

# GlassSP

School

# Сборник тезисов

Санкт-Петербург  
3-7 октября 2022 года



## **ОРГАНИЗАТОРЫ:**

**Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук**

**Институт химии Санкт-Петербургского государственного  
университета**

**Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук**

**Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева**

**Ассоциация СтеклоСоюз России**

**Информационная поддержка:**

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

**Отраслевая выставка «Мир Стекла»**

**Журнал «Физика и химия стекла»**

**Журнал «Стекло и керамика»**



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

**Научная школа-конференция с  
международным участием  
для молодых учёных  
«Функциональные стекла и  
стеклообразные материалы:  
Синтез. Структура. Свойства»  
GlasSPSchool**

# **Сборник тезисов**

**Санкт – Петербург  
3 – 7 октября 2022**

УДК 544.236.2  
ББК 24.5  
Ф94

**«Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» GlasSPSchool:** Сборник тезисов Научной школы-конференции с международным участием для молодых учёных, – СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2022. – 181 с.

**ISBN 978-5-00105-749-9**

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2022  
© ИХС РАН, 2022

**PLENARY  
REPORTS**

**ПЛЕНАРНЫЕ  
ДОКЛАДЫ**



## ПОРИСТОЕ СТЕКЛО: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПРИМЕНЕНИЕ

Антропова Т.В.<sup>1</sup>, Гирсова М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: antr2@yandex.ru

*The general information about the process of obtaining high silica porous glasses, their characteristics and use in the development of ISC RAS in the creation of functional composites is presented.*

В основе получения высококремнеземных пористых стекол (ПС) лежит практическое использование явления метастабильного фазового разделения в стеклообразующих оксидных щелочноборосиликатных (ЩБС) системах [1, 2], в том числе, легированных различными соединениями, включая переходные металлы [3-5].

ПС представляют собой продукты сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазных ЩБС стекол со взаимопроникающими фазами [2, 6, 7]. Они обладают комплексом уникальных характеристик [2, 6], что в сочетании с регулируемыми параметрами структуры порового пространства [8, 9] делает их перспективными базовыми матрицами для создания новых композиционных стекломатериалов, функциональные свойства которых определяются свойствами введенного наноструктурированного допанта [1, 10 - 12].

Данное направление на протяжении многих лет разрабатывалось и в настоящее время успешно развивается в ИХС РАН [2, 6, 13]. Исследования по созданию новых материалов на основе матриц/подложек из ПС позволили сформировать научные основы технологии твердотельно-жидкостных и твердотельно-полимерных лазерных элементов; светочувствительных гетерогенных сред для высокоэффективных стабильных объемных голограмм; фотохромных кварцoidных материалов для голографии; микрооптических элементов; узкополосных светофильтров (см. обзоры в [1, 2, 6, 10, 13]). Разработки, направленные на получение новых термически-, химически- и биологически стабильных диэлектрических [3, 9] и магнитных [14] мембран из ПС, легли в основу создания на их базе новых стекломатериалов и функциональных элементов, перспективных для использования в микрофлюидных аналитических системах с оптическим детектированием для биохимического анализа (*совместно с ИАП РАН*), в полностью диэлектрических волоконно-оптических датчиках температуры, пригодных для мониторинга в условиях воздействия сильных электромагнитных полей (*совместно с НИУ ИТМО*); в качестве структурных элементов интегрально-оптических схем, формируемых при воздействии лазерного излучения (*совместно с НИУ ИТМО*); люминесцентных висмут-содержащих кварцoidных стекол – прототипов преформ для волоконно-оптических световодов (*совместно с НЦВО РАН*), биоактивных мембран - эффективных фильтров для водоподготовки (*совместно с СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*), а также новых композиционных материалов с фотохромными, плазмонными, сегнетоэлектрическими свойствами и со свойствами мультиферроиков, обладающих одновременно электрическим и магнитным упорядочением [15-21].

1. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Б.Г. Варшала. Л.: Наука, 1991. 276 с.

2. Антропова Т.В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа // В кн.: Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине. Под ред. В.Я.Шевченко и др. Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2015. С. 285–313.

3. Т.В. Антропова, С.В. Калинина, Т.Г. Костырева, И.А. Дроздова, И.Н. Анфимова. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.

4. Konon M., Polyakova I., Stolyar S. et al. Mössbauer spectroscopy, XRPD and SEM study of iron-containing Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2021. Vol. 104. P. 3149–3157.

5. A. Cizman, K. Idczak, M. Krupinski et al. 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. Vol. 558. P. 149891-1 – 149891-10.
6. Т.В. Антропова. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем. Дис. докт. хим. наук. СПб, 2005. 588 с.
7. Konon M., Antropova T., Zolotov N. et al. Chemical durability of the iron-containing sodium borosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. Vol. 584. 121519.
8. T. Antropova. Morphology of the Porous Glasses. Colloid-Chemical Aspect // Optica Applicata. 2008. Vol. 38. No 1. P. 5-16.
9. V.A. Kreisberg, T.V. Antropova. Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 190. N 1. P. 128–138.
10. Антропова Т.В. Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. «Современные проблемы неорганической химии». Под ред. В.Я. Шевченко. Санкт-Петербург: Арт-Экспресс, 2016. С.117-137.
11. R. Reisfeld, B. Jasinska, V. Levchenko et al. M. Porous glasses as a host of luminescent materials, their application and site selective determination // J. Luminescence. 2016. Vol. 169. P. 440-444.
12. A. Inayat, B.Reinhardt, J. Herwig et al. Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses // New J. Chem. 2016. DOI: 10.1039/c5nj03591k
13. Антропова Т.В. Развитие стекольного направления в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук // История науки и техники. 2008. № 12. С. 10-30.
14. Патент RU 2540754. Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В.; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.
15. Evstrapov A.A., Esikova N.A., Rudnitskaja G.E., Antropova T.V. Application of porous glasses in microfluidic devices // В кн.: Микрофлюидные системы для химического анализа. Под редакцией Ю.А. Золотова и В.Е. Курочкина. Москва, ФИЗМАЛИТ, 2011. С.107-113.
16. Патент RU 2527308. Волоконно-оптический измеритель температуры / Гавричев В.Д., Дмитриев А.Л., Никущенко Е.М., Котова Е.И., Антропова Т.В., Анфимова И.Н.; заявл. 27.12.2012; опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24.
17. Патент RU 2474849. Способ изготовления планарного волновода / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Вейко В.П., Гирсова М.А., Костюк Г.К., Яковлев Е.Б.; заявл. 27.07.2011; опубл.10.02.2013, Бюл. № 4.
18. Патент RU 2515672. Способ изготовления микрооптического растра / Костюк Г.К., Сергеев М.М., Вейко В.П., Яковлев Е.Б., Антропова Т.В., Анфимова И.Н.; заявл. 18.12.2012; опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14.
19. T. Antropova, M. Girsova, I. Anfimova et al. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 401. P. 139–141.
20. Патент RU 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцоидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявл. 12.05.15; опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34.
21. Заявка на патент РФ на изобретение № 2022113023. Способ получения стеклообразного висмутсодержащего фотолуминофора / Гирсова М.А., Антропова Т.В., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.; заявл. 13.05.2022.
22. Патент RU 2756552. Способ получения биоактивной мембраны фильтра осмотического действия для водоподготовки / Цыганова Т.А., Рахимова О.В.; заявл. 10.08.2020; опубл. 01.10.2021, Бюл. № 28.
23. T.V. Antropova, M.A. Girsova, I.N. Anfimova, I.A. Drozdova. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // Journal of Luminescence. 2018. Vol. 193. P. 29-33.
24. Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Cizman A., Pshenko O., Polyakova I. New Insight into Phase Transitions of Porous Glass-Based Ferroelectric Nanocomposites // Materials. 2020. Vol. 13. N 17. P. 3698/1–3698/10.
25. Патент RU 2594183. Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла / Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А.; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. 22.

*Доклад подготовлен в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).*

# ОПТИЧЕСКИЕ СТЁКЛА СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ: КЛАССИФИКАЦИЯ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Арбузов В.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации им. А. А. Новикова,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>АО «НПО Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»,  
Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: viarb@yandex.ru

*The lecture presents an overview of catalogs of domestic optical, radiation-resistant, color and laser glasses, on the basis of which optical devices, light filters and lasers are produced.*

Наиболее значимой частью оптических материалов являются стёкла, используемые в приборостроении специального назначения. Это и оптические, и радиационно-стойкие, и цветные, и лазерные стёкла. Каталоги этих стёкол содержат данные об их физических, химических, термических и оптических свойствах, что позволяет конструкторам при создании приборов выбирать оптические материалы с требуемыми свойствами. Развитые в научно-техническом отношении страны выпускают все названные классы стёкол, но общее представление о них можно получить на примере стёкол отечественного производства.

**Оптические стёкла [1 – 3].** К этому классу материалов относятся неорганические бесцветные стёкла. Технология их получения должна обеспечивать высокую оптическую однородность – постоянство показателя преломления по всему объёму отливки с точностью до 4, 5 и даже 6 знака после запятой. Они делятся на 2 большие группы кронов и флинтов. В нормативных документах их принято представлять на диаграмме Аббе «показатель преломления  $n_e$ – коэффициент дисперсии  $\nu_e$ ». В зависимости от расположения стекла на диаграмме Аббе различают следующие **типы** стёкол: легкие кроны (ЛК), фосфатные кроны (ФК), тяжелые фосфатные кроны (ТФК), кроны (К), баритовые кроны (БК), тяжелые кроны (ТК), сверхтяжелые кроны (СТК), особые кроны (ОК), кронфлинты (КФ), баритовые флинты (БФ), тяжелые баритовые флинты (ТБФ), легкие флинты (ЛФ), флинты (Ф), тяжелые флинты (ТФ), сверхтяжелые флинты (СТФ), особые флинты (ОФ). В пределах каждого типа стёкла отличаются друг от друга **марками**, которые обозначаются добавлением номера к указанию типа стекла. Отечественный каталог оптических стекол насчитывает более сотни марок, что позволяет создавать многолинзовые объективы с высоким качеством формирования и передачи изображения. Стёкла типа тяжёлых флинтов используются в смотровых окнах «горячих камер» для защиты операторов камеры от действия ионизирующего излучения.

Для ИК области разработаны оптические халькогенидные стёкла [4], отличающиеся от оксидных стекол более широкой областью пропускания (от 0.7 до 17.0 мкм).

**Радиационно-стойкие стёкла [5 – 9].** Зачастую оптические приборы должны функционировать в радиационных полях. Это приводит к окрашиванию стёкол и к снижению пропускающей способности оптического прибора. Обычные оптические стёкла сохраняют приемлемую пропускающую способность в видимой области спектра только при экспозиционных дозах облучения ионизирующим излучением до  $10^4$ Р, тогда как нередки случаи более высоких радиационных нагрузок на прибор. Поэтому наряду с каталогом бесцветных оптических стёкол в России существуют 2 каталога радиационно-стойких стёкол: каталог стёкол серии «100» и каталог стёкол серий «200 и Н». При этом стекла серии «100» устойчивы к нагрузкам до  $10^5$ Р, а стекла серий «200 и Н» – до  $10^7$  Р при облучении гамма-квантами и нейтронами (буква Н в названии каталога). Большинство стёкол обычного каталога имеют радиационно-стойкие аналоги с тем же ходом дисперсионной кривой, в этом случае к номерам марок обычных стёкол добавляется, соответственно, 100 или 200. Наличие пар или троек (например, К8 – К108 – К208) стёкол-аналогов позволяет оптический прибор гражданского назначения перевести в разряд приборов специального назначения заменой линз из обычных стёкол линзами той же геометрии из их радиационно-стойких аналогов.

**Цветные стёкла [10].** Многие направления науки и техники требуют для своего функционирования светофильтров с избирательным пропусканием света в требуемом диапазоне спектра. Такие светофильтры изготавливаются из цветных оптических стекол. В России их марки обозначаются одной или двумя буквами, характеризующими цвет стекла (по визуальному восприятию его окраски), и буквой «С», соответствующей слову «стекло», а также номером стекла. Каталог оптических стёкол содержит описание более 100 марок, стекла в нем располагаются в следующем порядке: ультрафиолетовые (УФС), фиолетовые (ФС), синие (СС), сине-зеленые (СЗС), зеленые (ЗС), желто-зеленые (ЖЗС), желтые (ЖС), оранжевые (ОС), красные (КС), инфракрасные (ИКС), пурпурные (ПС), нейтральные (НС), тёмные (ТС), белые (БС) с различной пропускающей способностью в УФ области спектра.

Оптические цветные стёкла используются в качестве светофильтров в фотографии и кинематографии, колориметрии, фотометрии и спектрофотометрии, оптической пирометрии, сигнальных светофильтров (белый, синий, зеленый, желтый, красный) а также в защитных очках электросварщика и в очках для ослабления солнечного света или света очень ярких источников света, в системах цветного освещения... Во многих задачах важна «чистота» выделения отдельных спектральных линий, для чего из нескольких отдельных фильтров путём склеивания создаются комбинированные светофильтры.

**Лазерные стёкла [11].** С момента создания лазера на кристалле рубина ученые разных стран пытались получить генерацию стимулированного излучения на длинах волн из возможно более широкого спектрального диапазона на активных элементах, изготовленных из стекол, активированных (в порядке возрастания длины волны генерации)  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ . При этом, кроме стёкол с одним из указанных активаторов, исследовались также и стёкла с двумя активаторами, например, иттербий-эрбиевые. Однако наиболее широкое практическое применение нашли неодимовые и эрбиевые стёкла в лазерах для дальнометрии, локации, медицины... На основе фосфатных неодимовых стёкол строятся мощные высокоэнергетические усилительные установки для программы управляемого лазерного термоядерного синтеза, для исследований в области физики высоких энергий, физики взаимодействия лазерного излучения с веществом. Одно из главных требований к лазерному стеклу – высокий квантовый выход люминесценции, который в случае стёкол с неодимом, иттербием, эрбием достигается сверхжестким обезвоживанием расплава стекла.

1. Бесцветное оптическое стекло. Каталог под редакцией Г. Т. Петровского // Москва: Дом оптики. 1990. – 134 с.
2. «Оптическое стекло/Optisches Glas. Каталог СССР/DDR // Москва: Машприбор.
3. *Арбузов В.И.* Основы практической спектроскопии оптических материалов. Учебное пособие // Изд. Университета ИТМО, Санкт-Петербург, 2015. – 180 с.
4. Халькогенидные оптические стекла для ИК-области спектра. Chalcogenide optical glasses for infrared region. Каталог // Санкт-Петербург. ГОИ. НИТИОМ. ООО «Стекло ГОИ».
5. *Арбузов В. И.* Основы радиационного оптического материаловедения. Учебное пособие. Санкт-Петербург: Изд. ИТМО. 2008. – 284 с.
6. Отраслевой стандарт ОСТ 3-2369-85 «Стекло оптическое. Метод определения радиационно-оптической устойчивости».
7. Руководящий технический материал РТМ 3-48-70 «Стекло оптическое серии 100. Радиационно-оптическая устойчивость к гамма-излучению».
8. Отраслевой стандарт ОСТ 3-68-81 «Стекло оптическое серии 100. Рентгеновский метод определения радиационно-оптической устойчивости».
9. Отраслевой стандарт ОСТ 3-51-70 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Радиационно-оптическая устойчивость»
10. Цветное оптическое стекло и особые стекла. Каталог под редакцией Г. Т. Петровского // Москва: Дом оптики. 1990 г. – 228 с.
11. *Arbuzov V. I., Nikonov N. V.* Neodymium, erbium and ytterbium laser glasses // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: Number 35 “Handbook of solid-state lasers. Materials, systems and applications”. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi. 2013. P. 110 – 138.



## БИОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $Zn_3(PO_4)_2 - Ca_5(PO_4)_3F - CaAl_2Si_2O_8$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СТОМАТОЛОГИИ

Арипова М., Нам Т.

Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

e-mail: aripova1957@yandex.ru, tiny\_nam@mail.ru

*The aim of research is study of optimal parameters for synthesis of new Glass-Ionomer Cement based on  $Zn_3(PO_4)_2 - Ca_5(PO_4)_3F - CaAl_2Si_2O_8$  system and analysis of its physical-chemical properties.*

Тема стоматологических материалов – важнейший аспект восстановительной стоматологии. Это сложный предмет, поскольку он касается не только механических и химических функций, то есть прочности и токсичности, но и биосовместимости. Это также включает соображения эстетики, так как все больше и больше требуется точных совпадений для внешнего вида естественного зуба, поскольку пациенты озабочены косметическими аспектами восстановления зуба, по крайней мере, в той же степени, что и функцией. Разработка научных и технологических основ синтеза СИЦ представляет научный и практический интерес, позволяющий получить материал с прогнозируемыми и регулируемыми свойствами.

Исходя из данных, был произведен синтез новых стекол системы  $Zn_3(PO_4)_2 - Ca_5(PO_4)_3F - CaAl_2Si_2O_8$ , а также сравнительный анализ с теоретическими данными. Сначала производили синтез 36 составов системы стекол  $Zn_3(PO_4)_2 - Ca_5(PO_4)_3F - CaAl_2Si_2O_8$ . Стекла были приготовлены путем сплавления этих компонентов в корундовых тиглях, при температуре плавления 1450 °С. После плавления и обеспечения полной гомогенности смеси при повышенной температуре расплав быстро охлаждали, выливая его непосредственно в воду. В результате образовалась стеклянная фритта, состоящая из больших кусочков стекла.

В результате получили стекла различной структуры. Некоторые демонстрируют степень разделения фаз, которая приводит к непрозрачности, тогда как другие не имеют видимого разделения фаз и выглядят прозрачными (рис. 1).

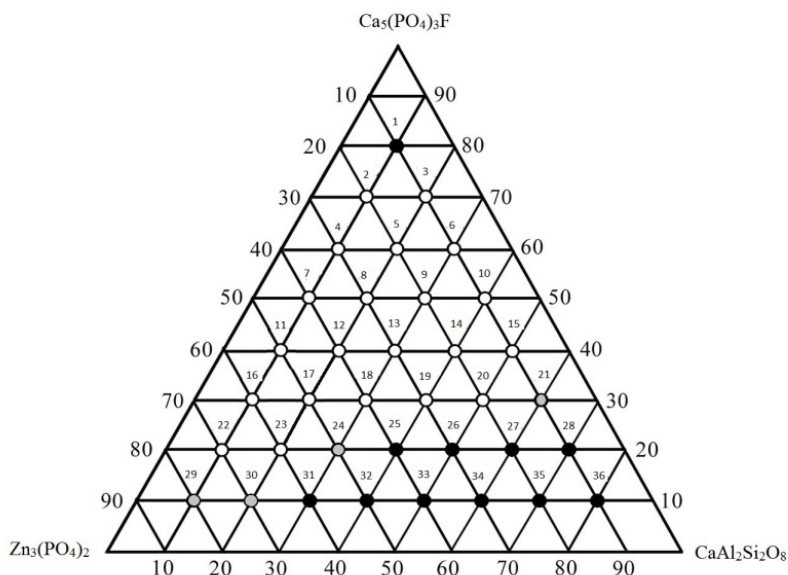


Рисунок 1. Область стеклообразования в системе  $Zn_3(PO_4)_2 - Ca_5(PO_4)_3F - CaAl_2Si_2O_8$ .

Была выявлена закономерность, что стекла, полученные из большего содержания фторида, имеют улучшенную прозрачность, что подтверждается теоретическими данными Wilson and McLean, 1988. А значит, эти стекла могут служить базой для создания реставрационного цемента в дальнейшем с нужными эстетическими характеристиками.

# ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТЕКОЛ И СИТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Бабаханова З.А., Ибрагимова Ф.

