как ячеистого материала на основе стеклофазы.

Синтез аморфных гидросиликатов проходит в растворах при температурах менее 100 °С, что позволяет исключить операцию стекловарения, сопряженную с уносом ряда компонентов, загрязнением расплава огнеупорами, охлаждения и усреднения стекломассы. Дегидратация растворов и гелей силикатов натрия, идущая через непрерывный ряд промежуточных рентгеноаморфных продуктов, позволяет получить однородные аморфные расплавы, минуя характерные для классического стекловарения стадии термического разложения компонентов, образования первичных эвтектических расплавов и растворения в них остаточных зерен кварца.

Первые технологии получения пеностекла с использованием щелочной обработки активного кремнезема были запатентованы в СССР в 1960-х годах, однако они не были доведены до промышленной стадии – ни в производстве заполнителей, ни в производстве блочного материала.

Среди них следует отметить технологию гидротермального синтеза аморфной

стекольной шихты путем полной щелочной переработки аморфного минерального сырья (Мелконян Г., Мелконян Р.Г.)

Общая черта всех подобных технологий - первичная термохимическая обработка входящего в состав кремнистых пород активного кремнезема гидроксидом натрия, к ходе которой происходит переход активного кремнезема в гель с постепенно возрастающим силикатным модулем.

Щелочная термохимическая обработка сырьевой смеси обычно совмещена с сушкой, в ходе которой происходит уплотнение геля, который уже при 200 °С превращается в твердое гидратированное стекло с влажностью около 5 %.

По сути, уже на этапе сушки мы имеем аналог перлита (гидратированного вулканического стекла), но более легкоплавкого, с температурой вспучивания не 1100, а 800–900 °С.

В отличие от классической двухстадийной технологии пеностекла, одностадийные технологии производства пеностеклокерамики из аморфных кремнистых пород используют низкотемпературный синтез стеклофазы из гидратированных гидросиликатов и гидроалюминатов натрия.

При этом конечный состав стеклофазы, по мере обжига и растворения кристаллических фаз включающей 5–15 % глинозема и щелочные земли, достаточно химически стоек, в том числе – в среде твердеющего портландцемента.

Насыпная плотность гранулированной пеностеклокерамики, управляема и находится в интервале 140–300 кг/м³. При этом пористость в основном закрытая, что выгодно отличает этот материал от функциональных аналогов - керамзита и вспученного перлита, с высокой долей сообщающихся пор и пористыми стенками ячеек.

В настоящее время технология производства пеностеклокерамических наполнителей со структурой пеностекла на базе кремнистых пород, разработанная при участии автора, прошла опытно-промышленный этап и готовится к промышленной реализации.

Низкотемпературный синтез стеклофазы через гель гидросиликатов щелочных элементов – достаточно универсальный технологический прием, выходящий далеко за рамки технологии пеностекла.

Его использование для подготовки шихты стекол различных систем позволяет решить ряд актуальных технических задач.

Прежде всего, низкотемпературный синтез через гидросиликаты позволяет получить не склонную к пылению и расслоению шихту, в том числе – гранулированную. Для листового и тарного стекла это путь к удлинению кампании печи и снижению энергозатрат.

Однако главное преимущество – возможность получить однородную на молекулярной уровне расплав при температурах на 200–300 °С ниже температуры варки.

В производстве спецстекол, особенно оптических, открываются возможности качественного повышения однородности стекломассы. Однородность обеспечивается за счет смешивания компонентов на молекулярном уровне, минуя стадию первичных эвтектических расплавов. Дополнительно исключаются вторичные неоднородности стекломассы за счет кратного снижения летучести компонентов и снижения коррозии огнеупора.

Не меньшие возможности низкотемпературный синтез дает при получении глазурных и защитных покрытий, в частности, технологических покрытий на металлах и сплавах, чувствительных к нагреву и окислению.

ФОРМИРОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K}$) ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Поволоцкий А.В.¹, Литвин А.В.¹, Соколов И.А.^{2,3}

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

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: alexey.povolotskiy@spbu.ru

Работа посвящена исследованию процесса локального изменения показателя преломления в объеме стекол системы $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K}$) под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов и формирование дифракционных решеток в объеме стекол с разрешением не менее 2 мкм. При этом, основной упор в работе сделан на зависимость лазерно-индуцированной модификации стекла от длины волны фемтосекундных лазерных импульсов и ширины оптической щели стекла. В частности, исследовано влияние двух- и трехфотонного поглощения на локальное изменение параметров стекла. Кроме того, использование различных щелочных металлов использовалось для изучения влияния ионного радиуса и подвижности на локальное изменение структуры в окрестности фокальной области лазерного излучения.

На рисунке 1 представлена микрофотография фрагмента дифракционной решетки, сформированной в объеме стекла состава $0.2\text{K}_2\text{O-0.7SiO}_2\text{-0.1Nb}_2\text{O}_5$ под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 400 нм, длительностью импульсов 35 фс и частотой следования 1 кГц. Лазерное излучение фокусировалось в объеме стекла при помощи 40х зеркального микрообъектива и сканировалось со скоростью 10 мкм/с. При таких параметрах лазерного излучения наблюдается довольно эффективное двухфотонное поглощение лазерного излучения в фокальной области и, как следствие, локальный нагрев матрицы стекла. В результате формируются монолитные области модифицированного стекла с заданной периодичностью, что позволяет сформировать дифракционную решетку с заданным количеством штрихов на мм. Как видно из рисунка, диаметр модифицированной области составляет около 2 мкм. Если расстояние между штрихами задать в районе 1 мкм, то при указанных параметрах лазерного излучения формируется решетка с 333 штрихами/мм.



Рисунок 1. Лазерная модификация в объеме стекла состава $0.2\text{K}_2\text{O-0.7SiO}_2\text{-0.1Nb}_2\text{O}_5$

Формирование дифракционных решеток, исследование структурных особенностей стекол спектров поглощения проводилось с использованием оборудования ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка СПбГУ.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ МАРГАНЦА

Пщенко О.А., Арсентьев М.Ю., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Zubanova_OA@mail.ru

Наноструктурированные системы перспективны благодаря уникальным физическим свойствам [1]. К ним относятся порошки и пленки оксидов переходных металлов, в частности, оксидов марганца. Среди них особое место занимают MnO , MnO_2 и Mn_3O_4 в связи с возможностью их успешного использования при изготовлении супер-конденсаторов, электродных материалов для аккумуляторов, при создании функциональных элементов в органической электронике и др.

Одним из способов получения вещества в нанодисперсном состоянии является его внедрение в поровое пространство высококремнеземных нанопористых стекол (НПС) либо формирование допанта внутри пор НПС за счет химических превращений. Таким способом получают наноструктурированные композиционные материалы (НКМ), свойства которых зависят от свойств матрицы; от морфологии пор, размер и форма которых может определять количество и характер расположения частиц внедренного допанта; от уникальных свойств допанта вследствие проявления размерного эффекта [1].

Настоящая работа посвящена разработке технологии и синтезу новых НКМ, созданных на основе НПС путем формирования различных оксидов марганца в их поровом пространстве.

Для изготовления НКМ были использованы плоскопараллельные пластины НПС размером $20 \times 15 \times 2 \text{ мм}^3$ марки 8В-НТ МИП/120 состава (по анализу, мас.%): $0.42 \text{ Na}_2\text{O} - 0.07 \text{ K}_2\text{O} - 2.29 \text{ B}_2\text{O}_3 - 97.11 \text{ SiO}_2 - 0.11 \text{ Al}_2\text{O}_3$, обладающие средним диаметром пор 3 нм [2].

Для пропиток были приготовлены концентрированные водные растворы реактивов марки Ч: хлорида марганца четырехводного ($MnCl_2 \times 4H_2O$) (раствор № 1) и щавелевой кислоты двухводной ($H_2C_2O_4 \times 2H_2O$) (раствор № 2). Сначала проводили трехстадийную пропитку образцов НПС в растворе № 1 с промежуточными сушками на воздухе при $T_{\text{комн}}$ и окончательно при $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ для введения и накопления хлорида марганца в порах. Затем образцы пропитывали в растворе № 2 для образования оксалата марганца в поровом пространстве ПС с последующей сушкой при $50 \text{ }^\circ\text{C}$. После сушки проводили термообработку образцов в атмосфере аргона при $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ для разложения MnC_2O_4 до оксидов марганца с выделением угарного (CO) и углекислого (CO_2) газов. По данным химического анализа в синтезированных НКМ содержится (мас.%) $\sim 0.2 \text{ Na}_2\text{O}$, $\sim 3.3 \text{ B}_2\text{O}_3$, $\sim 95 \text{ SiO}_2$, $\sim 0.3 \text{ MnO}$. Исследования образцов методом РФА показали, что в образцах присутствуют микрокристаллические фазы MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Причем, при проведении исследований растертого в порошок образца (то есть, при исследовании объема образца) пики на дифрактограммах видны отчетливее, чем на дифрактограммах, снятых с поверхности образца. Такие результаты могут свидетельствовать о малом количестве кристаллической фазы допанта, особенно, в поверхностном слое образца, синтезированного на основе НПС с малыми размерами пор. Тем не менее, в работе получено экспериментальное подтверждение возможности создания НКМ, содержащих оксиды марганца, на основе матриц из НПС с порами малого размера (3 нм).

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867-888.
2. Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. Электрокинетические характеристики висмутсодержащих материалов на основе пористых стекол // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 358-369.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № АААА-А19-119022290087-1), а также частично в рамках проекта СП-2728.2021.1, поддержанного стипендией Президента РФ.

ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ЛАНТАН-НИОБИЙБОРАТНОЙ СИСТЕМЫ

Романов Н.А., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: potup87@yandex.ru

Тенденция к миниатюризации оптических систем, используемых в цифровых камерах и микропроекторных устройствах, обуславливает необходимость разработки оптических стекол с высокими значениями показателя преломления ($n_d > 1,8$) и дисперсионных характеристик ($v_d > 30$) [1]. Достижение требуемых оптических параметров возможно только благодаря введению в состав стекла большого количества таких компонентов как La_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 и др. [2]. Однако такие составы зачастую не приводят к получению однородного прозрачного материала требуемого объема. Поиск компромисса между составами с высоким содержанием подобных компонентов и стеклообразующей способностью является одной из ключевых задач оптического материаловедения и, в частности, настоящего исследования.

Синтезирована серия составов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ и определена область стеклообразования (в мол.%): (20 – 30) La_2O_3 , (0 – 32) Nb_2O_5 , (47 – 78) B_2O_3 . Значения показателя преломления в этой области увеличиваются с повышением содержания оксида лантана и ниобия до максимальной величины $n_d = 1,99$ для стекла состава $22,5\text{La}_2\text{O}_3\text{--}32,5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}47,5\text{B}_2\text{O}_3$. Значения температурного интервала $\Delta T = T_x - T_g$, характеризующего устойчивость стекла к фазовому разделению, достигают 160°C . Максимальное значение ΔT соответствует составу с содержанием Nb_2O_5 20 мол.%.

В результате была определена более узкая область составов (20 – 25% La_2O_3 , 17,5 – 22,5% Nb_2O_5 , 55 – 60% B_2O_3), перспективных для модифицирования высокополяризуемыми катионами. Стекла в представленной области характеризуются показателем преломления (n_d) и коэффициентом дисперсии (v_d), равными 1,88–1,94 и 28–33 соответственно, плотность стекол изменяется в пределах 4,30–4,45, а значение температурного интервала (ΔT) в пределах 153–159 $^\circ\text{C}$.

Данные спектроскопии EXAFS изучаемых стекол вблизи К-края поглощения атомов Nb и L₃-края поглощения La позволяют предположить, что ближний порядок в окружении атомов Nb весьма близок к таковому в бинарных аморфных образцах состава $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ диаметром порядка 2 мм, полученных в печи аэродинамической левитации [3], т.е. атомы ниобия наряду со стеклообразователем строят сетку связанных по вершинам искаженных октаэдров.

Последующая модификация стекла состава $22,5\text{La}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}57,5\text{B}_2\text{O}_3$ путем замещения оксида бора на оксид титана и циркония позволила повысить значения показателя преломления вплоть до 2,1 при значениях плотности не более $4,70\text{ г/см}^3$. При этом оказалось возможным синтезировать для ряда составов высокопреломляющие стекла массой до 50 г с содержанием стеклообразующего оксида бора до 35 мол.% при сохранении приемлемой устойчивости к кристаллизации, что позволяет рассматривать исследованные в работе составы как весьма перспективные для разработки новых стекол с экстремально высокими значениями оптических постоянных.

1. Hartmann P. and other. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view // Applied optics. 2010. Vol. 49, № 16. P. 157–176.

2. Царевский Е.Н. Свойства и разработка новых оптических стекол. Л.: Машиностроение. 1977. 216 с.

3. Masuno A. et al. Drastic connectivity change in high refractive index lanthanum niobate glasses // Chemistry of Materials. 2013. Vol. 25, № 15. P. 3056–3061.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

УВИОЛЕВЫЕ СТЁКЛА ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ УЛЬТРАФИОЛЕТЕВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: СОСТАВЫ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ

Сивко А.П., Ермаков С.Н., Суворов Е.А.
ООО ССЗ «ЛИСМА», Саранск, Мордовия, Россия
e-mail: apsivko@rambler.ru

Бактерицидные лампы ДБ8; ДБ15; ДБ30 и ДБ60, а также эритемные лампы ЛЭ15; ЛЭ30 и ЛЭ40 Вт в период первой и второй пандемии коронавируса «КАВИД 19» 2020-го и 2021-го годов нашли широкое применение в промышленности, медицине и быту в качестве дешёвых и эффективных источников УФ-излучения с длиной волны $\lambda=253,7$ нм и $\lambda=296$ нм для генерации озона в окружающей среде с целью обеззараживания воздуха в операционных, больничных палатах, школьных классах, детских учреждениях, торговых центрах, транспорте, жилье и **витамина Д в организме человека**. Это стало возможным благодаря синтезу в ООО ССЗ «ЛИСМА» дешёвых увиолевых стёкол с высокой прозрачностью в области UV-C(220-280 нм) и UV-B(280-315 нм), варки их в печи непрерывного действия и освоению промышленного производства тонкостенных труб из них машинным способом. Само производство наружных оболочек из увиолевых стёкол с высокими и стабильными по УФ-пропусканию и соляризации показателями представляет собой одну из труднейших технологических задач. Для приготовления шихты, идущей на варку данных стёкол, должны использоваться материалы только реактивной чистоты. Однако в промышленном производстве, с целью удешевления технологического процесса, целесообразно использовать технические материалы самых высоких марок и сортов. Поэтому, в первую очередь, особое внимание было уделено поиску дешёвого и доступного кремнезёмного сырья с низким содержанием Fe₂O₃ (не > 0,006 масс. %) и TiO₂ (не > 0,0005 масс. %) и весьма однородным по составу минеральных примесей. Были испытаны кварцевая крупка молочно-белого кварца (МБК) Талды-Курганского (Казахстан) и Светлореченского месторождений (Россия), гранулированного жильного кварца Кыштымского и Маукского месторождений (Россия). Крупка подвергалась магнитной сепарации, травлению в слабой хлористоводородной кислоте, промывке деминерализованной водой и сушке. По результатам исследования для ввода SiO₂ в увиолевые стёкла выбран «чистый» и дешёвый МБК Талды-Курганского месторождения.

Таблица 1. Характеристика молочно-белого кварца Талды-Курганского месторождения

Тип сырья	ППП*, %	Светопропускание, %	Содержание химических примесей Н, ППМ**							Сод. мин. пр., ППМ	
			Fe	Al	Mg	Ti	Ca	Na	K	лег. фр.	тяж. фр.
МБК до обогащения	0,05	13,0	6,3	51,0	4,48	6,9	19,0	43,0	11,0	61	54
МБК после обогащения	0,02	26,0	3,6	22,4	3,16	4,9	7,8	25,0	21,0	нет	1 (турмалин)

Примечание: ППП*- потери при прокаливании, % по массе. Один ППМ** равен $N \times 10^{-4}$, %.

Благодаря наличию газовой-жидких включений МБК имеет высокую декрипитационную (взрывную) активность во время нагревания при низких температурах, в результате чего удельная поверхность зёрен резко увеличивается, что приводит к ускорению процессов силикатообразования и значительному снижению температуры варки увиолевых стёкол.

Дериватограмма МБК Талды-Курганского месторождения приведена на рис. 1, а его декрипитационная активность показана на рис. 2.

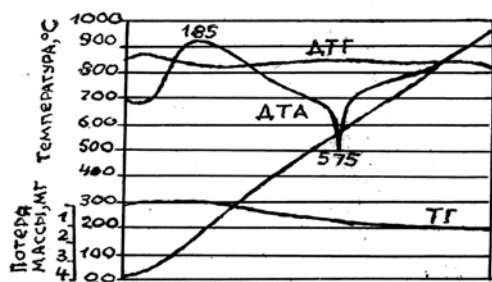


Рис.1. Дериватограмма МБК Талды-Курганского месторождения

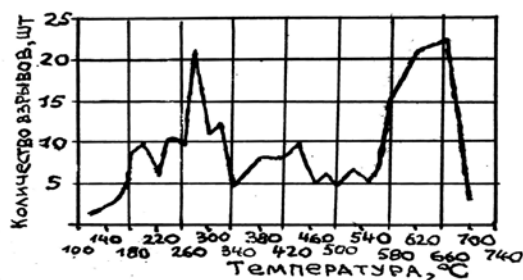


Рис.2. Зависимость количества взрывов в МБК от температуры при нагревании

Остальные оксиды в синтезируемые увиолевые стёкла вводились материалами реактивной чистоты и техническими высшего сорта, рис. 3. Изучалась также зависимость УФ-пропускания увиолевых стёкол от наличия стекольного боя в шихте, рис. 4. Установлено, что количество вводимого обратного стекольного боя должно быть в 2-3 раза меньше, чем для эритэмного.

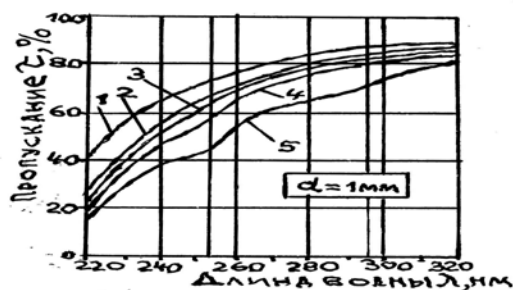


Рис. 3. Зависимость УФ-пропускания бактерицидного стекла от чистоты материалов: 1 – ХЧ; 2 – ЧДА; 3 – Ч; 4 – ЧДА (сода и поташ технические); 5 – Ч (сода и поташ технические)

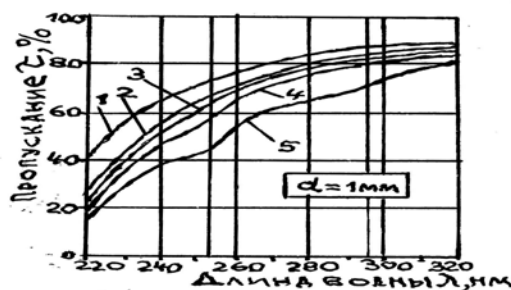


Рис. 4. Зависимость УФ-пропускания бактерицидного стекла от содержания обратного боя в шихте

В результате проведенной работы синтезированы очень технологичные и дешёвые в производстве составы многокомпонентных увиолевых стёкол платинитовой группы (образуют вакумплотные спаи с платинитом) для бактерицидных и эритэмных ламп всех видов и назначений – источников УФ-излучения.

Таблица 2. Химические составы, пропускание и соляризация увиолевых стёкол

№ п/п	Химический состав стёкол и их свойства	Единица измерения	Марки увиолевых стёкол			
			Бактерицидные		Эритэмные	
			СЛ97-2	СЛ97-6	СЛ97-3	СЛ97-7
1	SiO ₂	масс. %	69,5	69,5	69,2	69,0
	MgO	----	3,5	2,0	3,5	2,0
	CaO	----	5,5	3,7	5,5	3,7
	BaO	----	5,0	8,3	5,0	8,3
	Na ₂ O	----	12,5	13,0	12,5	13,0
	K ₂ O	----	3,8	3,3	3,8	3,3
	PbO	----	-	-	0,3	0,5
	Технологические добавки	----	0,2	0,2	0,2	0,2
2	Пропускание в УФ-обл. спектра на длинах волн (<u>толщина стенки трубок 1,0 мм</u>) λ = 220 нм λ = 253,7 нм λ = 296 нм	проц., %	25,0	26,0	0,0	0,0
			65,0	69,0	0,1	0,0
			90,0	91,0	85,0	86,0
3	Соляризация стёкол	проц., %	3,0	2,0	2,0	1,0

Были исследованы огнеупоры для строительства дна, стен бассейна, подвесных стен и горелочных камней стекловаренной печи. Установлено, что наиболее приемлемыми для кладки печи являются электроплавленные цельнолитые огнеупоры *ER1681*; *ER1711*; *Бакор 37* и *Бакор 41* с минимальным содержанием в своём составе примесей оксидов железа, титана и хрома, а также стекловидной фазы, наплавленные в окислительных условиях. Для предотвращения попадания в шихту ржавчины, частичек аппаратурного железа и окалины при её приготовлении, используется специальное оборудование из нержавеющей стали, латуни, винипласта, фторопласта, дерева и алюминия. Для варки самих увиолевых стёкол синтезированных составов разработана и используется непрерывно работающая стекловаренная печь прямого нагрева типа *UNIT MELTER* производительностью *6,0 тонн* стекломассы в сутки. Формование тонкостенных труб для бактерицидных и эритемных ламп осуществляется на линии горизонтального вытягивания по способу *ДАННЕРА*.

БЕСПЛАЗМЕННЫЙ ИСТОЧНИК ИОНОВ

Фарзиев Т.В., Марков В.А.

СПбПУ, г. Санкт-Петербург, Россия
e-mail: talibfarziyev@gmail.com

На сегодняшний день существует большое количество компаний по производству сверхмалых спутников, иначе их еще называют «наноспутники», которые нашли свое применение в разных областях космической промышленности. Все такие спутники привязаны к орбите земли и имеют достаточно скромные возможности для маневров, например, из геопереходной орбиты в геостационарную. Причиной этому является ограниченный запас топлива, который хватает только на ориентацию спутника в космосе. Наличие способов у таких объектов совершать различные орбитальные маневры или даже покинуть орбиту Земли позволит открыть большие возможности для небольших коммерческих стартапов или среднебюджетных научных миссий.

Целью работы является создание новой эффективной двигательной установки на основе стеклообразного электролита. Для создания таких двигателей для наноспутников произведен литературный обзор с целью выявления наиболее подходящих стекол с высокой электропроводностью. Этим требованиям удовлетворяют составы, электропроводность которых составляет порядка от 10^{-3} – 10^{-4} См и выше при комнатных температурах.

Благодаря литературному обзору были найдены стекла $\text{AgI-Ag}_2\text{CrO}_4$, $\text{AgI-Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{AgI-GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$, электропроводность которых, как заявляют авторы исследовательских работ, выше 10^{-4} См.

Стекла готовились в кварцевых ампулах разными способами: в открытой и закрытой кварцевых ампулах. Перед приготовлением стекла закрытую кварцевую ампулу вакуумировали. Важным аспектом в приготовлении стекла является закалка. Выработка стекла в открытом тигле производилась тремя способами: на металлической платине, охлажденной до 0°C , или в ампуле с водой, или в жидком азоте. Такой подход был необходим для выявления корреляционной зависимости между электропроводностью стекла и способом закалки (также способу приготовления: в открытой или закрытой кварцевой ампуле).

Для измерения удельной электропроводности стекла необходимо определить его сопротивление. Оно измеряется с помощью прибора под названием «*LCR METER*». Но стоит отметить, что происходит измерение реального и мнимого сопротивления при разных частотах и при определенной температуре. И такие измерения делаются несколько раз при определенных температурах, которые мы задаем. Учет мнимого сопротивления необходим для того, чтобы учесть влияние паразитного сопротивления. Затем строится график годографа импеданса при определенной температуре и находится сопротивление без учета паразитного. И таких графиков с разными значениями температуры строится

около 5. В дальнейшем это сыграет свою роль, так как нам необходимо будет построить график зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры. С помощью сопротивления находится электропроводность и энергия активации ионной проводимости. После всех этих этапов производится испытание ионного источника, который представляет собой серебряный стержень с нанесенным на него стеклообразным электролитом. В результате наложения разности потенциалов на такую систему наблюдается эмиссия ионов с поверхности стекла.

В ближайшем будущем планируется найти удовлетворяющие требованиям стекла и построить установку для оценки эмиссии ионов с поверхности твердого электролита.

1. Pradel, A. Ionic conductive glasses. / A. Pradel, M. Ribes // Materials Science and Engineering: B. – 1989. P. 45-56.

2. Daiko Y. Ag⁺ ion emission from a sharp Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂ glass-fiber emitter. / Y. Daiko, K. Segawa, S. Honda // Journal of Solid State Ionics: – 2018. P. 5-10.

БИОАКТИВНЫЕ ПОРИСТЫЕ СТЕКЛА

Цыганова Т.А.^{1,3}, Рахимова О.В.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

³Санкт-Петербургский научный центр, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Исследование биологической активности высококремнеземных пористых стекол (ПС) обусловлено их востребованностью в медицине и экологии в качестве перспективного материала для изготовления разделительных мембран, фильтров обратного осмоса для водоподготовки, биоактивных композитов и т.д. [1]. В работе представлены результаты исследования биологической активности ПС и композитов, полученных на основе ПС. В исследовании использовались ПС НФФ состава (мас. %) 0.17Na₂O·5.96B₂O₃·93.75SiO₂·0.07P₂O₅·0.05F и ПС 8Б состава 0.2Na₂O·4.2B₂O₃·95.5SiO₂·0.1Al₂O₃, и композиты, полученные на основе ПС, модифицированных кремнемолибденовым гетерополианионом (ГПА) [2]. Для оценки способности ПС и композитов на их основе предотвращать микробный рост применяли качественный антибактериальный тест диффузии в агар путем определения формирования зон ингибирования в питательной среде, которая формируется на засеянной бактериями поверхности, на примере *Escherichia coli*, штамм ML-35p; *Staphylococcus aureus* ATCC 209P; грибы *Candida albicans*. Токсичность материала проводили на приборе «Биотестер - 2М», используя в качестве тест-объекта *Paramecium caudatum* (инфузория туфелька). Для проведения биотестирования приготавливались водные суспензии растертых до состояния пудры ПС (размер зерен ≤ 0,063 мм), концентрация ПС в маточном растворе составляла 1.0 г/л.

Исследование биологической активности ПС и композитов показало высокую активность материала по отношению к выбранным микроорганизмам золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* (зона задержки роста – 3-5 мм) и кишечной палочки *Escherichia coli* (зона задержки роста – 1-2 мм), и *Candida albicans* (полная гибель колоний гриба и зона задержки роста - 3 мм). Результаты исследования токсичности ПС показали, что для образцов обоих видов ПС токсичность по отношению к *Paramecium caudatum* находится в допустимом интервале (ниже уровня умеренной токсичности: 0,41 < T < 0,70) и зависит от концентрации и времени контакта мелкодисперсного порошка ПС с водой. Предположено, что выявленная закономерность связана, прежде всего, с наличием в водном растворе ионов натрия, фторид- и фосфат-ионов [3].

Отмечена инверсия индекса токсичности в сторону отрицательных значений при разбавлении анализируемых проб в соотношении 1:100, а для свежеприготовленного образца

ПС НФФ даже при соотношении 1:10. Это явление может быть связано с тем, что концентрации соединений эссенциальных элементов в водных вытяжках становятся приемлемыми для жизнедеятельности *Paramecium caudatum*.

1. Т. А. Tsyganova and Т. V. Antropova Porous glass for ecology // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – v. 1134. – P. 012063. Doi:10.1088/1742-6596/1134/1/012063
2. Цыганова Т.А., Шевченко Д.С., Магомедова О.С., Рахимова О.В. Биоактивная мембрана на основе модифицированного пористого стекла // Физика и химия стекла. 2019. Т.45. №4. с.337-342.
3. Т. А. Tsyganova, O. V. Rakhimova Studying the Toxicity of High-Silica Porous Glass by Biotesting // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47. No. 1. pp. 66–69.

Работа выполнена поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук (на 2019/2021 №АААА-А19-119022290087-1).

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ И ТИТАНОМ

Шалаев А.А., Непомнящих А.И., Паклин А.С.
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия
e-mail: alshal@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется разработкам новых оптических материалов с заданными свойствами. Легирование кварцевого стекла церием и титаном приводит к ограничению его светопропускания в ультрафиолетовой области спектра. Модифицированное таким образом стекло может использоваться для изготовления термостойких светофильтров, например, отрезающих УФ-светофильтров для систем накачки лазеров.

В данной работе рассматриваются методы получения кварцевого стекла из высокочистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык [1] и приводятся его оптические характеристики при различных вариантах легирования.

Эксперименты по получению кварцевого стекла проводились на специально модифицированной промышленной установке для выращивания монокристаллов «ОКБ-8093». Наплав образцов стекла производился как в вакууме, так и вакуумно-компрессионным методом (с давлением до 6 бар в аргоне).

Для легирования стекол церием и титаном были опробованы две схемы обработки крупки – «мокрая» и «сухая». Для легирования «мокрым» способом использовался раствор хлорид церия гидрата, и суспензия диоксида титана в воде. После перемешивания специально подготовленной кварцевой крупки с легирующим раствором, излишек раствора сливался. После просушивания крупки осуществлялся наплав стекол. При легировании «сухим» способом использовалась лигатура, приготовленная из смеси диоксида церия и диоксида титана.

Активирование кварцевого стекла примесью титана приводит к практически полному поглощению образцов в УФ-области начиная от 230 нм. При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси.

В ходе экспериментов подбирались оптимальные концентрации легирующих компонентов для достижения оптимального поглощения в УФ- области спектра начиная от 230 нм, при сохранении оптической однородности кварцевого стекла.

1. Непомнящих А.И. и др. Оптическое кварцевое стекло на основе «суперкварцитов» Восточного Саяна. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. №. 3. С.288-295.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0004.

ОСОБО ЧИСТЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА И СВЕТОВОДЫ ДЛЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ ВОЛОКОННОЙ И НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

Ширяев В.С.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых, РАН, Нижний Новгород, Россия
e-mail: shiryayev@ihps-nnov.ru*

Халькогенидные стекла, характеризующиеся высоким пропусканием в средней ИК-области (от 0,8 до 15 мкм), низким значением энергии фононов ($250-350 \text{ см}^{-1}$) и высокой оптической нелинейностью, являются наиболее перспективными материалами для разработки и создания новых функциональных фотонных устройств среднего ИК-диапазона – волоконных лазеров, усилителей, люминесцентных источников излучения, генераторов суперконтинуума, волоконных сенсоров, пирометров, систем передачи теплового изображения, пространственных фильтров, частотных преобразователей.

ИХВВ РАН разрабатывает физико-химические основы и методы глубокой очистки халькогенидных стекол различных систем [1]. Получены халькогенидные стекла с содержанием водорода 0.02 ppmw, кислорода <0.1 ppmw, углерода <0.5 ppmw, кремния 0,1 ppmw и металлов 0.01 - 0.1 ppmw. Изготовлены световоды с рекордно низкими оптическими потерями: 12-40 дБ/км – в многомодовых световодах из стекол систем As-S, As-Se, As-Se-Te, 80-100 дБ/км – в одномодовых световодах.

На основе особо чистых халькогенидных стекол разработаны и созданы компоненты волоконно-оптического сенсорного устройства среднего ИК диапазона. Для изготовления сенсорных элементов получены особо чистые стекла систем Ge-Se-Te, Ga-Ge-Te-I, Ge-Sb-Se и Ge-As-Se-Te, прозрачные в области 3-20 мкм. Оценочное содержание примеси кислорода в наиболее чистых образцах теллуру-германатных стекол не превышает 2 ppbw, содержание водорода $<0,01$ ppmw. Оптические потери в спектральной области 5,5–9 мкм в световодах из селенида мышьяка составляли 116-500 дБ/км (Рис.1), а из GeSe_4 - не превышали 1.5 дБ/м. На основе халькогенидных световодов разработан и создан волоконно-оптический сенсорный зонд, состоящий из съемных чувствительных элементов и волоконного кабеля [2].

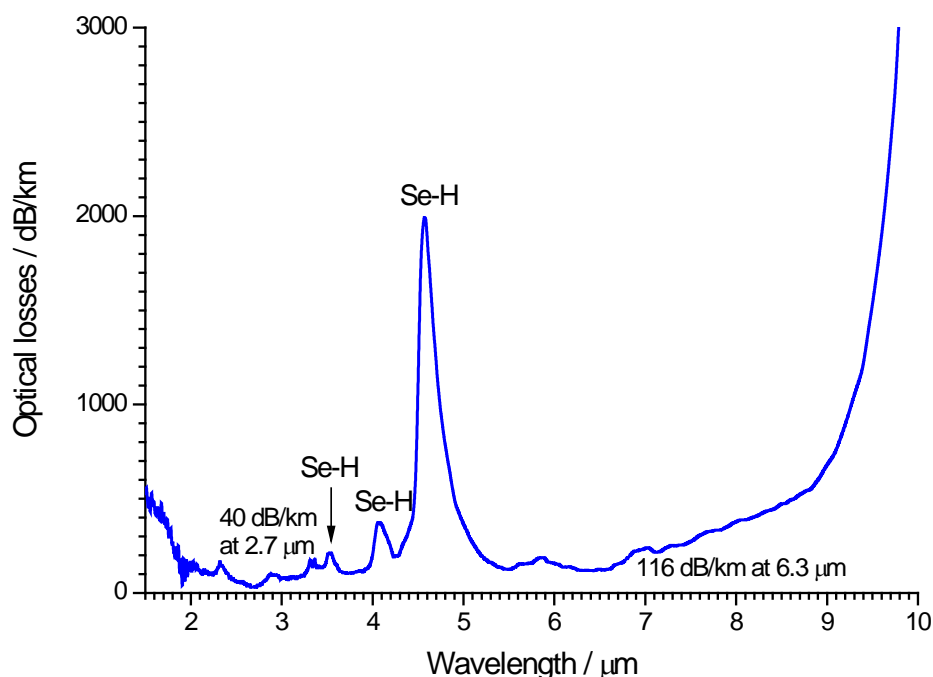


Рис.1. Спектр оптических потерь в двухслойном световоде $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}/\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$.