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан  
e-mail: zebo.babakhanova@gmail.com

*On the basis of organosilicon compounds synthesized glass-ceramic materials of composition  $BaAl_2Si_2O_8/LaBO_3$  and  $SrAl_2Si_2O_8/LaBO_3$  with dual photoemission properties in the red and blue spectral regions.*

Последние годы в связи с быстрым развитием цифрового телевидения, лазеров, фото, катодо- и электролюминофоров появилось множество разработок по синтезу люминесцентных материалов на основе алюминатов, алюмосиликатов, галлатов щелочно-земельных металлов, излучающих во всем диапазоне видимого спектра. Однако задача получения люминофоров с высокой яркостью и светоотдачей, особенно в синей области спектра, а также люминофоров со свечением в нескольких областях спектра, является по-прежнему очень актуальной.

Технология синтеза методом контролируемого пиролиза с использованием активных наполнителей «Active-Filler-Controlled Pyrolysis» (AFCOP) была впервые предложена для получения функциональных материалов и композитов в работе Greil. Применение силиконов (полисилоксанов, поликарбосилоксанов, поликарбосиланов, полисилазанов, полиборосилазанов, полиборосилоксанов позволяет с относительной легкостью синтезировать технические материалы со связями Si–N–Si, Si–C–Si, Si–C–N–Si (силаны, силоксаны, силазаны и др.), твердофазовый синтез которых требует значительно высоких температур обработки (выше 1600 °C). Основное преимущество использования силиконов в синтезе технических материалов – это возможность контроля состава синтезируемого материала, простота и управляемость синтеза, возможность использования всех видов формовки (литьевого, пластического, полусухого, сухого прессования, экструзии и др.). При этом в методе контролируемого пиролиза возможно использование инертных и активных наполнителей.

Большой интерес представляют работы по синтезу двухцветных электролюминофоров на основе n-Si-SiO<sub>2</sub>:Eu-SiON-ITO со свечением в красной и синей областях спектра. Двойственное свечение в этих материалах обеспечивают переходы внутри центров Eu<sup>3+</sup> и Eu<sup>2+</sup>. Применяемые методы синтеза люминесцентных материалов – твердофазовый и золь-гель технологии. Причем зачастую для получения высокоэффективных люминофоров необходим строгий контроль среды и наличие реагентов высокой степени очистки.

Электронная конфигурация Eu [Xe]4f<sup>7</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup> свидетельствует о возможности электронного перехода между D и F подуровнями. При включении в матрицу оксидных материалов двухвалентного или трехвалентного европия возможна фотоэмиссия в красной области спектра, связанная с Eu<sup>3+</sup>, а также в синей области – что связано с наличием ионов Eu<sup>2+</sup>. Обеспечивая наличие ионов европия в различных степенях окисления возможно получение люминесцентных материалов со свечением в различных областях спектра.

Для синтеза люминесцентных материалов, активированных ионами европия состава SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/LaBO<sub>3</sub>, были использованы реактивные материалы: метил-полисилоксан МК (SILRES<sup>®</sup>, WackerChemieGmbH, Munchen, Germany), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nano, 15 nm, Evonik, Germany), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (RPNormapurAR), SrCO<sub>3</sub> (micro, BITOSSI), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (micro, Sigma-AldrichChem., MO, USA) и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nano, purity>99.9%, 45-58 nm, CometoxSrl., Milan, Italy). Обжиг образцов осуществлялся при 1000, 1100 и 1200 °C в течение 2 ч. (режим нагревания 5 °C /мин.) в трубчатой печи. Образцы изучались на спектрофлуорометре FP-6300, JASCO, оборудованной Хе лампой. Эмиссия наблюдалась при 612 и 450 нм, люминесцентные

спектры фиксировались в диапазоне между 320 до 700 нм. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Bruker AXSD8 Advance, Bruker, Germany; для расшифровки рентгенограмм использована программа Match! programpackage (CrystalImpactGbR, Bonn, Germany). Строение и структура материалов изучалась с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Использован сканирующий электронный микроскоп (Carl Zeiss, Германия) с энерго-дисперсионным элементным анализатором (Oxford Instruments, Великобритания).

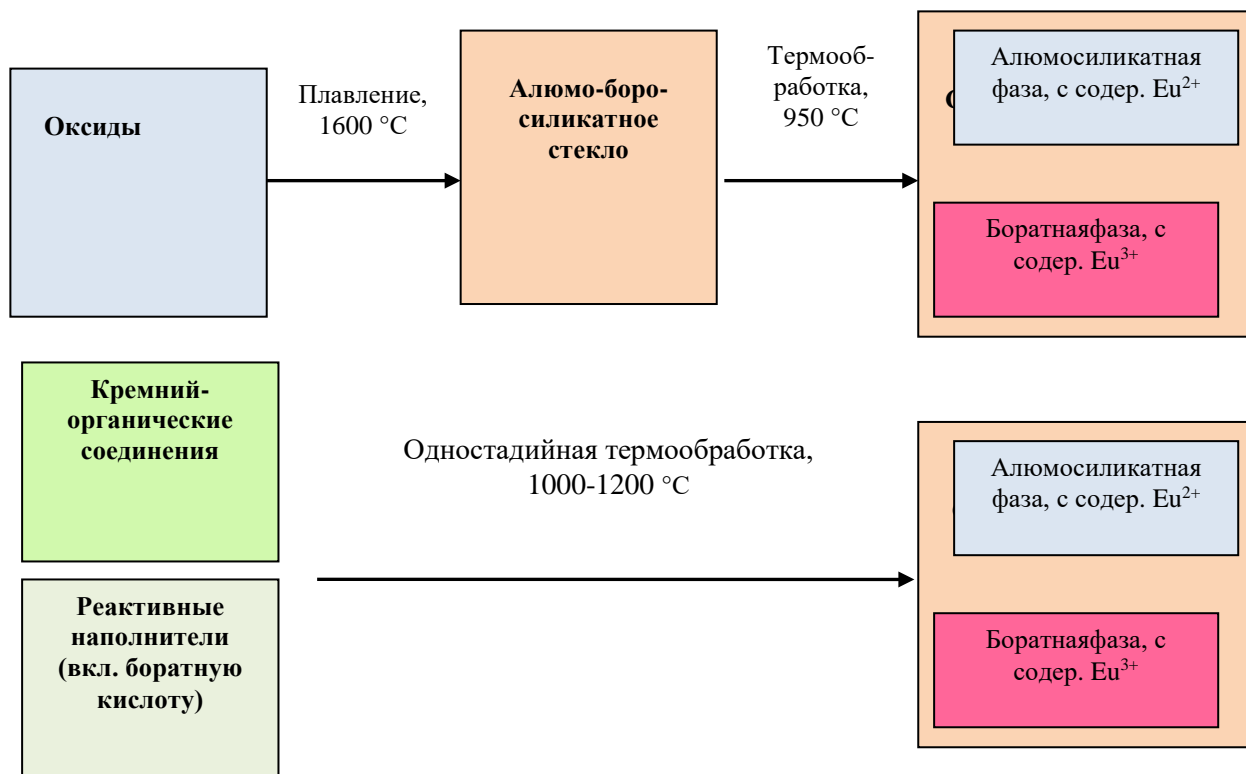


Рис. 1. Схематическое изображение процесса получения люминесцентного материала методом контролируемого синтеза на основе силиконов (б) в отличие от традиционного метода получения стеклокристаллического материала (а).

Оптимальные результаты показали синтезированные при 1100 °C стеклокристаллические материалы состава  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8/\text{LaBO}_3$ , активированные ионами европия, с сильной фотолюминесценцией в красной области и умеренной люминесценцией в синей области спектра. Введение в состав материалов кремний-органических соединений способствует созданию слабо-восстановительной атмосферы и позволяет получить композиты с двойными переходами – в области красного и синего спектра.

Синтез материалов состава  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8/\text{LaBO}_3$  при 1000–1200 °C с использованием силиконов показал, при этих температурах происходит образование многокомпонентного материала с основными фазами бариевого цельзиана и ортобората лантана. Оптимальный результат был получен при термообработке при 1000 °C, полученный стеклокристаллический материал также обладает двойственными свойствами фотоэмиссии в красной и синей области спектра.

Синтезированные материалы могут быть рекомендованы для использования в качестве люминофоров, при производстве плазменных, катодолюминесцентных индикаторов и индикаторных панелей, а также в лазерной технике. Полученные образцы люминесцентных материалов эффективно излучают в видимой области спектра и могут применяться также в производстве люминесцентных красок и строительных материалов.

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ПЛЕНКИ КАК НОВАЯ ГРУППА ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Байдаков Д.Л.

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

*The electrode properties of chalcogenide films are studied. The lower detection limit of cations is  $10^{-7}$  mol/L, while the Nernst region of the electrode function is  $10^{-6}$ - $10^{-1}$  mol/L.*

Впервые получены медь, свинец, серебро, кадмий и цинк-селективные электроды на основе пленок  $\text{PbS-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbS-AgI-As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{PbI}_2\text{-AgI-As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{ZnI}_2\text{-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ , осажденных из растворов халькогенидных стекол в н-бутиламине.

Установлено, что нижний предел обнаружения катионов для большинства исследованных сенсоров равен  $10^{-7}$  моль/л, а нернстова область электродной функции составляет  $10^{-6}$ - $10^{-1}$  моль/л [1].

Характер электродного отклика пленочных химических сенсоров в водных растворах позволяет заключить, что пленочные электроды практически не уступают халькогенидным стеклянным и кристаллическим сенсорам в избирательности.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии изучено валентное состояние атомов меди и доказана применимость модели измененного поверхностного слоя для объяснения ионной чувствительности халькогенидных пленочных сенсоров [2].

Таблица 1. Коэффициенты селективности  $K_{\text{Cu}^{2+}}$  пленочных электродов  $40\text{CuI-20AgI-40As}_2\text{Se}_3$

| Мешающий катион  | $C_m$ , моль/л | № электрода         |                     |                     |
|------------------|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                  |                | 1                   | 2                   | 3                   |
| $\text{K}^+$     | 1,0            | $6,7 \cdot 10^{-6}$ | $6,8 \cdot 10^{-6}$ | $7,6 \cdot 10^{-6}$ |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 1,0            | $6,2 \cdot 10^{-6}$ | $6,4 \cdot 10^{-6}$ | $6,9 \cdot 10^{-6}$ |
| $\text{Pb}^{2+}$ | 1,0            | $7,8 \cdot 10^{-5}$ | $7,9 \cdot 10^{-5}$ | $8,4 \cdot 10^{-5}$ |
| $\text{Fe}^{3+}$ | $10^{-4}$      | 1,6                 | 1,7                 | 1,4                 |
| $\text{Mn}^{2+}$ | 1,0            | $1,5 \cdot 10^{-6}$ | $2,0 \cdot 10^{-6}$ | $1,9 \cdot 10^{-6}$ |

1. Байдаков Д.Л., Школьников Е.В. Электродные свойства галогенидхалькогенидных стекол и аморфных пленок, полученных методом химического нанесения // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 422-427.

2. D.L. Baidakov, Yu.T. Vigranenko, O.P. Kovaleva and A.P. Lyubavina. Valence State of Copper in  $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$  Chalcogenide Films and Membrane Surface Composition of Ion-Selective Electrodes According to the Data of X-Ray Photoelectron and Auger-Electron Spectroscopy // Glass Phys. and Chem. 2022. Vol. 48. No. 4. P. 280-284.

## СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В БОР- И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ: КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

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

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: inbankov@gmail.com

*The study of glass formation in  $\text{Si-B-ZrB}_2$  and  $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$  compositions modified by nanoscale particles of oxides and carbon materials is carried out.*

В системах кремний – бор – борид циркония и кремний – карбид бора –борид циркония при термообработке в воздушной среде при 550 – 1300 °С получены материалы по энергосберегающей технологии, поскольку уже при 550 – 600 °С на поверхностном слое

формируется in-situ стеклообразующий боросиликатный расплав на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , который при охлаждении способствует спеканию образцов. Подповерхностный слой состоит из неокисленных и частично окисленных исходных компонентов. Слой, прилегающий к подложке, представляет собой неокисленные исходные компоненты [1, 2].

Изучен фазовый состав поверхности компактных образцов и покрытий, проведены термодинамические расчёты возможных реакций, происходящих при термообработке материала. С использованием метода акустической эмиссии установлена прочность сцепления покрытия с подложкой из графита. Синтезированные композиции испытаны в качестве защитных покрытий на графит и высокоглинозёмную керамику (ВГК). Покрытие наносили суспензионно-обжиговым методом на графит марки ГМЗ и ВГК пористостью 20%. Этот метод основан на полном или частичном оплавлении материала покрытия на поверхности подложки.

Определена морфология поверхности покрытий на основе  $\text{Si} - \text{B}_4\text{C} - \text{ZrB}_2$  и установлена их гетерогенная микроструктура. Наряду со стеклообразующим расплавом на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фиксируются и  $c\text{-ZrO}_2$ ,  $m\text{-ZrO}_2$ , а также  $\text{ZrSiO}_4$ . При сравнении результатов кинетики окисления образцов с покрытиями на ВГК и на ГМЗ было установлено, что при испытании при 1000, 1200 и 1300 °С в течение 90 минут прирост не превышает 20 мг/см<sup>2</sup>. При модифицировании изучаемых композиций наноразмерными частицами оксидов алюминия и циркония получены материалы с улучшенными механическими свойствами [3]. Так при введении наноразмерных частиц алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  модуль упругости компактных образцов увеличивается на 12 %, а предел прочности при изгибе на 34 %.

1. Патент РФ № 2471751 опубл. 10.01. 2013 Бюл. № 1. Способ получения защитного покрытия и состав шихты для защитного покрытия.

2. Патент РФ № 2613397 опубл. 16.03.2017 Бюл. № 8. Способ изготовления защитного покрытия и шихта для его осуществления.

3. Патент РФ № 2778741 опубл. 24.08.2022 Бюл. № 24. Способ приготовления шихты для получения температуроустойчивых материалов и покрытий на основе системы  $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ .

## **ОСОБО ЧИСТЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ И ГАЛЛИЯ ДЛЯ ОПТИКИ СРЕДНЕГО ИК ДИАПАЗОНА**

Вельмузов А.П.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, Россия  
e-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru*

*Methods for preparation of high-purity chalcogenide glasses with hydrogen impurities <0.5 ppm(at), oxygen <0.05 ppm(wt) and heterogeneous inclusions <10<sup>2</sup> pcs/cm<sup>3</sup> have been developed.*

Халькогенидные стекла (ХС) являются перспективными оптическими материалами. Они обладают широкой областью прозрачности в среднем ИК диапазоне (вплоть до 35 мкм [1]), высокой нелинейностью оптических свойств, повышенной химической устойчивостью по сравнению с кристаллическими и стеклообразными материалами на основе галогенидов металлов. Это позволяет использовать ХС для изготовления оптических устройств систем безопасности военных летательных аппаратов, систем высокоточного наведения на стационарные и движущиеся цели, видеонаблюдения охраняемых объектов, приборов ночного видения для военных и гражданских применений и т.д. Интенсивное поглощение излучения в области 2–15 мкм большинством органических и неорганических молекул позволяет изготавливать на основе ХС высокочувствительные анализаторы для обнаружения токсичных, наркотических и взрывчатых веществ, осуществления непрерывного контроля состояния окружающей среды в городах, на предприятиях и природных объектах [2].

Преимуществами стекол на основе халькогенидов германия и галлия по сравнению с другими халькогенидными стеклообразными материалами являются высокие температуры стеклования, обеспечивающие их термическую устойчивость, и выраженная способность растворять редкоземельные элементы, необходимая для изготовления оптически активных сред для усилителей и лазеров. Значительно меньшая токсичность соединений германия по сравнению с соединениями мышьяка, входящих в состав более исследованных мышьяксодержащих стекол, является существенным преимуществом для медицинских применений.

Важнейшей характеристикой стекол на основе халькогенидов германия и галлия как оптических материалов является содержание примесей, поглощающих и рассеивающих излучение в ИК диапазоне. Этот показатель определяет прозрачность массивных образцов и уровень оптических потерь волоконных световодов. Наиболее характерными примесями для ХС, имеющими интенсивные полосы поглощения в спектральной области 2.5-20 мкм, являются: водород в форме SH-, SeH- и GeH-групп; OH-группы и вода; кислород, химически связанный с германием, галлием, кремнием, селеном, теллуrom; примесь углерода в виде CO<sub>2</sub>, COS и CS<sub>2</sub> [3]. Особую группу примесей составляют гетерогенные включения. Они снижают общий уровень прозрачности ХС и световодов за счет рассеяния ИК излучения [4].

Традиционно ХС получают взаимодействием простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах. Тугоплавкость халькогенидов германия и галлия требуют применения высоких температур синтеза, достигающих 850-900°C, и обуславливают его длительность. Это способствует проявлению загрязняющего действия материала аппаратуры, приводящего к повышенному содержанию примеси водорода, кислорода и гетерогенных включений. Наиболее распространенный прием для снижения содержания примесей в ХС заключается в плавлении шихты с геттером (алюминий, хлорид теллура(IV)) и последующей дистилляции стеклообразующего расплава. Недостатками способа являются неполное удаление геттеров, их взаимодействие со стенками кварцевого реактора и высокие температуры процессов. Принципиальной проблемой получения ХС, содержащих галлий, является крайне низкая летучесть этого элемента и его халькогенидов, что затрудняет дистилляционную очистку расплава при температурах, допустимых в случае использования кварцевого реактора. Указанные проблемы ограничивают получение особо чистых ХС с предельно низким содержанием примесей традиционными методами и требуют разработки новых подходов.

Целью работы было развитие физико-химических основ и разработка способов получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия, обеспечивающих низкое содержание примесей, поглощающих и рассеивающих излучение среднего ИК диапазона. Объектами исследования были стекла систем Ga-Ge-S, Ga-Sb-S, Ge-S-I, Ga-Ge-S-I, Ge-Se, Ga-Ge-Te, Ga-Ge-Te-I и Ge-Te-AgI.

Основная научная идея разрабатываемых способов получения стекол заключается в применении летучих, легкоплавких и реакционноспособных соединений вместо простых веществ. В качестве таких соединений предложено использовать йодид германия(IV), йодид галлия(III) и монохалькогениды германия. Это существенно снижает температуру и продолжительность синтеза компонентов шихты и, как следствие, уменьшает загрязняющее действие материала аппаратуры. Летучесть йодидов и монохалькогенидов упрощает их глубокую очистку от газообразующих примесей и гетерогенных включений, содержание которых не контролируются в особо чистых германии и галлии. Использование GeI<sub>4</sub> и GaI<sub>3</sub> позволяет проводить очистку и загрузку в реактор галлия, его халькогенидов и других нелетучих компонентов шихты методом химического транспорта.

Указанная научная идея была реализована в разработанных способах получения особо чистых ХС, включающих следующие основные приемы:

- синтез кристаллических сульфидов и селенидов р-элементов, как компонентов шихты ХС, взаимодействием соответствующих йодидов с серой и селеном [5];
- плавление продуктов термического разложения сульфид-йодидов германия состава GeSI<sub>2</sub> и Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>I<sub>2</sub> [6];

- синтез монокалькогенидов германия пропусканием паров халькогена над германием и их последующую сублимационную очистку и загрузку в реактор [7];
- химический транспорт галлия с использованием йодида галлия(III) в качестве транспортирующего агента [8];
- химический транспорт теллурида галлия(III) с использованием йодида галлия(III) в качестве транспортирующего агента [9].
- химический транспорт йодида серебра с использованием в качестве транспортирующих агентов йодида галлия (III) и йодида германия (IV).