Разработан способ получения особо чистых стекол на основе селенидов германия, галлия, сурьмы, мышьяка, легированных ионами РЗЭ, с высокой температурой стеклования (300-356°C). Спектры излучения стекол охватывают диапазон 1-9 мкм, что позволяет использовать их в качестве излучателей и лазерных сред, работающих в данном диапазоне. Из полученных стекол изготовлены двухслойные световоды, обладающие лучшими оптическими и эмиссионными характеристиками по сравнению с опубликованными данными. На основе халькогенидного световода, легированного празеодимом, создан люминесцентный волоконный источник излучения диапазона 4.0-5.5 мкм, успешно протестированный в сенсорной системе [3]. В образцах халькогенидных стекол, легированных ионами Tb(3+), Pr(3+) и Ce(3+) [4,5], и в световоде, легированном Tb(3+), была продемонстрирована лазерная генерация в области длин волн 5-5,4 мкм [6] (Рис.2).

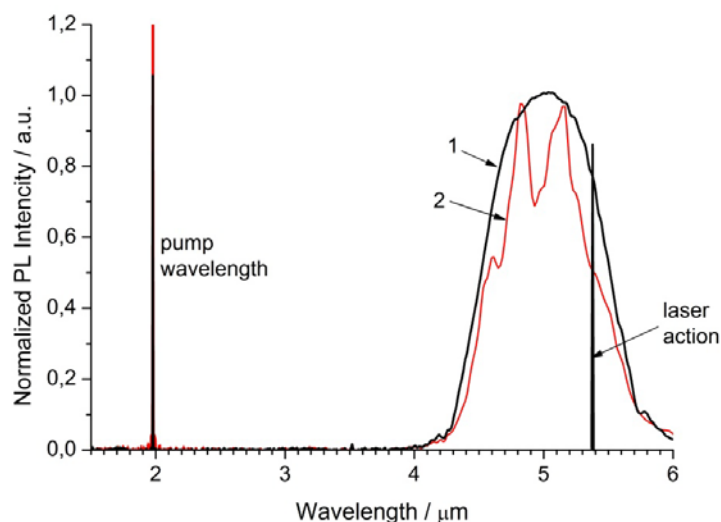


Рис.2. Спектр эмиссии стекла $Ga_{3.2}Ge_{24.9}As_{15.3}Se_{56.6}:Tb^{3+}$ (1) и двухслойного световода на его основе (2)

Достигнута генерация суперконтинуума от 1,3 до 3,6 мкм в бифокальных халькогенидных световодах с подвешенной сердцевинкой при накачке фемтосекундными импульсами с пиковой длиной волны 2,45 мкм. Полученные результаты по генерации суперконтинуума являются оригинальными [7].

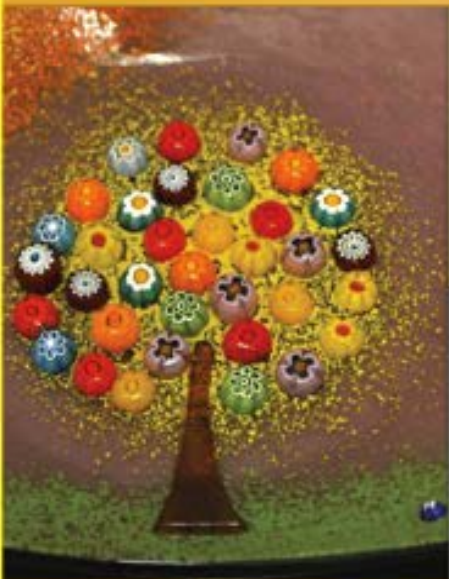
Т.о., разрабатываемые в ИХВВ РАН халькогенидные световоды по чистоте и свойствам превосходят мировые аналоги и демонстрируют высокий потенциал в качестве материалов сенсорных элементов и источников излучения среднего ИК диапазона.

1. Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С. Высокочистые халькогенидные стекла для волоконной оптики, глава в книге «Высокочистые вещества». М.: «Научный мир». 2018. С. 817-851. 994 с.
2. Ширяев В.С., Вельмузов А.П., Караксина Э.В., и др. Волоконно-оптические сенсоры на основе особо чистых халькогенидных стекол // Аналитика. 2020. №4, С. 296-303.
3. Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Kotereva T.V., et.al. Optical fibers based on special pure $Ge_{20}Se_{80}$ and $Ge_{26}As_{17}Se_{25}Te_{32}$ glasses for FEWS // J. Non-Crystal. Solids. 2019. V. 517. P.70-75.
4. Churbanov M.F., Denker B.I., Galagan B.I., et.al. First demonstration of ~ 5 μm laser action in terbium-doped selenide glass // Appl. Phys. B. 2020. 126: 117.
5. Churbanov M.F., Denker B.I., Galagan B.I., et.al., Laser potential of Pr^{3+} doped chalcogenide glass in 5-6 μm spectral range // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 559. P.12592.
6. Shiryayev V.S., Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., et.al. Core-clad terbium doped chalcogenide glass fiber with laser action at 5.38 μm // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 567. P.120939.
7. Leonov S.O., Wang Y., Shiryayev V.S. et.al. Coherent mid-infrared super-continuum generation in tapered suspended-core As-Se fibers pumped by five-optical cycles Cr:ZnSe laser // Optics Letters. 2020. V.45. P.1346-1349.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект номер 21-13-00194).



5. Практическое применение стекол
Археометрия и художественное стекло



ДРЕВНЕРУССКОЕ ПОТАШНО-СВИНЦОВОЕ СТЕКЛО КАК ПРЕДШЕСТВЕННИК СОВРЕМЕННОГО БЫТОВОГО «ХРУСТАЛЯ»

Егорьков А.Н.

*Институт истории материальной культуры РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: yegorkov@mail.ru*

В просторечье под хрусталем в быту подразумевается калий-свинцовое стекло. Название было дано по аналогии с горным хрусталем. **Хрустáль** (от др.-греч. κρύσταλλος — лёд) — особый вид стекла, содержащий не менее, но чаще всего, 24 % оксида свинца PbO или оксида бария BaO. Использование оксида свинца увеличивает показатель преломления стекла и дисперсию света в нём (с ювелирной точки зрения — «игру цвета», «огонь»), в то время как добавка оксида бария в основном увеличивает только показатель преломления. Добавка оксида свинца также увеличивает пластические свойства стекла и, соответственно, возможности по его обработке — огранке, резьбе и т. п. Огранка хрусталя, подобно огранке драгоценных камней, позволяет хрусталу в полной мере проявить свойства, обусловленные большим показателем преломления и дисперсией. Очевидно, что использование стекла для художественных целей в известной мере моделирует использование драгоценных камней в ювелирном деле, поскольку они имеют большой показатель преломления света, причем белый алмаз имеет наибольшее значение, равное 2,42. Этот показатель у приближающийся к нему белого сапфира 1,77, у сверхтяжелого флинта (оптического стекла с массовым содержанием оксида свинца до 90 %) – 2,19, у оконного стекла около – 1,3 и, наконец, у легкого крона, примерно соответствующему бытовому хрусталу – около 1,6. Википедия сообщает, что использование оксида свинца в стеклянной массе практиковалось ещё на заре стеклоделия, в древнем Египте и Месопотамии, однако хрусталь в более или менее современной форме был получен только в 1676 г английским мастером Джорджем Рейвенскрофтом (George Ravenscroft). Такое утверждение представляется ошибочным, поскольку поташно-свинцовое стекло было типичным для древнерусского стеклоделия домонгольского времени XI-XIII вв., а местами и позже. Автором, занимающимся в числе прочего анализом археологического стекла, выполнен анализ стекла нескольких сотен древнерусских артефактов, и, хотя содержание оксидов калия и свинца в этом стекле широко варьировалось, состав некоторых стекол по содержанию этих компонентов очень близко приближается составу современного бытового хрусталя. Примеры приведены в таблице, где приведен состав стекла восьми браслетов, бусины и одного современного фужера богемского хрусталя промышленного производства. Анализ браслетов и бусины, а также один анализ фужера выполнен автором в Институте истории материальной культуры РАН методом оптико-эмиссионной спектрографии (ОЭС), еще один анализ, последний того же богемского фужера, последний в таблице, осуществлен на сканирующем электронном микроскопе в Радиевом институте им. В.Г.Хлопина и воспроизведен в таблице в том виде, в котором он был предоставлен автору. Метод ОЭС имеет невысокую точность, поэтому для значений содержания менее 1 % приводится лишь одна значащая цифра, для больших – две, содержание кремнезема SiO₂ при этом не определяли, и он является основой кроме стекла бусины 7. Прочерк в ячейке показывает, что элемент не обнаружен. Содержание оксида свинца в стекле фужера методом ОЭС не определяли, он был использован в качестве реперного значения для калибровки.

Сравнение составов древнерусского и богемского стекла выявило гораздо большую чистоту последнего по содержанию щелочноземельных элементов, полупроводников оксидов, титана и марганца. Взамен в нем методом электронной микроскопии показало присутствие диоксида олова и не вошедшего в таблицу оксида цинка – 1,69 %, а, судя по сумме всех определенных компонентов (содержание SiO₂ составляет 58,1 %), равной 100 %, значения содержания, определенные методом электронной микроскопии, являются нормированными. Если добавка оксида цинка может объясняться улучшением оптических

свойств стекла, то присутствие оксида олова вызывает сомнение. При таком содержании оно несомненно выступило в роли глушителя, однако никакой заглушенности в богемском стекле не наблюдается. Интересно, что в богемском стекле присутствует и натрий, что подтверждается обоими методами анализа. Другой особенностью состава богемского стекла является видимое присутствие натрия, подтверждаемое обоими методами анализа. В древнерусском производстве чистота исходных материалов не имела решающего значения, в то время как в современном бытовом хрустале она необходима для придания стеклу необходимых оптических свойств.

Результаты анализа стекла, %

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Шифр анализа	868-35	898-28	880-38	871-21	871-29	790-33	707-14	864-34	888-5	BLC
Предмет	браслет	браслет	браслет	браслет	браслет	браслет	бусина	браслет	фужер	фужер
Цвет	кор	кор	син	кор	кор	син-зел	зел	син-зел	б/ц	б/ц
Na ₂ O	0,09	0,06	0,09	0,3	0,4	0,2	0,04	0,03	2,1	2,13
K ₂ O	14	14	13	16	13	14	1,6	15	13	13,48
CaO	0,9	3,1	1,3	0,8	0,9	2,7	0,2	1,6	0,04	
MgO	0,2	0,6	0,5	0,1	0,2	0,5	0,02	0,5	0,01	
Al ₂ O ₃	0,5	0,7	0,6	0,7	1,0	0,6	0,1	0,4	0,1	
Fe ₂ O ₃	1,4	0,8	0,5	3,0	5,0	0,8	0,1	0,3	0,1	
MnO	0,03	0,01	2,0	0,3	0,3	0,5	0,02	0,02	-	
TiO ₂	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4	0,05	0,06	0,1	
PbO	27	22	24	24	24	24	65	9,2	(24)	23,8
SnO ₂	-	0,08	0,09	0,4	0,05	-	0,4	0,3	-	0,8
CuO	-	0,1	0,4	0,2	0,2	1,6	1,1	1,5	-	
Ag ₂ O	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-

1 – Серенск (Калужская обл.), 2 – ЯковлевскоеIII (Ярославская обл.), 3 – Мстиславль (Беларусь), 4, 5 – Торжок, 6 – Ярославль, 7 – Тверь, 8 – Белоозеро, 9 – Псков, 10 – Чехословакия, 70-е гг. XX века (BohemianLeadCrystal)

Следует отметить, что на Руси бытовало не только поташно-свинцовое стекло, но и т.н. бесщелочное или же с низким содержанием щелочей. Примером такого стекла служит бусина 7. Однако такое стекло на территории Руси для производства изделий, особенно сосудов, использовалось значительно реже, что было обусловлено медленным возрастанием вязкости с падением температуры расплава, затрудняющим определение момента фиксации формы изделия. Напротив, в соседней Польше в это же время бесщелочное свинцовое стекло имело преимущественное использование. Отличалась и номенклатура изделий. Наряду с выработкой бус в обеих землях, польское стеклоделие было ориентировано на производство колец и перстней, древнерусское – браслетов. На Руси же бесщелочное свинцовое стекло шло на глазурование плиток для мощения полов в храмах, и там использование стекла этого типа не имело исключения. В остальных славянских, как и других европейских странах, свинцовое стекло имело в средневековье лишь ограниченное использование. Однако со временем структура потребления на Руси стала меняться. Так, при раскопках в Тверском кремле в слоях XIV века обнаружено большое число изготовленных из поташно-свинцового стекла фрагментов сосудов! Не было ли это шагом в направлении производства современного бытового хрустала из стекла этого типа?

Как бы то ни было, причинами появления и широкого использования поташно-свинцового стекла на Руси были доступность свинца, известного славянам с незапамятных времен, и недостаток растений, дающих золу с высоким содержанием щелочей, каковой в западной Европе была преимущественно зола бука. В то же время вследствие холодного климата и обилия лесов местной золы было в достатке. Понятно, что упомянутым выше английским предпринимателем такое стекло не было изобретено, им был найден рациональный способ его использования, широко распространившийся и повсеместно применяющийся в настоящее время.

СТЕКЛО И СТЕКЛОМАТЕРИАЛЫ В ДИЗАЙНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышлангян Ю.С., Гладышева О.А., Гайсенюк К.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

e-mail: lazarewa_urgtu@mail.ru

Применение стекла и стекломатериалов в дизайне окружающей среды обусловлено выявлением объективной взаимосвязи между исходными материалами, технологическими параметрами и условиями их получения, а также с их эстетико-функциональными свойствами. Для создания таких стёкол и стекломатериалов, на наш взгляд, необходимо было решить целый комплекс задач:

- разработать экологически чистые стёкла и стеклокристаллические материалы;
- выявить механизм цветообразования стёкол и стеклокристаллических материалов, полученных с использованием природного, технического сырья, стеклобоя и вторичных продуктов различных отраслей промышленности, с целью управления их цветностью и эстетико-функциональными свойствами;
- исследовать фазовый состав, структуру, эстетические, функциональные и физико-химические свойства синтезированных стёкол и стеклокристаллических материалов;
- разработать научно-практические рекомендации по внедрению технологии декоративных стёкол и стеклокристаллических материалов в дизайне окружающей среды.

Как известно, функционально-эстетическими параметрами стёкол и стеклокристаллических материалов являются: прозрачность; блеск; цвет; оптические характеристики: светопропускание, поглощение и отражение; фактура, рельефность; заглащённость; белизна хрусталя (признак высокого качества); форма изделий. Необходимо отметить, что к художественно-декоративным стёклам и стекломатериалам относится большой ассортимент стёкол и стеклоизделий, что предопределяет их успешное использование в дизайне окружающей среды [1, 2].

Особая роль в дизайне отводится также стёклам и стеклокристаллическим материалам, полученным с использованием нанотехнологии, обуславливающей формирование усовершенствованной наноструктуры этих материалов, обеспечивающей, в свою очередь, оптимальные эксплуатационно-технические технологические свойства, высокие показатели эстетических характеристик стекла, стеклокристаллических материалов и изделий из них.

Использование нанотехнологии при синтезе различных стёкол и стеклокристаллических материалов с целью применения в технической эстетике и дизайне объектов строительства, архитектуры и окружающего предметного мира обеспечивает максимально возможный в каждом конкретном случае эстетико-оптический эффект, наблюдаемый на широком спектре изделий, используемых при создании объектов дизайна окружающей среды. В связи с этим, в технологии изготовления и художественной обработки стекла исключительно важным является разработка и применение научных основ управления цветностью материалов, рациональное применение теоретических основ цветокомпозиции. Кроме того, следует помнить о значимости рассмотрения физико-химических основ синтеза и обработки стекла и стеклокристаллических материалов, которые и предопределяют показатели функционально-эстетических параметров.

1. Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышлангян Ю.С., Садчикова И.Н., Гайсенюк К.А., Гайворонская А.А., Цап Т.В. Технология стекла и стекломатериалов для экодизайна окружающей среды // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 1 (209). С. 91-97.

2. Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышлангян Ю.С., Садчикова И.Н., Гайсенюк К.А. Энерго- и ресурсосберегающие химические технологии для дизайна предметов окружающей среды // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2020. № 3 (207). С. 109-114.

ПРИМЕНИМОСТЬ ОДНОСТАДИЙНОГО ЛАЗЕРНОГО ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛЫХ МИКРОКАНАЛОВ В СТЁКЛАХ И КРИСТАЛЛАХ

*Липатьева Т.О., Липатьев А.С., Кулакова Я.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: t.lipatieva@yandex.ru*

Развитие интегральной оптики, фотоники, микрофлюидики и микромеханики усиливает интерес к методам формирования полых микроструктур сложной геометрии в объеме стекол и кристаллов [1]. Одними из наиболее перспективных методов формирования полых каналов являются методы лазерно-индуцированного травления. Образование полых каналов происходит под действием лазерного пучка при формировании областей с пониженной химической стойкостью и последующем их вытравливании обработкой в травильных растворах [2] или в результате абляции материала из-за плотно сфокусированного пучка лазера [3,4]. Проведение абляции непосредственно в травильном растворе позволяет высокоселективно формировать полые каналы в одну стадию при условии обеспечения поглощения лазерного излучения, достигаемого либо использованием поглощающих растворов [4], либо применением фемтосекундных лазерных источников, которые за счет многофотонного поглощения и лавинной ионизации обеспечивают эффективное поглощение энергии в области перетяжки сфокусированного лазерного пучка [3].

С целью формирования полых каналов в настоящей работе исследованы возможности применения одностадийного лазерно-индуцированного травления кварцевого стекла и кристалла 0,4 ат.% Nd:YAG с использованием различных травильных растворов: 8М NaOH, 8М KOH, 8М KH_2PO_4 , 8М H_3PO_4 и дистиллированной воды для кварцевого стекла и 8М H_3PO_4 для Nd:YAG. В качестве источника лазерного излучения использован фемтосекундный регенеративный усилитель ТЕТА-100, излучающий на длине волны 1030 нм импульсы длительностью 300 фс с энергией 0,4 – 1,4 мкДж и частотой следования 1 – 100 кГц. Отполированные пластины стекол и кристаллов помещали в стеклянную кювету, заполненную травильным раствором. Линейно поляризованный лазерный пучок фокусировали асферической линзой ($\text{NA} = 0,16$) через дно кюветы толщиной 150 мкм на верхнюю поверхность образца, перемещение которой параллельно направлению распространения пучка осуществляли с помощью шаговых двигателей на расстояние не менее 300 мкм со скоростью до 10 мкм/с. Согласно оптическим микрофотографиям сформированных каналов, использование травильных растворов, взаимодействующих со стеклами или кристаллами, позволяет получать более глубокие (до 360 мкм в случае многопроходного метода, что значительно улучшает геометрические параметры каналов ранее сформированных при аналогичной геометрии эксперимента [4]) и широкие каналы (до 15 мкм) при сохранении высокой селективности травления.

Пузырьки воздуха, образующиеся в процессе лазерного нагрева травильного раствора, способны случайным образом задерживаться на шероховатых стенках каналов, что приводит к неравномерному вытравливанию материала и появлению участков разной толщины. Поэтому метод одностадийного лазерного жидкостного травления перспективен для создания небольших по протяженности каналов, к которым не предъявляются требования по однородности (например, для создания электродов в объеме материала) или прецизионного формирования рельефа поверхности, и может использоваться в комбинации с методом двухстадийного лазерного травления для формирования вспомогательных вводов-выводов травильного реагента.

1. Cheng Y. Internal laser writing of high-aspect-ratio microfluidic structures in silicate glasses for Lab-on-a-Chip applications // *Micromachines*. 2017. V. 8. N. 2. P. 59.
2. Yu Y., et al. Fabrication of microchannels by space-selective control of phase separation in glass // *Optics letters*. 2016. V. 41. N. 14. P. 3371-3374.
3. Cao X. W., Liquid-assisted femtosecond laser precision-machining of silica // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. N. 5. P. 287.
4. Kwon K. K. et al. High Aspect ratio channel fabrication with near-infrared laser-induced backside wet etching // *Journal of Materials Processing Technology*. 2020. V. 278. P. 116505.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №20-73-00144).

ВЫСОКОПРОЧНОЕ БЕСКЛЕЕВОЕ СОЕДИНЕНИЕ СТЕКОЛ С РАЗЛИЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ПРЕЦИЗИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКОЙ

Липатьева Т.О.¹, Федотов С.С.¹, Липатьев А.С.¹, Лотарев С.В.¹, Рябов К.В.²,
Шахгильдян Г.Ю.¹, Сигаев В.Н.¹

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
(РХТУ им. Д. И. Менделеева), Москва, Россия*

² *ОАО «Владимирский завод «Электронприбор», Владимир, Россия
e-mail: t.lipatieva@yandex.ru*

Технологии прочного и надежного соединения прозрачных стекол и кристаллов друг с другом, а также с металлами представляют большой интерес при создании компонентов аэрокосмической техники, волоконных устройств, лазерных систем высокой мощности и устройств, работающих в высокотемпературных или химически агрессивных условиях [1]. Особую актуальность приобрели исследования сварки различных материалов с помощью сфокусированных лазерных импульсов фемто- или пикосекундной длительности, так как этот многообещающий метод обеспечивает надежное соединение без использования дополнительных материалов - клея или припоев [2]. Исследования влияния параметров лазерной обработки на характеристики сварного шва позволили установить общие закономерности и особенности фемтосекундной лазерной сварки стекол друг с другом и зарекомендовали ее как эффективный способ сварки [3]. Вместе с тем возможности сварки ультракороткими импульсами стекол с металлами [4] остаются недостаточно изученными.

В данной работе проведена фемтосекундная лазерная сварка кварцевого стекла марки КУ-1 с железо-никелевым сплавом инвар 64Fe36Ni, сталью марки 316Л и кристаллом 0.3 ат.% Nd:YAG. Для сварки был использован фемтосекундный лазер Pharos SP, генерирующий 1030 нм импульсы длительностью 180-1200 фс с частотой следования 1 МГц и энергией до 3 мкДж. Заготовки стекол и кристаллов полировали с двух сторон, заготовки металлов – с одной. Для уменьшения зазора между свариваемыми поверхностями в части экспериментов использовали пластиковую прижимную оправку. Лазерный пучок фокусировали асферической линзой (N.A. = 0,25 или 0,16) через стекло на глубину 0-360 мкм ниже поверхности контакта образцов. Свариваемые материалы перемещались относительно пучка с помощью моторизованной 3D платформы Aerotech ABL1000 со скоростью до 1 мм/с по траектории из 30 параллельных прямолинейных сварных швов длиной 3 мм с шагом 100 мкм. Для анализа сварных соединений использовались оптический микроскоп Olympus BX51 и испытательная разрывная машина Shimadzu AGS-X.

В результате сварки получены образцы бесклеевых соединений кварцевое стекло-инвар, кварцевое стекло-сталь, кварцевое стекло-кристалл Nd:YAG с практически полным отсутствием трещин в зоне сварки. В случае сварки кварцевого стекла с инваром за счет близости температурных коэффициентов линейного расширения достигнут уровень прочности на сдвиг в 26 МПа для площади, в которой сварной шов занимал около 20%. Ожидается, что уменьшением расстояния между сварными швами возможно добиться более высоких прочностных характеристик соединения.

1. Lafon R. E. et al. Ultrafast laser bonding of glasses and crystals to metals for epoxy-free optical instruments //Components and Packaging for Laser Systems VI. – International Society for Optics and Photonics, 2020. – Т. 11261. – С. 1126103. 5.

2. Cvecek K. et al. A review on glass welding by ultra-short laser pulses //International Journal of Extreme Manufacturing. – 2019. – Т. 1. – №. 4. – С. 042001.

3. Kaiser E. Laser Welding of Glass Replaces Glueing Procedure: Glass welding with a femtosecond laser brings economic advantages and new design options //Laser Technik Journal. – 2016. – Т. 13. – №. 3. – С. 22-25.

4. Carter R. M. et al. Towards industrial ultrafast laser microwelding: SiO₂ and BK7 to aluminum alloy //Applied optics. – 2017. – Т. 56. – №. 16. – С. 4873-4881.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-1707.2020.8).

МОЖНО ЛИ ОБНАРУЖИТЬ ПРОДУКЦИЮ ИЗМАЙЛОВСКОГО СТЕКЛЬНОГО ЗАВОДА В КУЛЬТУРНОМ СЛОЕ МОСКВЫ?

Лихтер Ю.А.
ООО АИСТ, Москва, Россия
e-mail: julialikhter@gmail.com

Относящиеся к Измайловскому стекольному заводу письменные источники были исследованы ещё в 20-е годы XX века [2], немногочисленные сосуды, происхождение которых точно известно, хранятся в Историческом музее [1. Гл.2, рис. 1-4].

В 1998 г. В Москве при раскопках на территории Старого Гостиного двора была обнаружена яма, заполненная древесный тленом, щепой и навозом, смешанными с большим количеством битого стекла (4317 фрагментов). Мы предположили, что это свалка, куда сваливали битое стекло из окрестных лавок, торговавших стеклянной посудой [3]. Из тех же источников известно, что в Гостином дворе располагалась лавка Измайловского завода [2. С. 137].

Большинство найденных фрагментов находят параллели в западноевропейском, украинском и белорусском стекле XVI – XVIII вв., то есть материал из ямы датируется концом XVI – XVIII веками. Наша задача – попытаться выделить в данном комплексе продукцию именно Измайловского завода.

Среди декорированной посуды наиболее многочисленны фрагменты с нитями красного и белого цвета (всего 513), декор которых представляет собой венецианскую филигрань.

Стеглянная посуда, декорированная в этой технике, известна в культурном слое Москвы и многих других городов [4], но наблюдаются серьёзные различия между находками в культурном слое Москвы в целом и в рассматриваемом нами комплексе.

В культурном слое преобладают гранёные формы, а округлые единичны, в нашем комплексе фрагменты округлых сосудов составляют почти треть (172 из 513).

Находки в культурном слое значительно разнообразнее по цвету – встречаются различные комбинации белого, красного, жёлтого и синего цветов и единичные находки зелёного. В яме – только белые и красные.

Возможно, это продукция Измайловского завода. При этом среди находок в яме выделяется группа фрагментов, отличающихся от прочих большей грубостью работы (рис. 1, №№ 10975, 19144, 19281). Вне рассматриваемого комплекса в культурном слое Москвы найдено 2 аналогичных обломка (рис. 1. № 11083, 19027).

По сведениям Н.А. Баклановой, «среди продукции Измайловского стекольного завода упоминаются полосатые и сетчатые сулейки и скляницы, блюда» [2. с. 136], а среди мастеров – «венецейцы» [2. с. 135].

Возможно, выделенные нами грубые фрагменты - ученические работы русских мастеров, обучавшихся на заводе.

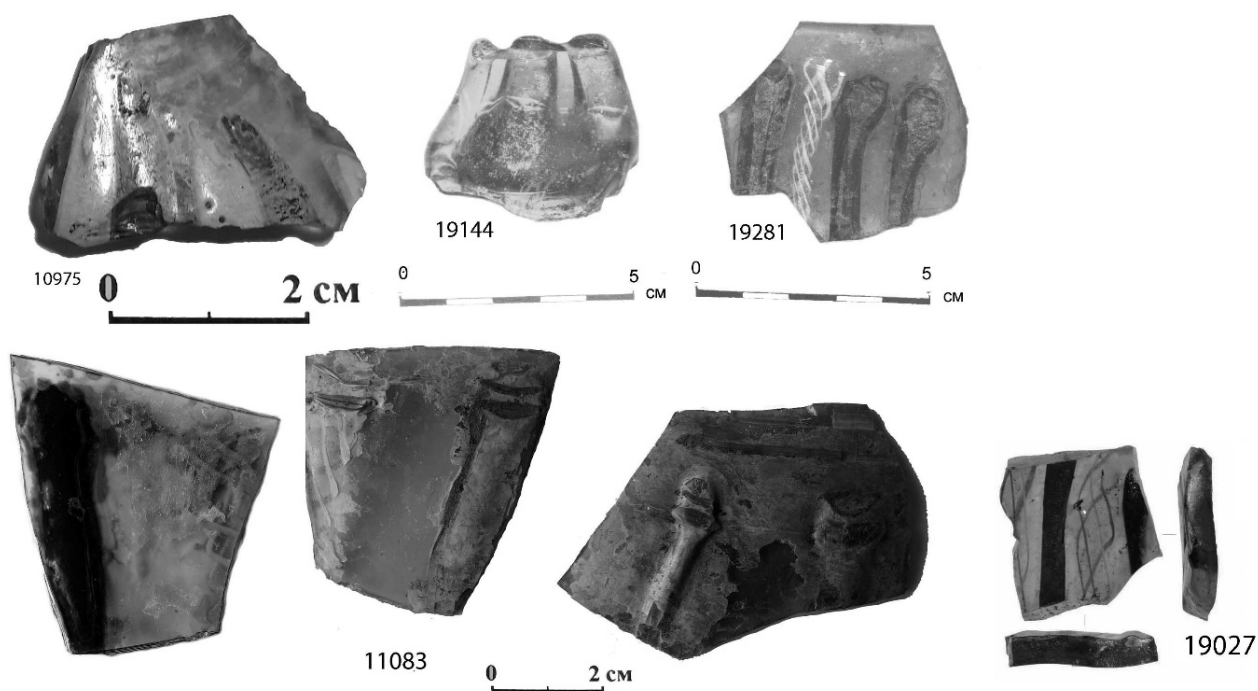


Рис. 1. Грубые фрагменты с венецианской филигранью
 № 10975, 19144, 19281 – Гостиный двор, яма 1; № 11083 – Манежная пл., 1995 г. Зона наблюдений (фото Ю. Лихтер); № 19027 – Кадашевская слобода, 2015, объект 2 (фото Л. Рукавишниковой)

1. Ашарина Н.А. Русское стекло XVII – начала XX вв. М.: Галарт, 1998. 255 с.
2. Бакланова Н.А. Стекланные заводы в Московском государстве XVII века //Очерки по истории торговли и промышленности в России. М. ГИМ, 1928. С. 119-141
3. Векслер А.Г., Лихтер Ю.А. Яма с битым стеклом из раскопок на Гостином дворе в 1998 году // Археология Москвы – линия жизни. Сборник в честь 80-тилетия А.Г. Векслера. М.: Национальная гильдия хранителей наследия, 2012. С. 44-50.
4. Лихтер Ю.А., 2016. Стекло façon de Venise из раскопок в Москве и других городах (Вязьма, Мангазея) // Вестник Томского государственного университета. 2016. № 5 (43). С. 51-55

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДРЕВНЕРУССКИХ СТЕКОЛ И ИХ СОВРЕМЕННЫХ АНАЛОГОВ

Ратников Д.С.¹, Дроздов А.А.², Андреев М.Н.², Лишова С.Д.¹

¹АНО ОИ ЦПМ, Москва, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: denzz0007@gmail.com

Древнерусские стекла XII – XIII вв. представляют собой высокосвинцовые составы, принадлежащие к системам $PbO-SiO_2$ и $K_2O-PbO-SiO_2$, содержащие как случайные примеси, так и намеренно вводимые хромофоры, в роли которых выступают ионы некоторых 3d-металлов. Чтобы добиться синей окраски, древнерусские стеклоделы, в отличие от византийских и ближневосточных мастеров, не вводили кобальт, а заменяли его ионами марганца, меди и железа.

В данной работе изучены три фрагмента синих и фиолетовых стекол древнерусского производства (таблица 1). Состав стекол определен методом РФЛА [1] (таблица 2). Погрешности определения оксидов рассчитаны в соответствии с [2]. Оптические спектры

стекло получены методом спектрофотометрии с использованием интегрирующей сферы. Окраска стекол определена в координатах CIE LAB.

Все изученные стекла – относятся к системе $K_2O-PbO-SiO_2$, усложненной введением небольших количеств окрашивающих оксидов и примесей, которые существенно не влияют на свойства. Окраска стекол обусловлена введением в их состав железа, никеля, марганца и меди. По данным спектрофотометрии кобальт в стеклах отсутствует.

В работе проведено воспроизведение исторических стекол. Шихту составляли из свинцового сурика, тонко молотого кварца, поташа и калийной селитры. Хромофоры вводили в виде оксидов. Варку проводили в электропечи при максимальной температуре $1450^{\circ}C$. Полученные стекла выработывали на чугунную плиту с ограничителями и отжигали. Состав исторических и полученных нами стекол приведен в таблице 2. Спектры пропускания синтезированных образцов и их окраска соответствуют спектрам исторических стекол (Рис 1).

Таблица 1. Окраска исследованных образцов

Шифр	Цвет	Происхождение
1_1	Синий	Историческое стекло
2_1	Синий	Воспроизведённое стекло
1_2	Сине-фиолетовый	Историческое стекло
2_2	Сине-фиолетовый	Воспроизведённое стекло
1_3	Фиолетовый	Историческое стекло
2_3	Фиолетовый	Воспроизведённое стекло

Таблица 2. Состав исторических стекол и их современных аналогов

Шифр	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	PbO	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	CuO	ZrO ₂
Погр.	±7,3%	±14%	±6,3%	±2,8%	±1,0%	± 0.3%	±1,3%	±9,0%	± 9,0%	± 0.2	±4,0%	±1,8%
1_1	56,57	10,33	1,41	5,63	17,63	0,39	0,15	0,54	0,00	0,11	0,84	0,02
2_1	62,92	12,63	0,29	1,06	17,29	0,33	0,11	0,00	0,41	0,00	0,80	0,09
1_2	48,64	16,16	0,10	3,05	20,27	0,50	0,15	0,00	10,63	0,00	0,29	0,00
2_2	47,80	17,07	0,28	1,22	23,33	1,05	0,25	0,00	3,76	0,00	0,34	0,10
1_3	57,20	7,52	1,24	1,98	22,78	0,96	0,23	1,37	3,72	0,11	0,04	0,04
2_3	59,27	9,11	0,31	1,19	21,90	1,01	0,20	0,00	0,33	0,00	0,06	0,02

Полученные спектры показывают, что использованный нами метод синтеза аналогов исторических стёкол, основанный на составах, определенных методом РФЛА, позволяет получать образцы с очень близкими цветовыми координатами (таблица 3).

Меняя соотношение марганца к меди, можно менять окраску получаемых стекол от ярко синей до фиолетовой. На спектрах видно, как создается синяя окраска. Она не аналогична окраске стекол, вызванной хромофором $[CoO_4]$, которые пропускают красную и фиолетовую компоненты спектра. В этом отличие древнерусского синего стекла от его исторических аналогов.

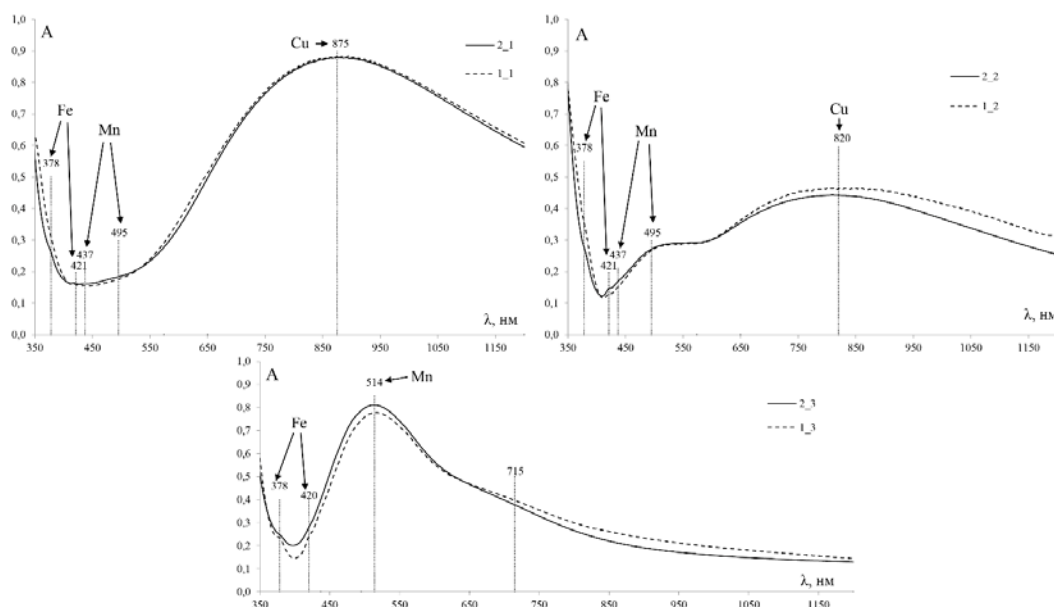


Рисунок 1. Сравнение спектров исторических стекол (1_1, 1_2, 1_3) и синтезированных в условиях современной лаборатории (2_1, 2_2, 2_3).

Таблица 3. Координаты цвета образцов в цветовых пространствах Lab и RGB [3].

Имя	L	a	b	R	G	B
1_1	79,2357	-12,2133	-12,6783	157	203	219
2_1	79,6266	-10,9513	-11,0562	161	204	217
1_2	77,1498	2,4856	-12,9662	182	191	214
2_2	77,016	2,3281	-11,6335	184	191	211
1_3	53,1196	25,4041	-17,7566	159	110	158
2_3	54,3238	25,4942	-21,0214	158	114	166

1. Дроздов А.А., Андреев М.Н., Бычков Е.Д., Ратников Д.С. Определение состава исторических стекол с использованием портативного рентгенофлуоресцентного анализатора. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. №. 11. С.13 - 19.

2. Ichikawa S., Nakayama K., Nakamura T. Loose-powder technique for X-ray fluorescence analysis of ancient pottery using a small (100 mg) powdered sample // X-ray Spectrom. 2012. V. 41. N 5. P. 288-297.

3. Fairman H. S., Brill M. H., Hemmendinger H. How the CIE 1931 color-matching functions were derived from Wright-Guild data // Color Research & Application 1931, v. 22, pp. 11 – 23.

АРХЕОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛА ВОСТОЧНОЙ ЕВРОПЫ ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЫ – СЕРЕДИНЫ I ТЫСЯЧЕЛЕТИЯ Н.Э.: МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Румянцева О.С.¹, Трифонов А.А.², Ханин Д.А.^{3,4}, Червяковская М.В.⁵

¹Институт археологии РАН, Москва, Россия

²ООО «Карл Цейсс». Москва, Россия

³Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия

⁴Кафедра минералогии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН,

Екатеринбург, Россия

e-mail: o.roumiantseva@mail.ru

В первой половине – середине I тыс. н.э. в Европе и Восточном Средиземноморье было наиболее широко распространено стекло, которое варилось по «античному рецепту»: на основе т.н. природной соды и песка с морского побережья, содержащего примесь раковин

моллюсков. Серия археологических открытий, совершенных в конце XX в. [обзор см.: 1] и накопленный объем данных по составу стекла позволили исследователям прийти к выводу о том, что в рассматриваемый период стекло варилось в ограниченном числе крупных стекловаренных центров, преимущественно египетских и сиро-палестинских, откуда в форме сырца распространялось по разветвленной сети т.н. вторичных мастерских, не варивших стекло самостоятельно, а лишь производивших готовые изделия из импортных полуфабрикатов [1–4 и многие другие]. Реконструкция данной модели организации стеклоделательного производства способствовала постановке ряда новых исследовательских задач, решение которых дало импульс существенному развитию методов изучения состава и определения происхождения древнего стекла.

Современный «золотой стандарт» мировых исследований состава древнего стекла включает: определение основного состава методом РСМА или СЭМ-ЭДС, а концентраций следовых элементов – методом LA-ICP-MS. Для получения независимой информации о происхождении стекла изучаются также изотопы стронция, неодима, кислорода, свинца и др. [5]. Для определения мест производства наиболее перспективно исследование неокрашенного стекла на основе природной соды: представительный набор элементов в нем характеризует состав песка, который стеклоделы использовали в качестве сырья, указывая на его возможное происхождение [3–5 и др.]. Изучение состава стекла дает также важную информацию о таких практиках древних стеклоделов, как окрашивание стекла, обесцвечивание, глушение, вторичное использование в форме стеклобоя и пр.

С 2015 года нами ведется систематическое изучение состава и происхождения стекла первой половины – середины I тыс. н.э., найденного в ходе археологических исследований в разных регионах Восточной Европы, с использованием перечисленных методов. За это время объектом исследования стали материалы древней Фанагории и других памятников Северного Причерноморья римского времени; стеклянные кубки черняховской археологической культуры с территории Украины; украшения круга восточноевропейских выемчатых эмалей из Поднепровья, Прибалтики и Центральной России и др. В ходе проведенных исследований удалось установить, что в Северное Причерноморье и на территорию Юго-Восточной Европы стекло поступало из тех же стекловаренных центров, что получило распространение на территории Римской империи, как в форме стекла-сырца для работающих здесь мастерских, так и в виде уже готовых стеклянных изделий (сосудов, украшений и пр.). Для разных периодов по составу выявляются группы египетского и сиро-палестинского стекла, происходящего из различных производственных центров. Для реконструкции динамики поступления восточномедиземноморского стекла в Восточную Европу ключевое значение имеют материалы могильника Фронтное 3 в Юго-Западном Крыму, изучающиеся в настоящее время.

Установлено, что в Восточной Европе, вдали от римских провинций, была особенно широко распространена практика вторичного использования стекла в производстве. Удалось также выявить определенную стратегию использования импортного стекла при изготовлении сосудов «престижных» серий, производимых провинциально-римскими мастерами на заказ для варварской элиты, жившей за пределами Империи.

Для украшений круга восточноевропейских выемчатых эмалей, считавшихся ранее продукцией местного производства, где в качестве сырья для эмалей использовались импортные стеклянные бусы, на основе состава была установлена связь с провинциально-римскими украшениями, для которых эмаль производилась по идентичному рецепту. Это говорит о тесной связи между восточноевропейским и провинциально-римским эмальерным производством.

1. Foy D., Nenna M.-D. Tout feu, tout sable. Mille ans de verre antique dans le Midi de la France. Aix-en-Provence: Édisud. 256 p.

2. Nenna M.-D., Picon M., Vichy M. L'atelier de verrier de Lyon et l'origine des verres "romains" // Revue d'archéométrie. 1997. Vol. 21. P. 81-87.

3. Foy D., Picon M., Vichy M., Thirion-Merle V. Caractérisation des verres de la fin de l'Antiquité en Méditerranée occidentale: l'émergence de nouveaux courants commerciaux // Échanges et commerce du verre dans le monde antique. Actes du colloque de l'AFAV. Aix-en-Provence et Marseille, 7-9 juin 2001 / eds. D. Foy, M.-D. Nenna. Montagnac: Éditions Monique Mergoïl. 2003. P. 41-85.

4. Freestone I. C., Gorin-Rosen Y. and Hughes M. J. Composition of primary glass from Israel // La route du verre: Ateliers primaires et secondaires de verriers du second millinaire av. J.-C. au Moyen-Age / ed. M.-D. Nenna. (Travaux de la Maison de l'Orient méditerranéen 33). Lyon, Maison de l'Orient et de la Méditerranée Jean Pouilloux. 2000. P. 65–84.

5. Glass Making in the Greco-Roman World. / P. Degryse, ed. (Studies in Archaeological Sciences 4). Leuven: Leuven University Press. 2014. 189 p.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, проект № 20-18-00396 «Варвары и Рим в Юго-Западном Крыму: взаимодействие культур».

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТЕКЛА ДРЕВНЕЙ РУСИ: ТРАДИЦИОННЫЕ И «НОВЫЕ» МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Столярова Е.К.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: kath.stoliarova@gmail.com

Одной из важных задач изучения археологических и исторических стекол является определение их химического состава. Впервые такая попытка была предпринята более 200 лет назад. 4 октября 1798 г. химик Мартин Генрих Клапрот на заседании Королевской Академии наук и литературы в Берлине сообщил о результатах химических анализов цветной стеклянной мозаики римского времени. Анализы были проведены с целью определения красителей в стеклянных тессерах.

К середине XX в. было осознано значение технических методов для изучения состава стекла. В 1953 г. на III Международном конгрессе по стеклу в Венеции с докладом по этой проблеме выступил английский исследователь В.Э.С. Тернер. Для изучения составов были предложены такие методы, как химический анализ, т.н. мокрый (именно он был применен в конце XVIII в.) и эмиссионный спектральный – на тот момент относительно новый, относящийся к группе физических методов. Для того чтобы избежать недостатков, имеющих в этих методах, М.А. Безбородов предлагал при исследовании одного предмета сочетать оба анализа. Тем не менее, дороговизна, трудоемкость, длительность процедуры химического анализа, требование больших навесок (от 3 до 5 г) и другие недостатки не позволили широко внедрить его в практику изучения состава древнего стекла. Исследователи чаще обращались к эмиссионно-спектральному анализу как к более дешевому, экономичному, не трудоемкому, быстрому в исполнении. Кроме того, этот метод требовал небольших навесок (не более 0,5 г). В результате для стекол разных эпох и территорий, в том числе и для древнерусских, были выполнены тысячи спектральных анализов состава стекла.

В настоящее время для изучения химического состава древних стекол применяются главным образом физические методы, основная масса которых относится к спектральным. В зарубежной практике широко используются такие «новые», современные методы, как атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия, растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-атомная активация, электронно-зондовый микроанализ.

В России проведение анализов древних стекол «новыми» методами пока еще не поставлено на поток и далеко от стандартной процедуры. Археологические и музейные институты (за небольшим исключением) не имеют собственных лабораторий по осуществлению таких исследований. Специалисты, изучающие стекло, вынуждены

обращаться за помощью в различные организации, владеющие соответствующим оборудованием и методикой. В результате накопление анализов стекла «новыми» методами идет пока не быстрыми темпами. В связи с этим по-прежнему применяется традиционный оптический эмиссионный спектральный анализ, считающийся за рубежом устаревшим. В этих условиях огромное значение приобретает накопленный за предыдущие годы банк данных анализов, проведенных этим способом.

Для превращения результатов, полученных традиционным методом, в надежный инструмент для понимания состава древнего стекла необходимо составить объективное представление о потенциале этих «старых» результатов и о возможностях метода. Этому может способствовать сравнительный анализ результатов исследования состава стекол традиционными и «новыми» методами. Такая работа была проделана нами со стеклами, обнаруженными на территории Древней Руси, состав которых определялся разными методами. В результате были получены данные об областях применения и ограничениях как для традиционных, так и для «новых» методов анализа состава стекол этого времени и региона.

ХУДОЖЕСТВЕННЫЕ СТЕКЛО И КЕРАМИКА: НОВЫЕ ЦВЕТОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Сухарев С.Е.¹, Сычева Г.А.²

¹*Санкт-Петербургская художественно-промышленная академия им. А.Л. Штиглица,*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия*

e-mail: sycheva_galina@mail.ru

Стекло и керамика – древнейшие виды материала, используемого человеком, начиная с каменного века. Однако, технологии производства стекла и керамики и изделий из них развиваются достаточно медленно. Это связано с высокой себестоимостью разработки новых технологий в стекольной и керамической промышленности, а также с медленными темпами экспериментальных исследований этих материалов и их теоретического анализа. Технология производства цветных стекол создавалась методом проб и ошибок. Обмен практическими наработками и знаниями крайне актуален для каждого специалиста, работающего с этими материалами, особенно для студентов художественных направлений, связанных с производством и дизайном изделий из стекла и керамики, как декоративных, так и функциональных. Целью данной работы является систематизация сведений, опубликованных в открытых источниках об опыте исследователей цветного стекла и керамики, а также знакомство читателей с новыми составами стекол. Её актуальность обусловлена резко снизившимся количеством учебников по тематике художественного стекла и керамики и стремительно исчезающими источниками прошлых лет на бумажных носителях. Первый систематический трактат, посвященный исследованиям цветных стекол, появился в 1612 году [1].

Характерной особенностью стекла является его способность пропускать световое излучение. Видимое, ультрафиолетовое и инфракрасное излучение определяются длиной волны. Видимое излучение, т.е. белый свет, который воспринимается зрением, составляет только незначительную часть электромагнитного излучения. Его можно разложить, как показывает опыт Ньютона (рис.1). Если параллельный пучок белого света, проходящий через узкую щель, падает на стеклянную призму, то на экране, расположенном за призмой, обнаруживается последовательность взаимно переходящих цветов, начиная от темно-фиолетового, затем синего, зеленого, желтого, оранжевого и кончая красным.



Рис.1. Опыт Ньютона с призмой

Окрашивание цветного стекла делят на две большие группы: 1) молекулярное (ионное) окрашивание — окрашивающий компонент не образует свою собственную фазу; коллоидное окрашивание — окрашивающий компонент образует свою собственную фазу. В первом случае окрашивание стекла происходит за счет наличия равномерно распределенных (растворенных) молекул красителя. В случае, если окрашивающий компонент не образует свою собственную фазу, максимальное светопропускание обычно находится в диапазоне более коротких длин волн и стекло окрашивается в фиолетовый, синий, зелёный, желтовато-зеленый, желтый вплоть до коричневого цвета. Как правило, молекулярными красителями являются ионы металлов переменной степени окисления: марганца, хрома, железа, меди и др., входящие в состав оксидов. Например, в молекуле оксида меди (I) CuO с ионом кислорода связан ион меди Cu (II), который, находясь в стекле, поглощает кванты красного излучения с длиной волны 800 нм, поэтому стекло выглядит светло-голубым. В свою очередь окружающие ион Cu (II) атомы бесцветного стекла влияют на окраску: можно подобрать состав бесцветного стекла, в котором тот же краситель CuO даст голубовато-зеленый цвет. В таблице 1 приведен цвет стекла при определенной длине волны.

Таблица1. Зависимость цвета от длин волн излучения

Длина волны λ , нм	Цвет	Длина волны λ , нм	Цвет
400-450	Фиолетовый	550-575	Желто-зеленый
250-480	Синий	575-585	Желтый
480-490	Голубой	585-605	Оранжевый
490-510	Сине-зеленый	605-625	Оранжево-красный
510-550	Зеленый	625-760	Красный

В коллоидно окрашенных стеклах современные приборы позволяют обнаружить малые (коллоидные) частицы, которые все же значительно крупнее молекул. Если окрашивающий компонент образует свою собственную фазу коллоидного или кристаллического типа, стекла окрашиваются в желтый, желто-оранжевый вплоть до красного цвета и изменяются в зависимости от тепловой истории стекла в результате «наводки» — повторной тепловой обработки [2]. Смысл ее заключается в том, что при быстром охлаждении расплава получается бесцветное стекло, которое при нагревании до определенной температуры в течение определенного времени приобретает необходимый цвет вследствие образования и роста достаточно больших коллоидных частичек или кристаллов [3]. Окрашивание обусловлено, с одной стороны, окрашивающим воздействием самостоятельно образованных частичек и с другой – явлениями интерференции и рефракции на поверхности раздела между окрашивающими частичками и окружающим стеклом [4]. Окраска стекла зависит от числа, размера частичек и химического состава стекла. В

прозрачном стекле присутствуют коллоидные частицы размерами от 10 до 50 нм. Частицы размерами 100—200 нм дают слабую степень глушения, в стекле появляется «дымка». При дальнейшем укрупнении частиц стекло становится непрозрачным. Рост частиц зависит от температуры и продолжительности нагревания. Окраска этих стекол определяется химическим составом стекол, числом и размерами коллоидных частиц [5].

В работе представлены новые составы стекол в различных стеклообразующих системах, полученных на протяжении последних десятилетий, расширяющих цветовые возможности художественного стекла и керамики. Вариации окраски синтезированных стекол свидетельствуют о присутствии в них окрашивающих элементов в различных валентных состояниях.

1. Antonio Neri. L'Arte Vetraria. Firenze. 1612.
2. Варгин В.В. Производство цветного стекла. Москва, Ленинград: Гизлегпром, 1940. 284с.
3. Даувальтер А.Н. Хрустальные, цветные или опаловые стекла. Москва: Гизлегпром, 1957. 235с.
4. Коцик И., Небрженский И., Фандерлик И. Окрашивание стекла. Издательство: Москва: Стройиздат. 1983. 212с.
5. Сергеев Ю.П. Выполнение художественных изделий из стекла. Москва: Высш. шк. 1984. – 240 с.

Работа выполнена в рамках Госзадания по теме «Природа и структура стекла, механизм и кинетика фазовых превращений» (номер № 0097-2018-0003).

МНОГОСЛОЙНЫЕ МАГНИТНЫЕ ЭКРАНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Чубраева Л.И.^{1,2}, Тимофеев С.С.¹

¹Институт электрофизики и электроэнергетики, РАН, Санкт-Петербург, Россия
²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sergio121@yandex.ru, lidiach@mail.ru

Ферромагнитные элементы статора не только замыкают магнитный поток внутри корпуса машины, но и увеличивают индукцию магнитного поля в зазоре. Влияние ферромагнитного экрана на индукцию магнитного поля и параметры машины зависит от числа пар полюсов и определяется коэффициентом

$$k=1+(R_a/R_0)2p$$

где R_a – средний радиус обмотки якоря, R_0 – внутренний радиус ферромагнитного экрана, p – число пар полюсов индуктора.

Таким образом, по мере увеличения p экран оказывает все меньшее влияния на поле и параметры электрической машины. В низкооборотной ВТСП машине с большим числом пар полюсов, как, например, в синхронных генераторах ветроэнергетических установок, масса ферромагнитного сердечника якоря сравнительно невелика и мало зависит от индукции насыщения материала экрана. В принципе при $p \geq 3$ синхронная машина может и не иметь наружного экрана, поскольку внешнее магнитное поле в многополюсной машине быстро затухает. Но если требования по внешнему магнитному полю являются жесткими, достаточно тонкий ферромагнитный экран многополюсной электрической машины предпочтительно изготавливать из ленточных аморфных сплавов.

В настоящее время рассматриваются два способа уменьшения массы ферромагнитных экранов: многослойные цилиндрические конструкции с изоляционными промежутками и экраны из более совершенных магнитомягких материалов с повышенной индукцией насыщения.

Наиболее эффективными многослойные экраны становятся с увеличением $\mu > 100$. Это

может быть продемонстрировано на примере предельного случая — замены одного экрана большой толщины пятью практически бесконечно тонкими экранами. До $\mu \sim 900$ экран из одной оболочки является более эффективным, а при $\mu = 1000$ коэффициент экранирования многослойного экрана более чем в 2.5 раза превышает $k_{\text{экр}}$ однослойного (рис. 1).

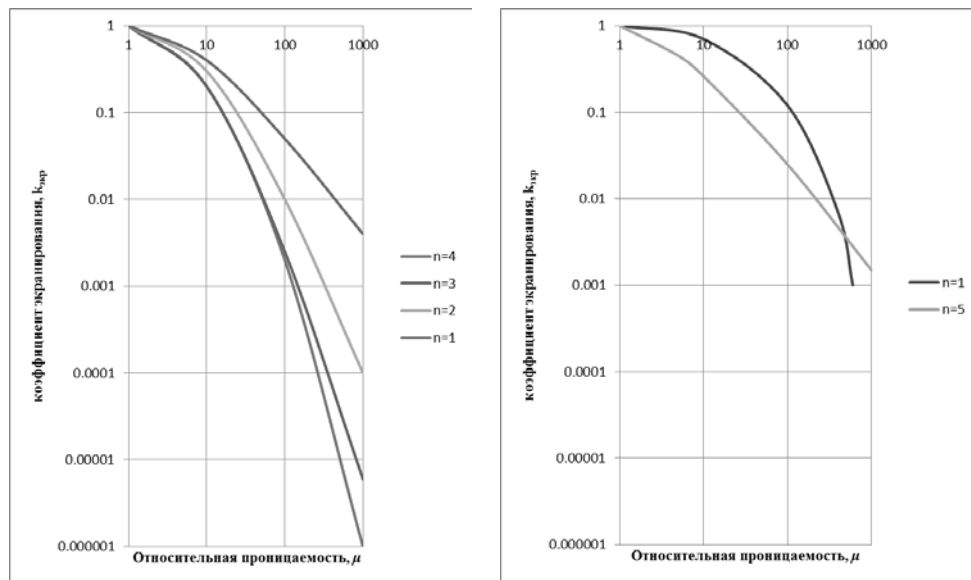


Рис. 1. Коэффициент экранирования многослойного экрана.

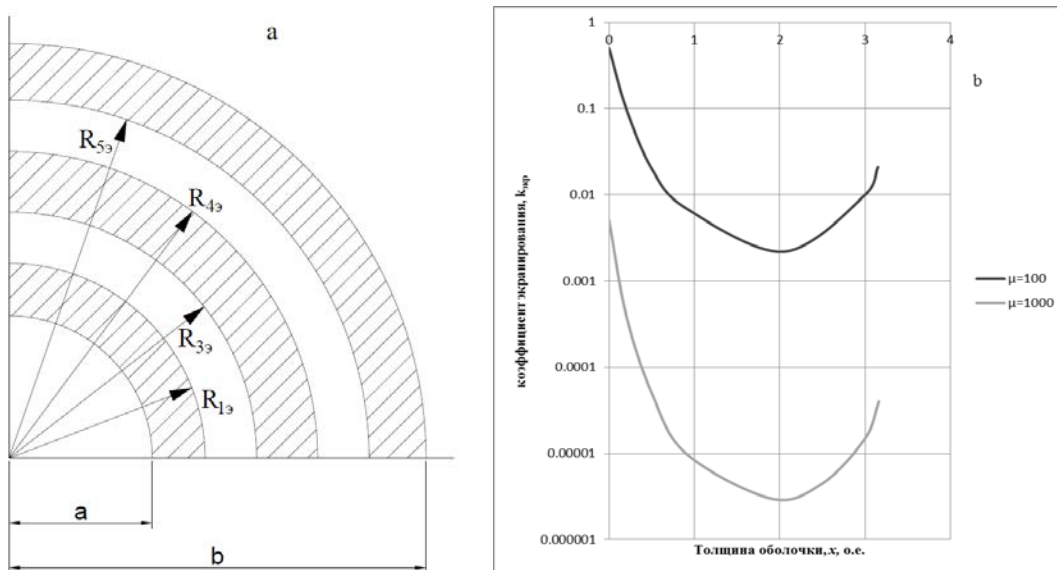


Рис. 2 – Оптимизация многослойных экранов: а – расчетная схема, б – результаты оптимизации экранов

Оптимизация поперечных размеров многослойного экрана может быть проведена из следующих условий:

$$R_0 = a, R_{1э} = a - x, R_{3э} = a + (x + y),$$

$$R_{4э} = b - (x + y), R_{5э} = b - x, R_6 = b,$$

(рис. 2, а), а также

$$3x - 2y = b - a, y = \frac{b-a}{2} - \frac{3}{2}x, \left(0 < x < \frac{b-a}{3}\right),$$

где x — толщина оболочки, y — зазор между оболочками.

На основании этих выражений могут быть определены значения коэффициента экранирования для конкретных величин μ , a , b . Расчеты, выполненные для случая $a=5$ о.е., $b=15$ о.е., $\mu=100$ и $\mu=1000$, дают возможность построить кривые, приведенные на рис. 2, б. Из этих кривых видно, что наилучшие условия экранирования могут быть получены, если толщина каждой оболочки для данного конкретного случая приблизительно равна 2. Эффективность экранирующей системы не всегда тем выше, чем больше толщина экрана.

Таким образом, создание ферромагнитного экрана с промежуточными изоляционными прослойками позволяет создать эффективную систему экранирования, обеспечивая тем самым снижение массы ферромагнитной части якоря и электрической машины в целом. Сравнительно тонкие цилиндрические оболочки могут быть получены в процессе намотки лентой из металлических стекол, не требующей дополнительного электроизоляционного покрытия.

Работа выполнена в рамках государственного задания РАН (2019-2021гг.)

ФОРМИРОВАНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТРУКТУР В ОБЪЕМЕ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Федотов С.С., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Пиянзина К.И., Михайлов А.А., Сигаев В.Н.

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: ssfedotov@muctr.ru

Объем создаваемой человечеством информации растет в геометрической прогрессии, что определяет необходимость поиска новых материалов и технологий для ее записи, считывания и надежного долговременного хранения. Одним из перспективных методов записи является микромодифицирование термостойких материалов фемтосекундными лазерными импульсами. Фокусировка таких импульсов в объеме диэлектриков позволяет осуществлять структурные перестройки, управляемым образом изменяя оптические свойства материала в микромасштабе. Управление оптическими свойствами микрообластей с помощью лазерного пучка дает возможность кодирования в них цифровой информации как в одноканальном режиме, так и в режиме многоуровневого кодирования. Для практического применения такой памяти требуется найти материал носителя, который обеспечил бы как высокую скорость и надежность записи/считывания, так и отсутствие старения материала, приводящего к постепенной утрате записанной информации, при его устойчивости к агрессивным факторам окружающей среды.

Нами продемонстрировано формирование двулучепреломляющих структур пучком фемтосекундного лазера в нанопористом стекле [1,2,3]. Показано, что за поляризационно-зависимое двулучепреломление отвечают полости с эллиптическим сечением, большая ось которого ориентирована перпендикулярно поляризации лазерного пучка [1]. Исследована динамика формирования такой полости: показано, что под действием одного лазерного импульса формируется полость с круглым сечением, а последующие импульсы вытягивают ее перпендикулярно плоскости поляризации. Установлено, что сформировать двулучепреломляющую структуру в нанопористом стекле можно и с помощью одного фемтосекундного импульса, разложенного в гребенку с несущей частотой 10 МГц [2]. Демонстрирована возможность записи и считывания данных с многоуровневым

кодированием в ориентации двулучепреломления (3 бита в каждой точке записи). Продемонстрирована термическая стабильность записанного массива при выдержке 700°C в течение 24 часов [3].

1. S.S. Fedotov, A.S. Lipatiev, M.Yu. Presniakov, G.Yu. Shakhgildyan, A.G. Okhrimchuk, S.V. Lotarev, V.N. Sigaev, Opt. Lett., **44**, 5424 (2020).

2. S.S. Fedotov, A.G. Okhrimchuk, A.S. Lipatiev, A.A. Stepko, K.I. Piyanzina, G.Yu. Shakhgildyan, M.Yu. Presniakov, I.S. Glebov, S.V. Lotarev, V.N. Sigaev, Opt. Lett., **43**, 1 (2018).

3. A.S. Lipatiev, S.S. Fedotov, A.G. Okhrimchuk, S.V. Lotarev, A.M. Vasetsky, A.A. Stepko, K.I. Piyanzina, G.Yu. Shakhgildyan, I.S. Glebov, V.N. Sigaev, Appl. Opt. **57**, 1 (2018)

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00684.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Чубраева Л.И.^{1,2}

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия*
e-mail: lidiach@mail.ru

Большинство металлов и сплавов, используемых в промышленности, имеют упорядоченную кристаллическую структуру. Во второй половине XX века было установлено, что при сверхвысоких скоростях охлаждения вещества из жидкого состояния (со скоростью $> 10^6$ °C/с) подавляется рост кристаллов. В этом случае при затвердевании образуются неупорядоченные структуры. Сплавы с такой структурой получили название аморфные металлические сплавы или металлические стекла. Аморфные металлические сплавы полностью изотропны, их свойства во всех направлениях совершенно одинаковы, что является их безусловным достоинством. Металлические стекла – это металлические твердые вещества, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Это придает им целый ряд отличий от обычных кристаллических металлов. Уникальный характер металлических стекол проявляется в их физико-механических и химических свойствах. В настоящее время применяются два типа металлических стекол: аморфные сплавы и нанокристаллические сплавы из аморфных прекурсоров [1].

Применение металлических стекол позволило решить следующие задачи, обеспечившие совершенствование криогенных электротехнических устройств:

1. Снизить потери в магнитопроводах криогенных электротехнических устройств при их размещении в зоне низких температур (77,3 К и ниже) [1].
2. Упростить создание модельных электротехнических устройств, заменив сложные технологические процессы, связанные с изготовлением шихтованных магнитопроводов, на достаточно простую намотку магнитопроводов из ленточных сплавов.
3. Применить новые оригинальные технические и технологические решения для сверхпроводниковых электротехнических устройств.

Сетевые трехфазные трансформаторы с обмотками высшего и низшего напряжения при повреждении обмоток практически неремонтопригодны. Нам удалось разработать конструкцию криогенного трансформатора с обмотками из высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) и цилиндрическими магнитными сердечниками из аморфного сплава (рис. 1), в котором в случае пробоя обмоток и необходимости их замены они могут быть просто извлечены из трансформатора. Трансформатор собирается из трех цилиндров: внутренний цилиндр с тремя фазами обмоток низшего напряжения, закрепленными в конструкции из стеклопластика; промежуточный цилиндр с тремя фазами обмоток высшего напряжения в каркасе из стеклопластика и наружный цилиндр, содержащий магнитный

сердечник из металлического стекла.

Совершенствование технологии изготовления магнитных сердечников из ленточных аморфных и нанокристаллических сплавов показало их привлекательность при создании сверхпроводниковых электротехнических устройств. При разработке криогенного синхронного генератора с ВТСП обмоткой якоря было принято новое решение: обмотка из ВТСП-ленты вследствие ее анизотропии размещалась в ферромагнитных пазах, чтобы радиальная составляющая магнитного поля была перпендикулярна узкой стороне ВТСП-ленты. Механическая обработка ленты невозможна, поэтому было принято решение собрать магнитопровод из двух частей: цилиндрического ярма, состоящего из нескольких колец, и зубцовой зоны из отдельных зубцов, сформированных из аморфной ленты необходимой ширины (рис. 2). В образовавшиеся пазы укладывается двухслойная концентрическая седлообразная обмотка статора, выполненная без отгиба лобовых частей. После ее укладки и крепления сверху одевалось цилиндрическое ярмо, состоящее из отдельных галет. Ширина галеты выбиралась на основании расчета потерь в магнитопроводе. Вся конструкция крепилась в криостате и охлаждалась жидким азотом. Криогенные испытания генератора показали, что это решение себя полностью оправдало.

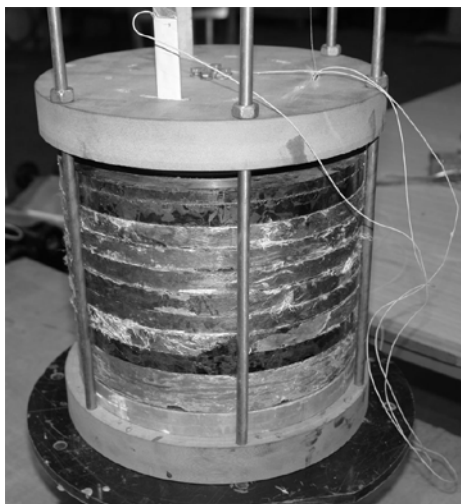


Рис. 1. Трехфазный ВТСП трансформатор с магнитопроводом из металлического стекла и возможностью замены обмоток высшего и низшего напряжения.