Совокупность разработанных способов позволила получить образцы особо чистых ХС с содержанием примеси водорода в форме SH- и SeH-групп на уровне 0.1-0.2 ppm(at); кислорода, химически связанного с компонентами стекла, не более 0.05 ppm(wt); гетерогенных включений микронного и субмикронного размера (> 60 нм) на уровне 10<sup>2</sup> шт/см<sup>3</sup>. Достигнутое содержание примесей в халькогенидных стеклах на 1-2 порядка ниже, чем в лучших образцах, полученных ранее.

1. Le Coq D., Cui S., Boussard-Pledel C. et al. Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35  $\mu\text{m}$  // *Optical Materials*. 2017. V. 72. P. 809-812.
  2. Cui S., Boussard-Plédel C., Lucas J., Bureau B. Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16  $\mu\text{m}$  // *Opt. Express*. 2014. V. 22. N. 18. P. 21253-21262.
  3. Snopatin G.E., Shiryaev V.S., Plotnichenko V.G. et al. High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // *Inorganic Materials*. 2009. V. 45. Is 13. P.1439-1460.
  4. Ketkova L.A., Churbanov M.F. Heterophase inclusions as a source of non-selective optical losses in highpurity chalcogenide and tellurite glasses for fiber optics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. V.480. P.18-22.
  5. Вельмузов А.П., Чурбанов М.Ф., Суханов М.В. Пат. РФ № 2513930 // Бюл. изобр. 2014. № 11.
  6. Вельмузов А.П., Чурбанов М.Ф., Суханов М.В. Пат. РФ № 2618257 // Бюл. изобр. 2017. № 13.
  7. Вельмузов А.П., Суханов М.В.б Чурбанов М.Ф. Пат. РФ № 2648389 // Бюл. изобр. 2018. № 19.
  8. Shiryaev V.S., Velmuzhov A.P., Tang Z.Q et al. Preparation of high purity glasses in the Ga-Ge-As-Se system // *Optical Materials*. 2014. V. 37. P. 18-23.
  9. Вельмузов А.П., Суханов М.В., Тюрина Е.А., Благин Р.Д. Пат. РФ № 2648389 // Бюл. изобр. 2022. № 11.
- Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект номер 21-73-10104).*

## **НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАСПОЛОЖЕНИЯ СОСТАВА СТЕКЛА НА ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ**

Князян Н.Б., Еганян Дж.Р., Галоян К.К., Кумкумаджян Е.В.

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

*Magnesium-aluminum-boron-silicate glasses and synthesis of transparent glass-ceramics for microelectronics were studied. Phase transformations during the heat treatment of initial glasses are studied.*

Прозрачные стеклокерамические материалы, полученные направленной кристаллизацией стекла и обладающие высокими прочностными и электрическими характеристиками, перспективны в различных областях техники. Отличающиеся высокой дисперсностью наноразмерных кристаллов, малым рассеянием света и высокой термической, химической стойкостью ситаллы широко применяются в области конструкционной оптики и микроэлектроники. Важное значение для получения ситаллов с улучшенными параметрами имеет разработка новых составов исходных стекол, которые при определенных режимах термообработки могут объемно кристаллизоваться с образованием необходимой структуры материала с заданными свойствами

В данной работе представлены результаты исследования стеклообразования и характер кристаллизации стекол системы  $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , содержащих фториды щелочноземельных металлов, расположенных в области метастабильной ликвации системы по разрезу  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2\text{-}2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ . Определена область составов, в которой возможно получение прозрачных ситаллов с требуемыми физико-химическими характеристиками. Для синтеза стеклокристаллических материалов с определенными свойствами исходные стекла были подвергнуты тепловой обработке в области  $T_g\text{-}T_f$  определенной методом дифференциально-термического анализа, в течение 120 мин.

Электронно-микроскопическим и спектральным анализом выявлено, что процесс кристаллизации стекол, содержащих  $2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_35\text{B}_2\text{O}_3$  до 25-30 мол.%, приводит к образованию метастабильной фазы  $\alpha$ -кордиерита, которую можно путем дополнительной термообработки перевести в более устойчивое низкотемпературное состояние. Кристаллизация стекол проходит ступенчато, и последовательность выделения фаз и фазовых переходов для всех стекол одинакова. Кристаллическая фаза  $\mu$ -кордиерит переходит в  $\alpha$ -кордиерит с повышением температуры термообработки, а нанокристаллы кордиерита размером менее 50 нм выделялись из матричного стекла. При температуре кристаллизации  $700^\circ$  и выше выделяется преимущественно муллит.

Для стекол, содержащих  $2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_35\text{B}_2\text{O}_335\text{-}50$  мол. % при кристаллизации стекол в области  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  выделяются кристаллы муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  с размерами 20-50 нм. С повышением температуры на образованных центрах кристаллизации выделяются кристаллы кордиерита  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , размеры которых изменяются в пределах 80-120 нм равномерно распределенных в структуре стекла.

Результаты, полученные в ходе проделанной работы, позволят синтезировать термостойкие прозрачные наноструктурированные ситаллы для электронной техники с определенными теплофизическими параметрами путем прекращения дальнейшей кристаллизации стекла на стадии образования определенного количества и соотношения необходимых кристаллических фаз.

Этот технологический процесс позволит упростить и управлять производством стеклокристаллических материалов с необходимыми свойствами в зависимости от времени термообработки, температуры, относительного количества фаз (кристаллических, стеклообразных).

## **НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАК ИНСТРУМЕНТ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И УПРАВЛЕНИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Курапова О.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: o.y.kurapova@spbu.ru*

*Modern synthesis strategies are a path to manufacture the advanced zirconia ceramics. The study highlights the effect of synthesis on the crystallization and phase formation in zirconia systems.*

В настоящее время возможность расширения области температурно-концентрационной области существования высокотемпературных фаз  $\text{ZrO}_2$  сегодня представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес. Использование современных подходов к синтезу оксидных порошков-прекурсоров позволяет регулировать физико-химические свойства керамики в широких пределах и, в частности, создавать современные керамические твердые электролиты на основе диоксида циркония, обладающие фазовой стабильностью при долговременной эксплуатации в широком интервале температур. Среди методов получения прекурсоров на основе диоксида циркония необходимо выделить в первую очередь стратегии «снизу-вверх» (англ. «bottom-up»), к которым относятся методы



золь-гель синтеза, гидротермального синтеза, цитратного метода (метода Печини) и т.д. Достоинством таких методов является возможность гомогенного распределения компонентов в многокомпонентных системах, а также направленная кристаллизация различных фаз. При этом достижение равновесия на фазовых границах в системах на основе диоксида циркония напрямую зависит от выбранных параметров синтеза. В связи с вышесказанным целью данной работы явилось изучение влияния условий синтеза на последовательность фазовых превращений, а также кристаллизацию в прекурсорах и керамике на основе  $ZrO_2$ .

В качестве объектов исследования были выбраны двух- и трехкомпонентные составы прекурсоров:  $xMe_xO_y-(100-x)ZrO_2$ ,  $Me=Ca^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ . Синтез порошков на основе  $ZrO_2$  проводили с использованием золь-гель метода в варианте обратного соосаждения с последующей различной обработкой (лиофильная сушка (Labconco, 11 chamber (США), криохимическая сушка в жидком азоте, гидротермальная и сольвотермальная обработка). В качестве исходных реагентов использовали  $ZrO(NO_3)_2 \times 5.5H_2O$  (AcrosOrganics) и кристаллогидраты соответствующих солей-допантов, с чистотой не ниже ч.д.а. На данном этапе варьировали следующие параметры синтеза - природа солей цирконила, изменение ионной силы раствора исходных реагентов, концентрация осадителя, концентрация солей, температура синтеза. Далее порошки были прокалены при температуре 400-1100 °С. Полученные порошки-прекурсоры были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Shimadzu XRD-6000), синхронного термического анализа (СТА, Netzsch STA 449 F1 Jupiter), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, ZeissMerin), лазерной седиментографии (PSD-анализ, HoribaLA-950), Рамановской спектроскопии (Horiba) и метод снятия кривых адсорбции-десорбции (ASAP 2020MP).

Методами РФА, СТА и Рамановской спектроскопии была однозначно установлена последовательность фазовых превращений в прекурсорах на основе  $ZrO_2$ : «аморфная фаза → метастабильная тетрагональная модификация → стабильная моноклинная модификация». Методом СТА и PSD показано, что температура кристаллизации снижается на ~50 °С при уменьшении концентрации осадителя с 5 до 0.2М, а также на ~100 °С при уменьшении концентрации солей на 2 порядка с 1М до 0.01М раствора, что связано с увеличением дисперсности в системе. Методами СТА, РФА и СЭМ показано, что использование метода лиофильной сушки для дегидратации прекурсоров позволят добиться появления дополнительного эффекта, соответствующего кристаллизации в системах на основе  $ZrO_2$ . Методами СТА, РФА, СЭМ, адсорбции-десорбции показано, что подбор оптимальных условий золь-гель синтеза – вариант обратного соосаждения, 1М раствор аммиака, 0.1М раствор смеси солей, температура синтеза порядка 1-2 °С, позволяет получить прекурсоры с высокой реакционной способностью, керамики на основе диоксида циркония с заданными физико-химическими свойствами.

*Работа выполнена при поддержке Гранта президента РФ для молодых ученых (проект номер 075-15-2021-370).*

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ**

Ларин С.В.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*The report is devoted to main approaches to the investigation of the structure and performance properties of polymeric glassy materials using the methods of atomistic computer simulation.*

В настоящее время компьютерное моделирование методом молекулярной динамики с использованием наиболее детальных атомистических моделей используется как

универсальный инструмент для изучения широкого спектра свойств разнообразных материалов и механизмов, определяющих эти свойства. В случае полимерных материалов компьютерное моделирование помогает прогнозировать их основные эксплуатационные свойства, например, теплофизические и механические, на этапах, предвещающих синтез, и таким образом, позволяет проводить направленный поиск материалов с заданными характеристиками.

Однако, в случае полимерных систем, проведение компьютерного моделирования сталкивается со специфическими проблемами, особенно при исследовании полимеров в стеклообразном состоянии. Поскольку свойства полимеров определяются большим количеством протекающих в них релаксационных процессов, в компьютерном моделировании необходимо рассматривать полимерные материалы на масштабах времен моделирования, сопоставимых с временем протекания наиболее медленных процессов в полимерных системах, например, с движением цепей полимера как целого. Зачастую такие времена моделирования оказываются недоступными для современного состояния развития вычислительной техники, особенно в случае изучения полимеров в стеклообразном состоянии, что требует разработки и тщательной верификации специальных методик расчета эксплуатационных характеристик материалов на основе результатов компьютерного моделирования.

В представленном докладе рассмотрены основные подходы к исследованию структуры, теплофизических и механических свойств полимерных систем, учитывающие влияние параметров вычислительного эксперимента на результаты расчета. В частности, рассмотрена необходимость корректного выбора времени моделирования образцов для достижения корректного равновесного состояния системы; показано влияние скорости охлаждения образцов полимеров на значение их температуры стеклования; влияние скорости охлаждения и скорости деформации полимерных образцов в стеклообразном состоянии на величину их механических характеристик, определяемых на основании результатов компьютерного моделирования.

## ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОКСИФТОРИДНЫХ ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ

Манукян Г.Г., Григорян Т.В., Баграмян В.В., Тороян В.П., Еганян Дж.Р., Князян Н.Б.  
*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна, НАНРА, Ереван, Армения*  
*e-mail: gmanukyan@sci.am*

*Glass formation areas of the new  $BaO/BaF_2 - GeO_2 - Bi_2O_3$ ,  $SrO/SrF_2 - GeO_2 - Bi_2O_3$  systems were studied in order to obtain new glasses with high optical permeability and high refractive index values.*

Актуальность работы связана с развитием оптики и оптоэлектроники и получением новых видов стекол с широким спектром свойств, которые будут характеризоваться высокой прозрачностью в ИК-диапазоне спектра.

Целью работы является исследование области стеклообразования в оксифторидных германатных системах для получения новых стекол с высокой оптической проницаемостью и высокими значениями показателя преломления. Исследованы области стеклообразования систем  $BaO/BaF_2 - GeO_2 - Bi_2O_3$  и  $SrO/SrF_2 - GeO_2 - Bi_2O_3$ , в которых совместно введены оксиды и фториды элементов с различными ионными радиусами и силовыми полями ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ), диаграммы плавкости двухкомпонентных и трехкомпонентных систем, выявлены эвтектические составы, идентифицированы образующиеся кристаллические фазы и влияние эвтектических составов оксифторидов в бинарных и тройных системах на расширение областей стеклообразования. Частичная замена кислорода на фтор, способствовала

регулированию оптических показателей и повышению пропускания стекол в ИК области спектра. Изучено влияние фторидов, температуры и времени синтеза на «обезвоживание» расплава (удаление ОН-групп) и на повышение прозрачности стекол.

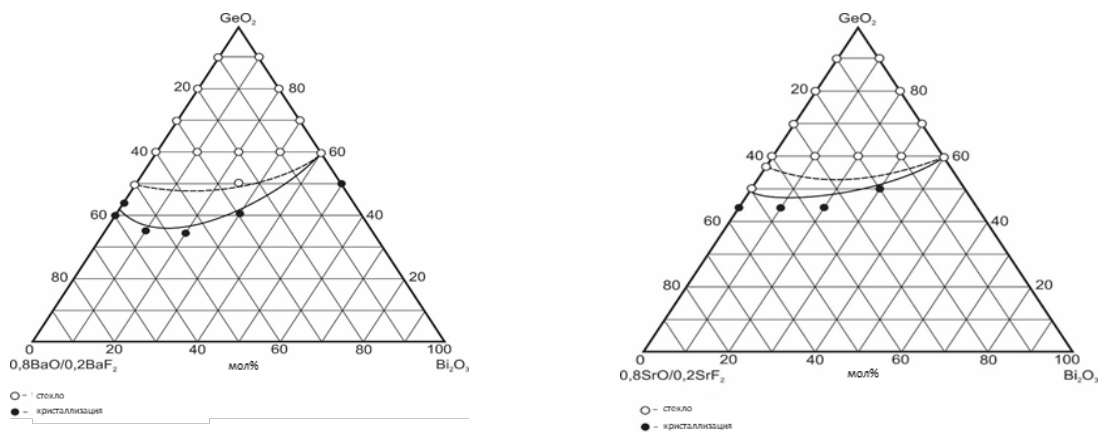


Рисунок. 1. Области стеклообразования и область устойчивых к кристаллизации стекол систем  $\text{GeO}_2$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $0.8\text{SrO}/0.2\text{SrF}_2$  и  $\text{GeO}_2$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $0.8\text{BaO}/0.2\text{BaF}_2$

Как видно из рисунка 1, области стеклообразования как в бинарных, так и в тройных системах прилегают к сторонам концентрационного треугольника, содержащих оксифториды  $0.8\text{MeO}/0.2\text{MeF}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В системах  $\text{GeO}_2$ - $0.8\text{MeO}/0.2\text{MeF}_2$  прозрачные стекла без нанокристаллических включений и расслоений образуются при содержании до 57 мол.%  $0.8\text{BaO}/0.2\text{BaF}_2$  и до 50 мол.%  $0.8\text{SrO}/0.2\text{SrF}_2$ . При более высоких количествах оксифторида расплавы кристаллизуются. Наличие эвтектических составов в стеклообразующих системах или их введение оксифторидами снижает температуру ликвидуса, способствует расширению области стеклообразования и получению устойчивых к кристаллизации легкоплавких стекол.

В результате проведенных исследований были разработаны новые составы стекол с высоким пропусканием (60 %) в длинноволновой области спектра (5,5 мкм).

## ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

Непомнящих А.И.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия  
e-mail: [ainep@igc.irk.ru](mailto:ainep@igc.irk.ru)

*The lecture is devoted to the consideration of the features of polymorphic transformations in natural quartz raw materials of various genesis and in quartz glass.*

Особо-чистый природный кварц имеет широкое промышленное применение. Он является исходным материалом для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой степени чистоты. На основе кварцевых концентратов производится оптическое кварцевое стекло для видимой и ближней инфракрасной областей спектра, а также термостойкая кварцевая керамика самого широкого применения, включая радиопрозрачные обтекатели ракет. Диоксид кремния, благодаря своим свойствам, широкая область прозрачности от вакуумного ультрафиолета до ИК области, термостойкость, низкий коэффициент температурного расширения получил широкое промышленное применение в качестве оптического материала, термостойкой кварцевой керамики и других применений.

Полиморфные превращения кварц-квистобалит, а также температура и кинетика кристаллизации стекла во многом определяют особенности процессов обогащения кварцевого сырья и получения кварцевых концентратов. Институтом геохимии выявлен и

достаточно детально изучен новый тип особо-чистого кварцевого сырья – высокочистые кварциты Восточного Саяна [1-6]. На базе этого сырья кварцевые концентраты высокой степени чистоты и получено «сухое» кварцевое стекло.

Лекция посвящена рассмотрению особенностей полиморфных превращений в природном кварцевом сырье различного генезиса и в кварцевом стекле.

1. Е.И. Воробьев, А.М. Спиридонов, А.И. Непомнящих, М.И. Кузьмин. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // ДАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 219-223.

2. А.М. Федоров, В.А. Макрыгина, А.Е. Будяк, А.И. Непомнящих. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // ДАН. 2012. Т.442. № 2. С. 244-249.

3. Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П. и др. Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 2. С. 169-177.

4. А. И. Непомнящих, М. Г. Волкова, А. П. Жабоедов, А. М. Федоров. Кварцевые концентраты на основе сливного кварцита // Неорганические материалы. 2018. Т 54. № 8. С. 850–853.

5. М.Г. Волкова, А.И. Непомнящих, А.М. Федоров и др. Флюидные включения в «суперкварцитах» месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян) // Геология и геофизика. 2017.Т. 58. № 9. С. 1324-1331.

6. Д.Ц. Аюржанаева, А.М. Федоров, А.М. Мазукабзов и др. Механизмы формирования химически чистых кварцитов Бурал-Сардыкского месторождения // Геология и геофизика. 2020. № 10. С. 1316-1330.

## **ПЕНОСТЕКЛО: ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ**

Орлов А.Д.

*ООО «Неорганические функциональные материалы», Москва, Россия*

*e-mail: aorlov2004@yandex.ru*

*Foamglass technology is a multifactorial process. A method of serial firing of small samples for testing raw materials and multifactorial optimization of foam glass technology are proposed.*

Многие годы сырьевой базой промышленного производства пеностекла была узкая область натрийкальцийсиликатной системы. Однако сегодня, в условиях глобального ресурсного кризиса, технология пеностекла должна гибко адаптироваться к местной сырьевой базе – минеральной и техногенной, обеспечивая рециклинг широкого круга промышленных и коммунальных отходов при минимальных энергозатратах.

Это значит, что сегодня каждый проект предприятия требует не только провести гораздо более широкий, чем вчера, выбор сырьевой базы, но фактически спроектировать новый состав материала с оптимизацией технологии по многим параметрам [1].

На первый взгляд, пеностекло – сравнительно простая система для оптимизации и проектирования. Это стеклофаза, свойства которой надежно рассчитываются по составу, и газовая фаза, определяющая объемную плотность. При этом газовая фаза, помимо удельного объема, имеет и структурные параметры – например, распределение пор по размерам. Газовая фаза динамично меняется в ходе вспенивания и определяет не только прочность, но и структуру порового пространства, которая в идеале должна быть закрытой. Таким образом, газовая фаза – это более одного параметров оптимизации, влияющих на свойства пеностекла.

В технологии пеностекла, мы имеем, как минимум, еще один параметр – дисперсность стеклопорошка. В одностадийных (обжиговых) технологиях, когда стеклофаза синтезируется одновременно с образованием пор, мы получаем дополнительные параметры оптимизации. Таким образом, количество параметров выходит за рамки разумного.

Как показывает практика, выход из «катастрофы размерности» многофакторного эксперимента – создание методик серийного приготовления и испытания малых стандартных образцов, вплоть до полной автоматизации эксперимента [2].

Для испытания сырья и многофакторной оптимизации технологии пеностекла предлагается метод серийного обжига малых сферических образцов, позволяющий

определить плотность, поровую структуру и режим обжига на основе образцов массой около грамма и пробы сырья не более 100 граммов.

Завершающий этап подборанового состава пеностекла – маломасштабное моделирование промышленной технологии на специализированном испытательном оборудовании – грануляторах и вращающихся печах обжига.

Таким образом, задача гибкого (адаптивного) проектирования составов и технологии пеностекла под региональную сырьевую базу получает практическое решение.

1.Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. М., Стройиздат, 1977.144с.

2. Шелюбский В.И. Новые экспрессные методы исследования и контроля стекла. Москва, Стройиздат, 1982,144с.

## **СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ СВЕТА В НАУКАХ О СТЕКЛЕ**

Осипов А.А.

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

*e-mail: armenakosipov32@gmail.com*

*The composition-structure-property relationships belong to the highest objectives for the today's glass science. The possibilities of Raman spectroscopy for studying glass structure are considered.*

Определение взаимосвязи между составом, структурой и свойствами вещества является важнейшей задачей в науках о материалах. При решении практических задач оптимизации свойств материала или поиска материала с наперед заданными желаемыми свойствами, зачастую используется упрощенный подход, суть которого состоит в экспериментальном изучении свойства материала как функции его состава и условий синтеза, с последующим объединением совокупности накопленных данных в эмпирические уравнения. То есть, структура, как таковая, опускается из рассмотрения. В результате, мы получаем ценную информацию о том, как меняются свойства материала в зависимости от его состава, но остается открытым вопрос, почему это происходит именно таким образом. Очевидно, что ответ на вопрос «почему» зашифрован в структуре объекта исследования, без расшифровки которой, создание хоть сколько-нибудь полной модели или теории, описывающей поведение материала в тех или иных эксплуатационных условиях, представляется весьма затруднительным занятием. Отсюда следует, что структурным исследованиям следует уделять столь же пристальное внимание, как и к изучению свойств материалов, в целом, и стекол, в частности.

Одним из эффективных методов изучения строения вещества, получившим широкое распространение, в том числе, и в науке о стекле, является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. Первые публикации, в которых сообщалось о рассеянии веществом монохроматического излучения видимого диапазона спектра на частотах, отличных от частоты возбуждающего излучения, появились в 1928 году [1-3] (рисунок 1 иллюстрирует квантовомеханическое объяснение спонтанного (обычного) комбинационного рассеяния). Однако, широкое распространение КР спектроскопия, как метод изучения строения вещества, получила позже, после открытия и создания когерентных монохроматических источников излучения (лазеров), а, затем, разработки многоканальных детекторов излучения и конфокальных оптических схем сбора рассеянного излучения.

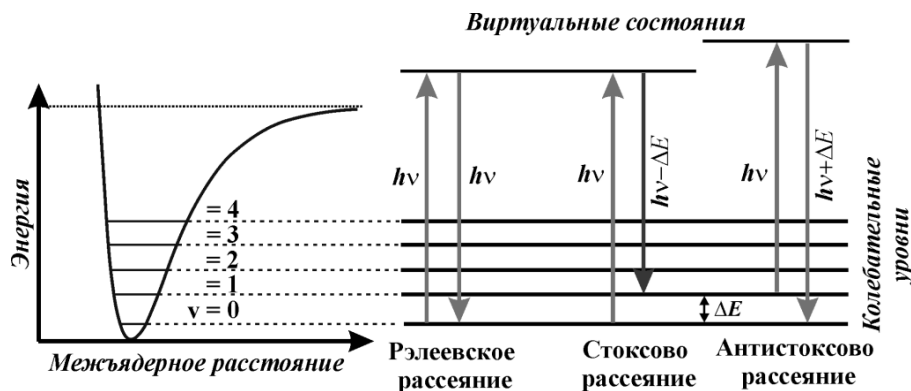


Рисунок 1. Иллюстрация явления спонтанного комбинационного рассеяния света.

Анализируемыми параметрами спектров КР являются интенсивность полос и их волновое число (Рамановский сдвиг), характеризующее смещение линий КР относительно полосы возбуждающего излучения. Интенсивность полос несет информацию о концентрации рассеивающих частиц, а Рамановский сдвиг позволяет соотносить положение линии с типом этих частиц.

На сегодняшний день общепринято, что структура оксидных стекол и расплавов в области ближнего порядка, так же как и кристаллов, образована с соблюдением определенных геометрических принципов, не предполагающих произвольного расположения атомов. Это позволяет описывать структуру стекол и расплавов в терминах ограниченного числа базовых структурных единиц (катион(сеткообразователь)-кислородных полиэдров), которые могут быть идентифицированы методом КР спектроскопии по величине Рамановского сдвига. В свою очередь, интенсивности характеристических полос используются для получения качественной или, в некоторых удобных случаях, количественной картины изменения концентрации этих структурных единиц в зависимости от состава стекла или, при определенной адаптации экспериментального оборудования, значения внешних параметров эксперимента, таких как давление и температура.

Анализ спектров комбинационного рассеяния на предмет изменения интенсивности характеристических полос требует предварительной их коррекции на базовую линию, с последующей нормировкой по линии с максимальной интенсивностью. В случае, когда спектры были измерены при различных температурах, целесообразно провести коррекцию спектров на термическую населенность колебательных уровней [4]:

$$I = I_{obs} \cdot \frac{\nu_0^3 \nu}{(\nu_0 - \nu)^4} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right) \right]$$

где  $I$  и  $I_{obs}$  – скорректированная и измеренная интенсивности, соответственно,  $\nu_0$  – волновое число линии возбуждения спектра ( $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu$  – волновое число в спектре ( $\text{см}^{-1}$ ),  $h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура и  $c$  – скорость света, выраженная в  $\text{см}/\text{с}$ . Такая процедура позволяет исключить из последующего анализа вариации в интенсивности полос, не связанные со структурными преобразованиями, а вызванные изменениями термической населенности колебательных уровней при изменении температуры объекта исследования.

1. Ландсберг Г.С., Мандельштам Л.И. Новое явление при рассеянии света (предварительное сообщение) // Журнал Русского физ.-хим. общества. 1928. Т. 60. С. 335.
2. Landsberg G., Mandelstam L. A new occurrence in the light diffusion of crystals // Naturwissenschaften. 1928. V. 16. P. 557-558.
3. Raman C.V., Krishnan K.S. A new type of secondary radiation // Nature. 1928. V. 121. N. 3048. P. 501-502.
4. Neuville D.R., de Ligny D., Henderson G.S. Advances in Raman spectroscopy applied to Earth and materials science // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2014. V. 78. P. 509-541.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы №ГР 122040800014-4.

# ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКОЛ. МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ.

Поволоцкий А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: alexey.povolotskiy@spbu.ru

*Optical methods (including vibrational spectroscopy) for studying the physicochemical and functional properties of glasses are described both in a stationary regime and with a time resolution.*

Оптические методы исследования в настоящее время являются одними из основных при исследовании физико-химических и функциональных свойств стекол. Спектральные зависимости коэффициента поглощения используются для определения положения фундаментального края оптического поглощения. Спектры излучения позволяют получить информацию о собственной люминесценции и люминесценции центров окраски и активных ионов. Методы колебательной спектроскопии, включающие ИК-Фурье спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), позволяют изучать структурные особенности стекол. Все перечисленные методы применимы для стационарного измерения характеристик стекол – систем неравновесных с точки зрения термодинамики.

Изменения в структуре стекла определяются межатомными взаимодействиями и возможны в случае преодоления барьера потенциальной энергии. Время перехода из одного состояния в другое называется временем релаксации и определяется согласно следующему выражению:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)}$$

где  $E_a$  – энергия активации, необходимая для преодоления барьера,  $T$  – температура.

Очевидно, что с ростом температуры время релаксации снижается и в стеклах могут происходить достаточно быстрые химические и физические процессы. Использование внешних источников энергии, например, лазерного излучения, позволяют создавать в стеклах сильно неравновесные состояния, связанные с генерацией свободных электронов, локальным нагревом, приводящим к плавлению, испарению, ионизации и т.д. Как правило, это сверхбыстрые процессы, время релаксации которых лежит в диапазоне сотен фемтосекунд – десятков пикосекунд.

Быстрые и сверхбыстрые процессы в стеклах могут сопровождаться изменением их структуры и локального состава вследствие перестройки химических связей и миграции компонентов стекла. Модификация стекла может приводить к изменению показателя преломления, коэффициента поглощения, плотности и др., что востребовано с практической точки зрения в таких областях науки и техники, как оптика, лазерная физика, интегральная оптика. Для исследования сверхбыстрых структурных перестроек стационарные методы не применимы, поэтому требуется развитие методов колебательной спектроскопии с временным разрешением.

В данной работе представлены основные принципы измерения колебательных спектров стекол методами ИК и КРС спектроскопии с временным разрешением. Рассмотрены особенности измерения ИК спектров при помощи Фурье-спектрометров с наносекундным разрешением и методом «возбуждения-зондирования» с фемтосекундным разрешением.

# ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ НА ПРИМЕРЕ КАЛИЕВОБОРАТНОЙ СИСТЕМЫ

Полякова И.Г.

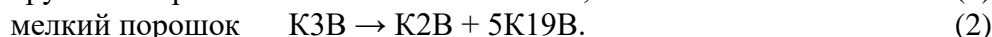
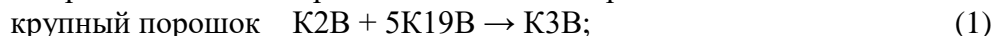
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: ira\_pp@list.ru

*The unusual sensitivity of potassium triborate to the fineness of crystallizing glass particles raises a number of questions about the possibility of representing phase diagrams for a monolithic state.*

При исследовании фазовой диаграммы калиевооборотной системы мы столкнулись с неожиданными трудностями при изучении фазовых равновесий с участием трибората калия (обозначается как КЗВ). Для некоторых из возникших проблем удалось предложить решение (опубликовано в [1]), но ряд существенных вопросов остался «за кадром» публикации. Постараемся их перечислить и по возможности обсудить.

В частной бинарной системе  $K_2O \cdot 2B_2O_3 - 5K_2O \cdot 19B_2O_3$  (далее обозначаются как К2В и 5К19В) триборат образуется вблизи состава эвтектики и проявляет, как было обнаружено, гиперчувствительность к дисперсности частиц кристаллизующегося стекла. При незначительных (в разы) различиях в размерах частиц порошка в одних и тех же условиях реакция образования шла в противоположных направлениях:



**Вопрос 1.** Размерный эффект хорошо известен для наночастиц, но в данном случае размер частиц составлял микроны и десятки микрон. В чем причина такой чувствительности? Неужели разницы в поверхностном натяжении частиц достаточно для обращения реакции?

**Вопрос 2.** Почему именно триборат калия проявляет повышенную чувствительность к дисперсности, в то время как остальные бораты калия к ней не чувствительны?

**Вопрос 3.** При твердофазном синтезе (ТФС) КЗВ, после исчезновения в смеси следов исходных реактивов, в ней образуются все три упомянутые фазы и далее превращения идут по реакции (2). Но при ТФС образование частиц начинается на нано-уровне, и триборат калия в этих условиях должен быть абсолютно нестабильным. Почему он образуется?

**Вопрос 5.** Известно, что на фазовых диаграммах границы полей с участием фаз постоянного состава должны быть прямыми. В эксперименте же было показано, что граница существования КЗВ искривлена как со стороны К2В, так и со стороны 5К19В, а область существования трибората ограничена очень небольшими концентрационными интервалами. Это кажущееся нарушение правила фаз в эксперименте было объяснено необходимостью использования трехмерной фазовой диаграммы в координатах «состав–дисперсность–температура».

**Вопрос 6.** Триборат калия, закристаллизовавшийся в монолитном стекле, сохраняет устойчивость в течении 5000 часов при 650 °С, плавится он как стабильная конгруэнтная фаза в поле первичной кристаллизации 5К19В. Могут ли данные о монолитном КЗВ быть нанесены на общую фазовую диаграмму?

**Вопрос 7.** Может ли вообще быть построена фазовая диаграмма для вещества в монолитном состоянии? Скорее всего, нет, и требование справочников и учебников по фазовым диаграммам относить их к монолитному состоянию хотя и понятно, но невыполнимо.

1. Полякова И.Г., Токарева Е.В. Кристаллизация стекла и твердофазовый синтез при изучении фазовых равновесий в калиевооборотной системе // Физика и химия стекла. 1997. Т. 23. № 5. С. 506-524.



## ДРЕВНЕЕ СТЕКЛО, ЕГО ПРОИЗВОДСТВО И ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ АРХЕОЛОГИИ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Румянцева О.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт археологии РАН, Москва, Россия  
e-mail: o.roumiantseva@mail.ru

*A brief overview of the issues, research fields and methods for the archaeological glass, focusing on its origin, manufacturing technologies, social and cultural significance for the ancient societies*

Первые стеклянные изделия, известные по археологическим данным, датируются временем не позднее середины III тыс. до н.э. Они происходят с территории Месопотамии (современные Сирия и Ирак), которая признается самым ранним центром древнего стеклоделия. Период времени по меньшей мере около тысячелетия отделяет эти изделия от первых археологических данных, связанных с производством стекла. Древние стеклоделательные мастерские специализировались на варке стекла или на производстве готовых изделий из полуфабрикатов. Самые ранние стекловаренные центры известны на сегодня на территории Египта – второго по времени возникновения очага стеклоделательного производства. В Древнем мире стекло было редким и дорогим материалом. Технологическая революция в данной отрасли производства произошла в результате изобретения и распространения на рубеже эр стеклодувной техники, когда стеклянные изделия становятся предметом массового обихода жителей Римской империи.

При раскопках археологи находят как сами стеклянные изделия – украшения, сосуды, оконное стекло, мозаичную смальту и т.д., так и остатки древних мастерских по производству стекла и изделий из него. Одним из интереснейших археологических источников, позволяющих судить о характере и масштабах международной торговли стеклом, являются грузы затонувших кораблей разных эпох, самый ранний из которых датируется XIV в. до н.э. Для специалистов в равной степени важны как сами предметы из стекла, так и место и условия их находки, а также сопровождающий их материал. Это позволяет определить их дату, связать с определенными группами древнего населения, установить культурный контекст.

Находки стеклянных изделий и мастерских, связанных с их производством, дают важную информацию как о развитии древних технологий, так и культурных и экономических связях древнего населения. Производство стекла не было распространено повсеместно, и на обширных территориях стеклянные изделия являлись импортами, поступившими издалека. В связи с этим одним из наиболее актуальных направлений археологических исследований является определение происхождения древнего стекла. В подобных исследованиях важнейшее место занимают методы естественных наук. Изучение химического состава стекла позволяет определить тип сырья, в первую очередь – флюсов, используемых древними стеклоделами, а также получить информацию о геохимических характеристиках и регионах локализации песка. Независимым источником информации о происхождении стекла, наряду с химическим составом, является также состав изотопный, дающий информацию о регионе происхождения и характере использованного сырья.

## ПРИБОР ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ МИКРОЛИНЗ НА ПОВЕРХНОСТЬ ИК-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДИОДОВ ДЛЯ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

Семенча А.В.<sup>1,2</sup>, Вибе Д.В.<sup>2</sup>, Клинков В.А.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: asemencha@spbstu.ru

*A program has been developed for controlling robotic products for casting microlenses onto the surface of photo- and LEDs emitting in the IR range.*

Анализ выдыхаемого воздуха (ВВ) является быстро развивающимся направлением неинвазивной медицинской диагностики. Диагностика на основе анализа ВВ имеет ряд преимуществ: анализ газовой смеси безопасен для персонала, дешев, занимает немного времени и позволяет определять минимальные концентрации. Существует ряд методов анализа газовой среды, и одним из наиболее перспективных является инфракрасная спектроскопия.

Сегодня во многих университетах мира (Италия, Германия, Нидерланды, Великобритания, США, Израиль) активно ведутся исследования по выявлению специфических газов-маркеров различных заболеваний и отработка методик анализа ВВ в клинике. Показателем активности служит большое число публикаций, проведение ежегодной конференции Breath Analysis Summit, и издание специализированного журнала Journal of Breath Research. Результатом этих исследований стала, прежде всего, обширная база маркеров, присутствующих в ВВ при различных заболеваниях. Среди основных маркеров можно выделить: СО (анемия, астма, ...), NO (гипертензия, сепсис, гепатит, и др.), NH<sub>3</sub> (рак легкого, лучевая болезнь, и др.), CH<sub>4</sub> (расстройства желудочно-кишечного тракта), CS<sub>2</sub> (шизофрения), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (оксидативный стресс, острый инфаркт миокарда), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (маркер витамина Е у детей), ацетон (тяжелая сердечная недостаточность), метанол, этанол, ацетальдегид (сахарный диабет, алкоголизм), и др.

Одновременно с указанной проблематикой важным трендом является ранняя диагностика в промежутках между стационарными медицинскими осмотрами. Развитие приборной портативной техники, способной подать своевременный сигнал о проблемах или отклонениях в составе газовой смеси могут стать приборы носимой электроники на основе оптических ИК-датчиков. В таких сенсорах обеспечивается высокая селективность и чувствительность сопоставимая с традиционными методами измерения, при этом устройства имеют низкое энергопотребление и возможность интеграции с «интернетом вещей».

Увеличение чувствительности сенсоров требует как повышения квантовой эффективности ИК-оптопары, так и использования специальных оптических систем на основе микролинз. Обе эти задачи могут быть решены за счет разработок заявляемой группы.

Благодаря микрокапсулированию высокопреломляющими оптическими средами ИК излучателей и приемников, квантовая эффективность оптопары уже повысилась в 6-8 раз. Этого удалось достичь, подобрав материал с высоким показателем преломления и за счет уменьшения критического угла полного внутреннего отражения увеличить долю фотонов, покинувших полупроводниковый кристалл.

Разработанный демонстрационный образец установки по нанесению в автоматическом режиме микролинз обладает рядом технических особенностей.

1. Программа управления основана на техническом зрении, собирающем изображение из двух проекций (плоскость X и Y);
2. Цветовая дифференциация изображения позволяет центрировать дозирующее устройство и ось симметрии объекта для нанесения линзы;
3. Система точного позиционирования работает при температурах до 250 °С;

4. Обратное давление в дозирующем сосуде позволяет переходить в режим «анти-капля»;
5. Объем материала для микролинзы контролируется средствами технического зрения;
6. Полностью герметичная камера позволяет создать условия контролируемой атмосферы;
7. Встроенная система охлаждения электроники и механизмов перемещения;
8. Контроль температуры подложки;
9. Наличие возможности проектировать траекторию перемещения и многократной воспроизводимости результата.

Результаты линзирования диода с корпусом ТО-18 представлен на рисунке 1.

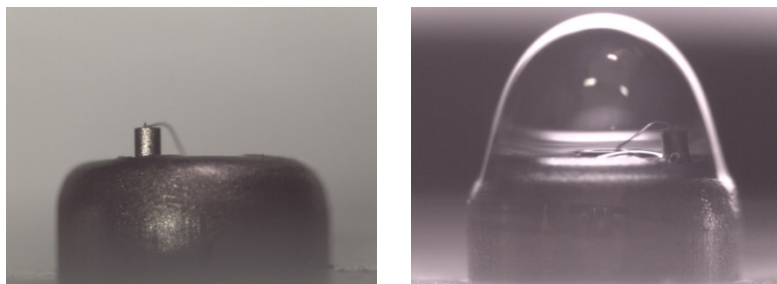


Рисунок 1. Фотография ИК-фотодиода без линзы (слева) и с линзой (справа) из халькогенидного стекла, нанесенного на представленной установке.