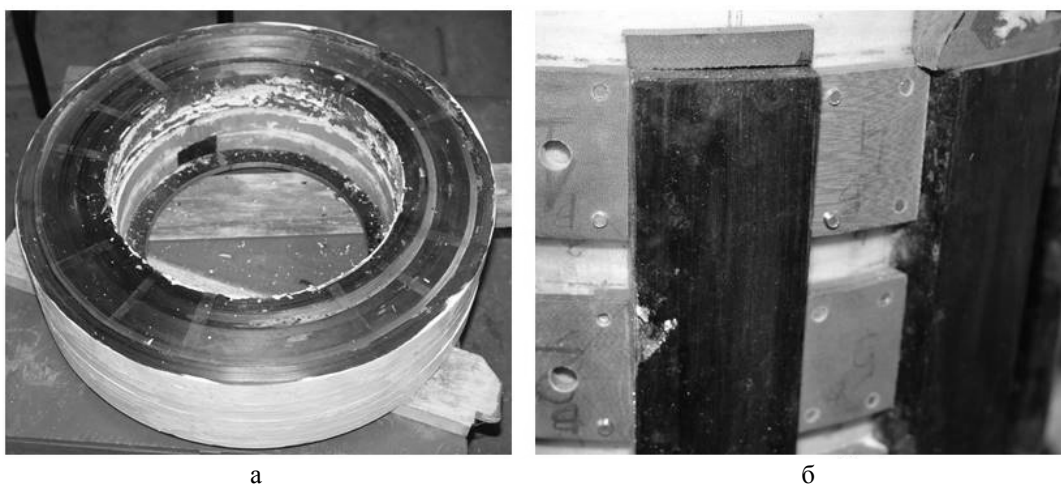


Рис. 2 Пример создания пазовой конструкции сердечника якоря из аморфного сплава: а) диски, образующие цилиндрическую часть сердечника, б) пазы из ленты, в которые укладываются катушки ВТСП обмотки якоря.

Ферромагнитные сердечники статоров криогенных электрических машин являются одним из наиболее массивных элементов. Применение ленточных аморфных или нанокристаллических сплавов позволяет создавать многослойные магнитные экраны статора, имеющих уменьшенную массу без снижения экранирующих свойств [2].

1. Чубраева Л.И. Исследование физических свойств металлических стёкол при криогенных температурах // Физика и химия стекла, 2018, т. 44 в. 2. С. 157-168.

2. Тимофеев С.С., Чубраева Л.И. Многослойные магнитные экраны с использованием металлических стекол // Третья Российская конференция «Стекло: наука и практика» GlassSP2021», Тезисы доклада. 2 с.

Выполнено в рамках работы по Госзаданию РАН (2019-2021 гг.).

ДЕКОР СТЕКЛЯННЫХ БРАСЛЕТОВ ИЗ ХЕРСОНЕСА ТАВРИЧЕСКОГО (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)

Чугунова К.С.¹, Плохов А.В.²

¹Государственный Эрмитаж, Санкт-Петербург, Россия

²Институт истории материальной культуры, РАН, Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: askachu@yandex.ru

Среди стеклянных украшений, найденных при исследовании XX квартала в северном районе Херсонеса Таврического (византийском Херсоне) в 2018-19 гг., в наибольшем количестве представлены браслеты. Всего в эти годы в отложениях, датированных на основании монетных находок и керамики IX-XIII вв., было зафиксировано 199 обломков таких изделий. Археологический контекст обнаружения, датировка, морфологические характеристики браслетов подробно освещены в специальной работе [1]. Только небольшая часть браслетов – 41 экземпляр – имеет декор. На большинстве находок это в большей или меньшей степени сохранившийся геометрический или растительный орнамент, выполненный цветными эмалями, золотом и серебром. Всего пять обломков имеет накладной декор, состоящий из закрученных по спирали стеклянных нитей.

Для исследования технологии производства браслетов были отобраны фрагменты различных типов, орнаментированные, как поверхностной росписью (рис. 1, а, в, г), так и перевитые цветным стеклом (рис. 1, б). Всего в Отделе научно-технологической экспертизы Государственного Эрмитажа было рассмотрено 22 предмета. Из них – методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) изучен 21 экз., методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) – 7 экз. (табл. 1), методом рентгенофазового анализа (РФА) – 1 экз.

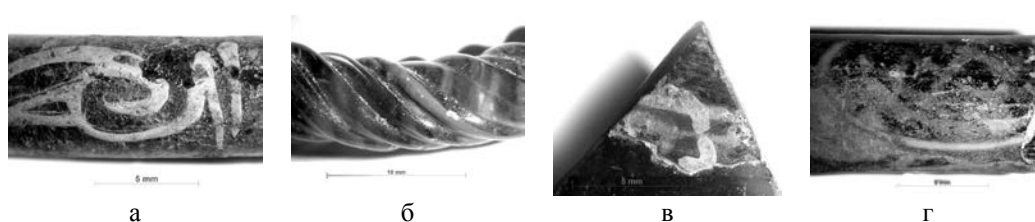


Рис. 1. Примеры изучаемых стеклянных браслетов

Кроме двух, все исследованные браслеты выполнены из прозрачного стекла, что не всегда очевидно из-за сильнейшей коррозии. Большая часть украшений имеет окрас синего цвета различных оттенков (от голубого до темно-синего, 13 экз., рис. 1, а, г). Семь браслетов выглядят черными (из них два действительно черные – непрозрачные, пять – на просвет являются темно-фиолетовыми), и по одному предмету – коричневого (рис. 1, в) и зеленого стекла (рис. 1, б). У двух крученых браслетов стержни синего и зеленого цветов, украшены нитками белого (?) и/или красного глушенного стекла (рис. 1, б).

Химические типы стекла стержней браслетов определялись (на основании результатов РСМА, 7 экз.) по методу В.А. Галибина [2, 69]. Большинство образцов относятся к зольному стеклу. Предположительно сырьем могла служить зола солончаковых растений (галофитов) [2, 87]. Один предмет, по-видимому, выполнен с использованием природной соды.

Методами РФЛА и РСМА определены элементы-красители основы браслетов. Для синего стекла хромофорами являются ионы кобальта Co^{2+} (11 экз.) и/или меди Cu^{2+} (2 экз.); медь в состоянии Cu^{2+} придает зеленый оттенок стеклу, но уже в иной концентрации (рис. 1, б); она же, но в виде молекулярного красителя ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) дает непрозрачный печеночно-красный цвет (рис. 1, б); темно-фиолетовое стекло красят ионы марганца Mn^{3+} ; два черных непрозрачных фрагмента окрашены молекулярным красителем MnO_2 ; за коричневое стекло отвечают ионы железа Fe^{3+} (рис. 1, в) [2, 46].

Изучение поверхностной росписи показало, что в качестве красителей были использованы как минеральные пигменты, так и благородные металлы. Следует отметить, что первоначальный цвет орнамента зачастую сильно искажен вследствие археологизации предмета.

В двух случаях элементом-красителем *красного* орнамента выступает железо (очевидно, в качестве пигмента использовалась охра). В одном случае – медь.

Красителем декора *желтого* цвета является соединение олова со свинцом (6 экз.; рис. 1, а, в). Для одного браслета (рис. 1, в; табл. 1, I) проведен рентгенофазовый анализ желтой росписи. Дифрактограмма соответствует пигменту – свинцово-оловянная желтая (II типа) ($\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$).

Роспись *белым* цветом на четырех браслетах получена с помощью серебра (рис. 1, г; табл. 1, I7). Еще на четырех фрагментах на грани чувствительности прибора зафиксировано серебро (?) на местах орнамента неопределенного цвета. На одном браслете белый цвет получен с помощью олова (табл. 1, I), оно является одновременно и красителем и глушителем.

Металлическое золото в качестве декора встречено на пяти браслетах (рис. 1, г; табл. 1, I7).

На данном этапе исследования, в пяти случаях уверенно установить краситель декора не удалось.

Итак, определены хромофоры основы стекла (22 экз.) и материалы декора (17 экз.) браслетов; определен один из минеральных пигментов поверхностной росписи (1 экз.). Все полученные результаты хорошо согласуются с опубликованными данными [1, табл. I; 3, 1026-1034]. Устойчивой корреляции между химическим составом материалов, типологией и датировкой браслетов, на данном этапе исследования, не выявлено.

Таблица 1. Примеры результатов РСМА, вес.% оксида

N	Анализ	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	MnO	FeO	CoO	CuO	Ag_2O	SnO_2	Au_2O_3	PbO
1	Коричнев.осн.	12,9	2,0	3,2	61,6	2,1	8,9	4,3	3,0	<d.l.	0,1	<d.l.	~0,1	<d.l.	0,2
	Красная эмаль	0,8	1,3	7,2	28,6	2,0	5,7	3,5	49,5	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
	Белая эмаль	0,6	0,5	6,2	21,1	1,1	1,2	2,3	1,5	<d.l.	<d.l.	<d.l.	65,2	<d.l.	<d.l.
	Жёлтая эмаль	0,9	0,4	3,7	19,0	1,2	4,0	1,4	1,8	<d.l.	<d.l.	<d.l.	20,3	<d.l.	45,8
17	Синяя основа	16,1	2,2	3,9	65,5	1,5	6,6	0,4	1,5	<0,1	0,2	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,2
	Белая эмаль	11,2	1,8	3,0	67,8	2,0	7,3	0,5	1,9	~0,1	0,9	1,3	~0,1	<0,1	0,3
	Золот. роспись	3,1	1,0	4,7	49,3	2,2	3,8	0,2	2,0	<d.l.	0,3	0,8	<0,1	30,9	<0,1

Cl, S, P, Ti – сл.; <d.l. – ниже предела обнаружения

1. Плохов А.В., Новоселова Н.Ю., Егорьков А.Н. Стекланные браслеты византийского Херсона: морфология и химический состав (по материалам раскопок 2018 г.) // Международная научная конференция памяти Ю. Л. Шаповой. М., в печати.
2. Галибин В.А. Состав стекла как археологический источник (Труды ИИМК РАН, Т. IV). СПб: Петербургское востоковедение, 2001. 216 с.
3. Bugoi R., Poll I., Mănucu-Adameşteanu Gh., Calligaro T., Pichon L., Pacheco C. PIXE–PIGE analyses of Byzantine glass bracelets (10th–13th centuries AD) from Isaccea, Romania // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2016. Vol. 307.P. 1021–1036.

Благодарим руководителя Херсонесской экспедиции Государственного Эрмитажа Н. Ю. Новоселову за возможность работать с материалами раскопок.

Работа А.В. Плохова выполнена в рамках программы ФНИ ГАН по теме государственного задания №0184-2019-0007.

**CORRESPONDENCE
PARTICIPATION**

**ЗАОЧНОЕ
УЧАСТИЕ**

СИНТЕЗ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОХРОМОВОГО ШЛАМА

Бабинова А.А., Павлушкина Т.К.
АО «Институт стекла», Москва, Россия
e-mail: Alxglass@mail.ru

В настоящей работе рассматривается проблема утилизации железохромового шлама, получаемого в процессе хроматного производства. Техногенные отходы содержат около 8-10 % хрома, который является токсичным и отравляет воду, почвы и негативно влияет на жизнедеятельность живых организмов [1]. Наиболее выгодным решением проблемы ликвидации и рециклинга техногенных отходов – возвращение отходов в процесс техногенеза. Этот метод является актуальным как в экологическом, так и в экономическом плане.

Цель данной работы – оценка возможности использования техногенных отходов монохроматного производства в качестве основного сырьевого компонента для синтеза стекломатериалов.

Шлам представляет собой сухой остаток после гидрометаллургического извлечения хрома из руды [2]. Для исследований были предоставлены пробы двух видов: сухой порошкообразный материал светло-зеленого цвета и глинообразный вязкий материал.

Состав шлама отличается невысоким содержанием оксидов кремния, алюминия, железа, что может затруднить процессы силикато- и стеклообразования. Сложная кристаллическая структура может привести к образованию новых кристаллических фаз и образованию дефектов в стекломассе (ширы, свили, твердые включения). Гранулометрический состав исходного шлама неоднородный, встречаются твердые включения размером до 3 мм и требует просеивания через сито 125 мкм.

Для проведения экспериментов по синтезу стекла с использованием шлама в качестве основного сырья учитывались нестабильность химического состава, а также наличие в составе примесей, не входящих в основной состав стекла.

Поскольку в составе хромового концентрата содержится малое количество стеклообразователей и крайне малое содержание щелочных оксидов, проводили дошихтовку компонентами, способствующими образованию расплава. Применяемые материалы: песок кварцевый ГОСТ 22551-77. Марка Б-100-1; сода кальцинированная ГОСТ 5100-85. Марка Б, сорт 1.

Соотношение компонентов выбиралось с условием применения наибольшего количества шлама и меньшего количества сырьевых материалов для подшихтовки. Расчет количества вводимых в шихту компонентов проводили по общепринятой в стекловарении методике с учетом летучести и химизма разложения при высокотемпературной обработке.

Варки проводились в корундовых тиглях объемом 1000 мл в лабораторной электропечи с карбидокремниевыми нагревателями. Тигель с шихтой помещали в холодную печь и нагревали до образования расплава. Стекломасса вырабатывалась в ёмкость с водой для получения гранулированного материала или путем отливки в виде пластин. Отработаны температурно-временные параметры отжига стекол.

Проведенные исследования показали, что оптимальным составом для получения однородной, полностью проваренной стекломассы является следующее содержание компонентов в масс. %: 50 шлама, 40 SiO₂, и 10 Na₂O.

Полученный материал может использоваться в качестве основного сырья для получения декоративно-облицовочных плиток такого типа как стеклокерамит, а также в качестве наполнителя в дорожном строительстве.

1. Антипов А. С., Низов В. А. Рецикл хроматных шламов в производство хромовых соединений // Энерго-и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии.- Екатеринбург, 2013. – 2013. – С. 249-251.

2. Авербух Т.Д., Павлов П.Г. Технология соединений хрома. Изд. 2-е, испр. Л.: Химия, 1973. 336 с.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКОЛ, ИНЕРТНЫХ К РАЗРУШАЮЩЕМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ МИКРОМИЦЕТОВ

Бабинова А.А., Павлушкина Т.К.
АО «Институт стекла», Москва, Россия
e-mail: Alxglass@mail.ru

Плесневые грибы в результате естественного метаболизма выделяют группы органических кислот, вступающих во взаимодействие с ионами щелочеземельных элементов-модификаторов структурной сетки, и разрушают стекло в результате гидролиза. Во влажной атмосфере поверхность стеклянных деталей может терять прозрачность за счет развития грибов, большинство из которых развивается в кислой среде.

В разрушении неорганических силикатных стекол помимо химических факторов немаловажную роль играют биохимические процессы. [1]. Известно, что микроорганизмы такие, как бактерии, грибы и актиномицеты, находящиеся в почве, разрушают природные силикаты. В земной коре кремний является одним из самых распространенных элементов, в связи с чем микромицеты стали активными биологическими разрушителями природных силикатов. [2,3].

Оптические изделия из силикатных стекол (линзы, окуляры, полированные стекла и т.д.) часто покрываются налетом, особенно во влажной атмосфере, имеющим биологическое происхождение, появление которого связано с действием микроорганизмов, имеющих мицелий, в частности грибов. Помутнение стекол происходит из-за органических кислот, выделяемых грибами и разрушающих поверхность стекла. После удаления мицелия на поверхности стеклоизделий остается рельефный рисунок, глубина которого достигает нескольких десятков микрон.

В работе исследовано взаимодействие стекол с некоторыми видами плесневых грибов, таких как *Aspergillus niger*, *Aspergillus terrus* и *Trichoderma*.

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.049-91 – методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. Сущность метода заключается в выдерживании образцов стекол, зараженных спорами грибов, в условиях оптимальных для их развития с последующей оценкой грибостойкости по степени повреждения. Причем опыты проводили при отсутствии минеральных и органических загрязнений, т.е. образцы заражали спорами плесневых грибов в стерильной дистиллированной воде. Грибы росли только на питательных веществах, содержащихся в стекле.

Больше всего грибы растут на кварцевом стекле, что можно объяснить тем, что поверхность кварцевого стекла является нейтральной. Кварцевое стекло неустойчиво к действию плесневых грибов, поверхность зарастала на 50% через неделю. Введение в состав оксида алюминия способствовало повышению грибостойкости. При соотношении оксида кремния к оксиду алюминия 1:1 наблюдается подавление роста грибов на 15-20 суток.

Большинство грибов развивается в кислой среде. Продуктами метаболизма являются органические кислоты, такие как лимонная, уксусная, щавелевая и т.д., которые подкисляют субстрат.

Оксиды амфотерных металлов изменяют рН среды и губительно влияют на рост плесневых грибов.

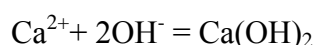
Заращение поверхности особенно сильно на краях образцов. В обычных условиях часто поражение силикатных стекол вызывается *Aspergillus niger* или другими аспергиллами, отличительной особенностью которых является способность к росту на достаточно сухих поверхностях за счет атмосферного увлажнения.

Обнаружено, что процесс деструкции стекол связан с его химическим составом и структурой. Найдена взаимосвязь грибоустойчивости стекол с величиной силы поля катионов-модификаторов, входящих в состав стекла, причем с увеличением силы поля катионов возрастает инертность стеклоизделий к действию плесневых грибов.

Исследование образцов листовых силикатных стекол показало, что некоторые из них содержат питательные вещества в небольшой концентрации, что способствует незначительному развитию плесневых грибов на поверхности исследуемых стекол. Такие стекла невозможно хранить на складах с повышенной влажностью из-за повреждения поверхности и снижения светопропускания. Выяснилось, что отличия и особенности технологических операций, используемые на стекольных заводах, могут заметно сказываться на химическом составе поверхности стеклоизделий и привести к утрате исходных оптических и механических свойств во время хранения и эксплуатации в условиях повышенной влажности окружающей среды.

Способ выработки стеклоизделий, в частности медицинского назначения, таких как ампулы, пробирки и бутылочки, имеет огромное значение. Например, бутылки из боросиликатного стекла, выдутые вручную, более инертны, чем бутылки, полученные механизированным способом [4].

Обнаружено, что в поверхностном слое щелочалюмосиликатных стекол в основном изменяется содержание оксида кальция за счет интенсивного взаимодействия катиона Ca с ионом OH, образующимися в результате гидролиза основных продуктов метаболизма грибов.



Часть ионов алюминия, входящих в состав стекла, под действием влаги способна гидролизироваться с образованием гидроксида алюминия, который, обладая амфотерными свойствами, ведет себя в среде с микромицетами как кислота, подавляя разрушение. Увеличение в составе стекла оксида алюминия приводит к повышению их грибоустойчивости в среде щелочных продуктов метаболизма гриба, так же как и в среде 1н. NaOH.

Исследование грибоустойчивости фосфатных стекол показало, что наиболее инертными являются стекла, содержащие в своем составе оксиды алюминия, кальция, лантана, цинка и бора. Содержание оксида бора должно находиться в пределах 8-12 масс. % Введение в матрицу стекла оксидов переходных элементов в небольших (1,5-4,0) количествах, так же как и оксидов редкоземельных элементов с концентрацией от 0,2 до 2,0 масс.%, способствуют повышению грибоустойчивости оптических стекол, используемых в стандартных условиях.

В результате проведенного исследования обнаружено, что к наиболее химически устойчивым стеклам относятся те, которые содержат в своем составе катионы с большей силой поля и высокой поляризующей способностью, в основном это трехзарядные катионы или катионы с легко деформируемой внешней электронной оболочкой, обладающие высокой поляризуемостью, т.е. катионы d-элементов.

Немаловажную роль играет состояние поверхности стеклоизделий – поврежденная поверхность, имеющая микротрещины и каверны, более активно подвергается воздействию субстанции грибов и обрастанию микромицетами.

1. Бобкова Т.С. Экология грибного повреждения промышленных материалов // Биоповреждения, М. 1985. с.70-75.
2. Ильичев В.Д., Бочаров Б.В., Биоповреждения // М., Высшая школа, 1987, с.352
3. Пехташева Е.Л., Биоповреждения и защита непродовольственных товаров // М. Мастерство. 2002. с. 224.
4. Adams P.B. New Scientists, 1969. 41. N 630. 25-37.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ ИТТРИУМ-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ РАДИОТЕРАПИИ МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

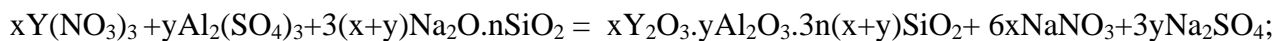
Баграмян В. В., Саргсян А. А., Князян Н.Б., Казарян А.А., Григорян Т.В.,
Хостоян Ф.А., Асланян А.М.

*ИОНХ им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Ереван, Республика Армения
e-mail: v_bagramyan@mail.ru*

В настоящей работе представлены результаты разработки нового метода синтеза стеклянной шихты состава $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ (YAS). Выбор этого стекла обусловлен его уникальными физико-механическими свойствами – жаропрочностью, низким коэффициентом термического расширения, пониженной кислородной проводимостью при высоких температурах. Стекла на основе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ – перспективные материалы для применения в качестве квантовых генераторов, модуляторов светового пучка, гидродинамических преобразователей, жаростойких и бездислокационных материалов, высокотемпературных покрытий [1]. При облучении микрошариков из стекла системы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ тепловыми нейтронами образуется короткоживущий изотоп $Y\ 90$ (время полураспада 64,1 ч), который является чистым γ -излучателем с максимальной энергией 2,28 МэВ [2]. Последнее время стекла на основе YAS системы используются в виде стеклянных микросфер для лечения онкологических заболеваний, поскольку они устойчивы к радиационным повреждениям, нетоксичны, химически стойкие и практически нерастворимы в воде (1 гидролитический класс водостойкости), что исключает проблему вымывания радиоактивного материала [3]. Однако производство стекол этой системы требует новых разработок, поскольку они тугоплавкие и короткие. Варка YAS стекла осуществляется при температурах 1600-1650°C.

В настоящей работе представлены результаты исследований разработки нового микроволнового метода синтеза гидротермальной комплексной стекольной шихты состава иттрий - алюминий силикатного стекла.

Синтез шихты осуществляли в микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”, в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Условия синтеза: частота микроволн – 2,45 ГГц, температура – 95-100°C, давление – атмосферное, время – 30 минут. Синтез осуществляли взаимодействием растворов нитрата иттрия, сульфата алюминия и полученного из горных пород силиката натрия [4], поддерживая pH среды 7,0. Расчеты проведены согласно реакции для получения данного состава стекла:



Концентрации исходных растворов составляют 0,5 – 1,0 М. Полученный осадок – сложный силикат Y и Al, фильтруется, промывается для удаления нитрат, сульфат и натрий ионов и сушится при температурах 180 – 200 °С до влажности 5 – 10%. Получается гомогенный тонкодисперсный белый аморфный порошок – стекольная шихта, готовая для варки.

Проведено сравнительное исследование варки традиционной и комплексной стекольной шихты YAS стекла состава (в мас.%): $Y_2O_3-43,37$; $Al_2O_3-22,09$; $SiO_2-34,54$, в электрической печи марки ЛНТ 08/17 фирмы “Nabertherm”.

Сравнение температурно – временных режимов варки и выработки YAS стекол (рис.1), полученных традиционным и гидротермально – микроволновым способами, свидетельствуют о том, что варка гидротермальной шихты длится намного быстрее (а) по сравнению с традиционной шихтой (б). Это обусловлено тем обстоятельством, что

силикатообразование уже осуществлено в процессе жидкофазного синтеза комплексной стекольной шихты.

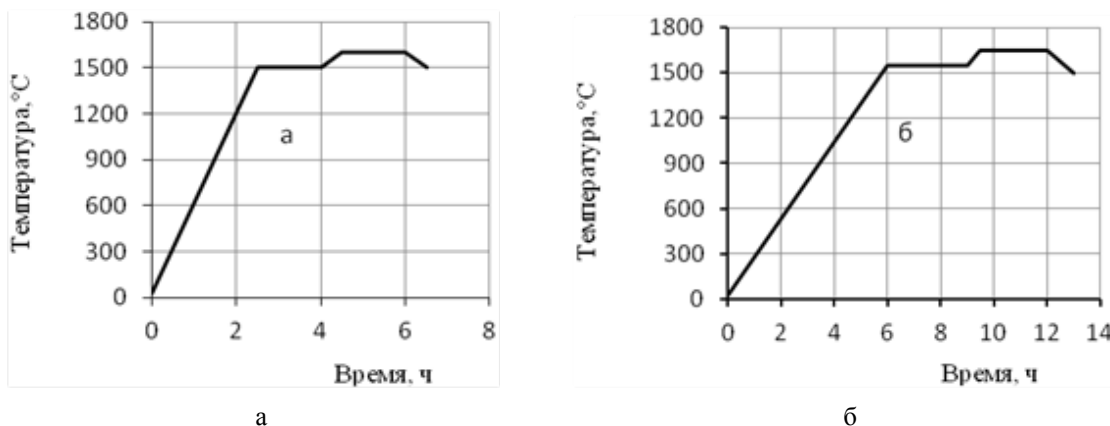


Рис.1. Температурно-временной режим варки и выработки YAS стекол:
а – гидротермальная шихта; б – традиционная шихта.

Проведены физико-химические исследования полученных шихт и стекла. Рентгенофазовый анализ показал аморфную структуру шихты и стекла. Полученное YAS стекло имеет следующие характеристики: по химической стойкости относится к I гидролитический классу; средний ТКЛР в интервале температур 20 – 300°C = $(54,1) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, t_g – 900°C, $t_{нд}$ – 940°C, ρ – 3,45г/см³.

Т.о., при гидротермально – микроволновом методе синтеза шихты состава $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ стекла, гомогенизация и силикатообразование осуществляются при низких температурах, в процессе синтеза шихты. Синтезированная комплексная стекольная шихта имеет следующие преимущества:

- сокращается время варки стекла в два раза;
- снижается температура варки на 50°C;
- используется дешевое сырье – раствор силиката натрия, полученный из горных пород.

Разработанный микроволновый метод синтеза гидротермальной комплексной стекольной шихты экономически выгодный и экологически чистый.

1. Liang Wu, Guanghua Liu, Jiangtao Li, Bin He, Zengchao Yang, Yixiang Chen Dependence of glass-forming ability on starting compositions in $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system // *Ceramics – Silikáty*. 2011. V. 55. No 3. P. 228-231.
2. Kossert K., Schrader H. Activity standardization by liquid scintillation counting and half-life measurement of ^{90}Y // *Appl. Radiat. Isot.* 2004. V. 60. P. 741-749.
3. Sigaev V.N., Atroschenko G.N., Savinkov V.I., Sarkisov P.D., Babajew G., Lingel K., Lorenzi R., Paleari A. Structural rearrangement at the yttrium-depleted surface of HCl-processed yttrium aluminosilicate glass for ^{90}Y -microsphere brachytherapy // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 1. No 133. P. 24–28.
4. Bagramyan V.V, Sargsyan A.A., Ponzoni C., Rosa R., Leonelli. Microwave C. Assisted Preparation of Sodium Silicate Solutions from Perlite // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2015. V. 49. No. 5. P. 731-735.

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОСТАВЛЯЮЩИХ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И АЛГОРИТМОМ ПОИСКА СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИАМАГНЕТИКОВ НАНОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ

Блинов Л. Н., Полякова В. В.
СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Blinov_In@spbstu.ru

На основе анализа магнитных свойств диамагнитных неорганических материалов, высказаны и предложены некоторые возможности предпочтительного использования ряда стеклообразных и кристаллических неорганических материалов нанометрового диапазона для применения в медицине и онкологии. Указанный подход базируется на фундаментальном соотношении составляющих магнитной восприимчивости валентных электронов для неорганических материалов, в том числе для полупроводников, ионных кристаллов, стекол и других.

С учетом полученных данных, из магнитных свойств для оценки и анализа больше всего подходит парамагнитная, поляризационная составляющая Ван Флека χ_p , и особенно отношение парамагнитной составляющей валентных электронов $\chi_p^{вал}$ к диамагнитной составляющей тех же валентных электронов $\chi_d^{вал}$:

$$\chi_p = \frac{2}{3} N \sum_{l \neq k} \frac{|\langle l | M^{(0)} | k \rangle|^2}{E_l - E_k}, \quad \chi_d^{вал} = - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{вал} \langle r^2 \rangle.$$

Отношение определяет суммарную возможность взаимодействий наночастиц с другими частицами неорганического и органического происхождения с учетом потенциальных валентных возможностей атомов наночастиц и их места в Периодической системе элементов.

При воздействии на слабомагнитное твердое тело внешних факторов, растет его парамагнетизм, в значительной мере определяемый парамагнетизмом Ван Флека. Было также показано, что у неорганических наноматериалов, больше всего используемых в онкологии (Au, Ag, Ti, C, CdS и др.) он растет заметно больше других. Именно парамагнитная слагаемая, определяемая валентными электронами, ответственна за суммарную активность наночастиц, являясь, образно говоря, их своеобразным «ванфлековским протуберанцем».

Также можно полагать, что χ_p в целом характеризует степень «поверхностной» активности вещества, особенно наночастиц, определяемую характером химической связи и ее особенностями для наноразмерных образований.

На базе анализа и обработки большого количества литературных и собственных данных нами предложен прогностический подход и алгоритм поиска новых неорганических наноматериалов для онкологии на основе использования магнитных свойств слабомагнитных твердых тел, в частности соотношения парамагнитной составляющей валентных электронов $\chi_p^{вал}$ и их диамагнитной составляющей $\chi_d^{вал}$ [1, 2].

1. Блинов Л. Н., Полякова В. В., Соколов И. А. Неорганические материалы в медицине и онкологии: применение, магнитные характеристики, прогнозирование новых составов // СПб.: Изд-во ВВМ, 2021. – 104 с.
2. Блинов Л. Н., Семенча А. В. Халькогенидные стеклообразные материалы в Политехническом // Политех-Пресс, 2019. – 280 с.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МУЛЛИТА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Гафаров Р.Е., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г.

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

e-mail: greexrayne@gmail.com

Муллит формулы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ имеет превосходные прочностные и термостойкие свойства, что позволяет применять его при производстве высокопрочной огнеупорной керамики. Однако основной трудностью, связанной с синтезом муллита, является необходимость применения высоких температур для начала процесса муллитообразования [1].

В работе были исследованы муллитсодержащие продукты плавления обогащенного каолина и технического глинозема, полученные в среде низкотемпературной плазмы. Исследуемое сырье подвергалось плавлению в графитовом тигле с использованием плазменной установки [2]. Процесс образования гомогенного расплава происходил за счет прямого воздействия высококонцентрированного потока плазмы на подготовленное сырье.

Электронно-микроскопические исследования поперечного шлифа показывают, что продукт плавления имеет параллельно-волокнистую структуру, при этом нитевидные кристаллы пронизывают стеклофазную область. Относительный диаметр волокон варьируется от 2 до 46 мкм. На рисунке 1 представлены электронные снимки поверхности продукта плавления.

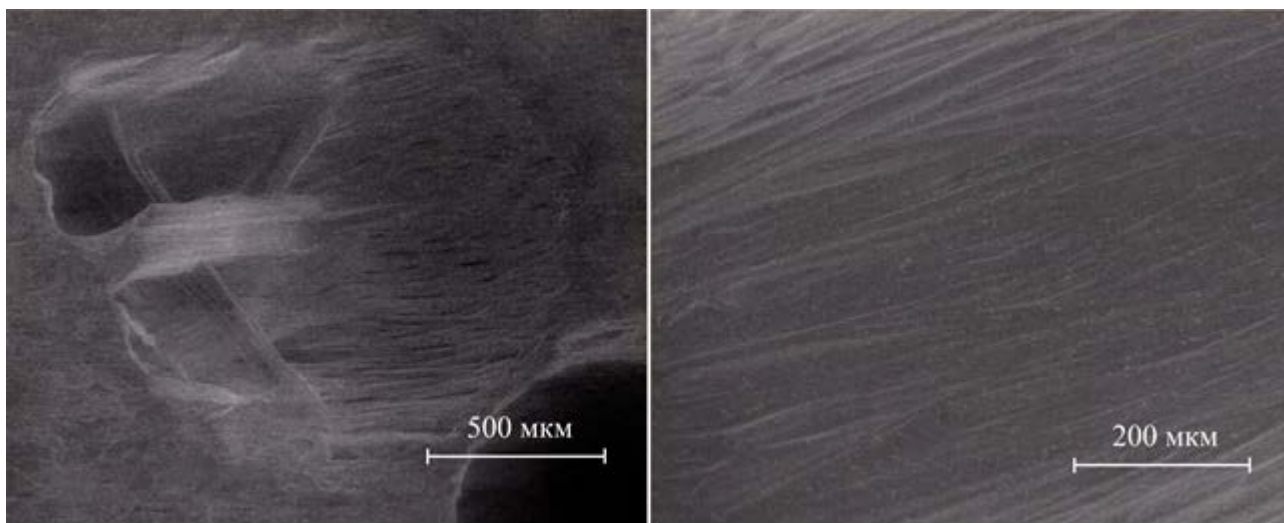


Рис. 1. Электронные снимки полученного продукта плавления.

Проведенный EDX анализ с поверхности продукта плавления свидетельствует о высоком содержании муллита формулы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Анализ данных позволяет сделать вывод о возможности получения качественного муллита на основе каолина и глинозема с помощью энергии низкотемпературной плазмы и перспективе его дальнейшего применения в композиционных материалах.