Разработанная технология, автоматизированная машина и средства управления позволяют производить мелкосерийный партии линзированных приборов в количестве от 100 до 300 в рабочую смену, снизив при этом расходы на установку линзы, ее полировку, центрирование. В конечном счете это позволяет получать миниатюрный, с низкой энергией потребления, простой и надёжный сенсор для газа, а также материал для сборки мультиспектральных анализаторов на базе одноканальных полупроводниковых излучателей.

Полученный уровень чувствительности, технологичный метод синтеза стекол и методика нанесения линз существенно удешевила конечный прибор и сняла ограничение к его массовому распространению.

*Работа выполнена в рамках работы по проекту «Интеллектуальные технологии как механизм по формированию компетенций в области создания функциональных материалов» стратегического проекта «Человекоцентричные технологии и решения» программы ПРИОРИТЕТ 2030.*

## **МИКРО- И НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ – НОВЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Сигаев В.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
e-mail: sigaev.v.n@muctr.ru, vlad.sigae@gmail.com*

*Bulk modifications of glass structure at the initial stages of glass-ceramic formation and local micro- and nanomodifications by femtosecond laser radiation are briefly discussed.*

Материалы на основе стекол представляют особый интерес для развития фотоники, передачи и хранения данных, создания лазерных сред и прочих применений. Для достижения заданного, постоянно усложняющегося комплекса свойств разрабатываемого стекла или материала на его основе необходимо все более тонко управлять его структурой. В связи с этим в докладе кратко сопоставлены постоянно расширяющиеся на протяжении полувека возможности методов рентгенографии и нейтронографии и последствия их применения к

стеклообразным объектам. Особую значимость представляют исследования самых начальных стадий фазовых превращений в стеклах методами малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, а также исследования зарождающихся кристаллов или возникающих под действием лазерного пучка дефектов методами просвечивающей электронной микроскопии.

В докладе кратко обсуждаются новые материалы на основе стекла и новые подходы к их функционализации за счет управляемого объемного модифицирования наноструктуры на начальных стадиях ситаллообразования или локального микро- и наномодифицирования структуры фемтосекундным лазерным излучением, развиваемые на кафедре стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева:

- Стекла с низким содержанием стеклообразователя, в том числе высокопреломляющие;

- Стекла, наноструктурированные нелинейно-оптическими кристаллами и обладающие квадратичной оптической нелинейностью;

- Аллюоборатные (хантитоподобные) стекла с максимально возможным расстоянием Ln–Ln (более 0,6 нм) и прозрачная стеклокерамика с высоким содержанием Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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) многоуровневой, многослойной архивной оптической памяти; разработка систем записи, считывания и хранения данных на «вечных» носителях из стекла;

- Локальная лазерно-индуцированная кристаллизация стекол и формирование в их объеме и 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;

- Объемное и локальное формирование наночастиц металлов и полупроводников в стеклах для создания новых светоизлучающих сред и для создания многомерной оптической памяти и записи волноводов;

- 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 образования и науки РФ (проект FSSM-2020-0003).*

## **ОКСИДНЫЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ИСПАРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА**

Столярова В.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

*Information on the vaporization processes and thermodynamic properties of glass-forming oxide systems containing SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with variety oxide modifiers was discussed up to 3000 K.*

Неоднократно показана определяющая роль процессов испарения при получении и эксплуатации стекол при высоких температурах. В настоящее время термодинамический

подход к рассмотрению физико-химических процессов с участием оксидных стеклообразующих систем позволяет прогнозировать изменение фазовых соотношений в исследуемых многокомпонентных системах вплоть до температур 3000 К.

В работе систематизированы и обсуждаются результаты высокотемпературного изучения процессов испарения и термодинамических свойств бинарных и многокомпонентных оксидных систем на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , содержащих также оксиды-модификаторы 1-5 групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Основные результаты и закономерности высокотемпературного описания рассматриваемых систем получены с использованием данных, найденных методом высокотемпературной масс-спектрометрии [1-8].

В частности установлено, что для испарения силикатных и германатных систем характерно диссоциативное испарение оксидов, а для фосфатных и боратных переход в газовую фазу протекает с ассоциацией молекулярных форм пара, включая полимеризацию последних. Проиллюстрирована перспективность применения кислотно-основной концепции для прогнозирования состава пара над многокомпонентными стеклообразующими системами, а также полуэмпирических и статистико-термодинамических подходов для расчета их термодинамических свойств [1-8].

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 Processes and Thermodynamic Properties of Oxide Systems Studied by High Temperature Mass Spectrometry // ECS Transactions. 2013. V. 46. P. 55-68.
4. Stolyarova V.L. High Temperature Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties and Vaporization Processes of Oxide Systems: Experiment and Modeling // The Open Thermodynamics J. 2013. V. 7. P. 57-70.
5. 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.
6. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 60-80.
7. Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glasses and glass-forming melts in ternary oxide systems // Applied Solid State Chem. 2017. V. 1. P. 26-30.
8. Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad. 2019. V. 64. P. 258-266.

## ОСОБЕННОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ МЕДИ

Тверьянович Ю.С., Смирнов Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru

*Metals of copper subgroup form metallophilic bonds in the chalcogenide glass-network. The appearance of metallophilic bonds significantly changes the mechanical and thermal properties of glasses.*

Металлы подгруппы меди имеют разную способность встраиваться в сетку халькогенидных стекол. В наибольшей степени этой способностью обладает серебро. Его халькогениды образуют достаточно протяженные области стеклообразования в стеклообразующих системах на основе всех трех халькогенидов. Медь достаточно хорошо входит в состав селенидных и теллуридных стекол и ограничено может быть введена в сульфидные стеклообразующие системы. Золото может быть введено в состав халькогенидных стекол в очень ограниченных количествах преимущественно в тех случаях, когда оно замещает уже находящееся там серебро. Особенностью металлов подгруппы меди

является способность формировать прочные металлофильные связи. Критериями возможности формирования металлофильных взаимодействий являются достаточно малое расстояние между атомами (не больше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса) и малый эффективный заряд на атомах. Ковалентные связи металл-халькоген, образующие халькогенидные стекла, имеют степень ковалентности более 90%, что обеспечивает малость эффективного заряда. Связей Ag-Ag, удовлетворяющих первому из критериев, достаточно много в халькогенидах серебра, чтобы сформировать трехмерную непрерывную сетку [1]. Существование металлофильных взаимодействий в халькогенидах серебра было подтверждено и квантовохимическими расчетами [2]. В отличие от короткодействующих и направленных ковалентных связей металлофильные связи являются ненаправленными. Поэтому халькогениды серебра обладают аномально высокой пластичностью [1]. Так как основной причиной этой пластичности являются особенности не кристаллической решетки, а химической связи, естественно предположить, что эти особенности и повышенная пластичность сохранятся при переходе к стеклообразному состоянию. Экспериментально показано, что пластичность стеклообразной пленки  $Ag_2Se$  превосходит пластичность кристаллической пленки того же состава. Выполнение первого критерия существования металлофильных взаимодействий Ag-Ag в различных халькогенидных стеклах подтверждено прямыми структурными исследованиями (см. табл. 1).

Таблица 1. Результаты прямых структурных исследований стекол:

| Состав стекла                                   | Расстояние между атомами Ag (Cu) (Å) | Количество ближайших соседей Ag-Ag (Cu-Cu) | Ссылка |
|---|--------------------------------------|--|--------|
| $(Ag_2S)_{0.5}(As_2S_3)_{0.5}$                  | 3.0                                  | 2.7-3.1                                    | [3]    |
| $(Ag_2S)_{0.25}(AsSe)_{0.75}$                   | 3.30                                 | 2.7  | [4]    |
| $AgI-As_2Se_3$                                  | 3                                    | 2.3  | [5]    |
| $(Ag_2Se)_{0.125}(Ge_{0.2143}Se_{0.5}^{0.875})$ | 3.02                                 | 4.2  | [4]    |
| $(Ag_2Se)_{0.67}(Ge_3Se_7)_{0.33}$              | 3.02                                 | 1.9  | [6]    |
| $(Ag_2Te)_{0.5}(As_2Te_3)_{0.5}$                | 3.03                                 | 2.8  | [4]    |
| $(Cu_2Se)_{0.25}(AsSe)_{0.75}$                  | 2.70                                 | 1.0  | [4]    |

Основываясь на полученных результатах, авторы [4] отмечают: “Первой примечательной особенностью является существование металл-металлических расстояний  $\bar{r}_{M-M}$ , которые относительно коротки в том смысле, что сопоставимы с ближайшими расстояниями в металлическом Ag (2.89 Å) или металлической Cu (2.56 Å)”. Поэтому не удивительно, что наблюдается кратное увеличение пластичности халькогенидного стекла в результате формирования ненаправленных металлофильных связей Ag-Ag при введении в его состав  $Ag_2Se$  [7]. Вторая особенность халькогенидных стекол с металлофильным взаимодействием состоит в следующем. Температура размягчения халькогенидных стекол в значительной степени определяется средней степенью связности сетки стекла, средним числом связей, приходящихся на один атом. Поэтому введение в состав стекла одновалентных элементов (одновалентного металла или галогена) приводит к снижению температуры размягчения. Этим можно было бы объяснить и рост пластичности стекол при увеличении концентрации атомов одновалентного серебра. Действительно, снижение температуры размягчения ведет к росту пластичности стекла и падению микротвердости. Однако это правило не выполняется при введении в состав стекла халькогенидов серебра или меди. Причина состоит в том, что эти атомы помимо связи с халькогеном формируют металлофильные связи, предотвращающие падение средней степени связности сетки стекла. Причем первые добавки халькогенида серебра сопровождаются значительным снижением температуры размягчения, так как низкая концентрация серебра не обеспечивает достаточно высокую вероятность формирования металлофильных связей. Последующие добавки сопровождаются стабилизацией температуры размягчения. Изучены халькогенидные стекла,

полученные замещением серебра, имеющегося в их составе, медью и золотом. Полученные результаты подтвердили, что указанные выше особенности свойств стекол сохраняются.

Таким образом, введение в состав халькогенидных стекол металлов подгруппы меди сопровождается формированием металлофильных связей между атомами этих металлов. Результатом является рост пластичности стекол при сохранении высокого значения температуры размягчения.

1. Tveryanovich Yu. S., Fazletdinov T. R., Tverjanovich A. S. et al. Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Causing Their High Plasticity. // Russian Journal of General Chemistry. 2020. V.90. N11. P. 2203–2204

2. Evarestov R.A., Panin A.I., Tverjanovich Y.S. Argentophilic interactions in argentum chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density. // Journal of Computational Chemistry. 2021. V. 42. № 4, P. 242-247.

3. Bychkov E., Price D.L., Benmore C.J., Hannon A.C. Ion transport regimes in chalcogenide and chalcohalide glasses: from the host to the cation-related network connectivity. // Solid State Ionics. 2002. V.154–155. P. 349–359.

4. Salmon Ph.S., Liu J. The coordination environment of Ag and Cu in ternary chalcogenide glasses. // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 205-207. P.172-175.

5. Usuki T., Nakajima K., Kameda Y., Sakurai M., Nasu T. Coordination environment and network structure in agi doped as-chalcogenide glasses. // Superionic conductor physics. Proceedings of the 1 st International Discussion Meeting. World Scientific. 2007. P. 103-112.

6. Zeidler A, Salmon P.S., Whittaker D.A.J. et al. Structure of semiconducting versus fast-ion conducting glasses in the Ag–Ge–Se system. // R. Soc. Open Sci. 2018. V.5. N. 171401.

7. Tveryanovich Yu. S., Fazletdinov T. R., Tverjanovich A. S. et al.. Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ . // Chem. Mater. 2022. V.34. N. 6. P. 2743–2751

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект номер 20-03-00185). Измерения выполнены в Научном парке СПбГУ (ресурсные центры: Оптические и лазерные методы исследования вещества, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению "Нанотехнологии", Рентгенодифракционные методы исследования, Физические методы исследования поверхности, Диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники).*

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ГАЗООБРАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ**

Шарагов В.А.

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

*The article discusses the interaction of industrial glasses and of synthesized two- and three-component silicate glasses with gaseous reagents, constant, alternating, and impulse magnetic fields.*

Выщелачивание поверхности стекла кислыми газами изучается более ста лет. В наших экспериментах исследованы следующие аспекты химического взаимодействия щелочносиликатных стекол с газообразными реагентами: состав и структура поверхностных слоев стекол, термохимически обработанных (ТХО) газообразными реагентами; состав продуктов выщелачивания; факторы, влияющие на процесс выщелачивания стекла; механизм реакции силикатных стекол с кислыми газами и фторхлорсодержащими реагентами; физико-химические свойства промышленных стеклоизделий, ТХО газообразными реагентами; оптимальные режимы и технология ТХО промышленных стеклоизделий газообразными реагентами; достоинства и недостатки метода модификации поверхности стекла газообразными реагентами.

В экспериментах применяли: листовое стекло; стеклянную тару (бутылки, банки, флаконы) из прозрачного обесцвеченного стекла; бутылки из темно-зеленого стекла; изделия из сортового прозрачного обесцвеченного и синего стекол; рассеиватели из розалинового и

молочного стекла; изделия из прозрачного бесцветного медицинского стекла и химико-лабораторного стекла; изоляторы из прозрачного бесцветного и малощелочного стекла. Химические составы стекол представлены в [1]. Объектами исследований также являлись синтезированные 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  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Для ТХО стекла применяли  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  и газовые смеси из фторхлорпроизводных углеводородов и диоксида серы. В качестве источников фторида, хлорида и бромида водорода использовали растворы кислот  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ . Эксперименты проводили в лабораторных и заводских условиях.

Термохимическая обработка промышленных и синтезированных стекол газообразными реагентами и смесями газообразных реагентов приводит к образованию продуктов реакции, содержащих  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Процесс выщелачивания стекла газообразными реагентами включает ряд физико-химических явлений. Скорость выщелачивания стекла лимитируется диффузией щелочных катионов из его толщи к поверхности. Механизмы химического взаимодействия промышленных стекол с  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ , а также смесями этих газов, в целом аналогичны и сводятся к выщелачиванию поверхностного слоя стекла на глубину до 1,0 мкм при степени его выщелачивания до 80 %. Для синтезированных стекол толщина выщелоченного  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  слоя достигает 30 мкм, причем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  усиливает выщелачивание, а  $\text{B}_2\text{O}_3$  – ослабляет.

ТХО промышленных стеклоизделий газообразными реагентами в лабораторных условиях повышает их водо- и кислотоустойчивость в несколько раз, прочность при статических и динамических нагрузках на 50–70 %, микротвердость – на 10–20 %, термостойкость – на 10–15 %. Наибольший эффект в повышении свойств стекла достигается при выщелачивании его смесями  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  с  $\text{SO}_2$ .

В заводских условиях ТХО стеклянной тары фторхлорсодержащими реагентами повышает в десятки раз ее химическую устойчивость, механическую прочность - на 20-30 %, микротвердость – на 10–20 %, термостойкость – на 10–15 %. ТХО листового стекла  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  на стадии формования ленты сопровождается повышением его водоустойчивости в несколько раз, прочности при центрально-симметричном изгибе - на 30 %, причем ее минимальный уровень возрастает вдвое. Повышение эксплуатационных свойств стекла обработкой фторхлорсодержащими реагентами достигается по двум принципиально различным методам: выщелачиванием или преобразованием структуры поверхностного слоя толщиной до 0,3 мкм при незначительном изменении его состава. Во втором случае, по-видимому, происходит замещение на поверхности стекла групп  $\text{OH}^-$  и части наиболее активных мостиковых анионов кислорода на анионы  $\text{F}^-$ , вследствие чего предотвращается образование наиболее слабых связей  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ .

Установлена зависимость физико-химических свойств промышленных стекол от режимов термохимической обработки кислыми газами и, соответственно, со скоростью выщелачивания  $\text{Na}^+$ , составом и структурой его поверхностного слоя. Для получения максимального эффекта в повышении термомеханических свойств и химической устойчивости стеклоизделий термохимическую обработку газообразными реагентами необходимо проводить по режиму, обеспечивающему наибольшую толщину выщелоченного слоя стекла и степень его выщелачивания.

Выявлено сходство и различие в процессах выщелачивания стекла газовыми реагентами, водой, разными растворами и воздействием плазмы электрических разрядов, а также с процессом восстановления ионов стекла газами.

Природа взаимодействия электромагнитных полей с неорганическими стеклами изучалась мало. Эксперименты в основном выполнялись с модельными полупроводниковыми и оксидными стеклами [2]. Практическое использование магнитного поля для упрочнения стеклянной тары нашли болгарские ученые [3].

Нами проведены лабораторные и заводские эксперименты по определению влияния воздействия постоянного, переменного и импульсного магнитных полей на структуру и физико-химические свойства промышленных стекол: листового, прозрачного



обесцвеченного и молочного светотехнических, прозрачного обесцвеченного тарного, темно-зеленого бутылочного и бесцветного медицинского. Режимы обработки образцов магнитными полями в лабораторных экспериментах: температура – 300-700 °С; модуль вектора магнитной индукции – до 0,16 Тл; длительность – 1-300 с. Основные параметры обработки стеклоизделий на заводах: температура – 450-700 °С, модуль вектора магнитной индукции - до 0,25 Тл, продолжительность – 1-8 с.

Исследования показали, что термомагнитная обработка повышает механическую прочность промышленных стеклоизделий на 20-40 %, микротвердость – на 10-20 %, термостойкость – на 5-10 %. Воздействие электромагнитных полей на стекло не изменяет его химическую устойчивость. На основе данных метода НФ-секционирования [3] можно утверждать, что термомагнитная обработка изменяет структуру промышленных стекол.

Определены оптимальные режимы и разработана технология термомагнитной обработки промышленных стеклоизделий.

Основные достоинства метода термомагнитной обработки стеклоизделий: возможность повышения эксплуатационной надежности изделий сложной формы без изменения технологии их производства; стабильность эффекта в повышении термомеханических свойств стекла; сохранение естественного состояния поверхности стекла; не загрязняется окружающая среда.

Обсуждается комбинированная обработка промышленных стеклоизделий газообразными реагентами и электромагнитными полями для достижения большего эффекта в повышении их термомеханических свойств и химической устойчивости.

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

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

3. Прангов Л. Г. Технологичности особенности на магнитная обработка на стькло // Известия на ВМЕИ «Ленин». 1988. Т. 43, кн. 5. С. 73-82.

## **ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СТЕКЛА С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

**Юдин В.Е., Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Светличный В.М.**  
*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
*e-mail: yudinve@gmail.com*

*Despite significant advances in the development of new polymer nanocomposites, many questions in this area remain open. The lecture is devoted to the molecular mechanism of polymer reinforcement.*

В настоящее время одним из наиболее эффективных путей разработки новых типов полимерных материалов становится создание полимер-неорганических нанокompозитов, т. е. полимерных гетерофазных материалов, где размер неорганической фазы не превышает сотни нанометров. Физические свойства гибридных полимер-неорганических нанокompозитов в силу эффектов синергизма оказываются достаточно уникальными и совершенно отличными от свойств микрокомпозитов, где доминирует аддитивный характер взаимодействия компонентов системы.

В результате специально синтезированных аморфных и кристаллизующихся полимерных матриц были получены модельные нанокompозиты на основе углеродных и силикатных наночастиц с различной геометрией (стержни, пластины, сферы), что позволило исследовать механическое поведение, электропроводящие и барьерные свойства таких материалов в стеклообразном состоянии. Особое внимание уделено способам модификации

поверхности наночастиц для улучшения их совместимости с полимерной матрицей, а также различным технологическим приемам введения этих частиц в полимерную матрицу (in situ полимеризация, "растворная" и "расплавная" технологии или их объединение) для получения пленкообразующих и блочных материалов, включая методы аддитивных технологий (3D-печать).