1. Bai, J. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Ceram. Int. – 2010. – V. 36. – No.2. – P. 673-678.

2. Пат. 2503628 РФ. МПК С03В 37/04. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава / О.Г. Волокитин, Е.В. Тимонов, Г.Г. Волокитин, А.А. Никифоров, В.К. Чибирков. Заявлено 22.06.2012; Опубл. 10.01.2014.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект номер 20-79-10102)

ПОЛУЧЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД С ПОМОЩЬЮ СВЧ-НАГРЕВА

Гургенян Н.В.¹, Григорян А.Е.¹, Мартиросян А.В.¹, Варданян Н.К.¹,
Костандян М.Ф.¹, Манукян Г.Г.¹, Хачанова И.Б.², Сааков А.С.³

¹Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН РА

²Национальный Университет Архитектуры и Строительства Армении

³Институт геологических наук НАН РА

e-mail: gurnelius@gmail.com

Из отраслей материального производства, способных потреблять техногенные отходы, наиболее емкой является промышленность строительных материалов. Установлено, что использование техногенных отходов позволяет покрыть до 40 % потребности строительства в сырьевых ресурсах. Применение промышленных отходов позволяет на 10-30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья, создавать новые строительные материалы с высокими технико-экономическими показателями и, кроме того, уменьшить загрязнение окружающей среды.

Включение в глобальный производственный цикл переработки промышленных отходов решает одновременно две актуальные мировые проблемы – проблему ресурсов и проблему сохранности окружающей среды.

Цель настоящей работы – исследование возможности утилизации отходов горных пород с получением теплоизоляционно-конструктивных бетонов (ТКБ) с использованием микроволновой активации.

Проведены химический, рентгенофазовый и ИК-спектроскопический анализы пород и образцов на их основе с целью выявления процессов, происходящих в течение СВЧ-нагрева и способствующих получению материалов.

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что после термообработки, полученные из указанных пород образцы, характеризуются аморфным состоянием, несмотря на наличие кристаллической фазы в породе.

ИК-спектры пород и материалов на их основе, которые имеют полосы поглощения в областях, соответствующих сильным и слабым водородным связям: деформационные (1634 см^{-1}) и валентные (3600 и 3440 см^{-1}) колебания воды и полосы, соответствующие валентным колебаниям OH^{-1} групп (3750 и 3450 см^{-1}).

Наблюдаются также полосы поглощения соответствующие колебаниям -Si-O-Si- связи ($1020\text{-}1066\text{ см}^{-1}$) и -O-Si-O- в области $720\text{-}800\text{ см}^{-1}$. Расшифровка спектров говорит о том, что в процессе СВЧ-нагрева происходит значительное удаление воды и гидроксильных групп – намного сокращаются области, характеризующие валентные и деформационные колебания воды.

Синтез осуществлялся методом микроволновой обработки в мощностном интервале от 160 до 600 Вт при разных выдержках в микроволновой печи марки MWA 268 BL. Разработаны составы материалов и выбраны оптимальные количества наполнителя, связующего и корректирующих добавок. Установлены режимы термообработки для каждого вида минерального наполнителя.

Проведена сравнительная оценка структуры образцов, полученных со вспенивателем и без него. Определены некоторые физико-механические свойства. Исследования в этой области продолжаются.

Работа выполнена при поддержке Комитета по науке и образованию РА.

АТРИБУЦИЯ РУССКОГО СТЕКЛА XVIII ВЕКА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АРХЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТЕКОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА РЕКЕ ЛАВА

Дроздов А.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: camertus@mail.ru*

Известно, что производство стекла на реке Лава началось в 1725 г, когда туда были переведены часть мастеров и оборудования с заводов Ямбургского уезда. Число рабочих составляло 45 человек. В 1755 г завод был переведен с реки Лавы на берег реки Назии. В газете Санкт-Петербургские ведомости в 1761 г появилось объявление: “желающие ... при бывших на реке Лаве стеклянных заводах казенную землю и сенные покосы взять на откуп, явиться могут в канцелярии от строений немедленно» (№13, 13 февраля 1761 г; повтор объявления в №15 20 февраля). В № 22 той же газеты от 16 марта 1761 г появилось уточнение – «дать свыше 70 рублей в год». Через три недели цена поднялась до 131 рубля в год (№29 от 10 апреля 1761 г). Производство стекла на реке Лава с тех пор не возобновлялось. На топографических картах XIX и XX вв. жилья на этом месте не найдено.

В 2020 г место расположения заводов было обнаружено местными краеведами. Остатки фундаментов растянулись вдоль реки на несколько сотен метров, занимая верхнюю береговую террасу, заросшую мелколесьем. Обломки горшков, куски стекла неправильной формы, обломки оконных и зеркальных стекол, а также изделий лежат практически на поверхности под слоем дерна. Особенно богат ими береговой склон. Место удалось обнаружить благодаря раскопам «черных копателей», в круг интересов которых не входят фрагментированные стекла. Несмотря на то, что культурный слой во многих местах на месте завода является перемешанным несанкционированными раскопками, изучение обнаруженных образцов важно для изучения развития производства стекла в России в первой половине и в середине XVIII века.

Переданные автору для изучения образцы стекла и фрагментов изделий позволили охарактеризовать производимую на Лавинских заводах продукцию и разделить ее на группы в соответствии с химическим составом и способом выработки.

Первую группу находок представляют собой зеркальные стекла, производимые литьем. Они имеют толщину от 6 до 10 мм. Стекло, вырабатываемое из горшка на плиту, растекалось по ее поверхности, образуя фигуру с неправильным контуром. Один из фрагментов имеет неровный край, который был внешним до того, как пласт был разрезан на части. Зеркальное стекло представляет собой поташное стекло, оптически обесцвеченное введением пиролюзита, а в некоторых случаях еще и очень небольшого количества кобальта, о присутствии которого можно судить по полосам поглощения в оптическом спектре образцов. В зеркальные стекла вводился антимоний (оксид сурьмы) с целью уменьшения количества пузырей. Примером такого стекла служит образец 1 (рис. 1), содержащий 70.0% SiO₂, 21.0% K₂O, 5.5% CaO, 1.0% MnO₂, 1.0% Al₂O₃, 0.5% Fe₂O₃, 0.3% Sb₂O₃, 0.1% PbO. Отношение K₂O/CaO в образце равно 3,8, что близко к среднему для стекол данной группы. При отсутствии в шихте поташного стекла пиролюзита его цвет становится голубовато-зеленоватым, а иногда и лазурным за счет введения кобальта. Такое стекло использовали для выдувания в форму толстостенных изделий, в основном, штофов. Примером служит фрагмент толстостенного изделия из голубоватого стекла (образец 2), содержащий 70.6% SiO₂, 21.2% K₂O, 5.7% CaO, 1.0% Al₂O₃, 0.3% Fe₂O₃, 0.2% Sb₂O₃.

Для выдувания тонкостенной посуды и оконных кругов использовали более «длинные стекла», соотношение K₂O/CaO в которых близко 1. Их вязкость понижали за счет введения большего количества оксида свинца или соды. В стекла для оконных кругов для придания им холодного голубоватого оттенка добавляли небольшое количество кобальта. Примером изделия из прозрачного стекла бирюзового цвета служит часть дна и стенки сосуда (кувшина или кружки) с искусно наклепанным по краю основания декором в виде

пояска из объёмных листьев (образец 3, 70.0% SiO₂, 12.2% K₂O, 8.3% CaO, 0.6% MnO₂, 1.0% Al₂O₃, 0.8% Fe₂O₃, 0.4% PbO, 6,7% «Na₂O»). По расчету диаметр основания равен 8,5 см. По цвету и характеру декорирования данному образцу близка фигурная бутылка в виде фигурки петуха (ГИМ, середина XVIII века, инв. 3960ст), крылья которого также оформлены в виде наклепов, искусно обработанных ножницами и щипцами. Более позднюю стадию производства характеризуют незначительные находки фрагментов посуды, выполненной из бесцветного поташно-известкового стекла, также обесцвеченного марганцем, но содержащего оксид мышьяка, что, в целом, очень нетипично для лавинских стекол. Примером служит фрагмент ножки рюмки (образец 4) состава 69.0% SiO₂, 20.0% K₂O, 9.0% CaO, 0.6% MnO₂, 0.7% Al₂O₃, 0.2% Fe₂O₃, 0.3% As₂O₃, 0.5% PbO. Это позволяет предположить, что уже на поздних стадиях работы предприятия в шихту для варки бесцветного стекла стали вводить известняк.

Основная часть лавинских находок – это изделия из зольной материи, имеющие зеленый (образец 5, 60.6% SiO₂, 11.1% K₂O, 17.6% CaO, 2.0% MnO₂, 2.0% Al₂O₃, 0.3% SO₃, 2.7% Fe₂O₃, 2.3% P₂O₅, 0.3% SO₃), иногда практически черный, и желто-коричневый цвет (образец 6, 60.3% SiO₂, 9.5% K₂O, 23.0% CaO, 2.0% MnO₂, 1.0% Al₂O₃, 0.4% SO₃, 0.2% Fe₂O₃, 1.8% P₂O₅, 0.2% PbO). Они характеризуются низким отношением K₂O/CaO и наличием оксида фосфора. Это остатки толстостенных бутылей с плоским вдавленным в центре дном. Часто встречаются и куски стекла из горшков, фрагменты самих горшков с наплывами стекла и обрезки края изделий в процессе их горячей обработки, в виде закрученных лент длиной до 20 см. Стекла данной группы имеют шихтные камни и пузыри. Составы стекол определены методом РФА [1]. Содержание натрия аппроксимировали по разности.

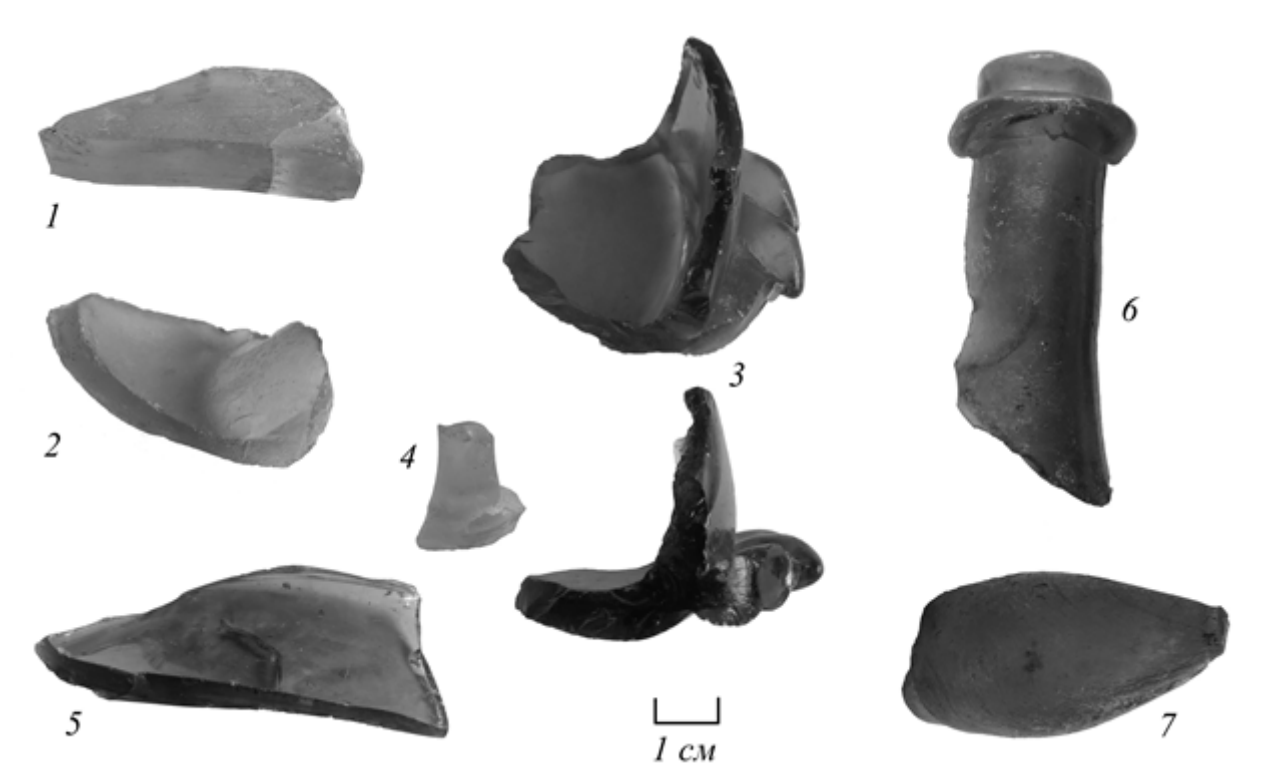


Рис. 1. Образцы стекол, найденных на месте Лавинских заводов в 2021 г (1 – фрагмент бесцветного зеркального стекла, 2 – фрагмент бутылки голубого стекла, 3 – фрагмент сосуда бирюзового стекла (кружка или кувшин?), вид сбоку и сверху, 4 – фрагмент ножки рюмки бесцветного стекла, 5 – часть дна бутылки зеленого стекла, 6 – венчик и часть горла бутылки из желто-коричневого стекла, 7 – набор стекла на трубку (“баночка”)

1. Дроздов А.А., Андреев М.Н., Бычков Е.Д., Ратников Д.С. Определение состава исторических стекол с использованием портативного рентгенофлуоресцентного анализатора. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. №. 11. С.13 - 19.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ K_2O - PbO - SiO_2 МЕТОДОМ РМБР-СПЕКТРОСКОПИИ

Дроздов А.А.¹, Андреев М.Н.¹, Бычков Е.Д.¹, Белоусов Ю.А.^{1,2}, Лобанов А.Н.²

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

e-mail: camertus@mail.ru

С целью изучения микрогетерогенной структуры свинцовых хрустальных стекол, нами была синтезирована серия образцов 1 – 8 состава $9.5K_2O \cdot xPbO \cdot (90-x)SiO_2 \cdot 0.5CuO$ ($x = 10.1, 19.0, 27.0, 38.0, 47.3, 52.1, 56.8, 61.4$ масс %) (KPS), лежащих на одном политермическом разрезе фазовой диаграммы). Синтез проводили нагреванием шихты (карбонат калия, нитрат калия, сурик, тонкомолотый кварц, оксид меди(II)) в электропечи при максимальной температуре $1450^\circ C$, стекла выработывали на чугунную плиту с ограничителями и отжигали. Состав стекол был подтвержден методом ИСП-АЭС. Рассчитанные показатели преломления образцов 1 – 8 составили 1.493; 1.527; 1.548; 1.585; 1.626; 1.656; 1.688; 1.725.

Для проведения оптических измерений стекла были отшлифованы и отполированы. С помощью диафрагмы выделялся участок стекла, в котором шнур рассеянного света в образце стекла не пересекался с трещинами и сколами внутри. Световое излучение генерировалось с помощью лазера одночастотного лазера Torus 532 фирмы LaserQuantom с длиной волны 532 нм. Для измерения использовался многопроходный пьезосканируемый интерферометр. Спектры регистрировались охлаждаемым ФЭУ, работающим в режиме счета фотонов. Отношение Ландау-Плачека R_{LP} , определяемое как отношение интенсивностей рэлеевского рассеяния и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна, является мерой структурной неоднородности вещества. В изученной нами области составов изменение R_{LP} хорошо коррелирует с положением линии ликвидуса на политермическом разрезе фазовой диаграммы системы KPS. Микрогетерогенная структура стекол оказывается наименее характерна для областей, соответствующих эвтектикам, и возрастает с ростом температуры ликвидуса. Уменьшение отношения R_{LP} в низосвинцовой области (составы 6 – 8) объясняется формированием устойчивой пространственной сетки из кремнекислородных тетраэдров с низкой концентрацией концевых атомов кислорода, препятствующей фазовому разделению. Для стекол составов 1, 4 методом РЭМ подтверждено образование наногетерогенных областей размером 150 – 300 нм, обогащенных свинцом. Формирование этих областей в образце 5, наиболее устойчивом к девитрификации (состав K_2O 9.3%, PbO 38.1% SiO_2 52.6% масс), может быть достигнуто введением наночастиц золота, выступающих центрами нуклеации.

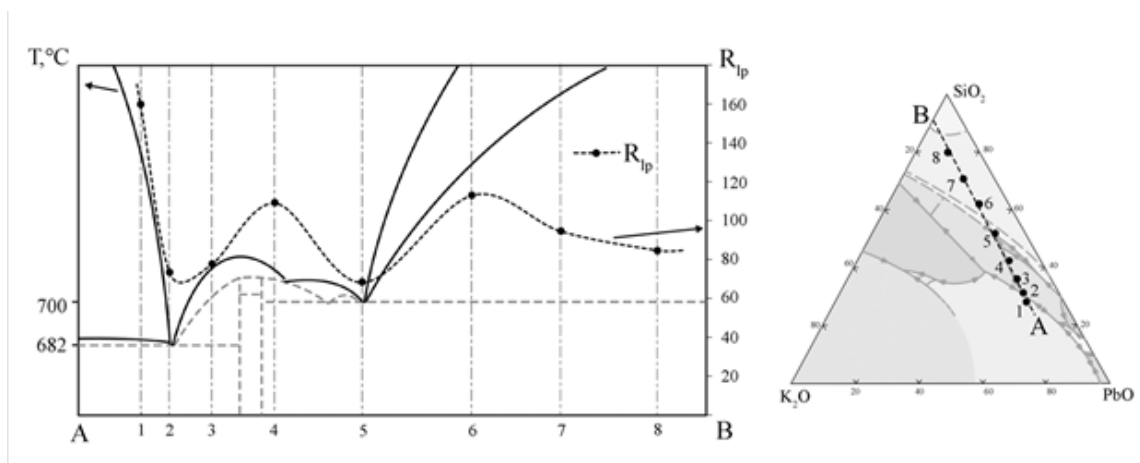


Рис. Фигуративные точки составов 1 – 8 на фазовой диаграмме системы KPS, политермический разрез по линии А – В и зависимость отношения Ландау-Плачека R_{LP} от состава

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ 3d- И 4f-ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Дяденко М.В.¹, Быченко Д.С.², Сидоревич А.Г.¹

¹Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

²Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, Республика Беларусь
E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Наиболее опасными для человека являются электромагнитные поля высокой и сверхвысокой частот (СВЧ). Критерием оценки степени их воздействия на человека служит количество электромагнитной энергии, поглощаемой им в процессе пребывания в электрическом поле. Защита организма от воздействия СВЧ-излучений состоит в снижении их интенсивности до уровней, не превышающих предельно допустимые.

Отклик материала на воздействие электромагнитного излучения в зависимости от его химического состава и внешних факторов проявляется в отражении, пропускании или поглощении излучения. Эти явления носят комплексный характер с доминирующей ролью одного из них. По отношению к электромагнитному излучению СВЧ-диапазона материалы классифицируют на 3 группы: радиопрозрачные, радиозащитные и радиопоглощающие. В первом случае материал характеризуется минимальной величиной поглощения и отражения СВЧ-излучения, для радиозащитных материалов характерно ослабление воздействия электромагнитного излучения путем его поглощения либо отражения. В последнем случае ослабление электромагнитного излучения происходит преимущественно за счет поглощения.

Поглощение энергии СВЧ-излучения происходит только в том случае, если связь атомов внутри вещества допускает определенную свободу их миграции. Если диполь жестко связан с матрицей, то заметного поглощения СВЧ-энергии происходить не будет.

В ряде предыдущих работ нами проведены базовые исследования электрофизических и физико-химических свойств щелочных боросиликатных стекол [1, 2].

Целью данной работы является изучение влияния некоторых 3d- и 4f-элементов на структуру и электрофизические свойства натрийборосиликатных стекол.

Электрофизические свойства стекол оценивались волноводным методом в диапазоне 1–3 ГГц. При измерении опытных образцов использовали волноводные камеры, представляющие собой отрезки стандартных волноводов с сечением заданного частотного диапазона. По результатам измерения электромагнитного отклика образцов стекол толщиной $0,9 \pm 0,1$ см установлено наличие у них существенной отражающей способности (значения спектральных коэффициентов отражения и пропускания составили 35–50 % и 50–60 %, соответственно).

Коэффициент поглощения во всем диапазоне измерений не превышал 5 % для всех рассмотренных образцов стекол. Максимальная величина коэффициента отражения (порядка 50 %) наблюдалась у стекла с содержанием оксида циркония 5,0 мол. %, при общем коэффициенте пропускания электромагнитного излучения СВЧ-диапазона 45 %.

Установлено, что введение TiO_2 в составы щелочных боросиликатных стекол в количестве 2,5–7,5 мол. % вызывает значительное снижение величины пропускания электромагнитного излучения (на 12 % по сравнению с другими образцами). На наш взгляд, это связано с формированием в структуре стекла областей с повышенной поляризуемостью, обуславливающих общий рост эффективной диэлектрической проницаемости материала и, как результат, увеличение коэффициента отражения.

Одной из основных физических характеристик, присущих непосредственно материалу, а не образцу, является комплексная диэлектрическая проницаемость. Ее действительная часть обуславливает электрическую емкость материала, в то время, как мнимая часть ответственна за диссипацию энергии в материале [3].

Диэлектрическая проницаемость исследованных стекол в рассматриваемом диапазоне не обладает выраженной дисперсией, что позволяет рассмотреть ее концентрационную

зависимость на фиксированной частоте 15 ГГц. Действительная часть диэлектрической проницаемости находится в диапазоне 5,5–7,0 и обладает существенной зависимостью от концентрации вводимого оксида (La_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2). Примечательно, если стекло содержит в своем составе La_2O_3 , зависимость носит монотонно-возрастающий характер, а для стекол остальных составов, включающих оксиды титана и циркония, наблюдается насыщение.

С целью выявления взаимосвязи между величиной электрофизических характеристик и формируемыми в стекле структурными группировками проведено изучение структуры опытных стекол методом рамановской спектроскопии.

Установлено, что основными структурными элементами щелочных боросиликатных стекол являются кремнекислородный и борокислородный тетраэдры, а также треугольники $[\text{BO}_3]$, что подтверждается наличием полос в области 470–500, 900–1100, 1050–1100, и 1360–1420 cm^{-1} . В центре тетраэдрической группировки $[\text{SiO}_4]$ располагается атом кремния, который вследствие sp^3 -гибридизации связан с четырьмя атомами кислорода. Соединение соседних кремнекислородных тетраэдров происходит вершинами через мостиковый атом кислорода с помощью сложной spd -гибридизации. При этом угол Si–O–Si между двумя соседними тетраэдрами может изменяться в пределах 120–180°.

Плоские треугольники $[\text{BO}_3]$ формируются в результате sp^2 -гибридизации и могут соединяться друг с другом в борокислородные кольца, которые характеризуются наличием слабых Ван-дер-ваальсовых сил. Кроме того, бор, имеющий свободную p -орбиталь, образует дополнительную донорно-акцепторную связь с кислородом, вносимым оксидом натрия. При этом в стекле вследствие sp^3 -гибридизации образуются трехмерные BO_4 -тетраэдры. Каждая молекула оксида натрия может перевести в четырехкоординированное состояние только одну молекулу бора. В результате получается смешанная структура, в которой плоские BO_3 -треугольники чередуются с трехмерными BO_4 -тетраэдрами. За счет этого достигается частичное химическое сшивание плоскостей, повышающее общую связность структуры. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$ также соединяются между собой, образуя смешанные мостики типа Si–O–B, о чем свидетельствует наличие полос в области 610–620 и 770–820 cm^{-1} .

Введение оксида лантана в количестве от 2,5 до 7,5 мол. % взамен SiO_2 оказывает влияние лишь на полосу в области 950–1050 cm^{-1} , вызывая появление дублета.

Наиболее значительные структурные изменения наблюдаются при введении оксидов титана и циркония взамен SiO_2 в количестве 2,5–7,5 мол. %, что связано, по-видимому, с более высоким зарядом вводимого катиона, его поляризующей способностью и электроотрицательностью. Введение TiO_2 в большей степени способствует деполимеризации структурного каркаса стекла, чем введение оксидов циркония и лантана, что проявляется в смещении полосы, отвечающей валентным колебаниям $[\text{SiO}_4]$ в низкочастотную область до 910 cm^{-1} (в случае с ZrO_2 смещение происходит до 970 cm^{-1} , а в случае с La_2O_3 – до 1000 cm^{-1} при равных концентрациях вводимого оксида). При этом интенсивность указанной полосы увеличивается с ростом силы поля по Дитцелю и достигает наибольшего значения у стекол, содержащих в своем составе TiO_2 . Приведенные результаты косвенно подтверждают формирование в структуре стекол областей с повышенной поляризуемостью, что обуславливает значительное отражение электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Таким образом, все исследованные стекла характеризуются существенно диэлектрическим поведением и малой диссипацией энергии в СВЧ-диапазоне. Данные свойства позволяют рассматривать боросиликатные стекла в качестве материала для элементов СВЧ-соединений. Совокупность структурных и электромагнитных характеристик стекол определяет возможность их использовать в качестве термостойких прозрачных окон для вывода СВЧ-излучения в свободное пространство.

1. Дяденко М.В. Стекла радиозащитного назначения // Стекло и керамика. 2019. №7. С. 8–14.

2. Дяденко М.В., Трусова Е.Е., Сидоревич А.Г. Боросиликатные стекла радиозащитного назначения // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 37–49.

3. Gorokhov G. et al. THz Spectroscopy as a Versatile Tool for Filler Distribution Diagnostics in Polymer Nanocomposites // Polymers. 2020. Vol. 12. № 12. P. 3037.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ДЛЯ ЖЕСТКОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Дяденко М.В., Левицкий И.А.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Производство волоконно-оптических элементов является наукоемким и высокотехнологичным. Изделия из волоконной оптики находят широкое применение в медицине, электронике, оборонной промышленности, а также в качестве входных и выходных окон электронно-оптических преобразователей, экранов электронно-лучевых трубок.

В Республике Беларусь производство волоконно-оптических элементов осуществляется на ОАО «Завод «Оптик» (г. Лида) и характеризуется повышенным браком продукции, вызванным кристаллизацией стекла для световедущей жилы, что обуславливает увеличение себестоимости волоконно-оптических элементов. Решение данной проблемы заключается в разработке состава стекла для световедущей жилы, устойчивого к кристаллизации в температурном интервале вытягивания оптического волокна, с показателями оптических, термических и вязкостных характеристик, определяемыми требованиями к стеклам данного типа. Изменение состава стекла для световедущей жилы влечет за собой необходимость корректирования составов стекол для светоотражающей и защитной оболочек в связи с необходимостью их согласования по указанным показателям.

Выполнен синтез стекол для световедущей жилы жесткого многожильного оптического волокна при температуре 1250 ± 20 °С на основе частного сечения системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ при содержании оксидов, мол. %: BaO 15–40, La_2O_3 0–25, TiO_2 0–25 и постоянном количестве компонентов ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$), составляющем 24 мол. %. Выявлена тенденция к ликвационному разделению бинадального типа в стеклах с содержанием TiO_2 20–25 мол. %.

Установлена склонность стекол к поверхностной и объемной кристаллизации при их шестичасовой термообработке в температурном интервале 600–1000 °С, которая повышается с ростом содержания оксидов титана и лантана. Основными кристаллическими фазами являются LaVO_3 , Ba_3SiO_5 , SiO_2 , $\text{TiB}_{0,024}\text{O}_2$, а также TiO_2 в форме рутила. Согласно результатам исследований методом ЭПР установлено, что в структуре образцов стекол с содержанием TiO_2 20–25 мол. % присутствуют только ионы Ti^{4+} . Для получения стекол, характеризующихся минимальной склонностью к фазовому разделению (поверхностная кристаллизация), содержание оксидов должно составлять, мол. %: BaO 20–35; La_2O_3 5–20; TiO_2 0–10.

Определено, что ТКЛР опытных стекол системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ находится в интервале $(69,0\text{--}97,8) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹. Установлено, что при молярном соотношении $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ от 0,14 до 0,60 и количестве TiO_2 до 5 мол. % на графической зависимости ТКЛР от содержания компонентов возникают экстремумы, что обусловлено, вероятно, изменением соотношения структурных группировок $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$, которое определяется содержанием оксидов BaO и B_2O_3 . Установлено также, что с ростом количества TiO_2 влияние La_2O_3 и BaO на величину ТКЛР выражено в меньшей степени, что связано, очевидно, с увеличением доли более прочных связей Ti-O и образованием мостиков типа Si-O-Ti .

На основе систематического изучения вязкости стекол частного сечения системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ в интервале значений $10^9\text{--}10^4$ Па·с показано, что замена BaO на La_2O_3 вызывает рост показателей вязкости во всем диапазоне значений. Более существенно энергия активации вязкого течения возрастает при повышении содержания La_2O_3 до 10 мол. %. Рост содержания данного оксида от 5 до 10 мол. % вызывает повышение вязкости на один порядок, с ростом количества La_2O_3 от 15 до 25 мол. % наблюдается менее выраженное увеличение данного показателя. С повышением содержания BaO от 15 до 30 мол. % происходит рост доли групп $[\text{BO}_4]$ и, соответственно, увеличение степени связности боркремнекислородного каркаса стекла. Замена TiO_2 на BaO приводит к повышению вязкости в интервале значений $10^9\text{--}10^5$ Па·с

и скорости твердения стекол. Рост вязкости с увеличением доли более слабых связей Ва–О обусловлен, очевидно, образованием титанатных групп и их комплексов с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$.

Установлена возможность регулирования кристаллизационной способности и физико-химических свойств стекол системы ВаО– La_2O_3 – B_2O_3 – TiO_2 – SiO_2 путем введения добавок WO_3 и Y_2O_3 . Для подавления процессов фазового разделения требуется совокупное введение оксидов-модификаторов La_2O_3 , TiO_2 и ВаО в молярном соотношении, составляющем [1:1:(2–3)], и оксидов иттрия и вольфрама в молярном соотношении – 3:1.

Для получения стекла светоотражающей оболочки жесткого многожильного оптического волокна, устойчивого к фазовому разделению, имеющего показатель преломления, не превышающий 1,49, и невысокую скорость твердения, выполнен синтез стекол на основе системы K_2O – B_2O_3 – SiO_2 . Выявлено, что стекла, расположенные в области высококремнеземистых составов и содержащие 5 мол. % K_2O , склонны к ликвационному фазовому разделению спиноподобного типа, что является закономерным.

По результатам градиентной термообработки установлено, что использование K_2O в составе стекол системы K_2O – B_2O_3 – SiO_2 в количестве 15–20 мол. % повышает их склонность к кристаллизации с образованием кристаллической корки, а увеличение SiO_2 до 75–80 мол. % приводит к расширению температурного интервала поверхностной кристаллизации.

Определено, что для получения стекол светоотражающей оболочки оптического волокна, устойчивых к кристаллизации в процессе шестичасовой термообработки в температурном интервале 600–1000 °С, с числовой апертурой не менее 1,0 и требуемой термомеханической прочностью, введение K_2O необходимо ограничивать количеством 5–10 мол. %.

По результатам систематического исследования вязкости стекол системы K_2O – B_2O_3 – SiO_2 установлено определяющее влияние K_2O на скорость твердения стекла: повышение энергии активации вязкого течения при замене K_2O на SiO_2 в интервале значений 10^9 – $10^{6,5}$ Па·с обуславливает рост скорости данного процесса. Для обеспечения широкого выработочного интервала стекла, составляющего не менее 300 °С при изменении вязкости от 10^{10} до 10^4 Па·с, содержание оксида калия в составе стекла для светоотражающей оболочки не должно превышать 5–10 мол. %.

Для разработки стекол защитной оболочки оптического волокна в качестве базовой для исследования выбрана система Na_2O – K_2O – B_2O_3 – SiO_2 с добавками СаО, ВаО и Al_2O_3 , в качестве красителей используются Fe_2O_3 и TiO_2 .

Определено, что отсутствие признаков кристаллизации при длительных изотермических выдержках обеспечивается при соотношении $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 1,0–1,5.

Для обеспечения требуемых условий выработки оптических волокон и достижения шестигранной формы сечения световодов важное значение имеет согласование по вязкостным характеристикам стекла для защитной оболочки со стеклами для световедущей жилы и светоотражающей оболочки. Установлено, что при изменении соотношения $\psi = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$ от 0,1 до 0,9 и количестве SiO_2 60–65 мол. %, на зависимости ψ от температуры образца возникают экстремумы, что обусловлено, вероятно, изменением соотношения групп $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ в структуре стекла, которое определяется содержанием оксидов щелочных металлов. С ростом содержания SiO_2 интенсивность экстремума снижается.

Предупреждение химического взаимодействия стекол световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек в контактном слое в интервале температур прессования световодов, составляющем 670 ± 25 °С, вязкость стекла защитной оболочки должна быть ниже вязкости стекла световедущей жилы. Для выполнения указанного условия и получения шестигранной формы сечения световодов содержание Na_2O и B_2O_3 должно составлять 5–10 мол. %.

На основе разработанных составов стекол получено жесткое оптическое волокно с требуемой термомеханической прочностью, в процессе вытягивания которого на границе раздела световедущая жила–светоотражающая оболочка и светоотражающая оболочка–защитная оболочка отсутствует химическое взаимодействие стекол, при этом величина

апертуры составляет 1,03. Стабильность процесса вытягивания оптического волокна обеспечивается согласованностью трех стекол по химическому составу, отсутствию склонности к кристаллизации и вязкостным характеристикам в интервале температур 600–1100 °С.

ОСОБЕННОСТИ ЗОНЫ КОНТАКТА ДЕТАЛЕЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА СОЕДИНЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Жикина Л.А.^{1,2}, Минкин А.М.^{2,3}, Кетов А.А.¹

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

²ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия

³Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

e-mail: luszyn@gmail.com

Технология соединения является одной из ключевых в производстве микроэлектромеханических систем, микроаналитических и микрожидкостных распределительных устройств с интегрированными стеклянными компонентами. Стекло имеет ряд достоинств для приложений сенсорики и оптоэлектроники, к которым относятся: высокая термостойкость, механическая прочность, оптическая прозрачность, радиационная стойкость, возможность варьирования показателя преломления. Базовой технологической операцией изготовления многослойных объемных устройств является соединение двух пластин, которое можно выполнить методами склеивания, оптического контакта, прямого сращивания, пайки, диффузионной и лазерной сварки и др. Выбор метода соединения определяется типом устройства и его функциональным назначением.