Значительные изменения механических и других (барьерных, электропроводящих) свойств полимеров при добавлении в полимеры всего около 1-5 объемных % наночастиц с большой удельной поверхностью и значительной анизотропией размеров часто связывают с появлением так называемого перколяционного кластера. Поэтому, на примере полимерных нанокомпозитов была исследована корреляция между порогом перколяции в системах с различной размерностью, ориентацией и анизотропией частиц наполнителя, и критической концентрацией наполнителя, при которой происходит резкое изменение реологических и электропроводящих свойств полимера.

Для сформировавшегося в последние годы нового направления биотехнологии - клеточной трансплантологии и тканевой инженерии особо востребованы специализированные биосовместимые материалы. В свою очередь, для получения основы тканеинженерного препарата перспективным является применение нанокомпозитных материалов, в которых в качестве связующей основы используются биополимеры, а в качестве наполнителя – наночастицы органического (хитиновые наночастицы) или неорганического (гидроксиапатит, галлуазит, хризотил) происхождения. Применение наночастиц для контроля механических свойств полимерных матриц делает поведение тканевых конструкций более управляемым и предсказуемым.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2020-794).*

## **ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИИ СТРУКТУРЫ СТЕКЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ НА ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ**

Юрицын Н.С.

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

*The influence of the glass structure relaxation on the crystal nucleation rate is established. Below the glass transition temperature, it manifests itself in a stepwise increase in the nucleation rate.*

Исследования скорости зарождения кристаллов в силикатных стеклах начались в семидесятые годы прошлого столетия первоначально в стекле состава дисиликата лития. Полученные в интервале стеклования методом проявления зависимости числа зародившихся кристаллов от времени термообработки показывали постепенное увеличение скорости зарождения с выходом на постоянное значение  $I_{st}$ . Такое поведение скорости интерпретировалось до последнего времени как установление стационарного режима зарождения кристаллов согласно классической теории нуклеации (КТН). Температурная зависимость  $I_{st}(T)$  характеризуется максимумом при  $T_{max}$  вблизи температуры стеклования  $T_g$ . КТН дает хорошее количественное описание зародышеобразования при температурах выше температуры  $T_{max}$ . При температурах ниже  $T_{max}$  скорость нуклеации (определяемая в ограниченных лабораторных интервалах времени) становится меньше теоретически предсказываемой, и это расхождение резко возрастает с понижением температуры (рис. 1).

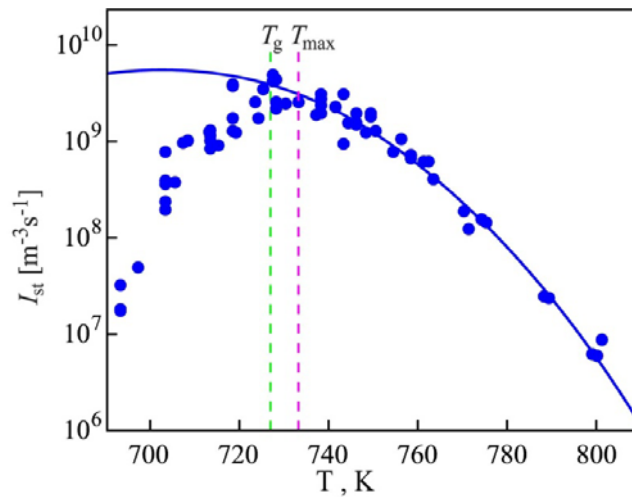


Рисунок. 1. Показана экспериментально измеренная стационарная скорость зарождения кристаллов  $I_{st}$  в стекле состава дисиликата лития,  $Li_2O \cdot 2SiO_2$ , в зависимости от температуры (кружки). Сплошная линия показывает теоретически предсказанную стационарную скорость нуклеации [1].

Указанное расхождение пытались преодолеть различными способами. В последние годы были предприняты новые попытки решить эту проблемы. В частности, предполагалось наличие значительных структурных изменений в переохлажденной жидкости при понижении температуры, которые могли повлиять на зарождение кристаллов, например в результате изменения размеров структурных единиц, ответственных за кристаллизацию [2], или из-за изменения пространственно-неоднородной структуры стеклообразующих жидкостей [3].

Экспериментальные результаты, полученные в последние два года, существенно повлияли на решение указанной проблемы. Раньше предполагалось, что индукционный период установления стационарной скорости зарождения кристаллов заметно больше времени релаксации структуры стекла (альфа – релаксации) при заданной температуре нуклеации  $T < T_{max}$ . Поэтому считалось, что процесс зарождения кристаллов происходит практически в стекле с равновесной структурой, то есть в метастабильной переохлажденной жидкости, и параметры в формулах КТН не изменяются со временем.

Новые детальные исследования зависимостей числа зародившихся кристаллов от времени показали, что скорость зарождения кристаллов не просто увеличивается постепенно до постоянного значения, как полагалось раньше, а выходит со временем на несколько стационарных значений  $I_{st}$  (рис. 2а) [1].

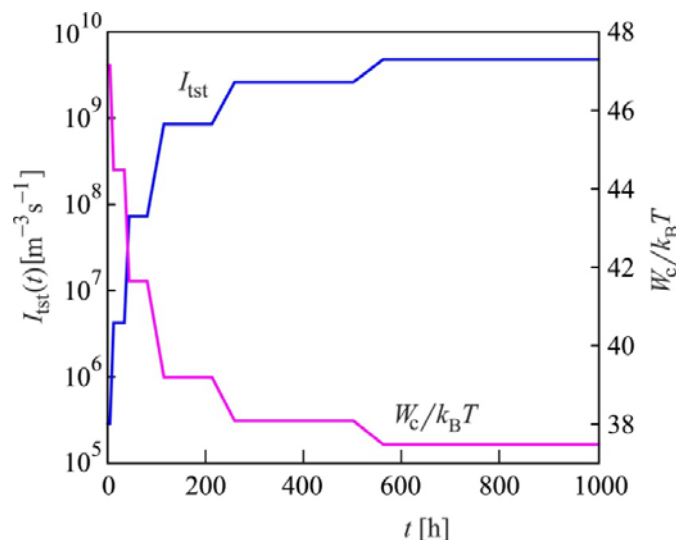


Рисунок. 2. Зависимости работы образования критического зародыша  $W_c$  и стационарной скорости зарождения кристаллов  $I_{st}$  в стекле  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  от времени термообработки при  $T = 703K$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана).

Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что в стекле после завершения обычной структурной релаксации, которую называют альфа – релаксацией (по данным измерения плотности ее продолжительность примерно 20 ч при 703 К), происходит дополнительная длительная релаксация структуры. Она происходит в результате скачков, переходов стекла из одного локального метастабильного состояния в другое. Во время пребывания в каждом из отдельных состояний достигается стационарное значение скорости зарождения. После скачка в новое состояние совершается переход к новому более высокому значению стационарной скорости зарождения. При  $t > 600$  часов наблюдался выход на максимальное значение стационарной скорости зарождения, соответствующее метастабильной жидкости (рис. 2). Эта скорость сохранялась постоянной вплоть до 2200 ч. Ее величина близка к значению, рассчитанному по КТН (см. рис. 1,2).

Для описания изменения стационарной скорости зарождения необходимо ввести предположение о скачкообразном изменении параметров КТН при указанном скачкообразном изменении структуры. На рис. 2 показано, для примера, изменение  $W_c$ .

При температурах выше  $T_{max}$  эксперимент по нуклеации проводится в основном в полностью релаксированной жидкости из-за быстрой релаксации структуры.

Эффект скачкообразного изменения скорости зарождения кристаллов был недавно подтвержден в натриевокальциевосиликатном стекле [4].

Влияние релаксации структуры стекла на скорость нуклеации кристаллов требует дальнейшего экспериментального и теоретического изучения.

1. Fokin V.M., Abyzov A.S., Yuritsyn N.S et al. Effect of structural relaxation on crystal nucleation in glasses // Acta Materialia. 2021. V. 203. 116472 (P. 1-13).

2. Fokin V.M., Abyzov A.S., Zanotto E.D et al. Crystal nucleation in glass-forming liquids: Variation of the size of the “structural units” with temperature// Journal of Non-Crystalline Solids. 2016. V. 447. P. 35-44.

3. Abyzov A.S., Fokin V.M., Yuritsyn N.S et al. The effect of heterogeneous structure of glass-forming liquids on crystal nucleation // Journal of Non-Crystalline Solids. 2017. V. 462. P. 32-40.

4. 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. V. 104. P. 3212–3223.

## ПОЛИМЕРЫ С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ КАК НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ

Якиманский А.В.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
*e-mail: yakimansky@yahoo.com*

*The values of the second harmonic generation coefficient in corona-poled films of chromophore-containing polymers are determined, and its time-temperature and beam stabilities are characterized.*

Нелинейные оптические (НЛО) наноструктурированные материалы представляют большой интерес для оптоэлектроники вследствие того, что они позволяют изменять частоту проходящего через них света и осуществлять коммуникацию между электрическим и оптическим сигналами через возмущаемое светом электронное распределение.

В данной работе были синтезированы полиимиды, полиамидоимиды и полиимидоуретаны с ковалентно присоединенными азохромофорными группами, и измерены коэффициенты генерации второй гармоники (ГВГ),  $d_{33}$ , для пленок этих полимеров, поляризованных в коронном разряде. Пленки толщиной 0.1-2.0 мкм были получены на стеклянной подложке методом центрифугирования растворов полимеров в циклогексаноне. Поляризация пленок в коронном разряде проводилась 40-60 мин при 150-200°C (в зависимости от температуры стеклования каждого хромофор-содержащего полимера). Напряжение на вольфрамовом игольчатом электроде составляло 6.5 кВ, а его

расстояние до поверхности пленки 1 см.

НЛО-свойства второго порядка поляризованных полимерных пленок были изучены с помощью измерения сигнала ГВГ импульсного  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  лазера (длина волны 1064 нм, длительность импульса 15 нс, плотность мощности на образце 10 кВт/см<sup>2</sup>).

Синтезированные полиимиды термически стабильны ( $\tau_5 = 290\text{-}350^\circ\text{C}$ ) и теплостойки ( $T_g = 165\text{-}215^\circ\text{C}$ ). Наибольшие значения  $d_{33}$  (>50 пм/В) были получены для полимеров с ковалентно присоединенными 3,4-дицианоазобензольными группами.

Для некоторых полиимидов были измерены частотные зависимости величин  $d_{33}$  в интервале значений фундаментальной частоты 800-1400 нм, как показано на рисунке 1.

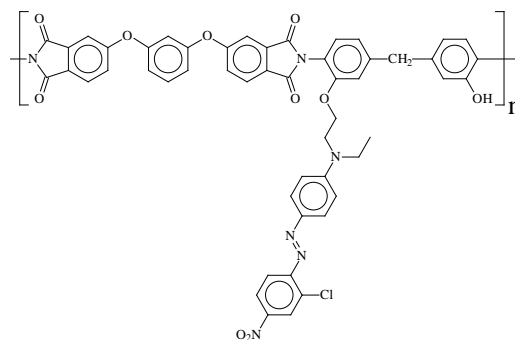


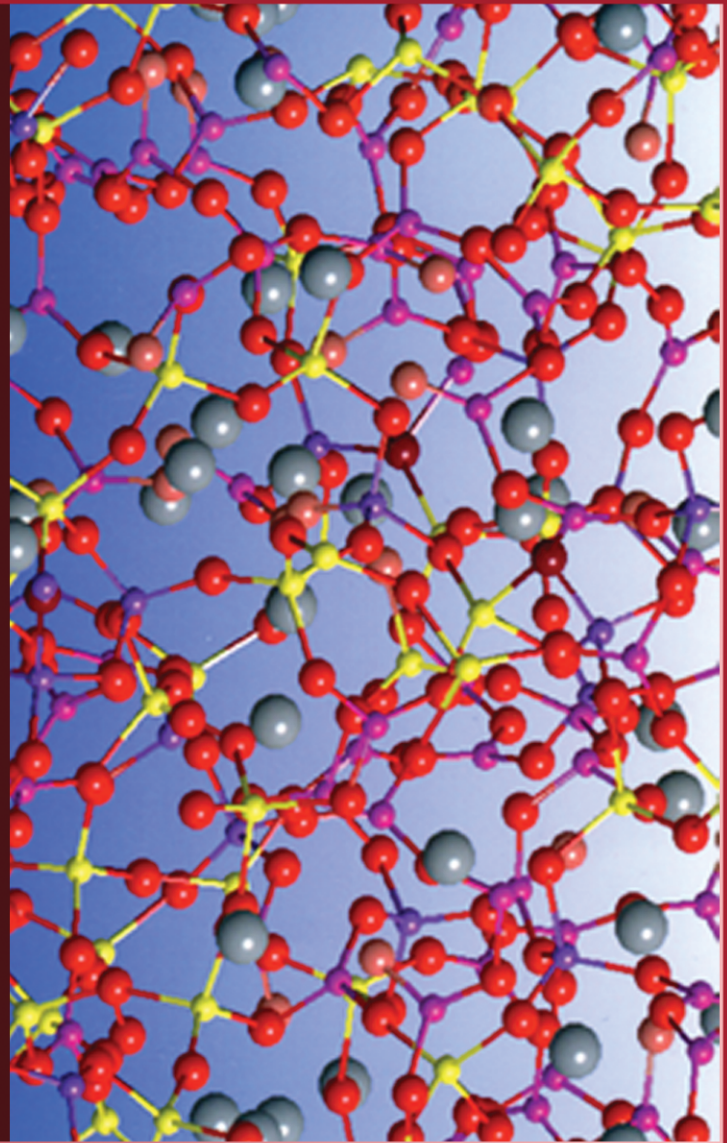
Рисунок 1. Дисперсия коэффициента квадратичной нелинейности,  $d_{33}$ , (слева) для полиимида приведенной структуры (справа) в s–p (квадраты), и p–p (ромбы) конфигурациях. Спектр поглощения показан сплошной линией. Вертикальная линия соответствует длине волны, при которой определяли отношение  $d_{33}/d_{31}$ .

Показано, что частотная зависимость  $d_{33}$  сдвинута в красную область по отношению к спектру поглощения. Поэтому имеется область частот, в которой полимер практически прозрачен, в то время как величина  $d_{33}$  еще достаточно высока.

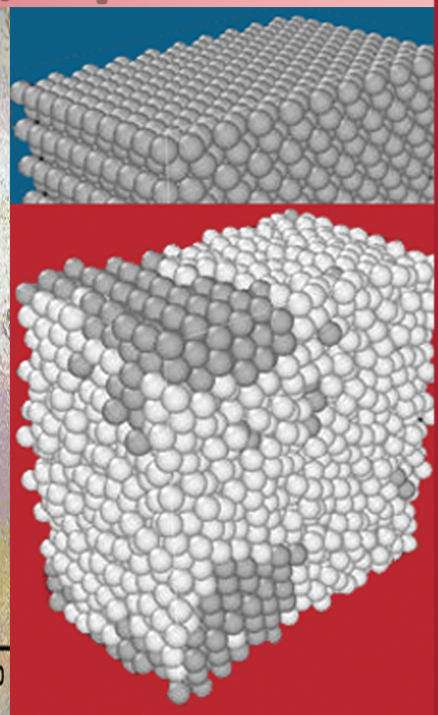
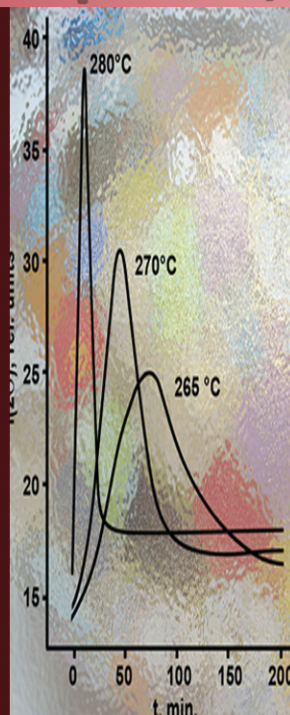
Все изученные образцы обладают весьма высокой лучевой стойкостью. Их НЛО-свойства неизменны после воздействия более 10 тысяч импульсов.







# 1 Природа стеклообразного состояния Структура стеклообразующих расплавов и стекол, компьютерное моделирование







# ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ XAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

Алексеев Р.О.<sup>1</sup>, Авакян Л.А.<sup>2</sup>, Шахгильдян Г.Ю.<sup>1</sup>, Савинков В.И.<sup>1</sup>, Велигжанин А.А.<sup>3</sup>,  
Бугаев Л.А.<sup>2</sup>, Сигаев В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия  
e-mail: alexeev-roma@mail.ru

*Data on the short-range order near Nb and La atoms in highly refractive glasses were obtained using XAFS spectroscopy. These data explain the glass formation ability in a wide range of compositions.*

Высокопреломляющие стекла ( $n_d > 1,7$ ) чрезвычайно востребованы в оптическом приборостроении. Их использование позволяет сократить количество компонентов оптической системы, снижая общий вес и габариты устройства [1].

Лантаноборатные стекла, характеризующиеся сочетанием высоких значений показателя преломления, низкой дисперсией и высоким светопропусканием в широком диапазоне длин волн, являются одним из перспективных кандидатов для разработки высокопреломляющих стекол. Возможность достижения экстремальных комбинаций оптических постоянных обусловлена максимально возможным содержанием «тяжелых» катионов в стекле. Введение соединений «тяжелых» элементов в состав стекол приводит к значительному увеличению показателя преломления, однако сопровождается усилением склонности к фазовому разделению. Поэтому разработка высокопреломляющих стекол требует поиска компромисса между повышенным содержанием высокополяризуемых катионов и технологичностью их производства, возможностью получения оптически однородных стекол в виде достаточно крупных заготовок.

Применение методов XAFS к высокопреломляющим стеклам весьма перспективно для изучения локального окружения вблизи «тяжелых» атомов и оценки степени его влияния на стеклообразующую способность, что наглядно иллюстрируется на примере системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  (LBN), в которой были получены стекла с показателем преломления от 1,71 до 1,98. Основу структуры ближнего порядка LBN стекол по данным ИК и XAFS-спектроскопии (XANES и EXAFS) составляют группировки  $\text{VO}_3$ ,  $\text{VO}_4$ , и  $\text{NbO}_6$ . Введение оксида ниобия (5, 20 и 30 мол. %) в состав лантаноборатного стекла практически не влияет на локальную структуру вблизи атомов ниобия, сохраняя при этом его октаэдрическую координацию по кислороду со средним расстоянием Nb–O 1,87 Å. Во второй координационной сфере наблюдается слабое взаимодействие, которое, по всей видимости, относится к вершинным связям Nb–O–Nb со средними расстояниями 3,73 Å. Ниобиевые октаэдры соединяются друг с другом преимущественно по вершинам, так что среднее число связей составляет ~1,2. Моделирование экспериментальных спектров EXAFS свидетельствует о том, что ниобий в стекле находится в центре кислородного октаэдра, в котором в среднем ~60% атомов кислорода расположены симметрично относительно центра с углом O–Nb–O  $180^\circ \pm 10^\circ$ . Подобная конфигурация ближнего порядка вокруг атомов ниобия способствует повышению стеклообразующей способности для составов с высоким содержанием  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Ближний атомный порядок вблизи атомов лантана в LBN стеклах заметно изменяется по мере увеличения доли оксида ниобия от 5 до 30 мол. %: среднее расстояние La–O увеличивается на ~0,03 Å, а координационное число атомов лантана по кислороду возрастает от 6,8 до 10. Большое значение координационного числа атомов лантана свидетельствует о близости его локальной структуры в масштабе ближнего порядка к локальной структуре кристаллов  $\text{LaV}_3\text{O}_6$  и  $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ , с характерной для стекла большей степенью

разупорядоченности [2].

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. Alekseev R. O. et al. Local Atomic Structure of the High Refractive Index  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$  Glasses // Journal of Alloys and Compounds. 2022. P. 165357.

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

## О СВЯЗИ ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА С УПРУГИМИ МОДУЛЯМИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТЕЛ

Дармаев М.В.<sup>1,2</sup>, Машанов А.А.<sup>1</sup>, Чимытов Т.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup>Институт физического материаловедения, СО РАН, Улан-Удэ, Россия

e-mail: darmaev@bsu.ru

*For certain glasses, there is a linear relationship between the Grüneisen parameter and the ratio of elastic moduli ( $B/G$ ). The nature of this bond for sodium aluminosilicate glasses is discussed.*

Параметры линейной теории упругости, такие как модули упругости, сами по себе не связаны с параметром Грюнайзена  $\gamma$ , который является характеристикой ангармонизма колебаний решетки и нелинейности силы межатомного взаимодействия. Однако было выявлено, что отношение модуля объемного сжатия  $B$  к модулю сдвига  $G$ , оказывается линейно связано с параметром  $\gamma$ . В связи с этим имеет определенный интерес выяснение природы данной связи. На примере натриевоалюмосиликатных стекол показано подтверждение экспериментальными данными обсуждаемой взаимосвязи [1].

Из известных теоретических положений установлено, что отношение модулей упругости ( $B/G$ ) можно выразить следующим образом [2]:

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3} \left( \frac{1+\mu}{1-2\mu} \right). \quad (1)$$

Принимая во внимание тот факт, что ранее на основании достаточно строгих положений теории упругости была установлена связь коэффициента Пуассона  $\mu$ , как параметра линейной теории упругости, с нелинейным параметром Грюнайзена  $\gamma$  [3]:

$$\gamma = \frac{3}{2} \left( \frac{1+\mu}{2-3\mu} \right), \quad (2)$$

можно предположить, что левые части уравнений (1) и (2) должны быть связаны между собой. Преобразования дают следующее выражение:

$$\frac{B}{G} = \frac{20}{3} \left( \frac{\gamma}{9-2\gamma} \right). \quad (3)$$

Отсюда при выполнении условия  $\gamma \ll 4.5$  выражение (3) приобретает вид функции линейной зависимости отношения модулей упругости от параметра Грюнайзена.

В качестве экспериментального подтверждения такой зависимости были рассмотрены натриевоалюмосиликатные стекла, для которых, как и для большинства других стекол  $\gamma = 1.2 - 1.5$ . На рис. 1 представлен график в координатах выражения (4) для трехкомпонентных стекол  $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ . Расчетные данные и состав стекол приведен в таблице 1.

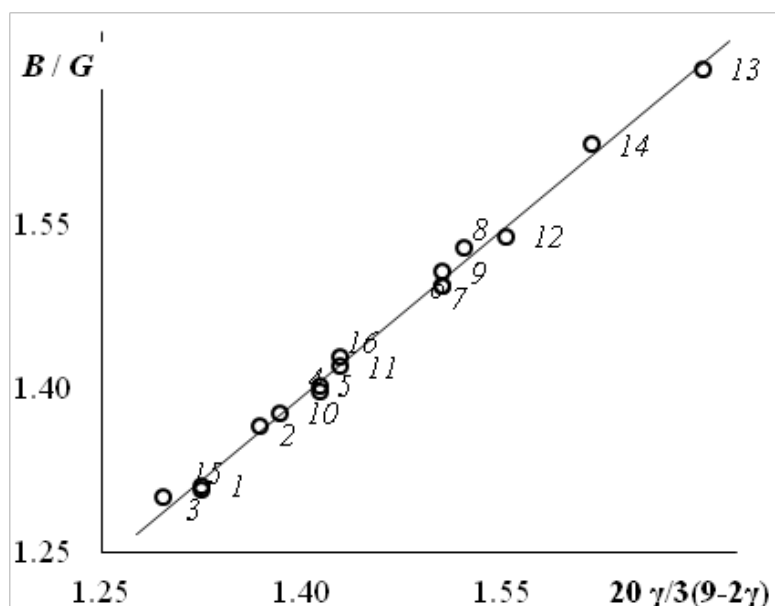


Рисунок 1. Зависимость отношения упругих модулей ( $B/G$ ) от функции параметра  $\gamma$  по соотношению (4). Двух- и трехкомпонентные стекла  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с разным мол. % окислов в составе. Нумерация составов на рисунке совпадает с нумерацией в таблице.

Таблица 1. Упругие модули  $G$  и  $B$ , коэффициент Пуассона  $\mu$  и параметр Грюнайзена  $\gamma$  для стекол  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Использованы данные [4]

| №  | Состав по синтезу,<br>мол. % |                         |                | $G, 10^{-8}$<br>Па | $B, 10^{-8}$<br>Па | $\mu$ | $\gamma$ |
|----|------------------------------|-------------------------|----------------|--------------------|--------------------|-------|----------|
|    | $\text{Na}_2\text{O}$        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ |                    |                    |       |          |
| 1  | 15.0                         | 0.0                     | 85.0           | 261                | 342                | 0.196 | 1.28     |
| 2  | 15.0                         | 5.0                     | 80.0           | 271                | 370                | 0.206 | 1.31     |
| 3  | 15.0                         | 10.0                    | 75.0           | 297                | 386                | 0.194 | 1.26     |
| 4  | 15.0                         | 15.0                    | 70.0           | 297                | 416                | 0.212 | 1.34     |
| 5  | 15.0                         | 20.0                    | 65.0           | 304                | 425                | 0.211 | 1.34     |
| 6  | 15.0                         | 25.0                    | 60.0           | 315                | 470                | 0.226 | 1.40     |
| 7  | 25.0                         | 0.0                     | 75.0           | 240                | 359                | 0.226 | 1.40     |
| 8  | 25.0                         | 5.0                     | 70.0           | 258                | 394                | 0.231 | 1.41     |
| 9  | 25.0                         | 10.0                    | 65.0           | 273                | 411                | 0.228 | 1.40     |
| 10 | 25.0                         | 20.0                    | 55.0           | 294                | 405                | 0.208 | 1.32     |
| 11 | 25.0                         | 14.0                    | 50.0           | 304                | 432                | 0.215 | 1.35     |
| 12 | 25.0                         | 30.0                    | 45.0           | 319                | 490                | 0.233 | 1.43     |
| 13 | 35.0                         | 0.0                     | 65.0           | 235                | 398                | 0.253 | 1.52     |
| 14 | 30.0                         | 5.0                     | 65.0           | 255                | 413                | 0.244 | 1.47     |
| 15 | 20.0                         | 15.0                    | 65.0           | 298                | 390                | 0.195 | 1.28     |
| 16 | 17.5                         | 17.5                    | 65.0           | 293                | 418                | 0.216 | 1.35     |

Как видно на рисунке, график зависимости имеет вид прямой, наклоненной к осям под углом в  $45^\circ$ . Произведены попытки интерпретации природы данной зависимости. В модели Берлина-Ротенбурга-Басэрста связь параметра Грюнайзена с упругими модулями выражается через зависимость  $\gamma$  от отношения тангенциальной и нормальной жесткостей межатомной связи  $\lambda = (k_t / k_n)$  [5]. Относительная жесткость, в свою очередь связана с отношением модулей ( $B/G$ ). Формула, полученная Беломестных и Теслевой (2) примечательна тем, что позволяет рассчитать параметр Грюнайзена из доступных данных о коэффициенте Пуассона. Достаточно точные значения  $\gamma$ , полученные по этой формуле, дают преимущество перед известным уравнением Грюнайзена. Анализ стекол действительно показывает изменение  $\gamma$  в зависимости от их качественного состава. Например, с увеличением доли ионов щелочных металлов наблюдается и рост параметра Грюнайзена.

Таким образом, установлена однозначная взаимосвязь упругих моделей ( $B/G$ ) и параметра Грюнайзена для трехкомпонентных натриевоалюмосиликатных стекол. Такая же связь характерна для других стекол при выдерживании условия  $\gamma \ll 4.5$  и может быть обоснована в рамках известных теорий и моделей.

1. Сандитов Д.С., Дармаев М.В. Упругие модули и параметр Грюнайзена стеклообразных твердых тел // Физ. и хим. стекла. 2022. Т. 48. №1. С. 27-33.
2. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория упругости. 3-е изд. М.: Наука, 1987. 204 с.
3. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 8. С. 140-142.
4. Лившиц В.Я., Теннисон Д.Г., Гукасян С.В., Костянян А.К. Акустические и упругие свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  // Физ. и хим. стекла. 1982. Т. 8. №6. С. 688-693.
5. Берлин А.А., Ротенбург Л., Басэрст Р. Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1991. Т. 33. №8. С. 619-621.

## ОПИСАНИЕ КОЛЕБАНИЙ В СТЕКЛАХ С ПОМОЩЬЮ СЛУЧАЙНЫХ МАТРИЦ

Конюх Д.А.<sup>1</sup>, Бельтюков Я.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: conyuh.dmitrij@yandex.ru

*We present a random matrix approach to study general vibrational properties of stable amorphous solids with translational invariance using the correlated Wishart ensemble.*

Установление общих свойств колебаний в аморфных твердых телах (стеклах) является одной из ключевых проблем в области физики неупорядоченных систем. Ближний порядок расположения атомов в аморфных твердых телах напоминает ближний порядок в соответствующих кристаллах, в то время как дальний порядок отсутствует. Это существенно влияет на такие макроскопические свойства, как, например, теплопроводность. Однако статистические свойства колебаний, которые определяют теплопроводность стекол при температурах выше 20 К, до сих пор остаются малоизученными.

Универсальной особенностью колебательных возбуждений практически во всех стеклах является избыточная над дебаевской плотность колебательных состояний, известная как бозонный пик. Бозонный пик наблюдался в различных экспериментах: в комбинационном рассеянии света [1], в рассеянии рентгеновских лучей [2], в неупругом нейтронном рассеянии [3], в дальней инфракрасной спектроскопии [4], при измерении теплоемкости стекол [5]. Однако микроскопическая природа такого феномена до сих пор активно обсуждается.

Колебания в аморфных телах определяются собственными векторами и числами динамической матрицы  $M$ . Наличие беспорядка в аморфных системах приводит к случайному характеру матричных элементов  $M_{ij}$ . В связи с этим, теория случайных матриц может применяться для изучения колебательных свойств стекол. Однако не каждый матричный ансамбль способен учесть особые корреляции между матричными элементами  $M_{ij}$  в стеклах.

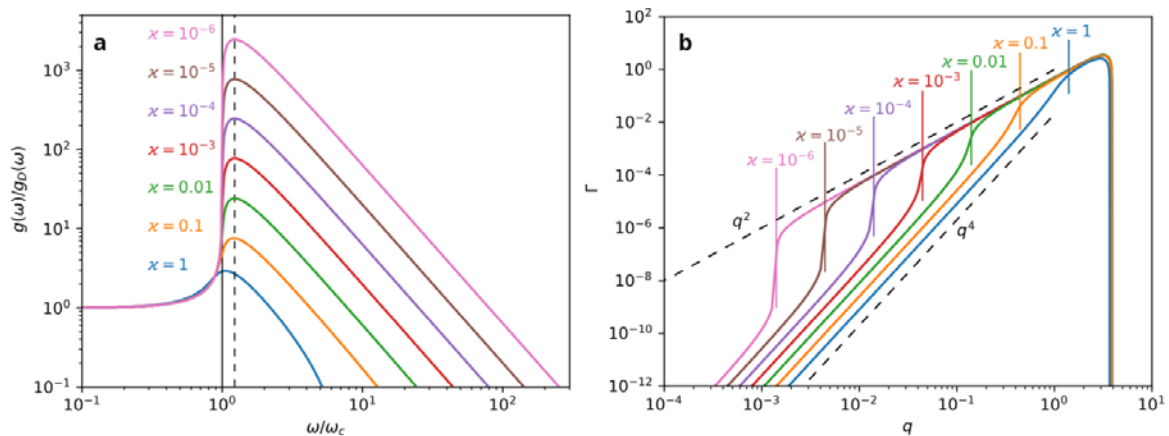


Рисунок. 1. а) Приведенная плотность колебательных состояний для коррелированного ансамбля Вишарта с различными значениями параметра системы  $\chi$ . Сплошной линией отмечена частота кроссовера, пунктирной линией — частота бозонного пика. б) Затухание фононов  $\Gamma$  в зависимости от волнового вектора  $q$  при различных значениях параметра системы  $\chi$ . Пунктирной линией отмечено рэлеевское рассеяние  $\Gamma \propto q^4$  и диффузионный закон  $\Gamma \propto q^2$ . Вертикальными сплошными линиями отмечен волновой вектор соответствующего кроссовера.

В рамках подхода теории случайных матриц мы показали, что только два наиболее важных симметричных свойства механической системы — устойчивость вблизи положения равновесия и инвариантность потенциальной энергии относительно сдвига системы, воспроизводят основные универсальные колебательные свойства стекол. При этом динамическая матрица  $M$  представляется в виде коррелированного ансамбля Вишарта случайных матриц  $M = AA^T$  [6].

Учитывая наиболее важные корреляции между матричными элементами динамической матрицы  $M_{ij}$ , мы нашли аналитические выражения для плотности колебательных состояний и динамического структурного фактора. Анализ этих выражений показывает, что существуют две принципиально разные области колебаний, разделенные между собой некоторой частотой кроссовера. Мы показали, что эта частота играет роль частоты кроссовера Иоффе-Регеля между низкочастотными слабозатухающими фононами и диффузионными колебаниями на более высоких частотах. При этом в приведенной плотности колебательных состояний вблизи перехода Иоффе-Регеля возникает бозонный пик (рис. 1а), частота которого универсальным образом коррелирует с частотой кроссовера Иоффе-Регеля. Ниже частоты кроссовера наблюдается рэлеевское рассеяние фононов, а выше частоты кроссовера наблюдается диффузионное распространение колебаний, характерное для аморфных систем (рис. 1б).

Исследование систем с конечным радиусом взаимодействия показало наличие квазилокальных колебаний вблизи частоты кроссовера, которые имеют степенной закон распределения по частоте и дают дополнительный вклад в бозонный пик и в рассеяние фононов.

1. Malinovsky V.K., Sokolov A.P. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses // Solid state communications. 1986. V. 57. no. 9. pp. 757-761.
2. Benassi P., Krisch M., Masciovecchio C., Mazzacurati V., Monaco G., Ruocco G., Sette F., Verbeni R. Evidence of high frequency propagating modes in vitreous silica // Physical review letters. 1996. V. 77. no. 18. p. 3835.
3. Wischniewski A., Buchenau U., Dianoux A.J., Kamitakahara W.A., Zarestky J.L. Neutron scattering analysis of low-frequency modes in silica // Philosophical magazine B. 1998. V. 77. no. 2. pp. 579-589.
4. Matsuishi K., Onari S., Arai T. The change of the charge fluctuation with Ag doping in amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Japanese journal of applied physics. 1986. V. 25. no. 8R. p. 1144.
5. Zeller R.C., Pohl R.O. Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids // Physical review B. 1971. V. 4. no. 6. p. 2029.
6. Колюх Д.А., Бельтюков Я.М. Универсальные колебательные свойства неупорядоченных систем с точки зрения теории случайных коррелированных матриц // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. №. 8. С.547–553.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект номер МК-1893.2022.1.2).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАГИЛЬНОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

Машанов А.А., Дармаев М.В.

ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова», Улан-Удэ, Россия  
e-mail: mashanov@bsu.ru

*The present work is devoted to the determination of fragility by two different methods for chalcogenide glasses of the As-S-Tl, P-Se-Te and Sb-Ge-Se systems.*

Фрагильность характеризует скорость уменьшения вязкости при повышении температуры и определяется тангенсом угла наклона кривой вязкости  $\lg\eta - (T_g/T)$  вблизи температуры стеклования  $T_g$  [1, 2]

$$m = \left. \frac{\partial \lg(\eta)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} . \quad (1)$$

По значениям  $m$  можно классифицировать стекла. В первом приближении их делят на два больших класса: «прочные» и «хрупкие». Это достаточно удобный способ классификации стекол, поскольку для них, как правило, известны экспериментальные данные о вязкости в области стеклования.

Для определения fragility используем метод наименьших квадратов, строим график зависимости  $\lg\eta$  от  $T_g/T$  (рис. 1), экспериментальные данные о вязкости  $\eta(T)$  в области стеклования, вплоть до  $T = T_g$  используем из базы [3].

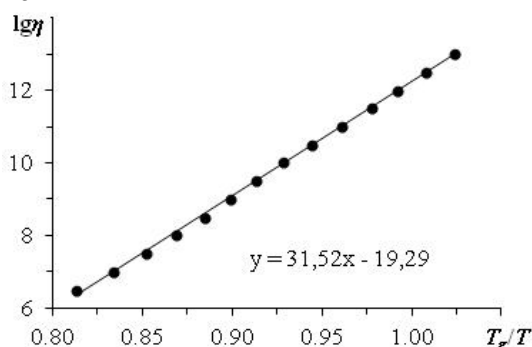


Рисунок 1. Определение fragility  $m$  для стекла Sb-Ge-Se с применением метода наименьших квадратов. Содержание Sb – 10; Ge – 10; Se – 80 мол. %.

Взаимосвязь скорости охлаждения  $q$  и времени структурной релаксации  $\tau_g$  выражается общим соотношением - уравнением стеклования

$$q\tau_g = \delta T_g , \quad (2)$$

которое определяет появление стеклообразного состояния при температуре  $T_g$  в процессе охлаждения.

Величина  $\delta T_g$  принимается равной интервалу температур, в котором вязкость  $\eta(T)$  меняется на порядок, от  $10^{13}$  до  $10^{12}$  Па·с [4],

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13} , \quad (3)$$

где  $T_{12}$  и  $T_{13}$  – температуры, соответствующие  $\lg\eta = 12$  и  $\lg\eta = 13$ .