Одним из технологичных и доступных способов соединения кварцевых стекол является сварка излучением CO₂-лазера с последующей термообработкой деталей при температуре около 1000 °С [1]. Существенным преимуществом лазерной технологии по сравнению с обычными способами соединения является высокое качество сварного шва. В данной работе, в качестве альтернативной технологии рассматривается способ золь-гель соединения, который включает реакции низкотемпературной поликонденсации, результатом которых является образование высокопрочных ковалентных связей Si – O – Si [2]. Золь-гель технология соединения обеспечивает высокое оптическое качество соединения с хорошей термической стабильностью. Кроме того, оптические и физические свойства, образующегося в результате золь-гель синтеза промежуточного слоя SiO₂ могут быть легко адаптированы к конкретным требованиям.

Целью данной работы является исследование особенностей зоны контакта кварцевых деталей, соединенных с помощью лазерной сварки и промежуточного слоя диоксида кремния, полученного золь-гель синтезом.

Образцы для исследований получали соединением кварцевых стержней и пластин из марки стекла КУ-1. Качество поверхностей соединяемых деталей контролировалось на оптическом профилометре Zygo New View 7300. Шероховатости поверхности Ra составляла 1-2 нм, плоскостность была не более 50 нм.

Для соединения деталей по лазерной технологии использовали CO₂-лазер ($\lambda_{\text{rad}}=10,6$ мкм) серии МЛП1-2106.

При соединении по золь-гель технологии использовали коллоидный раствор, полученный по методике [3]. Перед соединением осуществлялась подготовка образцов с помощью ультразвуковой обработки в перекисно-аммиачном растворе с последующей промывкой в ультрачистой деионизованной воде. После соединения выполняли термообработку образцов при температуре 1000 °С в муфельной печи SNOL 30/1100 для уплотнения структуры промежуточного слоя SiO₂. Все реагенты, которые использовали в работе, имели квалификацию особо чистые (ос.ч.).

Исследование характера зоны контакта и толщины слоя SiO₂ проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе MIRA3 TESCAN. С целью анализа

характера зоны соединения кварцевых деталей были изготовлены шлифы в продольном сечении образцов. Для оценки толщины слоя SiO_2 было проведено травление шлифов в 5 % растворе плавиковой кислоты.

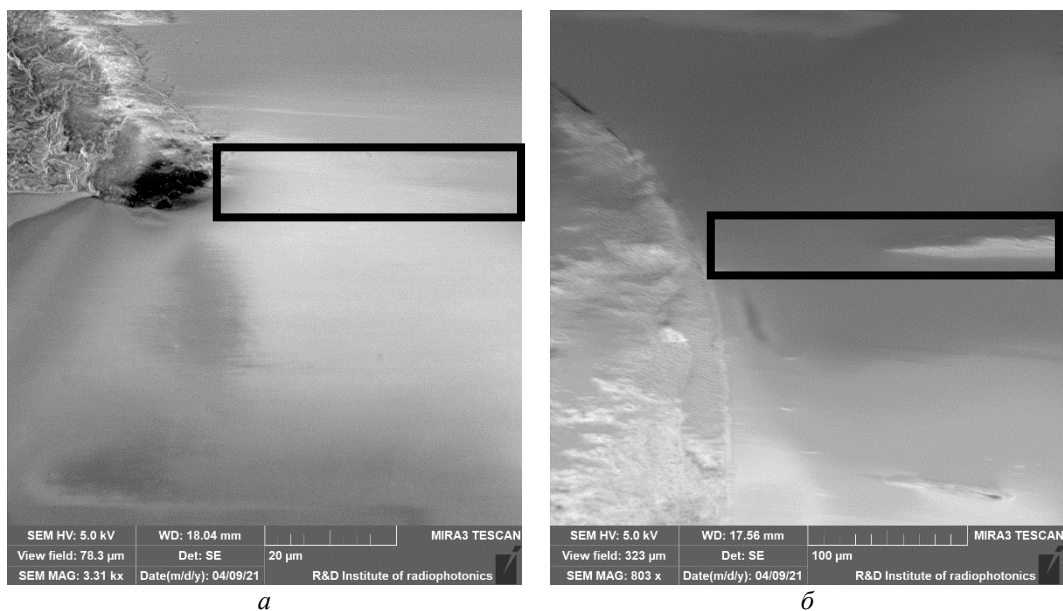


Рис. 1 – Микрофотография зоны контакта деталей из кварцевого стекла, соединенных по *а*- золь-гель технологии, *б* – лазерной технологии

По результатам исследований с помощью сканирующей электронной микроскопии было установлено отсутствие границы раздела между деталями из кварцевого стекла при соединении по золь-гель технологии (рис. 1 а). При этом граница раздела отсутствовала на протяжении всей зоны контакта. Толщина промежуточного слоя SiO_2 находилась в диапазоне от 0,5-0,8 мкм. В случае образца, соединенного по лазерной технологии (рис. 1 б) протяженность области сварки составила ~110 мкм. Таким образом, лазерная сварка не позволяет обеспечить соединение массивных деталей на большой площади, в отличие от способа соединения золь-гель методом. Кроме того, при соединении деталей CO_2 -лазером в стекле возникают сжимающие внутренние напряжения величиной около 20 МПа, распространяющиеся внутрь стекла на расстояние 80-100 мкм от зоны обработки [4]. При этом последующая высокотемпературная термообработка сваренных деталей не позволяет полностью устранить механические напряжения в стекле [5].

Исследования, выполненные в рамках данной работы, показали, что технология соединения кварцевых деталей через промежуточный слой диоксида кремния имеет ряд преимуществ по сравнению с технологией лазерной сварки, ввиду отсутствия сжимающих напряжений и большей площадью соединения и может считаться целесообразной в технологиях изготовления оптических компонентов, микрофлюидных чипов и МЭМС.

1. Сысоев В. К. Лазерная сварка изделий из кварцевого стекла / Сысоев В. К., Планида Б. Н., Верлан А. А., Вятлев П. А., Померанцев М. А., Алиев Т. А., Папченко Б. П. // Стекло и керамика. 2011. №. 12. С. 7-10.
2. Yamada A. Soi by wafer bonding with spin-on glass as adhesive / Yamada A., Kawasaki T., Kawashima M. // Electr. Lett. 1987. Vol. 23. №. 1. P. 39 – 40.
3. Fardad M. A. Effects of H2O on structure of acid-catalysed SiO_2 sol-gel films / Fardad M. A., Yeatman E. M., Dawnay E. J. C., Green M., Horowitz F. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1995. V. 183. P. 260–267.
4. Gallais L. Investigation of stress induced by CO_2 laser processing of fused silica optics for laser damage growth mitigation / Gallais L., Cormont P., Rullier J. L. // Optics express. 2009. № 17. P.23488-23501.
5. Leonhard P. Automated laser-based glass fusing with powder additive / Leonhard P., Witzendorff P., Suttman O., Overmeyer L. // International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics. 2014. P. 528-532.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕКОВЫХ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Клименко Н.Н., Киселева К.И., Сигаев В.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: klimenko@muctr.ru*

Щелочеактивированные материалы на основе гранулированного доменного шлака становятся альтернативой традиционным вяжущим в гражданском строительстве. К преимуществам такого типа материалов относят утилизацию отходов промышленности, экологичность, снижение энергетических затрат. Развитием щелочеактивированных материалов стала разработка нового типа дисперсно-армированных композиционных материалов. Однако по своей природе щелочеактивированные материалы имеют хрупкий характер разрушения. Добавление коротких волокон представляет собой широко используемый метод улучшения механических свойств композитов, особенно прочности при изгибе и растяжении. Использование волокон может изменить характер разрушения на квазихрупкий и предотвратить распространение трещин в материале. В данной работе оценивается перспективность использования вторичного углеродного волокна (ВУВ), извлеченного из отходов углепластиков авиационного назначения, для армирования композиционных материалов на основе гранулированного доменного шлака, активированного раствором силиката натрия. Исследовано влияние концентрации и длины вторичного углеродного волокна на структуру, физико-механические свойства, микроструктуру и характер разрушения дисперсно-армированных композитов.

Вторичные углеродные волокна получали путем выжигания полимерного связующего в окислительных условиях при 800 °С, а затем диспергировали в водном растворе силиката натрия с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ равным 1 с использованием ПАВ - додецилсульфата натрия (SDS), тетраэтиламмонийбромида (TEAB) и суперпластификатора Glenium-51® (G-51). Полученные суспензии дополнительно обрабатывали ультразвуком, а затем смешивали с тонкомолотым ($S_{\text{уд}} = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$) гранулированным доменным шлаком. Образцы формовали методом прессования и подвергали тепловлажностной обработке. Для получения композиционного материала ВУВ вводили в концентрациях 0,7 и 1% по объему. Испытаниям подвергли референсные образцы щелочеактивированного материала и композиты, армированные вторичным углеродным волокном, с различными видами ПАВ и содержанием волокон. Диспергацию ВУВ в щелочном растворе характеризовали визуально и по изменению удельной электропроводности растворов. Для оценки равномерности распределения ВУВ в геополимерной матрице использовали оптическую и сканирующую электронную микроскопию. Прочность на сжатие и изгиб были измерены для оценки механического поведения образцов. Кроме того, продукты поликонденсации, структура пор и микроскопическая морфология композитов были проанализированы с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, контактной порометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Визуальное наблюдение показывает, что ВУВ образуют стабильную дисперсию в растворе щелочи с использованием TEAB и G51. Было обнаружено, что TEAB и G-51 увеличивают прочность на сжатие эталонной геополимерной матрицы на основе гранулированного доменного шлака примерно на 60% и приводят к снижению открытой пористости с 16 до 2%. Результаты экспериментов показали, что включение 0,7 об. % ВУВ оптимально влияли на механическое поведение и микроструктуру композита. Кроме того, использование Glenium-51® в композите с содержанием 1 об. % ВУВ позволили повысить прочность на сжатие примерно в 2,5 раза.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Крылов Н.И., Полякова В.В., Семенча А.В., Блинов Л.Н.
СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nikkrylov49@mail.ru

На основе разработанных и модернизированных методов синтеза халькогенидных полупроводниковых стекол (ХПС), содержащих активные и летучие компоненты, получены и исследованы составы, содержащие фтор, хлор, бром и йод, а также составы оксигалогенидных стекол [1]. В результате были синтезированы и изучены стекла следующих составов Ge-S-Br , Ge-Se-Br , Zn-Se-F , Sn-Se-F , Pb-Se-F , $(\text{Sb}_2\text{A}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$, где $\text{A}=\text{S, Se, As}(\text{Se})-\text{S-I, PbO-PbHal}_2$ ($\text{Hal}=\text{Cl, Br, I}$).

У полученных стекол были исследованы оптические свойства, спектры ЭПР, плотность, микротвердость, диэлектрическая проницаемость, температура стеклования и кристаллизации. Все синтезированные стекла были однородными и при комнатной температуре находились в твердом или жидком состояниях, не содержали кристаллической фазы и имели высокий процент пропускания видимого и ИК-излучения, совпадающего с рассчитанными значениями из показателя преломления и коэффициента отражения стекол.

Трудности синтеза фторхалькогенидных стекол обусловлены в первую очередь повышенной склонностью фтора образовывать летучие химические соединения с галогенами. Кроме того, использование газообразного фтора не позволяет получать ГХС заданного состава при непосредственном взаимодействии простых веществ. Нами разработаны оригинальные методики введения химически активных и летучих компонентов при синтезе ГХС, позволяющие синтезировать бром, фтор- и другие галогенсодержащие халькогенидные, а также оксигалогенидные стекла в более короткий срок и строго заданного состава. Общая длительность синтеза таких стекол не превышала 30 ч, а их масса могла составлять десятки граммов и более.

Уникальным свойством бромсодержащих стекол на основе халькогенидов германия является их прозрачность в видимой области спектра, в отличие от всех других ХГС [1, 2]. В то же время они, как и другие ХГС прозрачны в ИК-спектре. Стекла системы Ge-S-Br пропускают свет, начиная с 400 нм. При этом граница пропускания достаточно крутая. Высокие значения ширины запрещенных зон указывают на низкую проводимость этих стекол [3, 4].

Плотность у бромхалькогенидных стекол изменяется симбатно с изменением показателя преломления, который является более высоким по сравнению с показателем преломления оксидных стекол, прозрачных в видимой области спектра.

Анализ изученных свойств стекол в совокупности с литературными данными позволяет прийти к заключению, что бром в ГХС не является мостиковым атомом. Его внедрение в сетку бинарных стекол приводит к образованию цепей с последующей их деструкцией до молекулярных структур при увеличении содержания брома, в которых он занимает концевые положения [2, 4].

1. Блинов Л. Н., Семенча А. В. Халькогенидные стеклообразные материалы в Политехническом. – СПб.: Политех-пресс, 2019. – 280 с.
2. Блинов Л. Н. Химия и физика халькогенидных, галогенхалькогенидных и фуллеренхалькогенидных стеклообразных материалов. – СПб., 2003. – 210 с.
3. Ананичев В. А. Объемная дилатометрия халькогенидных стеклообразных материалов. – СПб., 2007. – 116 с.
4. Крылов Н.И. О структуре стекол систем Ge-S-Br и Ge-Se-Br // Физика и химия стекла. – 2010. – Т.36, № 2. – С. 222-225.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТЕКЛОДЕЛИИ В СРЕДНЕВЕКОВОЙ ЛАДОГЕ

Кулькова М. А.¹, Григорьева Н. В.²

¹ ФГБОУ «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт истории материальной культуры РАН (СПбНЦ РАН), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kulkova@mail.ru

Продолжаются исследования комплекса находок из производственной стеклянной мастерской конца X - XIV., которая была обнаружена при раскопках в южной части Земляного городища Старой Ладого, были продолжены с использованием сканирующей электронной микроскопии SEM-EDX (Hitachi S-3400N). В ходе представляемого исследования были исследованы включения частей многокомпонентного стеклянного спека, состоящего из различного по цвету стекла (светло-синего цвета (образец 1), желтого цвета (образец 2), голубовато-зеленого цвета (образец 3)) и отдельного стеклянного скола синего прозрачного стекла (образец 4).

Таблица 1. Химический состав Образца 1 (синее стекло в спеке)

Обр. 1	T.1 (%)	T.2 (%)	T.3 (%)	T.4(%)	T.5(%)
SiO ₂	76.297	76.151	76.747	76.994	67.265
Na ₂ O	9.657	8.335	9.220	8.137	8.024
MgO	4.512	4.207	4.531	5.520	3.333
CaO	4.457	4.855	3.191	3.014	6.769
K ₂ O	2.205	2.269	2.733	2.681	3.451
Al ₂ O ₃	1.662	3.328	3.579	2.881	3.285
Cl	следы	следы	следы	следы	следы

Таблица 2. Химический состав Образца 2 (желтое стекло в спеке)

Обр. 2	T.1 (%)	T.2 (%)	T.3(%)
SiO ₂	10.185	12.450	12.457
SnO ₂	44.395	50.293	42.786
PbO	45.420	35.305	44.756
Cl	-	следы	-

Таблица 3. Химический состав Образца 3 (голубовато-зеленое стекло в спеке)

Обр. 3	T.1 (%)	T.2 (%)	T.3 (%)	T.4(%)	T.5(%)
SiO ₂	70.149	81.458	40.586	57.775	75.218
Na ₂ O	6.043	1.700	4.715	5.817	4.421
MgO	2.047	-	-	12.103	2.399
CaO	2.408	2.927	4.652	13.391	2.661
K ₂ O	1.558	2.755	-	-	1.873
Al ₂ O ₃	2.965	5.065	-	1.513	2.919
PbO	14.831	6.096	25.935	-	10.508
SnO ₂	-	-	24.112	6.505	-
P ₂ O ₅	-	-	-	2.896	-

Таблица 4. Химический состав Образца 4 (отдельный скол стекла синего цвета)

Обр. 4	T.1 (%)	T.2 (%)	T.3 (%)
SiO ₂	85.299	82.044	79.884
Na ₂ O	4.168	2.699	7.536
MgO	-	1.985	1.838
CaO	10.533	9.955	4.652
K ₂ O	-	-	1.851
Al ₂ O ₃	-	3.317	6.768

Заключение

1. В Образце 1 (синее стекло) фиксируются повышенные содержания MgO , K_2O . Можно отметить, что в это стекло при производстве добавлялась древесная зола. Повышенные концентрации Na_2O и следы присутствия хлора (Cl) свидетельствует о добавках в стекло золы галофитов.

2. Образец 2, желтую окраску дает добавка при стекловарении (SnO_2 , $PbSnO_3$, Pb_2SnO_4 , $Pb_2Sn_2O_6$), эти добавки применялись начиная с IV в до н.э. По данным некоторых авторов такие добавки использовались в средневековом стекле и периода ренессанса [1]. Иногда в некоторых производствах встречается смесь оксидов олова и сурьмы (византийская мозаика, тессеры, средневековые эмали). Они представляют собой подавляющее большинство старинного стекла.

3. В Образце 3, голубовато-зеленого стекла из спека в одной из точек также отмечено высокое содержание CaO вместе с повышенным содержанием P_2O_5 , что подтверждает ранее сделанный вывод о добавках костной золы.

4. В Образце 4 (отдельный фрагмент синей бусины) отмечены повышенные содержания Na_2O и CaO . Небольшие концентрации K_2O свидетельствуют о добавке древесной золы. По данным некоторых авторов, золу промывали горячей водой, для увеличения концентрации минерального зольного компонента. Повышенные концентрации Na_2O может быть в результате добавления золы галофитов. В образце отмечаются высокие концентрации CaO (до 10%). Римское стекло содержит 6–8% CaO , тогда как стекло, в которое добавляют древесную золу ясеня, обычно содержит 14–18%. Стекло с добавкой древесной золы из ясеня, часто окрашивалось примесями, содержащими железо, до зеленоватого оттенка. По составу $MgOvsK_2O$ [2], рассматриваемое стекло наиболее близко к византийским стеклам, в которых использовался минеральный компонент натрия – нантрон. Можно отнести данный образец к импортным (византийским), что отмечалось при исследованиях подобных отдельных сколов и ранее [3, 4].

Вывод: Представленный фрагмент спека содержит стекла разных типов:

- желтое стекло (образец 2, импорт), в состав стекла входят окислы свинца и олова.
 - стекло сине-зеленого цвета (образец 1) с добавками древесной золы и галофитов.
 - стекло голубовато-зеленого цвета (образец 3) содержит остатки костной и древесной золы.
- Можно отметить, что это местный компонент. Таким образом, в производственной стеклянной мастерской XI в. в Старой Ладогe использовались импортное стеклянное сырье для изготовления изделий, с добавлением стеклянного компонента местного производства.

1. Moretti C., Hreglich S. Raw Materials, Recipes and Procedures Used for Glass Making/Modern Methods for Analysing. Archaeological and Historical Glass// Koen Janssens, 2013, Vol.1. University of Antwerp, Belgium.

2. Gratuze, B., Barrendon, J.-N. (1990) Islamic weights and stamps. Archaeometry, 32, 155–162.

3. Григорьева Н. В., Лесман Ю. М. Новые материалы о стеклоделии в средневековой Ладогe // Ладогa и Ладожская земля в эпоху Средневековья. Вып. 3. СПб: Нестор-История. 2012. С. 62-77.

4. Григорьева Н. В., Егорьков А. Н. Химический состав изделий и отходов стеклоделательной мастерской Старой Ладогe конца X – XI века // Тезисы докладов международной научной конференции памяти Ю. Л. Щаповой. Москва, 2020. С. 45

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-09-40111 «Социокультурные трансформации в Восточной Европе и формирование Руси: новые материалы, интерпретации, обобщения»).

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЗЕРЕН ДВУХКОМПОНЕНТНОГО (Na_2O ; SiO_2) СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЕВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Лавров Р.В.¹, Кузьменко А.П.¹, Минько Н.И.², Кликин Е.Г.¹, Родионов В.В.¹

¹Юго-западный государственный университет, г. Курск, Россия

²БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород, Россия

e-mail: kvarcinat@mail.ru

Одним из путей интенсификации процессов стекловарения является предварительная активация тугоплавких компонентов стекольной шихты с использованием гидроксидов щелочных металлов.

Результатом физико-химического взаимодействия кварцсодержащего кристаллического сырьевого источника и гидроксида натрия является хорошо классифицируемый синтетический сырьевой материал (ССМ) [1,2].

Применение ССМ снижает температуру варки щелочесиликатного стекла в зависимости от химического состава на 50-100 °С, выбросы щелочных, пылевидных компонентов и углекислого газа.

Качественный состав частиц ССМ, а также их структура были исследованы с использованием методов рентгенофлуоресцентного анализа, пламенной фотометрии, рентгенофазового анализа, оптической микроскопии, иммерсионного, экстракции водорастворимой части ССМ с исследованием экстракта методом кондуктометрии [3].

Уменьшение температуры и продолжительности варки щелочесиликатного стекла на основе двухкомпонентного (Na_2O ; SiO_2) ССМ свидетельствовало об активации наиболее тугоплавкого компонента стекольной шихты – кристаллического кварцсодержащего материала [4].

С целью выяснения особенностей активации было выполнено исследование топографии поверхности частиц ССМ и локальных свойств адгезионной водорастворимой оболочки, образующейся на кварцевых зернах.

Исследование морфологической структуры частиц ССМ проводилась методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) с использованием зондового микроскопа OmegaScore™ с конфокальным рамановским и флуоресцентным спектрометром.

СЗМ частиц ССМ и их шлифов показала, что ядром частицы является кварцевое зерно приповерхностном слое в виде соединений, имеющих в своем составе Si, O, Na, Al (рис.1).

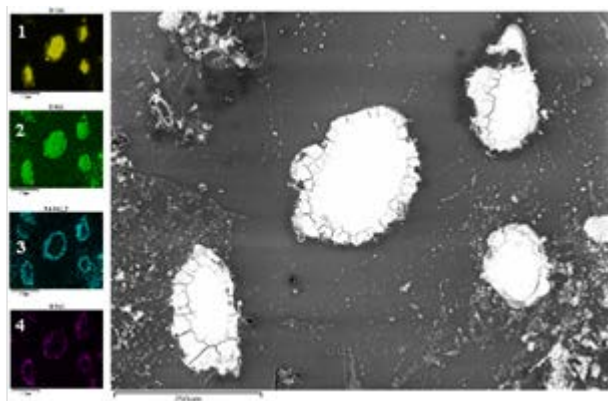


Рис.1 – СЗМ шлифов частиц ССМ химического состава, масс. %: Na_2O – 26; SiO_2 – 74. Температура синтеза реакционной смеси каустика и кварца составляла 350 °С. 1-4 – области распределения атомов Si, O, Na, Al.

Трещиноватость приповерхностного слоя, а также присутствие Al в количестве не более 2,5 % масс., могло быть вызвано процессом полировки зафиксированных в матрице частиц ССМ с использованием полировочных материалов химического состава, содержащего соединения алюминия.

Оболочка на кварцевом зерне обладает сложной морфологической структурой, выраженной толщиной от 10-70 μm , сравнительно равномерно распределенными скоплениями кристаллических образований, как на поверхности кварцевого зерна, так и в полостях (рис.2).

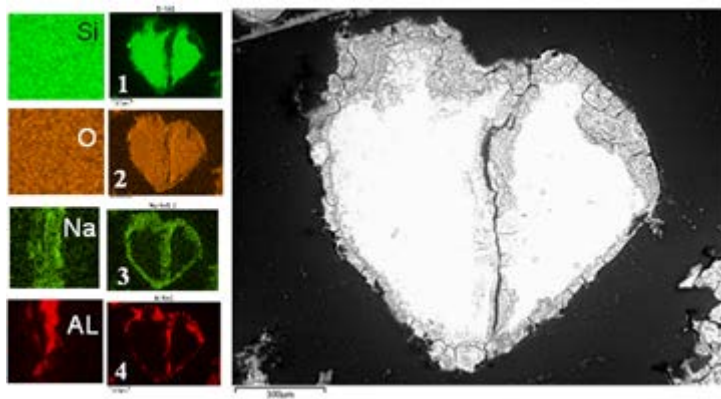


Рис.2.СЗМ шлифа частицы ССМ.
1-4 – области распределения атомов Si, O, Na, Al

Возникновение оболочки на кварцевых зернах, вероятно, обусловлено особенностями физико-химического взаимодействия кварцсодержащего материала и гидроксида натрия в парогазовой фазе при прокаливании реакционной смеси каустика и кварцевого песка.

При $T = 325^\circ\text{C}$ NaOH в конденсированном состоянии возгоняется [5], что, по-видимому, определяет возможность образования соединений из элементов Na, Si, O как поверхности и в полостях (в виде микротрещин, пор и т.п.) кварцевого зерна.

Образование приповерхностной оболочки на кварцевом зерне и его полостях позволяет сделать вывод о физико-химической активации кварца, обуславливающей интенсификацию процессов стеклообразования.

Известно, что форма кварцевого зерна напрямую определяет реакционную способность кварцсодержащего сырьевого материала. В этой связи важно отметить осуществимость физико-химической активации кварцевых зерен с использованием гидроксида натрия вне зависимости от их формы. Проведение активации при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ перехода кварца (573°C) делает кварцевые пески более реакционными вследствие увеличения объема зерен, сопровождающееся образованием дефектов, что в совокупности с образованием приповерхностной оболочки улучшает протекание твердо-фазовых реакций между компонентами стекольной шихты.

1. R. V. Lavrov, L.M. Mironovich. 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.

2. Пат. 2714415, Российская Федерация, МПКС03В 1/00. Способ подготовки шихты для щелочно-силикатного стекла. / Р.В. Лавров, А.П. Кузьменко, Л.М. Миронович, А.О. Дьяков, М.Т. Мьо, В.Л. Родионов; заявитель и патентообладатель ЮЗГУ. № 2019112334; заявл. 23.04.2019; опубл. 14.02.2020. Бюл. №5. 11 с.

3. 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 № 7, 2019 год, с.95-102.

4. Минько Н.И., Лавров Р.В. Гидроксид натрия в стекольной технологии / Стеклопрогресс XXI: сб. материалов конф. V Междунар. научн.-практ. конф. // (Саратов 25-28 мая 2010 г.), Саратов: ООО «Изд-во КУБиК», 2010. - С.130-136.

5. Зарецкий, С.А. Технология электрохимических производств / С.А. Зарецкий, В.Н. Сучков, В.А. Шляпников; М.: Изд. «Высшая школа», 1970. С. 50-51.

ОПТИЧЕСКАЯ И ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА В ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКЛАХ

Моисеева Л.В.¹, Батыгов С.Х.¹, Бреховских М.Н.², Глушкова В.В.²

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова, РАН, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, Москва, Россия
e-mail: lmois@lst.gpi.ru

Для достижения оптимального баланса между высоким индексом цветопередачи и световой эффективностью светодиодных источников теплого белого света, необходимо использовать красный люминофор, излучающий узкополосный спектр в диапазоне 610 – 650 нм. Наиболее перспективными считаются фторидные люминофоры, активированные ионами Mn^{4+} , которые испускают узкополосный спектр в красной области и имеют достаточно сильное поглощение в синей области [1].

С целью получения данных о степени окисления и структуре распределения ионов марганца изучены люминесценция и ЭПР спектры фторидных и фторидхлоридных цирконатных стекол, легированных различными соединениями. Фторцирконатные стекла состава $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ получали сплавлением исходных фторидов при температуре 850-900°C в токе аргона. Фторидхлоридные стекла получали путем полного замещения BaF_2 на $BaCl_2$. Ионы марганца разной степени окисления вводили в виде $MnCl_2$, MnF_2 , MnO_2 , K_2MnF_6 , $KMnO_4$ в концентрации от 0.1 до 1 мол. %.

Показано, что независимо от степени окисления ионов марганца в исходном легирующем соединении, в спектрах люминесценции проявляются только ионы Mn^{2+} . Легирование соединениями, содержащими ионы марганца в высоких степенях окисления, 4+ (MnO_2 , K_2MnF_6) и даже 7+ ($KMnO_4$), не привело, как ожидалось, к появлению характерной узкополосной люминесценции ионов Mn^{4+} в красной области спектра [2]. Во фторидном стекле ионы Mn^{2+} дают зеленую полосу излучения (550 нм), связанную с переходом ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$ [3], которая смещается в длинноволновую область (до 615 нм) при частичном замещении фтора хлором в составе стекла. Красное смещение люминесценции обусловлено нефелоксетическим эффектом, вызванным замещением ионов фтора в ближайшем окружении ионов марганца на ионы хлора.

Методом ЭПР изучено отношение содержания свободных ионов марганца к ионам в кластерах в синтезированных стеклах. Спектры ЭПР фторидхлоридных стекол характеризуются наложением спектров двух типов частиц марганца: агрегированных (кластерные образования), которым соответствует широкая неразрешенная линия (~ 400-500 Гс), и изолированных ионов, которые характеризуются константой сверхтонкой структуры СТС 87.5 Гс, g-фактором 2.008 и шириной линии ~ 40-70 Гс. Для фторидного стекла константа СТС составляет 96.6 Гс (g=2.032). Определено, что ионы марганца находятся в основном в кластерах, при этом увеличение концентрации активатора приводит к уменьшению доли свободных ионов.

Полученные фторидхлоридные стекла обладают достаточно яркой люминесценцией в красной области спектра, близкой к оптимальной для красного люминофора, предназначенного для использования в светодиодных лампах теплого белого света.

1. Chen D., Zhou Y., Zhong J. A Review on Mn^{4+} Activator in Solids for Warm White Light-Emitting Diodes // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 86285-86296.

2. Adachi S. Photoluminescence spectra and modeling analyses of Mn^{4+} -activated fluoride phosphors: A review // J. Lumin. 2018. V. 197. P. 119-130.

3. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions II // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. No 5. P. 776-779.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00407). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ИОФ РАН.

СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАРИЙ – БОРАТНОЙ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЫ

Погосян М.А., Костянян А.К.

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республика Армения, г. Ереван.
e-mail: m_pogosyan@mail.ru

Стекла с магнитными свойствами могут быть перспективными связующими и пленкообразующими компонентами для создания композиций с ферритными наполнителями, применяемыми в микроэлектронике [1].

Объектом исследования была выбрана система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{BaB}_2\text{O}_4$. Определена область стеклообразования путем варки стекол из материалов реактивной квалификации (Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , BaB_2O_4) при температуре 1200 °С с выдержкой 30 минут в количестве 25-30 г. Расплавы отливались на холодную металлическую форму. Образцы для исследований отжигались при температурах 450-550 °С в зависимости от состава.

Область стеклообразования представлена на рис.1, где указаны составы, для которых определены: магнитная проницаемость (методом магнитных весов Фарадея), температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР-ДКВ-5А), плотность (методом гидростатического взвешивания).

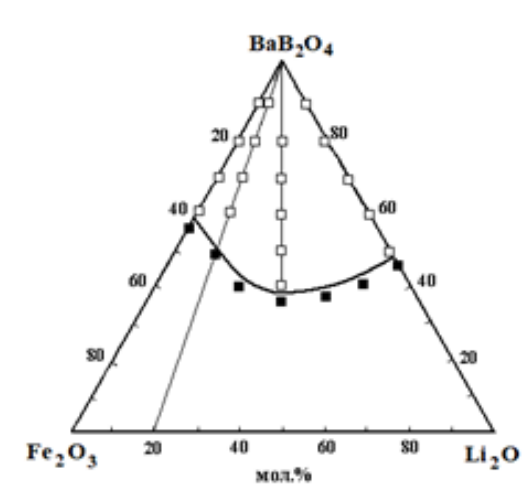


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{BaB}_2\text{O}_4$.

Во всех изученных разрезах магнитная проницаемость начинает заметно проявляться при содержании 30-40 мол. %, вводимых Fe_2O_3 и $\text{Li}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ в соотношении $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3=1/1$ и $1/5$. Наиболее сильные магнитные свойства проявляют стекла при соотношении $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3=1/5$. Магнитная проницаемость достигает максимального значения 860 единиц при концентрации указанных компонентов равных 40 мол.%. ТКЛР стекол меняется в пределах $102\div 140 \cdot 10^{-7}$ град.⁻¹, дилатометрическая температура начала деформации – $370\div 600$ °С, плотность – $3,3\div 4,15$ г/см³.

По нашему мнению, возникновение магнитных свойств связано с образованием субмикронных магнитно-упорядоченных областей железосодержащих компонентов в структуре стекол.

1. Стратиенко А. «Современные магнитные материалы и индуктивные компоненты» // Компоненты и технологии. 2006. № 9. С. 162-166.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ В РЕЖИМАХ МЕДЛЕННОГО И БЫСТРОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Беланова Е.А., Чеснокова А.Ю., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Шабурова Е.С.
ФГУП «Производственное объединение «Маяк», г. Озерск, Россия
e-mail: belanova_ea@mail.ru

В рамках проекта комплекса цементирования САО предполагается направление избыточного количества α -излучающих нуклидов на остекловывание в составе коллекторов, в качестве которых может выступать MnO_2 . Поскольку опыт отверждения MnO_2 в алюмофосфатные стекла до настоящего времени отсутствовал, то представлял интерес по наработке экспериментального материала по свойствам марганецсодержащих стекол. Целью работы являлось исследование термической устойчивости марганецсодержащих алюмофосфатных стекол в режимах медленного и быстрого охлаждения.

В экспериментальной части были приготовлены фосфатные и борофосфатные марганецсодержащие стекла. Массовую долю MnO_2 варьировали от 2 до 7,25 %, его включение осуществляли за счет уменьшения массовой доли Al_2O_3 от 19,56 до 15,35 %. Массовые доли матричных и примесных компонентов составляли, % мас.: $Na_2O \sim 22$, $Cs_2O \sim 1,97$, $P_2O_5 \sim 50,7$ (для борофосфатных стекол) и 53,8 (для фосфатных стекол), $B_2O_3 \sim 2,97$ (для борофосфатных стекол), K_2O – от 0,1 до 0,31. Стекла варили из стеклообразующих растворов, полученных смешением азотнокислых солей натрия, цезия, алюминия и калия, борной и фосфорной кислоты с последующим упариванием, кальцинацией сухого остатка и расплавлением кальцината.

Термическую устойчивость исследуемых стекол в процессе работы оценивали по однородности и химической устойчивости образцов. Однородность определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре рентгеновском Bruker D8 Advance. Испытание на химическую устойчивость проводили согласно ГОСТ Р 52126-2003 при температуре $(25 \pm 3)^\circ C$, масса образца составляла 0,3 г, фракция образца – (0,16-0,25) мм, объем среды выщелачивания (бидистиллированная вода) – 50 мл. Химическую устойчивость стекол оценивали по выщелачиванию цезия и сопоставляли с нормативной скоростью $1 \cdot 10^{-5}$ г/($cm^2 \cdot сут$) (согласно НП-019-2015).

Термические испытания алюмофосфатных стекол имитируют охлаждение расплава стекла в центре (режим медленного охлаждения) и у стенки (режим быстрого охлаждения) бидона после слива из электропечи типа ЭП-500 (рисунок 1). Очевидно, что внутренняя область стеклоподобного компаунда охлаждается медленнее внешних слоев, в результате чего появляется вероятность его расстекловывания. Указанные режимы отжига позволят выявить кристаллизационные эффекты при технологических скоростях охлаждения.

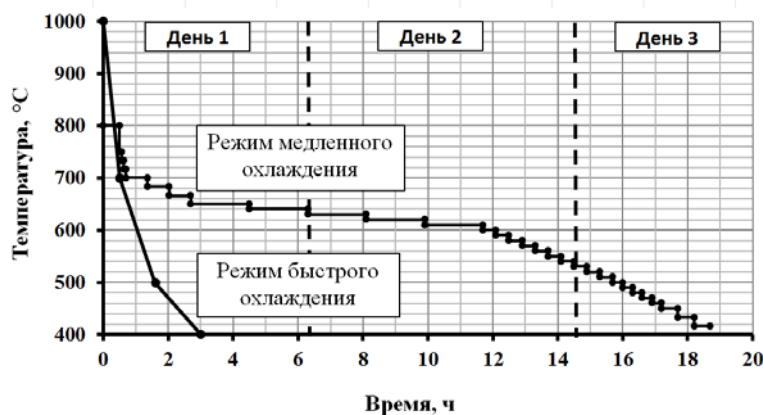


Рис. 1. Режимы отжига стекол

При отжиге измельченное стекло помещали в алундовые тигли и сверху накрывали аналогичными тиглями для исключения прямого теплового воздействия от нагревателей печи. Образцы стекол расплавляли при высокой температуре (800 и 1000 °С), охлаждение проводили согласно графикам, приведенным на рисунке 1. Следует отметить, что отжиг стекол в режиме медленного охлаждения проводили в течение 3 рабочих дней с остановкой процесса в конце дня – отключением и быстрым охлаждением печи. В следующий день разогрев печи начинали с той температуры, на которой был завершен процесс, с последующим охлаждением по соответствующему графику.

Согласно результатам РФА, все закаленные стекла получились однородные и прозрачные. Исключение представляет фосфатное стекло с массовой долей MnO_2 2 % и Al_2O_3 19,56 %, которое имеет локальные кристаллические области. В данном стекле обнаружена фаза $AlPO_4$.

Практически все фосфатные стекла, отожженные в режиме быстрого охлаждения, имеют частичную кристаллизацию (визуально у образцов присутствует опалесцирующий эффект), в которых идентифицируется фаза $AlPO_4$. Борофосфатные стекла после отжига в режиме быстрого охлаждения остаются рентгеноаморфными.

Испытание стекол, отожженных в режиме быстрого охлаждения, на химическую устойчивость показывает некоторое увеличение скорости выщелачивания цезия из фосфатных стекол. Так, данный показатель на 1 сут из закаленных стекол не превышает $7,7 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), из отожженных – $1,7 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Степень выщелачивания цезия из закаленных стекол за 91 сут не превышает 4,8 %, из отожженных – 6,7%. Таким образом, фосфатные стекла в пристеночной области обладают умеренной химической устойчивостью.

Скорость выщелачивания цезия из закаленных борофосфатных стекол находится на уровне $(0,6-1,5) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) и остается постоянной в течение 35 сут с последующим снижением до $(3-5) \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут). После отжига химическая устойчивость стекол меняется незначительно. Однако к химически устойчивым можно отнести стекло с массовой долей MnO_2 2,44 % и Al_2O_3 19,47 %, характеризующееся степенью выщелачивания цезия за 91 сут не более 5,4 %. Степень выщелачивания цезия из стекол с массовой долей MnO_2 4,86-7,25 % и Al_2O_3 15,15-17,29 % составляет 9 % до отжига и 7 % после отжига.

Все фосфатные и борофосфатные стекла, отожженные в режиме медленного охлаждения, имеют сильную кристаллизацию. Во всех образцах обнаружены такие фазы, как $AlPO_4$ и $Na_3Al_2(PO_4)_3$. Также в разных образцах найдены легкорастворимые фазы Na_3PO_4 , $Na_5P_3O_{10}$, $Na_2B_8O_{13}$, $Na_2Al_2B_2O_7$, $Na_2B_6O_{10}$ и умеренно растворимые алюминаты разных модификаций ($Na_{14}Al_4O_{13}$, $NaAl_6O_{9,5}$, $NaAl_{11}O_{17}$, $Na_2O(Al_2O_3)_{11}$). Идентифицированы марганецсодержащие фазы: $Mn_3(PO_4)_2$, $MnPO_4$, $Na_4Mn_3P_4O_{15}$, $NaMnPO_4$, $Na_{1,265}Mn_{3,475}(PO_4)_3$.

Стекла после отжига в режиме медленного охлаждения не только сильно кристаллизуются, но и теряют свою химическую устойчивость. Так, скорость выщелачивания цезия из отожженных фосфатных стекол на 1 сут на 2-3 порядка выше, чем из закаленных стекол, из отожженных борофосфатных стекол – на один порядок. Степень выщелачивания цезия за 91 сут. из отожженных фосфатных стекол составляет от 37% до 94%, из борофосфатных стекол – от 21% до 54%.

Таким образом, отжиг стекол при режиме быстрого охлаждения незначительно ухудшает их качественные характеристики, при режиме медленного охлаждения – стекла приобретают высокую склонность к кристаллизации и растворению. Этот отрицательный эффект недопустим для локализации радионуклидов, характерен для всех алюмофосфатных стекол и не связан с присутствием марганца. По данному направлению проведены работы по улучшению термических характеристик стекол путем введения модификаторов [1].

1. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Беланова Е.А., Власова Н.В., Орлова В.А., Мартынов К.В. Модификация состава алюмофосфатных стекол с имитаторами ВАО для повышения их устойчивости. 1. Влияние модификаторов на вязкость и кристаллизационную способность расплавов // Вопросы радиационной безопасности. 2019. № 1. С.3-15.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СТРОНЦЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Савинков В.И.¹, Зинина Э.М.¹, Павлова А.Д.¹, Чуев В.П.², Сигаев В.Н.¹

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

² *Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия*
e-mail: savinkov.vit@gmail.com

Стекло является ключевым компонентом пломбирочных материалов, применяемых в стоматологии. Оно улучшает эстетику и долговечность пломбы, определяет ее механические, химические и оптические характеристики. Композитные пломбы могут содержать до 80% порошка стекла. В России остро стоит проблема создания и организации серийного производства стоматологических материалов нового поколения с хорошо управляемыми свойствами. К стеклам для иономерных цементах, как правило, предъявляют жесткие требования к значениям показателя преломления, прозрачности, ТКЛР, механических свойств, истираемости, рентгеноконтрастности, к содержанию фтора, к содержанию примесей и их минимизации, и пр. Кроме того стекла должны быть технологичными – обладать хорошими выработочными свойствами при температуре варки не выше ~1500°C.

Установлено, что используемое на протяжении последних 20 лет стекло для стоматологии марки “Цемион” (ЗАО «ОЭЗ«ВладМиВа», Белгород) при температурах синтеза до 1550°C обладает повышенной вязкостью, что затрудняет полный провар шихты и осложняет процесс выработки стекломассы. Образцы полученных стекол этой марки характеризуются неполной рентгеноаморфностью, они интенсивно окрашены, и по этим причинам сложно фиксировать прозрачность на заданном уровне.

Варку серии стекол проводили в электрических лабораторных печах в корундовых тиглях емкостью 150, 300 и 600 мл и в газовой горшковой печи периодического действия для получения от 500 до 2000 г стекла. В качестве сырьевых материалов использовали синтетические вещества высокой степени чистоты, а оксид кремния вводили через кварцевый песок марки ВС-050-1. Из состава стекла полностью исключен минеральный сырьевой материал – каолин косметический марки КБЕ-1.

Установлено, что существенное улучшение свойств стекла достигается для составов (в мол. %) в области: SiO₂ – (30÷42), Al₂O₃ – (16÷22), P₂O₅ – (6÷8), SrO – (19÷21), AlF₃ – (11÷13). Экспериментально установлено оптимальное соотношение оксида алюминия к оксиду кремния в данных стеклах (не более 0,45), которое позволяет получать прозрачные материалы для обеспечения соответствия требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям. Определены главные технологические параметры синтеза стекла разработанного состава: температура загрузки шихты (500°C и 1000°C), скорость подъема температуры, температура (1475°C) и длительность осветления стекломассы (60 мин), температура выработки (1420°C). Определены физико-химические характеристики стекла, перспективного для промышленного освоения: $n_D=1,525$; $\rho=2,9$ г/см³; ТКЛР= 53×10^{-7} К⁻¹; T_g=620°C; отсутствие объемной кристаллизации при термообработке в градиентной печи; содержание фтора 6,4-8,4 масс.%. Разработана методика контроля содержания фтора в синтезируемых стеклах с использованием лазерного анализатора химического состава LEA-S500, которая позволяет регулировать содержание фтора в конечном материале, варьируя длительность и температуру гомогенизации стекломассы. Результаты градиентной кристаллизации хорошо согласуются и дополняют данные, полученными методами ДТА и РФА, что позволило установить температурные интервалы получения прозрачного, полупрозрачного и глушеного состояния стекол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОППАНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Спиридонов Ю.А., Миклашов Д.Г., Сигаев В.Н.
РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Российская Федерация
e-mail: spiridonov.y.a@yandex.ru*

Растущее энергопотребление во всех странах мира постоянно требует наращивания добычи природных энергоресурсов, в первую очередь, нефти и газа. В то же время постепенное истощение залежей легкоизвлекаемой нефти приводит к необходимости разработки новых месторождений, в которых располагаются трудноизвлекаемые нергоносители, что требует создания новых технологий [1].

Одним из важнейших материалов, необходимым для добычи углеводородов, является проппант, представляющий собой гранулы размером от 0,5 до 1,2 мм. Проппанты используют для предотвращения смыкания трещин в нефтенесущих пластах [2]. При его наличии углеводороды, находящиеся в разломе, свободно попадают в скважину, откуда и производится их добыча. Для успешного функционирования только одной скважины требуется порядка 500 т проппанта.

В настоящий момент наибольшее распространение получили керамические проппанты. В отдельных случаях применяют кварцевый песок, частицы которого обкатывают для сглаживания вершин и приближения к шарообразной форме [3]. Иногда для повышения химической стойкости на гранулы проппантов наносят различные полимерные пленки. Проппанты закачивают в скважины в виде негустой пульпы, где в качестве жидкой фазы обычно используют воду.

К недостаткам современных проппантов, значительно усложняющих их применение, относят высокую плотность. Вследствие этого гранулы быстро оседают в воде, что приводит к расслоению пульпы и невозможности ее закачки в скважины. Использование вместо воды специального геля, препятствующего расслоению, и вынужденное его последующее разрушение и удаление в значительной степени усложняет и удорожает процесс добычи природного топлива.

Таким образом, в настоящее время остро стоит задача создания облегченных проппантов, имеющих невысокие значения плотности, для применения их в виде водяной пульпы. Помимо этого, частицы проппанта должны иметь округлую форму, высокую кислотостойкость, высокую прочность на раздавливание, а материалы для его изготовления должны быть максимально дешевы и недефицитны.

Целью настоящей работы является изучение возможности получения облегченного стеклокристаллического проппанта на основе недорогого и недефицитного сырья. В качестве такого материала был использован металлургический шлак – отход доменного производства. Это позволяет помимо основной решать еще и экологическую проблему утилизации промышленных отходов. Шлак представляет собой частицы и гранулы размерами от 0,3 до 50 мм, имеющие преимущественно аморфную стеклообразную структуру.

Частицы шлака термообработывали в камерной печи по одностадийному режиму. Температура выдержки была выбрана в диапазоне от 850 до 1200°С с интервалом 50°С. Время выдержки при максимальной температуре во всех случаях составляло 30 мин. В процессе термообработки у монолитных аморфных гранул шлака неправильной формы наблюдали изменения в их структуре и форме.

Размягчение частиц шлака приводило к постепенному сглаживанию их углов и образованию частиц, имеющих форму, приближенную к шарообразной (рис. 1). Сферичность и округлость гранул проппантов определяли визуально сравнением внешнего вида частиц с табличными значениями на диаграмме Крумбьена-Шлосса. По мере роста температуры термообработки происходило постепенное увеличение этих параметров до значений 0,9 каждый. Такие показатели сферичности и округлости соответствуют нормативным документам, регламентирующим свойства проппантов.

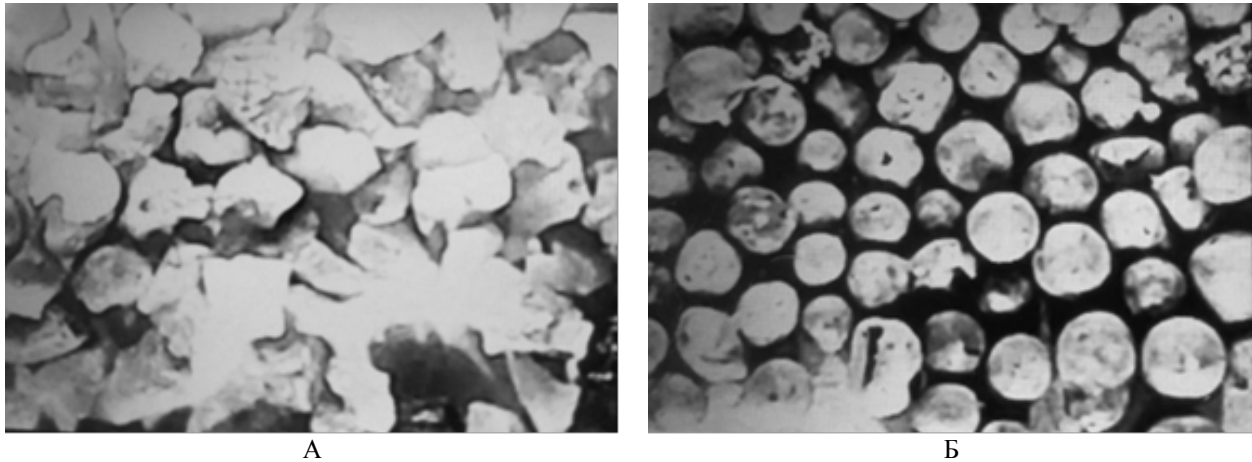


Рис.1. Фотографии частиц исходного (А) и термообработанного шлака (x10)

Вторым следствием термообработки являлось частичная кристаллизация аморфных частиц. Рентгенофазовый анализ показал, что при термообработке в исследованном интервале температур в частицах шлака выделяются две основные кристаллические фазы - мелилит ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) и псевдоволластонит ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Кроме того, на рентгенограммах исследованных образцов отмечено также наличие гало, что свидетельствует о присутствии остаточной стекловидной фазы в материале.

Еще одним следствием термообработки является возникновение пористой структуры у частиц шлака. Пористость материала образуется за счет газов, растворенных в нем. В процессе термообработки газы, выделяющиеся внутри размягченного шлака, образуют поры, что приводит к снижению насыпной плотности гранул до значений порядка $0,80\text{-}0,85\text{ г/см}^3$. Пикнометрические измерения показали, что плотность термообработанных гранул, при этом, составляет $1,7\text{-}1,8\text{ г/см}^3$. Низкие значения плотности материала значительно превосходят требования нормативных документов, согласно которым насыпная плотность проппантов не должна превышать $1,9\text{ г/см}^3$.

Исследование прочностных характеристик полученного проппанта показало, что образование пор внутри материала увеличивает количество разрушившихся гранул при испытаниях на сжатие. Допустимое значение этого параметра – 15% достигается при давлении порядка $8,5\text{ МПа}$. Этот показатель позволяет использовать пористый стеклокристаллический проппант на скважинах с глубиной вертикального ствола не более 1200 м.

Проведенное исследование показало, что доменные шлаки могут быть использованы для получения облегченных стеклокристаллических гранул, имеющих сферичность и округлость порядка 0,9, а насыпную плотность – $0,80\text{-}0,85\text{ г/см}^3$. Полученный проппант может быть применен для добычи различных энергоносителей с глубин до 1,2 км.

1. Трудность добычи // TASS.RU: росс.гос. инф. агентс. фед. уровн. 2020. URL: <https://triz.tass.ru/> (дата обращения 18.09.2020)

2. Арбузов В. Н. Эксплуатация нефтяных и газовых скважин. — Томский политехнический университет. 2011. – 271 с.

3. Feng, L. Sayed, M. et al. A comprehensive review on proppant technologies / L. Feng, M. Sayed, G. A. Al-Muntasheri, F.F.Chang // Petroleum – 2015 – №11 – P. 1-14.

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации грант FSSM – 2020 – 0003.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕКСАМЕТАФОСФАТ НАТРИЯ

Тихонова Е.Л., Маркин А.В., Гришин И.А., Тимофеев О.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
e-mail: tihonova1410@yandex.ru

Гексаметафосфат натрия находит широкое применение для умягчения воды, борьбы с коррозией, в парфюмерной и пищевой промышленности, однако его способность к стеклообразованию в индивидуальном виде практически не востребована. Имеется лишь серия публикаций по использованию вещества в качестве стеклообразователя многокомпонентных стекол составов $(\text{NaPO}_3)_6 - \text{BaCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{RCl}$ и $(\text{NaPO}_3)_6 - \text{BaCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{RF}$, где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ [1 – 3].

Мы предлагаем использовать гексаметафосфат натрия в качестве стеклообразователя оксидных стекол. Установлена возможность синтеза устойчивых стекол, содержащих гексаметафосфат натрия, в двойных, тройных и более сложных системах. В двойных системах – с оксидами теллура (IV), молибдена (VI), ванадия (V), в тройных системах – с использованием пар оксид теллура (IV) – оксид вольфрама (VI), оксид теллура (IV) – оксид молибдена (VI) и оксид теллура (IV) – оксид цинка.

Для теллуритных стекол определены области стеклообразования, изучено термическое поведение в области 300 – 850 К и исследованы температурные зависимости их теплоемкостей в области 300 – 580 К, определены термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния, подобраны аналитические зависимости температур стеклования и теплоемкости от состава стекол, исследована оптическая прозрачность в УФ, видимой и ИК-областях спектра.

Синтез стекол осуществляли расплавным методом в фарфоровых тиглях в муфельной печи при температурах 700 – 850°C, расплав выливали в подогретую форму из нержавеющей стали. Оптическую полировку образцов проводили абразивом ZEROX с размером зерна 0.5 – 1.0 мкм по 4 классу чистоты согласно ГОСТ 111141-84. Наличие стеклообразного состояния подтверждали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-600. Изучение термических и термодинамических свойств проводили с использованием дифференциально-сканирующего калориметра DSC 204F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau). Спектры пропускания стекол регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-3600 (в диапазоне длин волн 310 – 3100 нм) и Shimadzu FTIR-Prestige-21 (в диапазоне длин волн 1280 – 4500 нм).

Во всех изученных тройных системах наличие гексаметафосфата натрия приводит к расширению границ стеклообразования, по сравнению с соответствующими бинарными системами. Значения разности температур стеклования и кристаллизации более 140°C свидетельствуют о высокой устойчивости стекол к кристаллизации. Аналитический характер зависимостей температур стеклования и скачка теплоемкости в интервале стеклования от состава аналогичен таковому для соответствующих бинарных систем.

Показана возможность введения в теллуритно-гексаметафосфатные стекла оксидов редкоземельных элементов (лантана, гольмия, иттербия и ряда других), что открывает перспективы применения стекол в качестве матрицы для генерации лазерного излучения в диапазоне 2 мкм.

1. Naidu K.S., Buddhudu S. Fluorescence properties of Tm^{3+} -doped $(\text{NaPO}_3)_6 - \text{BaCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{RCl}$ glasses // *Ferroelectrics, Letters Section*. 1992. V. 14. № 3-4. P. 53-63.
2. 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. № 7. P. 386-389.
3. Naidu K.S., Buddhudu S. Photoluminescence properties of Ho^{3+} -doped $(\text{NaPO}_3)_6 - \text{BaCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{RCl}$ glasses // *Materials Letters*. 1992. V. 14. № 5-6. P. 355-360.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОБЪЕМЕ ФОСФАТНОГО СТЕКЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Шахгильдян Г.Ю., Липатьев А.С., Федотов С.С., Ветчинников М.П.,
Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: georgiy.shahgildyan@gmail.com*

Прогресс лазерной техники и появление фемтосекундных лазеров дали мощный импульс развитию технологий пространственно-селективного модифицирования структуры стекол сфокусированным фемтосекундным пучком для изготовления новых компонентов материальной базы фотоники и интегральной оптики [1]. Фемтосекундная лазерная запись в стеклах обеспечивает высокое пространственное разрешение и, благодаря многофотонному механизму поглощения энергии лазерного излучения, возможность формирования функциональных структур в объеме стекла [2]. Особый интерес представляет возможность создания оптических волноводов в объеме оксидных стекол, сформированных плазмонными наночастицами серебра, обладающих заметными нелинейно-оптическими свойствами [3,4].

В данной работе в объеме стекла состава (мол. %) $8\text{Ag}_2\text{O}$; 53ZnO ; $39\text{P}_2\text{O}_5$ записаны волноводы сечением $3,5 \times 14\text{ мкм}^2$ длиной 25 мм, состоящие из наночастиц и кластеров серебра. Лазерно-индуцированное формирование наночастиц подтверждается характерной желтой окраской и конфокальными спектрами поглощения, записанными в областях, содержащих волноводы. Спектры демонстрируют полосы поглощения с максимумом при 450 нм, что соответствует ППР наночастиц серебра. Записанные волноводы также обладают люминесценцией в видимой области, вызванной формированием кластеров серебра. Показано, что при повышении скорости записи волноводов от 0,1 до 5 мкм/с происходит снижению интенсивности полосы ППР и увеличение интенсивности люминесценции, что говорит о снижении количества плазмонных наночастиц серебра и повышении количества кластеров.

Также в работе показано, что повышение скорости записи от 2 до 5 мкм/с ведет к снижению значения локального изменения показателя преломления (Δn) от 4,8 до $2,3 \cdot 10^{-3}$. Волноводные свойства продемонстрированы при заведении лазерного пучка с длиной волны 1030 и 1550 нм. Потери при заведении на 1550 нм, определенные интерференционным методом, составляют 1,08 дБ/см.

В работе впервые показана возможность генерации суперконтинуума в записанных волноводах, содержащих наночастицы серебра – спектр фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны 1030 нм после прохода через волноводы уширяется более чем на 60 нм, что говорит о нелинейных свойствах записанных волноводов. Изменение скорости записи волноводов влияет на форму спектров суперконтинуума и характер оптического пробоя волноводов. Показано, что при большем содержании плазмонных наночастиц в волноводе, наблюдается самофокусировка и оптический пробой возникает на расстоянии 60 мкм от границы образца, тогда как снижение количества наночастиц серебра ведет к оптическому пробояю на поверхности образца. Полученные результаты открывают новые возможности для создания интегральных нелинейно-оптических элементов фотонных чипов.

1. R. Stoian et al. Advances in ultrafast laser structuring of materials at the nanoscale // Nanophotonics, 2020. № 9 (16). С. 4665–4688.
2. J. Choi et al., Advances in femtosecond laser processing of optical material for device applications // Int. J. Appl. Glass Sci. 2020. № 11. С. 480–490.
3. G. Shakhgildyan, et al. Glass: home of the periodic table // Front. Chem. 2020. № 8 (384). 2020. С.1–6.
4. G. Shakhgildyan et al. Microstructure and optical properties of tracks with precipitated silver nanoparticles and clusters inscribed by the laser irradiation in phosphate glass // Ceram. Int. 2021. №47(10). С.14320–14329.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для молодых ученых кандидатов наук № МК-1194.2020.3.

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Сластикина П.В., Карпович Н.Ф.

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия
slastikhinapv@khlopin.ru

Большой практической интерес представляют исследования состава и свойств боросиликатных стекол (БСС) для иммобилизации ВАО и определение их радиационной устойчивости к воздействию всех типов излучений в долговременной перспективе (до 10^4 лет), с целью подтверждения безопасности захоронения в глубоких геологических формациях.

Моделирование радиационных повреждений в стеклах от бета- и гамма-излучения чаще всего реализуется с помощью ускорителей электронов, воспроизводящих эффекты ионизации и электронные возбуждения на атомах аморфной сетки стекла.

Целью настоящей работы было изучение радиационной устойчивости БСС после внешнего облучения электронами до поглощенной дозы 10^{10} Гр.

Облучению электронами подвергались 3 серии образцов БСС сложного состава [1], содержащих редкоземельные элементы и переходные металлы, с дискретным увеличением дозовой нагрузки – 10^8 , 10^9 и 10^{10} Гр. Облучение производилось на ускорителе РТЭ-1В – резонансный трансформатор электронов, с возможностью изменения энергии электронов в диапазоне от 0,1 до 1 МэВ. Плотность тока электронов – до 50 мкА/см², пределы регулирования ускоряющего напряжения – 400-1000 кВ.

После проведения облучения образцы стекла сохранили свою целостность, исследование образцов с помощью микровизора (при увеличении $\times 50$) показало, что микротрещины и/или микропоры другого типа отсутствовали.

Структуру образцов БСС исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 PHASER BRUKER и рамановском спектрометре BRUKER SENTERRA.

По результатам РФА все образцы стекла после облучения оставались рентгеноаморфными, рефлексы, характерные для кристаллических фаз, на дифрактограммах отсутствовали.

Изучение трансформаций в структуре стекол на молекулярном уровне после облучения проводилось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света (Рис. 1).

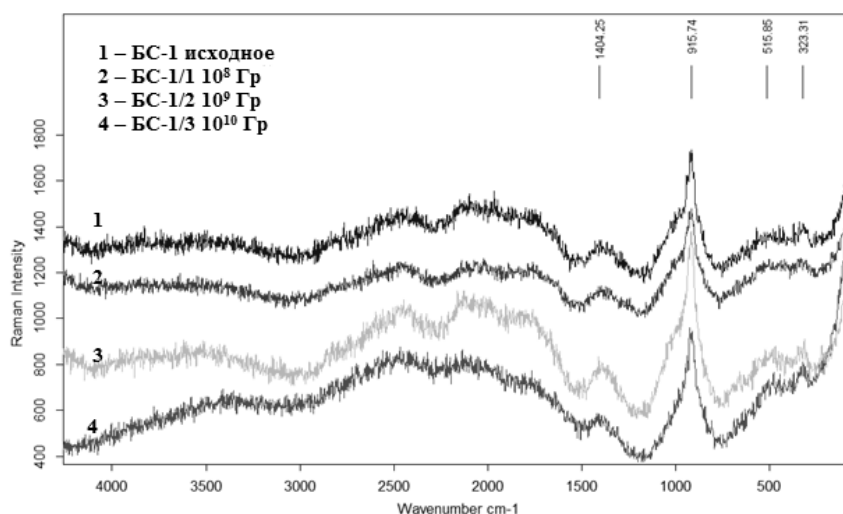


Рис. 1. КР-спектры стекол БС-1 необлученного, БС-1/1 - 10^8 Гр, БС-1/2 10^9 Гр и БС-1/3 - 10^{10} Гр

Основными изменениями на КР-спектрах облученного БСС могут являться: появление полосы $1550-1560\text{ см}^{-1}$, свидетельствующей об образовании молекулярного кислорода, и уменьшение параметра Q^2 (полоса 980 см^{-1}) относительно Q^3 (полоса 1100 см^{-1}), что свидетельствует об увеличении степени полимеризации стекла [2].

Увеличение степени полимеризации стекла может происходить из-за миграции ионов щелочных и/или щелочно-земельных металлов под воздействием ионизирующего излучения, что способствует изменению структуры стекла и как следствие образованию молекулярного кислорода.

Из рисунка 1 видно, что КР-спектры облученных БСС и исходного стекла идентичны, полос свидетельствующих об изменении структуры при увеличении дозовой нагрузки вплоть до 10^{10} Гр не обнаружено.

Определение плотности и водоустойчивости БСС проводили по методикам ГОСТ.

Плотность исходных БСС составляла $2,78\text{ г/см}^3$, при дискретном увеличении дозовой нагрузки до 10^{10} Гр значение плотности практически не изменялось.

Выщелачивание БСС при температуре 90°C показало, что величины скоростей выхода элементов Na, Si, B, Sr и Cs исходных образцов и всех образцов после облучения имели достаточно близкие значения. Скорости выщелачивания для исходных БСС и с максимальной дозой нагрузки 10^{10} Гр (БС-1/3) на 28 сутки составляли соответственно: Cs – $6,79 \cdot 10^{-5}$ / $3,18 \cdot 10^{-5}$, Sr – $3,04 \cdot 10^{-5}$ / $5,47 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут. Полученные результаты выщелачивания демонстрируют гидролитическую устойчивость всех исследованных образцов.

По результатам СЭМ на поверхности выщелоченных образцов был обнаружен однородный слой переосажденных фаз на основе соединений Si, который является естественным барьером по отношению к переходу компонентов стекла в жидкую фазу.

Показано, что исследованные БСС сложного состава при воздействии ионизирующего излучения до поглощенной дозы 10^{10} Гр сохраняют исходную структуру и свойства, т.е. проявляют радиационную стабильность.

Неизменность структуры и свойств, изученных облученных БСС можно объяснить присутствием в составе редкоземельных и переходных элементов с переменной валентностью (Ce, Fe, Zr, Cr и др.). Такие элементы принимают активное участие в радиационно-стимулированных процессах, меняют свое зарядовое состояние под действием ионизирующего излучения, тем самым блокируют структурные модификации в матрице стекла [2].

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. Мальчукова Е.В. Структурная эволюция допированных оксидных стекол под действием ионизирующей радиации: дис. ... доктора физ.-мат. наук. Иркутск, 2014. – 276 с.

6 – 9 июня
2022

Россия,
Москва,
ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»



Мир стекла

ПРОИЗВОДСТВО • ОБРАБОТКА • ПРИМЕНЕНИЕ

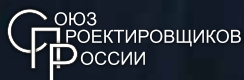
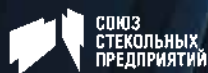
23-я международная
выставка стеклопродукции,
технологий и оборудования
для изготовления
и обработки стекла

Реклама 12+



www.mirstekla-expo.ru

При поддержке



Под патронатом



Организатор



СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	3
THE UNITED NATIONS INTERNATIONAL YEAR OF GLASS-2022	
<u>Durán A.</u>	5
EFFECT OF STRUCTURAL RELAXATION ON CRYSTAL NUCLEATION IN GLASSES	
<u>Fokin V.M., Yuritsyn N.S., Abyzov A.S., Schmelzer J.W.P., Zanotto E.D.</u>	5
ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА СИТАЛЛОВ	
<u>Князян Н.Б., Оганесян М.Р., Еганян Дж.Р.</u>	7
МЕТОД ФУНКЦИЙ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК ПРИ СТЕКЛОВАНИИ РАСПЛАВОВ	
<u>Ожован М.И., Лузгин Д.В.</u>	10
НИЗКОЧАСТОТНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И НАДСТРУКТУРНЫЕ ГРУППИРОВКИ В ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКЛАХ	
<u>Осипов А.А., Осипова Л.М.</u>	11
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ	
<u>Ремпель А.А.</u>	13
55 ЛЕТ ГРУППЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА ИНСТИТУТА ХИМИИ СИЛИКАТОВ	
<u>Сычева Г.А.</u>	14
ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ	
<u>Тверьянович Ю.С., Фазлетдинов Т.Р., Павлюк С.Д., Смирнов Е.В.</u>	16
СЕКЦИЯ 1	19
MANIPULATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES IN SODIUM BOROSILICATE GLASSES MODIFIED WITH TRANSITION METALS OXIDES	
<u>Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Antropova T.</u>	21
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФТОРЦИРКОНАТНЫЕ СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ РЗ И ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	
<u>Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В.</u>	22
РАЗВИТИЕ РОССИЙСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ СТЕКЛА (К 100-ЛЕТИЮ КРИСТАЛЛИТНОЙ ТЕОРИИ)	
<u>Ведищева Н.М., Wright A.C.</u>	23
ИСПАРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ TiO₂-Al₂O₃	
<u>Шемчук Д.В., Богданов О.А., Лопатин С.И., Ворожцов В.А., Столярова В.Л.</u>	24
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<u>Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Рябова А.В., Яценко Л.А.</u>	25
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ	
<u>Грушко И.С.</u>	27
МОЛИБДЕН В НАТРИЙ–ЦЕЗИЙ–СТРОНЦИЕВЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ	
<u>Еремяшев В.Е., Кориневская Г.Г., Жеребцов Д.А.</u>	29
СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ AgI В МАТРИЦЕ ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛА	
<u>Кочемировская С.В., Тверьянович Ю.С.</u>	31
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СО-ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Sm, Eu НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СЛОЖНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
<u>Мальчукова Е.В., Буазо В., Теруков Е.И.</u>	33

СТРУКТУРА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-PbO-V_2O_5$ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА	
<u>Osipova L.M., Osipov A.A., Hruška V., Chromčíková M., Liška M.</u>	34
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	
<u>Паклин А.С., Богданов А.И., Мысовский А.С., Непомнящих А.И.</u>	36
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕШЕТОК В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ	
<u>Помигуева А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.</u>	38
КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И ЖЕЛЕЗА (III)	
<u>Романенко Е.А., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В.</u>	39
НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТЕКОЛ, ОЖИДАЮЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ (ПО МАТЕРИАЛАМ ОТКРЫТЫХ ПУБЛИКАЦИЙ)	
<u>Старцев Ю.К.</u>	40
СЕКЦИЯ 2	43
ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРА СИЛИКАТНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ	
<u>Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Уголков В.Л., Цыганова Т.А.</u>	45
ЗАВИСИМОСТЬ НЕЛИНЕЙНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ОТ ИХ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ	
<u>Арбузов В.И.</u>	46
МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК, НАНЕСЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ В Н-БУТИЛАМИНЕ	
<u>Байдаков Д.Л., Пузанов А.И., Любавина А.П.</u>	48
ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАФОСФАТА БАРИЯ	
<u>Богданов О.А.</u>	49
СТРУКТУРНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ-ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ НЕФЕЛИНА	
<u>Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Кометиани И.Б.</u>	50
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ИТТРИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ	
<u>Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.</u>	52
СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА И ЭРБИЯ	
<u>Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.</u>	53
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОРИСТОГО СТЕКЛА, НАСЫЩЕННОГО ФЛЮИДОМ	
<u>Гусейнов Г.Г.</u>	54
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСТВОРАХ ПРОСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
<u>Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В.</u>	55
ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И СТРОЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СЕРДЦЕВИНЫ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	
<u>Исхакова Л.Д., Милович Ф.О., Лихачёв М.Е., Липатов Д.С.</u>	57
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ, СОАКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ И ТУЛИЯ	
<u>Колобкова Е.В., Кузьменко Н.К.</u>	59

РАЗВИТИЕ РАБОТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА	
<u>Колобов А.Ю., Сычева Г.А.</u>	60
СТЕКЛООБРАЗУЮЩАЯ СИСТЕМА $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$: ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
<u>Конон М. Ю., Полякова И. Г., Золотов Н. А., Симоненко Н. П., Симоненко Т. Л., Столяр С. В., Антропова Т. В.</u>	62
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ	
<u>Крайнова Д.А., Саетова Н.С., Полякова И.Г., Кузьмин А.В.</u>	63
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДОВ СТРОНЦИЯ И ЦЕЗИЯ	
<u>Кузнецова А.А., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Полякова И.Г. Карпович Н.Ф., Сластихина П.В.</u>	65
ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СТЕКОЛ	
<u>Лукашова М.В., Сомов П.А., Исхакова Л.Д.</u>	67
ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ GE-ЦЕНТРОВ	
<u>Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Гармышева Т.Ю., Паклин А.С., Панкратов В., Черненко К., Шендрик Р.Ю.</u>	69
ФОРМИРОВАНИЕ СТЕКЛОВИДНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Si-B-ZrB_2 И $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$	
<u>Баньковская И.Б., Николаев А.Н., Коловертнов Д.В.</u>	69
ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Ag} - \text{As} - \text{Se}$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ЗАПИСИ 3D ОПТИЧЕСКИХ СТРУКТУР	
<u>Бочагина Е.В., Клинков В.А., Марков В.А., Полякова В.В., Соколов И.А.</u>	70
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ЭКСПЕРИМЕНТУ: ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ТОТЭ	
<u>Саетова Н.С., Крайнова Д.А., Расковалов А. А., Кузьмин А.В.</u>	73
ВЯЗКОСТЬ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ	
<u>Самойлова М.А., Мельчаков С.Ю., Рябов В.В., Хохряков А.А.</u>	74
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO-Ag НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ	
<u>Саратовский А.С., Евстропьев С.К., Булыга Д.В., Эмерсон А.В., Гирсова М.А., Антропова Т.В.</u>	75
НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛА	
<u>Сигаев В.Н.</u>	76
СИНТЕЗ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	
<u>Смирнова О.С., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г.</u>	77
КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КОНЦЕПЦИЯ ИСПАРЕНИЯ ОКСИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ	
<u>Столярова В.Л.</u>	78
ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ (MgO, SrO, BaO) НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
<u>Толмачева Н.Н., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Крейцер Ю.Л.</u>	80
ОТРАБОТКА ПРОЦЕССА ВАРКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ИМИТАТОРАМИ КОМПОНЕНТОВ ВАО И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ	
<u>Шайдуллин С.М., Беланова Е.А., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Дворянчикова Е.М.</u>	82
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ КИСЛЫМИ ГАЗАМИ	
<u>Шарагов В.А., Курикеру Г.И.</u>	84
СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С КИСЛЫМИ ГАЗАМИ	
<u>Шарагов В.А.</u>	86

РЕЛАКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ ПЛОТНОСТИ	
<u>Юрицын Н.С.</u> , Семенова Е.А.	88
РАСЧЁТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$	
<u>Юрченко Д.А.</u> , Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л.	91
ДИФФУЗИОННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ БЕСЩЕЛОЧНОГО СИТАЛЛООБРАЗУЮЩЕГО СТЕКЛА	
<u>Юрченко Д.А.</u> , Евстропьев С.К., Шашкин А.В., Столярова В.Л.	92
СЕКЦИЯ 3	95
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕАТОРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ	
<u>Букина В.С.</u> , Дымщиц О.С., Алексеева И.П., Жилин А.А., Центр М.Я., Басырова Л.Р., Богданов К.А., Хубецов А.А.	97
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА БОРА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК С ХРОМОМ	
<u>Бухвостов А.И.</u> , Бабкина А.Н., Кульпина Е.В., Зырянова К.С.	99
ВЛИЯНИЕ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГАЛЛАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ	
<u>Голубев Н.В.</u> , Игнатъева Е.С., Тюрин И.Д., Маурис А.А., Зиятдинова М.З., Лопатина Е.В., Машинский В.М., Сигаев В.Н.	100
СТЕКЛОКЕРАМИКИ И ОПТИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZnO	
<u>Дымщиц О.С.</u> , Горохова Е.И., Шемчук Д.В., Алексеева И.П., Хубецов А.А., Лойко П.А., Басырова Л.Р., Шепилов М.П., Жилин А.А., Веневцев И.Д., Еронько С.Б., Орещенко Е.А.	101
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕАТОРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОЦИНКОВОЙ ШПИНЕЛИ	
<u>Еремеев К.Н.</u> , Дымщиц О.С., Алексеева И.П., Хубецов А.А., Запалова С.С., Басырова Л.Р., Центр М.Я. ² , Жилин А.А., Лойко П.А., Попков В.И.	103
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ РАЗМЯГЧЕНИЯ	
Беланова Е.А., Чеснокова А.Ю., <u>Козлов П.В.</u> , Ремизов М.Б., Шабурова Е.С.	105
ФТОРОФОСФАТНЫЕ СТЕКЛА С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ПЕРОВСКИТОВ	
<u>Колобкова Е.В.</u> , Дадыкин А.Ю.	107
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИТИЯ И СУРЬМЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК, АКТИВИРОВАННЫХ ХРОМОМ	
<u>Кульпина Е.В.</u> , Бабкина А.Н., Бухвостов А.И., Зырянова К.С.	108
ЦВЕТНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
<u>Лазарева Е.А.</u> , Минько Н.И., Лазарева Г.Ю., Ксантиниди Т.Е., Садчикова И.Н.	110
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИТАЛЛИЗАЦИИ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИХ ФОРМИРОВАНИИ НА ПОВЕРХНОСТИ НИХРОМОВЫХ СПЛАВОВ	
<u>Лазарева Е.А.</u> , Минько Н.И.	111
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ, ЗАПИСАННЫХ В СТЕКЛЕ ЛАЗЕРОМ	
<u>Липатьев А.С.</u> , Лотарев С.В., Липатьева Т.О., Наумов А.С., Федотов С.С., Лопатина Е.В., Сигаев В.Н.	113
ЛОКАЛЬНАЯ ЛАЗЕРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СВИНЦОВОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ С ВЫДЕЛЕНИЕМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗ	
<u>Лотарев С.В.</u> , Липатьев А.С., Липатьева Т.О., Лопатина Е.В., Сигаев В.Н.	114
ПРОЗРАЧНЫЕ СТЕКЛА В ИК- ОБЛАСТИ СПЕКТРА НА ОСНОВЕ ОКСИФТОРИДНЫХ ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ	
<u>Манукян Г.Г.</u> , Баграмян В.В., Тороян В.П., Григорян Т.В., Еганян Дж.Р., Князян Н.Б.	115

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ АМОРФНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД	
<u>Минько Н.И.</u> , Добринская О.А., Нарцев В.М.	116
ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ВОЛНОВОДОВ В ТЕРМОСТАБИЛЬНОМ ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОМ СИТАЛЛЕ ПУТЕМ ЛОКАЛЬНОЙ АМОРФИЗАЦИИ	
<u>Наумов А.С.</u> , Лотарев С.В., Савинков В.И., Липатьев А.С., Сигаев В.Н.	117
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА	
<u>Непомнящих А.И.</u> , Жабоедов А.П., Зимин М.Д., Паклин А.С., Канева Е.В., Субанакоев А.К., Лесников А.К., Лесников П.А.	118
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БОРОГЕРМАНАТНОГО СТЕКЛА С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ПЕРОВСКИТОВ	
<u>Павлюк А.С.</u> , Бабкина А.Н.	120
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$	
<u>Полякова И.Г.</u> , Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., Лушников Е.О.	122
ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИДНЫХ ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНЫХ СТЕКОЛ С ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СЕРЕБРА	
<u>Харисова Р.Д.</u> , Игнатъев А.И.	124
ФЕНОМЕН ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ПОЛОСЫ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПРОЦЕССЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ТИТАНСОДЕРЖАЮЩЕМ СТЕКЛЕ	
<u>Шахгильдян Г.Ю.</u> , Зиятдинова М.З., Авакян Л.А., Атрощенко Г.Н., Сигаев В.Н.	126
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИТАЛЛИЗИРУЮЩЕМСЯ СТЕКЛЕ СИСТЕМЫ $\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	
<u>Шемчук Д.В.</u> , Дымшиц О.С., Алексеева И.П., Жилин А.А., Ворожцов В.А., Столярова В.Л.	127
СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
<u>Юрицын Н.С.</u>	128
СЕКЦИЯ 4	131
INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL AND LUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ POWDERS SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL METHOD	
<u>Moussaoui A.</u> , Bulyga D.V., Kuzmenko N.K., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V.	133
TWO-STEP SYNTHESIS OF NIOBIUM DOPED $\text{Na}-\text{Ca}-(\text{Mg})-\text{P}-\text{Si}-\text{O}-(\text{N})$ GLASSES AND GLASS-CERAMICS. THE ANALYSIS OF STRUCTURE, THERMAL AND BIODEGRADATION PROPERTIES	
<u>Wójcik N. A.</u> , Jonson B., Mielewczyk-Gryń A., Ali S.	134
ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА С ВЫСОКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	
<u>Алексеев Р.О.</u> , Романов Н.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н.	135
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ Mn^{4+} НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВОГЕРМАНАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ	
<u>Бабкина А.Н.</u> , Ковова М.С., Кульпина Е.В., Павлюк А.С., Зырянова К.С., Бухвостов А.И., Нурьев Р.К., Игнатъев А.И.	136
МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СТРУКТУРЫ В НАНОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ ДЛЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ ВОДЫ	
<u>Безруков П.А.</u> , Сидоров А.И., Nikonorov N.V.	137
ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СТРУКТУР В СИЛИКАТНЫХ И ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО ИЛИ СУЛЬФИД КАДМИЯ	
<u>Ветчинников М.П.</u> , Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.	138
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	
<u>Дергин А.А.</u> , Мамонтова С.Г., Непомнящих А.И.	139
ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ЛИНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	

ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА	
<u>Елисеев И.А.</u>	141
РАСШИРЕНИЕ ЛИНЕЙКИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СТЕКЛОЦЕМЕНТОВ	
<u>Елюкова Н.В.</u> , Боброва М.А., Николенко А.В., Тагильцева Н.О.	142
КВАРЦИТЫ ВОСТОЧНОГО САЯНА ПРИРОДНОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА	
<u>Жабоедов А.П.</u> , Непомнящих А.И., Зимин М.Д., Паклин А.С.	143
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИТРИЙ-АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СРЕД	
<u>Зиятдинова М.З.</u> , Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Ковгар В.В., Сигаев В.Н.	144
ПОВЕДЕНИЕ АРМИРУЮЩЕГО БАЗАЛЬНОГО СТЕКЛОВОЛОКНА В КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАТВОРЯЮЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ	
<u>Кнотько А.В.</u> , Ситанская А.В., Ушратова С.	145
ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ НА СТЕКЛООБРАЗНЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ	
<u>Кочемировский В.А.</u> , Кочемировская С.В., Ершова К.О., Меньшиков П.В.	146
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ И МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА, ПРИ ПОСТОЯННОМ СОЛЕВОМ ФОНЕ	
<u>Кузнецова А.С.</u> , Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н.	147
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТА СЕРЕБРА В РАСПЛАВЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ КЛАСТЕРОВ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА В НАТРИЕВО-АЛЮМОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ	
<u>Марасанов Д.В.</u> , Миронов Л.Ю., Сгибнев Е.М., Никоноров Н.В.	148
ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ ЛОКАЛЬНЫХ ГРАДИЕНТОВ	
<u>Марков В.А.</u> , Соколов И.А., Поволоцкий А.В.	150
ТЕХНОЛОГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СТЕКЛОФАЗЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНОСТЕКЛА И ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ БЕТОНА	
<u>Орлов А.Д.</u>	151
ФОРМИРОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $Me_2O-SiO_2-Nb_2O_5$ ($Me = Li, Na, K$) ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ	
<u>Поволоцкий А.В.</u> , Литвин А.В., Соколов И.А.	153
НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ МАРГАНЦА	
<u>Пшенко О.А.</u> , Арсентьев М.Ю., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.	154
ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ЛАНТАН-НИОБИЙБОРАТНОЙ СИСТЕМЫ	
<u>Романов Н.А.</u> , Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н.	155
УВИОЛЕВЫЕ СТЁКЛА ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: СОСТАВЫ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ	
<u>Сивко А.П.</u> , Ермаков С.Н., Суворов Е.А.	156
БЕСПЛАЗМЕННЫЙ ИСТОЧНИК ИОНОВ	
<u>Фарзиев Т.В.</u> , Марков В.А.	158
БИОАКТИВНЫЕ ПОРИСТЫЕ СТЕКЛА	
<u>Цыганова Т.А.</u> , Рахимова О.В.	159
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ И ТИТАНОМ	
<u>Шалаев А.А.</u> , Непомнящих А.И., Паклин А.С.	160
ОСОБО ЧИСТЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА И СВЕТОВОДЫ ДЛЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ ВОЛОКОННОЙ И НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА	
<u>Ширяев В.С.</u>	161

СЕКЦИЯ 5	163
ДРЕВНЕРУССКОЕ ПОТАШНО-СВИНЦОВОЕ СТЕКЛО КАК ПРЕДШЕСТВЕННИК СОВРЕМЕННОГО БЫТОВОГО «ХРУСТАЛЯ»	
<u>Егорьков А.Н.</u>	165
СТЕКЛО И СТЕКОМАТЕРИАЛЫ В ДИЗАЙНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	
<u>Лазарева Е.А., Лазарева Г.Ю., Тышлангян Ю.С., Гладышева О.А., Гайсенюк К.А.</u>	167
ПРИМЕНИМОСТЬ ОДНОСТАДИЙНОГО ЛАЗЕРНОГО ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛЫХ МИКРОКАНАЛОВ В СТЁКЛАХ И КРИСТАЛЛАХ	
<u>Липатьева Т.О., Липатьев А.С., Кулакова Я.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.</u>	168
ВЫСОКОПРОЧНОЕ БЕСКЛЕЕВОЕ СОЕДИНЕНИЕ СТЕКОЛ С РАЗЛИЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ПРЕЦИЗИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКОЙ	
<u>Липатьева Т.О., Федотов С.С., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Рябов К.В., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.</u>	169
МОЖНО ЛИ ОБНАРУЖИТЬ ПРОДУКЦИЮ ИЗМАЙЛОВСКОГО СТЕКЛЬНОГО ЗАВОДА В КУЛЬТУРНОМ СЛОЕ МОСКВЫ?	
<u>Лихтер Ю.А.</u>	170
ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДРЕВНЕРУССКИХ СТЕКОЛ И ИХ СОВРЕМЕННЫХ АНАЛОГОВ	
<u>Ратников Д.С., Дроздов А.А.², Андреев М.Н., Лишова С.Д.</u>	171
АРХЕОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛА ВОСТОЧНОЙ ЕВРОПЫ ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЫ – СЕРЕДИНЫ I ТЫСЯЧЕЛЕТИЯ Н.Э.: МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	
<u>Румянцева О.С., Трифонов А.А., Ханин Д.А., Червяковская М.В.</u>	173
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТЕКЛА ДРЕВНЕЙ РУСИ: ТРАДИЦИОННЫЕ И «НОВЫЕ» МЕТОДЫ АНАЛИЗА	
<u>Столярова Е.К.</u>	175
ХУДОЖЕСТВЕННЫЕ СТЕКЛО И КЕРАМИКА: НОВЫЕ ЦВЕТОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ	
<u>Сухарев С.Е., Сычева Г.А.</u>	176
МНОГОСЛОЙНЫЕ МАГНИТНЫЕ ЭКРАНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ	
<u>Чубраева Л.И., Тимофеев С.С.</u>	178
ФОРМИРОВАНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТРУКТУР В ОБЪЕМЕ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ	
<u>Федотов С.С., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Пиянзина К.И., Михайлов А.А., Сигаев В.Н.</u>	180
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ	
<u>Чубраева Л.И.</u>	181
ДЕКОР СТЕКЛЯННЫХ БРАСЛЕТОВ ИЗ ХЕРСОНЕСА ТАВРИЧЕСКОГО (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)	
<u>Чугунова К.С., Плохов А.В.</u>	183
ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ	187
СИНТЕЗ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОХРОМОВОГО ШЛАМА	
<u>Бабинова А.А., Павлушкина Т.К.</u>	189
РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКОЛ, ИНЕРТНЫХ К РАЗРУШАЮЩЕМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ МИКРОМИЦЕТОВ	
<u>Бабинова А.А., Павлушкина Т.К.</u>	190
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ ИТТРИУМ-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ РАДИОТЕРАПИИ МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ	
<u>Баграмян В. В., Саргсян А. А., Князян Н.Б., Казарян А.А., Григорян Т.В., Хостоян Ф.А., Асланян А.М.</u>	192

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОСТАВЛЯЮЩИХ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И АЛГОРИТМОМ ПОИСКА СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИАМАГНЕТИКОВ НАНОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ	
<u>Блинов Л. Н.</u> , Полякова В. В.	194
МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МУЛЛИТА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ	
<u>Гафаров Р.Е.</u> , Шеховцов В.В., Волокитин О.Г.	195
ПОЛУЧЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД С ПОМОЩЬЮ СВЧ-НАГРЕВА	
<u>Гургенян Н.В.</u> , Григорян А.Е., Мартиросян А.В., Варданян Н.К., Костандян М.Ф., Манукян Г.Г., Хачанова И.Б., Сааков А.С.	196
АТРИБУЦИЯ РУССКОГО СТЕКЛА XVIII ВЕКА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АРХЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТЕКОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА РЕКЕ ЛАВА	
<u>Дроздов А.А.</u>	197
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ K_2O-P_2O_5-SiO_2 МЕТОДОМ РМБР-СПЕКТРОСКОПИИ	
<u>Дроздов А.А.</u> , Андреев М.Н., Бычков Е.Д., Белоусов Ю.А., Лобанов А.Н.	199
ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ 3D- И 4F-ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
<u>Дяденко М.В.</u> , Быченко Д.С., Сидоревич А.Г.	200
СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ДЛЯ ЖЕСТКОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА	
<u>Дяденко М.В.</u> , Левицкий И.А.	202
ОСОБЕННОСТИ ЗОНЫ КОНТАКТА ДЕТАЛЕЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА СОЕДИНЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ	
<u>Жикина Л.А.</u> , Минкин А.М., Кетов А.А.	204
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<u>Клименко Н.Н.</u> , Киселева К.И., Сигаев В.Н.	206
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТЕКОЛ	
<u>Крылов Н.И.</u> , Полякова В.В., Семенча А.В., Блинов Л.Н.	207
НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТЕКЛОДЕЛИИ В СРЕДНЕВЕКОВОЙ ЛАДОГЕ	
<u>Кулькова М. А.</u> , Григорьева Н. В.	208
ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЗЕРЕН ДВУХКОМПОНЕНТНОГО (Na_2O; SiO_2) СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЕВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
<u>Лавров Р.В.</u> , Кузьменко А.П., Минько Н.И., Кликин Е.Г., Родионов В.В.	210
ОПТИЧЕСКАЯ И ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА В ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКЛАХ	
<u>Моисеева Л.В.</u> , Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Глушкова В.В.	212
СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАРИЙ – БОРАТНОЙ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЫ	
<u>Погосян М.А.</u> , Костанян А.К.	213
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ В РЕЖИМАХ МЕДЛЕННОГО И БЫСТРОГО ОХЛАЖДЕНИЯ	
Беланова Е.А., Чеснокова А.Ю., Козлов П.В., <u>Ремизов М.Б.</u> , Шабурова Е.С.	214
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СТРОНЦИЕВАЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ	
<u>Савинков В.И.</u> , Зинина Э.М., Павлова А.Д., Чуев В.П., Сигаев В.Н.	216
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОПАНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	
<u>Спиридонов Ю.А.</u> , Миклашов Д.Г., Сигаев В.Н.	217

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕКСАМЕТАФОСФАТ НАТРИЯ	
<u>Тихонова Е.Л.</u> , Маркин А.В., Гришин И.А., Тимофеев О.В.	219
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОБЪЕМЕ ФОСФАТНОГО СТЕКЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	
<u>Шахгильдян Г.Ю.</u> , Липатьев А.С., Федотов С.С., Ветчинников М.П., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.	220
ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ	
<u>Сластихина П.В.</u> , Карпович Н.Ф.	221
СОДЕРЖАНИЕ	223
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	232

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

A		A	
Abyzov A.S.	5	Авакян Л.А.	126
Ali S.	134	Алексеев Р.О.	135,155
Antropova T.	21	Алексеева И.П.	97, 101, 103, 127
B		Альмяшев В.И.	91
Bulyga D.V.	133	Андреев М.Н.	171, 199
C		Антропова Т. В.	39,45,52,53,55, 62,75,147,154
Chromčíková M.	34	Анфимова И.Н.	45, 52, 53, 147
Cizman A.	21	Арбузов В.И.	46
D		Арсентьев М.Ю.	154
Durán A.	5	Асланян А.М.	192
E		Атрощенко Г.Н.	126
Evstropiev S.K.	133	Б	
F		Бабинова А.А.	189, 190
Fokin V.M.	5	Бабкина А.Н.	99, 108, 120, 136
H		Баграмян В. В.	115,192
Hruška B.	34	Байдаков Д.Л.	48
J		Баньковская И.Б.	69
Jonson B.	134	Басырова Л.Р.	97,101,103
K		Батыгов С.Х.	22
Kuzmenko N.K.	133	Безруков П.А.	137
L		Беланова Е.А.	82, 105, 214
Liška M.	34	Белоусов Ю.А.	199
M		Блинов Л. Н.	194, 207
Mielewczyk-Gryń A.	134	Боброва М.А.	142
Moussaoui A.	133	Богданов А.И.	36
N		Богданов К.А.	97
Nikonorov N.V.	133	Богданов О.А.	24, 49
O		Бочагина Е.В.	70
Osipov A.A.	34	Бреховских М.Н.	22, 212
Osipova L.M.	34	Буазо В.	33
R		Букина В.С.	97
Rysiakiewicz-Pasek E.	21	Булыга Д.В.	75
S		Бухвостов А.И.	99, 108, 136
Schmelzer J.W.P.	5	Быченко Д.С.	200
W		Бычков Е.Д.	199
Wójcik N. A.	134	В	
Wright A.C.	23	Варданян Н.К.	196
Y		Ведищева Н.М.	23
Yuritsyn N.S.	5	Веляев Ю.О.	50
Z		Веневцев И.Д.	101
Zanotto E.D.	5	Ветчинников М.П.	138, 220
		Волкова А.В.	39
		Волокитин О.Г.	195
		Ворожцов В.А.	24, 91, 127

Г	
Гайсенюк К.А.	167
Гармышева Т.Ю.	69
Гафаров Р.Е.	195
Гирсова М.А.	45, 52, 53, 75
Гладышева О.А.	167
Глушкова В.В.	212
Головина Г.Ф.	45, 52, 53
Голубев Н.В.	100, 144
Гольцман Б.М.	25
Горохова Е.И.	101
Григорьева Н. В.	208
Григорян А.Е	196
Григорян Т.В.	115, 192
Гришин И.А.	219
Грушко И.С.	27
Гургенян Н.В.	196
Гусейнов Г.Г.	54

Д	
Дадыкин А.Ю.	107
Дворянчикова Е.М.	82
Дергин А.А.	139
Добринская О.А.	116
Дроздов А.А.	171, 197, 199
Дымшиц О.С.	97, 101, 103, 127
Дяденко М.В.	200, 202

Е	
Евстропьев С.К.	75, 92
Еганян Дж.Р.	7, 115
Егорьков А.Н.	165
Елисеев И.А.	141
Елюкова Н.В.	142
Еремеев К.Н.	103
Еремяшев В.Е.	29
Ермаков С.Н.	156
Ермакова Л.Э.	39, 55, 147
Еронько С.Б.	101
Ершова К.О.	146

Ж	
Жабоедов А.П.	118, 143
Жеребцов Д.А.	29
Жикина Л.А.	204
Жилин А.А.	97, 101, 103, 127

З	
Запалова С.С.	103
Зимин М.Д.	118, 143
Зинина Э.М.	216
Зиятдинова М.З.	100, 126, 144
Золотов Н. А.	62
Зырянова К.С.	99, 108, 136

И	
Игнатъев А.И.	124, 136
Игнатъева Е.С.	100, 144
Исхакова Л.Д.	57, 67

К	
Казарян А.А.	192
Канева Е.В.	118
Карпович Н.Ф.	65,221
Кетов А.А.	204
Киселева К.И.	206
Кликин Е.Г.	210
Клименко Н.Н.	206
Клинков В.А.	70
Кнотько А.В.	175
Князян Н.Б.	7, 115,192
Ковгар В.В.	144
Ковова М.С.	136
Козлов П.В.	82, 105, 214
Колобкова Е.В.	59, 107
Колобов А.Ю.	60
Коловертнов Д.В.	69
Кометиани И.Б.	50
Конон М. Ю.	62
Кориневская Г.Г.	29
Костандян М.Ф.	196
Костанян А.К.	213
Кочемировская С.В.	31, 146
Кочемировский В.А.	146
Крайнова Д.А.	63, 73
Крейцер Ю.Л.	80
Крылов Н.И.	207
Ксантиници Т.Е.	110
Кузнецова А.А.	65
Кузнецова А.С.	55, 147
Кузьменко А.П.	210
Кузьменко Н.К.	59
Кузьмин А.В.	63, 73
Кулакова Я.В.	168
Кулькова М. А.	208
Кульпина Е.В.	99, 108, 136
Курикеру Г.И.	84
Куриленко Л.Н.	52, 53, 147, 154

Л	
Лавров Р.В.	210
Лазарева Г.Ю.	110, 167
Лазарева Е.А.	110, 111, 167
Левицкий И.А.	202
Лесников А.К.	118
Лесников П.А.	118
Липатов Д.С.	57

Липатъев А. С.	113, 114, 117, 138, 168, 169, 180, 220
Липатъева Т.О.	113, 114, 168, 169
Литвин А.В.	153
Лихачёв М.Е.	57
Лихтер Ю.А.	170
Лишова С.Д.	171
Лобанов А.Н.	199
Лойко П.А.	101, 103
Лопатин С.И.	24
Лопатина Е.В.	100, 113, 114
Лотарев С. В.	38,113,114,117, 138,168,169,180, 220
Лузгин Д.В.	10
Лукашова М.В.	67
Лушникова Е.О.	122
Любавина А.П.	48
М	
Майоров Д.В.	50
Мальчукова Е.В.	33
Мамонтова С.Г.	139
Манукян Г.Г.	115, 196
Марасанов Д.В.	148
Маркин А.В.	219
Марков В.А.	70, 150, 158
Мартиросян А.В.	196
Маурис А.А.	100
Машинский В.М.	100
Мельчаков С.Ю.	74
Меньшиков П.В.	146
Миклашов Д.Г.	217
Милович Ф.О.	57
Минкин А.М.	204
Минько Н.И.	110,111,116,210
Миронов Л.Ю.	148
Михайлов А.А.	180
Моисеева Л.В.	22,212
Мысовский А.С.	36
Н	
Нарцев В.М.	116
Наумов А. С.	113,117
Непомнящих А.И.	36,69, 118,139,143
Николаев А.Н.	69
Николенко А.В.	142
Никоноров Н.В.	137, 148
Нурьев Р.К.	136

О	
Оганесян М.Р.	7,
Ожован М.И.	10
Орещенко Е.А.	101
Орлов А. Д.	151
Осипов А.А.	11
Осипова Л.М.	11
П	
Павлова А.Д.	216
Павлушкина Т.К.	189,190
Павлюк А.С.	120, 136
Павлюк С.Д.	16
Паклин А.С.	36,69,118,143, 160
Панкратов В.	69
Пианзина К.И.	180
Плохов А.В.	183
Поволоцкий А.В.	150, 153
Погосян М.А.	213
Полякова В. В.	70,194,207
Полякова И. Г.	62, 63, 65,77,122
Помигуева А.И.	38
Попков В.И.	103
Пузанов А.И.	48
Пшенко О.А.	154
Р	
Расковалов А. А.	73
Ратников Д.С.	171
Рахимова О.В.	159
Ремизов М.Б.	82, 105,214
Ремпель А.А.	13
Родионов В.В.	210
Романенко Е.А.	39
Романов Н.А.	135,155,
Румянцева О.С.	173
Рябов В.В.	74
Рябов К.В.	169
Рябова А.В.	25
С	
Сааков А.С.	196
Савинков В. И.	117,135,155,216
Садчикова И.Н.	110
Саетова Н.С.	63,73
Самойлова М.А.	74
Саратовский А.С.	75
Саргсян А. А.	192
Сгибнев Е.М.	148
Семенова Е.А.	88
Семенча А.В.	207
Сивко А.П.	156

Сигаев В. Н.	38,76,100,113, 114,117,126,135, 138,144,155,168, 169,180,206,216, 217,220	Хостоян Ф.А.	192
Сидоревич А.Г.	200	Хохряков А.А.	74
Сидоров А.И.	137	Хубецов А.А.	97,101,103
Симоненко Н. П.	62	Ц	
Симоненко Т. Л.	62	Центер М.Я.	97,103
Ситанская А.В.	145	Цыганова Т.А.	45,159
Сластихина П.В.	65,221	Ч	
Смирнов Е.В.	16	Червяковская М.В.	173
Смирнова О.С.	77	Черненко К.	69
Соколов И.А.	70, 150, 153	Чеснокова А.Ю.	105,214
Сомов П.А.	67	Чубраева Л.И.	178,181
Спирidonов Ю.А.	217	Чугунова К.С.	183
Старцев Ю.К.	40	Чуев В.П.	216
Столяр С. В.	62	Ш	
Столярова В.Л.	24,78,91,92,127	Шабурова Е.С.	105,214
Столярова Е.К.	175	Шайдуллин С.М.	82
Субанакон А.К.	118	Шалаев А.А.	69,160
Суворов Е.А.	156	Шарагов В.А.	84,86
Сухарев С.Е.	176	Шахгильдян Г.Ю.	126,138,169,220
Сычева Г.А.	14, 60,176	Шашкин А.В.	92
Т		Шемчук Д.В.	24,101,127
Тагильцева Н.О.	142	Шендрик Р.Ю.	69
Тверьянович Ю.С.	16, 31	Шепилов М.П.	101
Теруков Е.И.	33	Шеховцов В.В.	195
Тимофеев О.В.	219	Ширяев В.С.	161
Тимофеев С.С.	178	Э	
Тихонова Е.Л.	219	Эмерсон А.В.	75
Толмачева Н.Н.	80	Ю	
Тороян В.П.	115	Юрицын Н.С.	88,128
Трифонов А.А.	173	Юрченко Д.А.	91,92
Тышлангян Ю.С.	167	Я	
Тюрин И.Д.	100	Яценко Е.А.	25
Тюрнина З.Г.	65,77,80,122	Яценко Л.А.	25
Тюрнина Н.Г.	65,77,80,122		
У			
Уголков В.Л.	45		
Ушратова С.	145		
Ф			
Фазлетдинов Т.Р.	16		
Фарзиев Т.В.	158		
Федотов С.С.	38,113,169,180, 220		
Х			
Ханин Д.А.	173		
Харисова Р.Д.	124		
Хачанова И.Б.	196		

**Сборник тезисов Третьей Российской конференции
с международным участием
«Стекло: наука и практика»
GlasSP2021**

Оригинал-макет подготовлен ИХС РАН
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
Верстка: Белоусова О.Л., Гирсова М.А., Пшенко О.А., Цыганова Т.А.
Оформление: Тюрнина З.Г., Федоренко Н. Ю., Белоусова О.Л., Полякова И.Г.,

Подписано в печать 06.09.2021 г.
Формат 64x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 25,8. Тираж 250 экз.
Заказ № 5507.

Отпечатано с готового 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://www.lemaprint.ru>



**Год
науки
и технологий**