Легко убедиться, что подстановка в соотношении (1) уравнения Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) для зависимости  $\eta(T)$  позволяет прийти к соотношению

$$m = \frac{C_1 T_g}{C_2} . \quad (4)$$

С учетом  $\delta T_g = C_2/C_1$  для стекол одного класса вытекает следующее соотношение для определения хрупкости

$$m = \frac{T_g}{\delta T_g}, \quad (5)$$

Таблица. Расчет хрупкости As-S-Tl, P-Se-Te, Sb-Ge-Se, AsSe-TlSe стекол

| Стекло, мол. % |       |       | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\mu$ | $m$   | $m$<br>по формуле (12) |
|----------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|------------------------|
| As             | S     | Tl    |                       |       |       |                        |
| 40,00          | 60,00 | -     | 172                   | 0,306 | 17,43 | 15,34                  |
| 36,90          | 57,93 | 5,17  | 134                   | 0,309 | 22,45 | 18,50                  |
| 33,90          | 55,93 | 10,17 | 128                   | 0,311 | 29,21 | 22,91                  |
| 32,26          | 54,84 | 12,90 | 120                   | 0,317 | 26,00 | 21,24                  |
| 31,06          | 54,04 | 14,91 | 115                   | 0,324 | 27,81 | 20,97                  |
| 28,17          | 52,11 | 19,72 | 107                   | 0,337 | 26,34 | 22,35                  |
| 25,00          | 50,00 | 25,00 | 94                    | 0,344 | 28,95 | 22,94                  |
| P              | Se    | Te    |                       |       |       |                        |
| 8,00           | 72,00 | 20,00 | 75                    | 0,310 | 46,35 | 46,40                  |
| 7,00           | 63,03 | 29,97 | 72                    | 0,301 | 48,03 | 49,29                  |
| 6,00           | 53,99 | 40,01 | 72                    | 0,297 | 48,78 | 46,00                  |
| 18,02          | 72,07 | 9,91  | 77                    | 0,320 | 38,29 | 35,00                  |
| 16,00          | 64,00 | 20,00 | 93                    | 0,307 | 42,08 | 52,29                  |
| 12,00          | 48,02 | 39,98 | 90                    | 0,294 | 45,74 | 38,21                  |
| 25,64          | 64,10 | 10,26 | 84                    | 0,313 | 37,49 | 34,00                  |
| 22,88          | 57,21 | 19,91 | 92                    | 0,299 | 37,49 | 45,63                  |
| 20,00          | 50,00 | 30,00 | 93                    | 0,301 | 40,72 | 52,29                  |
| 17,15          | 42,88 | 39,97 | 76                    | 0,301 | 48,39 | 43,63                  |
| 35,97          | 53,96 | 10,07 | 88                    | 0,327 | 31,44 | 27,77                  |
| 31,95          | 47,92 | 20,13 | 80                    | 0,325 | 40,33 | 35,30                  |
| Sb             | Ge    | Se    |                       |       |       |                        |
| 10             | 10    | 80    | 118                   | 0,311 | 31,52 | 36,83                  |
| 5              | 15    | 80    | 135                   | 0,318 | 27,71 | 33,71                  |
| 15             | 10    | 75    | 130                   | 0,296 | 31,65 | 38,25                  |
| 10             | 15    | 75    | 149                   | 0,305 | 30,63 | 34,64                  |
| 20             | 10    | 70    | 151                   | 0,295 | 33,07 | 43,18                  |
| 15             | 15    | 70    | 172                   | 0,297 | 30,99 | 35,93                  |
| 10             | 25    | 65    | 305                   | 0,291 | 31,96 | 35,56                  |
| 16             | 20    | 64    | 275                   | 0,286 | 35,07 | 42,57                  |
| 25             | 15    | 60    | 228                   | 0,284 | 37,76 | 42,00                  |
| 20             | 20    | 60    | 244                   | 0,286 | 35,90 | 40,43                  |
| 15             | 25    | 60    | 250                   | 0,283 | 37,31 | 39,27                  |
| 10             | 30    | 60    | 284                   | 0,288 | 33,00 | 38,31                  |

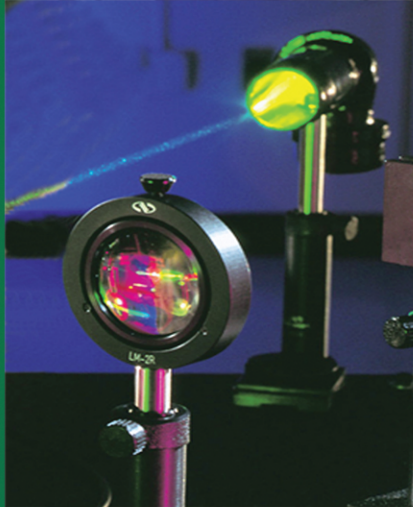
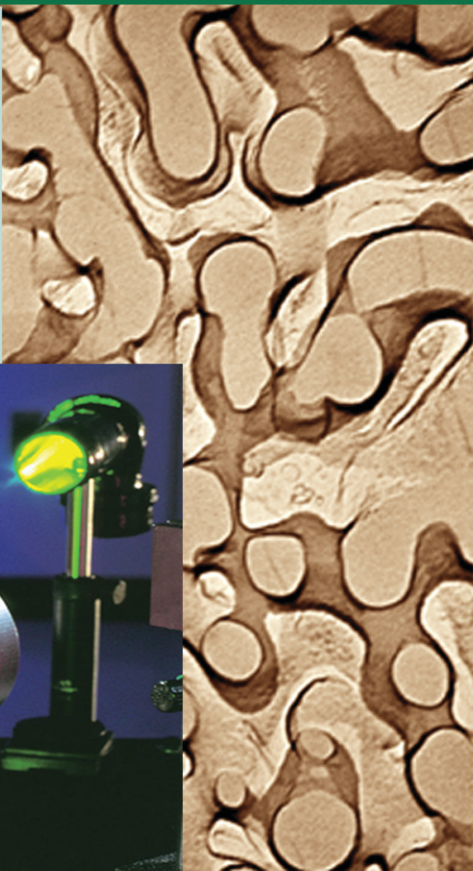
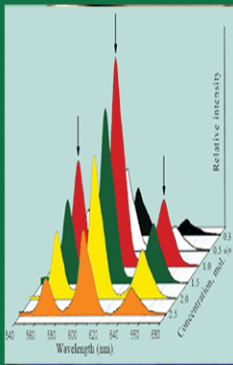
Полученная формула (5), связывающая хрупкость стекол с полосой температур  $\delta T_g$  находится в удовлетворительном согласии с непосредственным определением  $m$  по формуле (1).

1. Angell C.A. Perspective on the glass transition // J. Phys. Chem. Solids. 1988. V. 49. N 8. P. 836-871.
2. Nemilov S.V. Structural aspect of possible interrelation between fragility (length) of glass forming melts and Poisson's ratio of glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2007. V. 353. P. 4613-4632.
3. MDL © SciGlass – 7.8 Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, 2012.
4. Nemilov, S.V. Maxwell equation and classical theories of glass transition as a basis for direct calculation of viscosity at glass transition temperature // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. N. 6. P. 609–623.

*Работа выполнена при поддержке ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова» грант № 22-06-0502.*

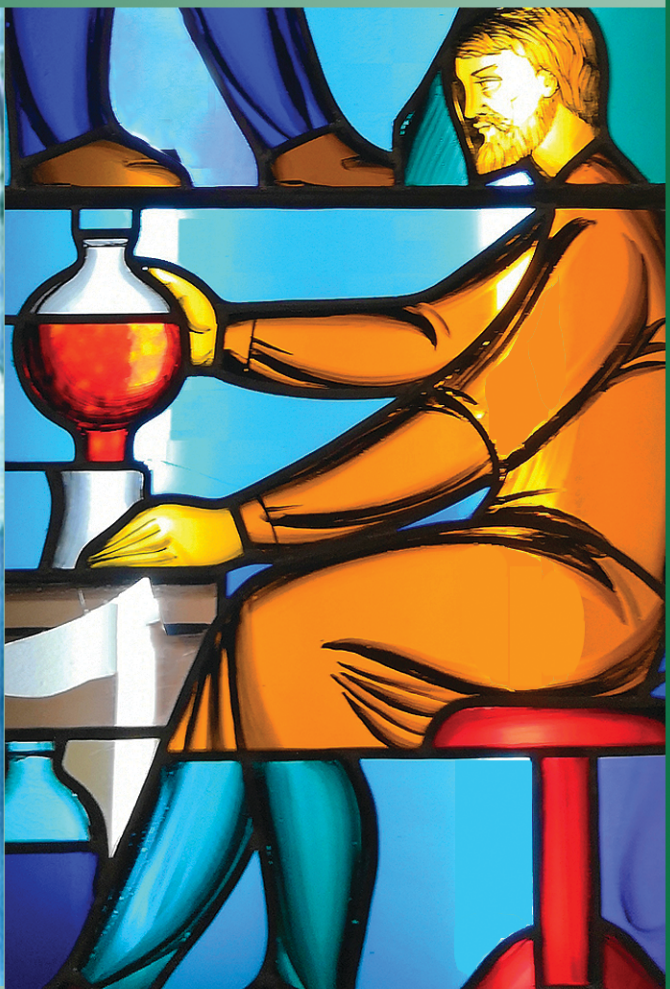
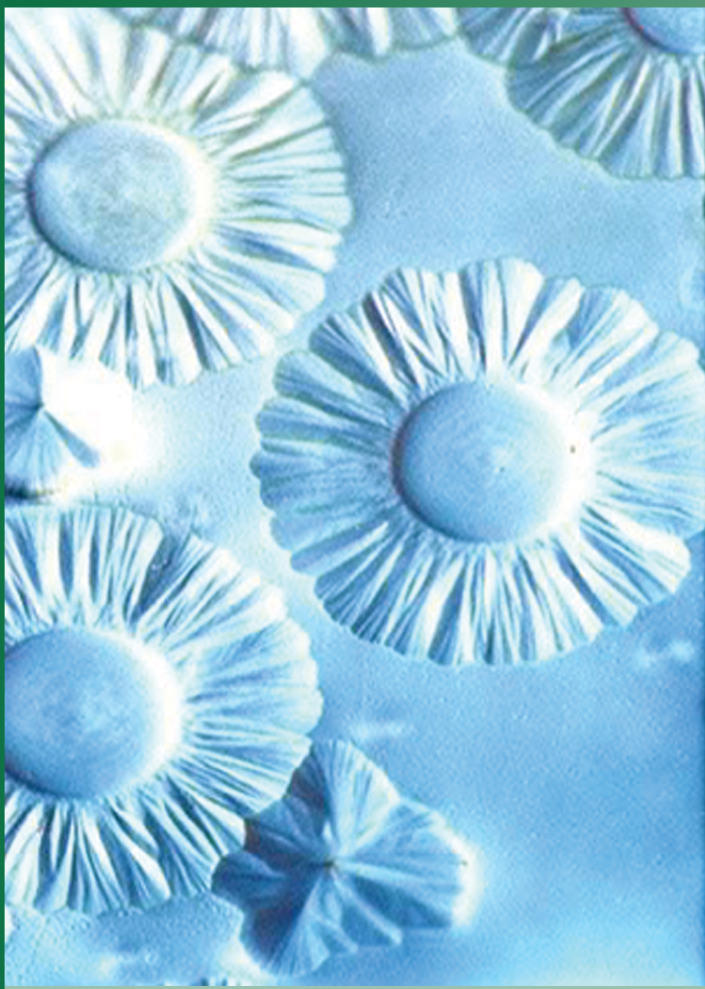






## 2

## Физико-химические свойства стеклообразующих расплавов и стекол







## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г.  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: balabanova.e.a@yandex.ru

*Study of physicochemical and mechanical properties (TCLE, density, Young's modulus, melting point) of samples in the SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system obtained by solid-phase synthesis.*

Фундаментальные исследования алюмосиликатных систем имеют огромное значение для понимания и прогнозирования процессов, которые протекают при высоких температурах, а также для решения практических задач (выбор композиций, разработку рациональных способов их синтеза, контроль свойств полученных веществ и т. д.) Объектом исследования является система SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (SAS). Материалы на ее основе обладают высокими показателями физико-химических, механических, термических и электрических характеристик. Эксплуатация данных материалов при высоких температурах не возможна без дополнительной информации о термической, механической устойчивости кристаллических соединений, входящих в состав этого материала.

В данной работе методом твердофазового синтеза (ТФС) в системе SAS было синтезировано 8 образцов, химический состав которых представлен в табл. 1. В качестве исходных реагентов использовали SrCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кристаллический SiO<sub>2</sub> марок «чда». Для гомогенизации навеска с исходными реагентами перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 минут со скоростью 350 об/минуту и спрессовывалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении в 4 тонны. Спрессованные образцы обжигались в муфельной печи Naberthem Top 16/R в корундовых тиглях при температуре 1250°C в течение 12 часов. Идентификация кристаллических фаз в синтезированных образцах проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

Для исследования физико-химических и механических характеристик синтезированные образцы повторно измельчались в агатовой ступке до тонкости зерен порядка 60-80 мкм, и спрессовывались в виде параллелепипедов 2\*4\*10 мм, массой 0,5-0,7 гр в зависимости от плотности образца, далее обжигались при температуре 650°C течение 2 часов.

Высокую термостойкость материала, определяется, прежде всего, низкими значениями ТКЛР ( $\leq 10,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Коэффициент ТКЛР исследовали на автоматической установке с использованием программируемого терморегулятора Термодат-16, кварцевого дилатометра и цифрового измерителя Tesatronic ТТ-80 с собственным измерительным щупом TESA GT 21HP на воздухе в интервале температур 30–720 °C при нагреве с постоянной скоростью 3 град·мин<sup>-1</sup>.

Плотность синтезированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте при температуре 25 °C, рис. 1. Точность определения составляла  $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ .

Значения измеренных/определенных физико-химических и механических свойств для исследуемых образцов системы SAS представлены в табл. 1.

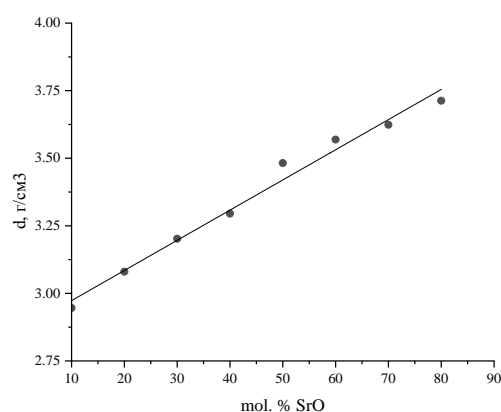


Рисунок 1. Зависимость значений плотности образцов от содержания SrO, мол% в системе SAS.

Определение упругих характеристик исследуемых образцов проводилось акустическим методом с помощью измерителя частот собственных колебаний «Звук-130». Упругие свойства материала имеют большое значение, так как от них в свою очередь зависит целый ряд свойств, в том числе такое важное свойство, как термостойкость. Способность тела противостоять деформации определяется так называемым модулем упругости, или модулем Юнга [1]. Получены значения модуля Юнга, исследуемых образцов, в пределах 75-122 ГПа.

Для установления температур плавления образцов изучаемой системы, использовали высокотемпературный микроскоп (ВТМ), конструкция которого была разработана в ИХС РАН [2]. Погрешность определения температуры составляла  $\pm 20$  °С.

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых образцов в системе SAS

| N | Мол % |                                |                  | Фазовый состав (основные фазы)   | ТКЛР, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | Температуры плавления, Тпл, °С | Плотность d, г/см <sup>3</sup> | Мольный объем, V <sub>мол</sub> , см <sup>3</sup> /моль |
|---|-------|--------------------------------|------------------|--|--|--------------------------------|--------------------------------|---|
|   | SrO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |  |  |                                |                                |   |
| 1 | 10    | 54                             | 36               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;<br>SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                                   | 5.00   | 1575                           | 2.945                          | 29.55   |
| 2 | 20    | 48                             | 32               | SrAl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> ;<br>SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>                               | 5.50   | 1585                           | 3.080                          | 28.86   |
| 3 | 30    | 42                             | 28               | Sr <sub>6</sub> Al <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>37</sub> ;<br>Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> | 6.18   | 1599                           | 3.202                          | 28.34   |
| 4 | 40    | 36                             | 24               | Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>   | 7.97   | 1541                           | 3.295                          | 28.09   |
| 5 | 50    | 30                             | 20               | Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>   | 9.91   | 1570                           | 3.482                          | 27.11   |
| 6 | 60    | 24                             | 16               | SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ;<br>Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   | 10.58  | 1696                           | 3.568                          | 26.97   |
| 7 | 70    | 18                             | 12               | Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ;<br>Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                   | 11.16  | 1640                           | 3.624                          | 27.07   |
| 8 | 80    | 12                             | 8                | Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ;<br>Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>                                   | 13.27  | 1625                           | 3.713                          | 26.92   |

Анализ концентрационных зависимостей физико-химических и механических свойств исследуемых образцов в системе SAS показал, что с увеличением содержания SrO (мол%) значения ТКЛР возрастают с  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $13.27 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , плотность увеличивается с 2.945 до 3.713 г/см<sup>3</sup>, температура плавления образцов имеет тенденцию к увеличению, но носит нелинейный характер и лежит в интервале 1541-1696 °С.

1. ТУ 4276-001-31038427-2004. Измеритель частот собственных колебаний «Звук-130». Технические условия. — Введен 2004. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 5 с.

2. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф. Высокотемпературный микроскоп Вестник АН СССР. 1962. № 3 С. 46-48

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ворожцов В.А.<sup>1,2</sup>, Столярова В.Л.<sup>1,2</sup>, Лопатин С.И.<sup>1,2</sup>, Селютин А.А.<sup>2</sup>, Шугуров С.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: st011089@student.spbu.ru

*In the present study, the vaporization processes and thermodynamic properties of the melts in the SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system were investigated by the Knudsen effusion mass spectrometry at 2450 K and 2550 K.*

В настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучены процессы испарения и термодинамические свойства образцов системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих 33.3, 20 и 10 мол. % SrO. Образцы были получены методом твердофазного синтеза на основе корунда и карбоната стронция. Для синтеза предварительно прокалённые реагенты в требуемых соотношениях были спрессованы в таблетки на ручном прессе из органического стекла. Прокаливание проводилось при максимальной температуре 1723 К в течение 10 часов в корундовых тиглях. После охлаждения в отключённой печи образцы перетирались в агатовой ступке, и снова повторялся цикл высокотемпературного синтеза. Перетирание и отжиг при высокой температуре повторялись пять раз. Суммарная длительность отжига при температуре 1723 К составила 50 часов. Последняя высокотемпературная обработка осуществлялась в закрытых платиновых тиглях при температуре 1823 К в течение двух часов с последующей закалкой образцов на воздухе при температуре 298 К. Химический и фазовый состав синтезированных образцов был идентифицирован методами рентгеновского флуоресцентного и рентгеновского фазового анализа [1].

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена установлено, что состав пара над расплавами системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствует составу газовой фазы над индивидуальными оксидами стронция и алюминия. Доминирующим процессом испарения изученных образцов был переход в пар оксида стронция согласно следующей реакции:



Для исследования образцов системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был использован метод полного изотермического испарения, что позволило оценить изменение состава расплавов вследствие преимущественного испарения SrO. Парциальные давления молекулярных форм пара над исследуемой системой Sr, Al, AlO и Al<sub>2</sub>O были найдены методом сравнения ионных токов. Активности оксида стронция в расплавах системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были найдены методом дифференциальной масс-спектрометрии с использованием SrO в качестве стандарта. Активности оксида алюминия в расплавах рассматриваемой системы были рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема. Это позволило получить значения энергии Гиббса смешения и избыточной энергии Гиббса при температурах 2450 К и 2550 К. Полученные значения термодинамических свойств в расплавах системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в указанном температурном интервале свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения [1].

1. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Селютин А.А. и др. Испарение и термодинамические свойства керамики на основе системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких температурах // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. №. 12. *Принято в печать.*

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1383 «Физико-химическое описание высокотемпературных процессов в многокомпонентных системах для извлечения и утилизации цезия и стронция при ликвидации последствий тяжелых аварий на атомных электростанциях (INES-7)»). Определение фазового состава образцов выполнено на оборудовании РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», элементного анализа – РЦ «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.*

# СВОЙСТВА И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННОЙ ПЛАВКОЙ ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Колобов А.Ю.<sup>1,2</sup>, Сычева Г.А.<sup>2</sup>, Перепелицын В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск Свердловской области, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: art.kolobov@yandex.ru

*A comprehensive physical and chemical study of the quartz sand of the Ramensky field, obtained on its basis, opaque quartz glass and quartz ceramics.*

Выполнено комплексное физико-химическое исследование кварцевого песка Раменского месторождения, полученного на его основе непрозрачного кварцевого стекла (НКС) и изделий из кварцевой керамики [1-5] с использованием инструментальных (рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, высокотемпературной дилатометрии, оптической микроскопии в проходящем и отражённом свете, синхронного термоанализа), физических (определение плотности и пористости, зернового состава) и химических методов анализа. Основные результаты работы представлены в таблицах 1 и 2.







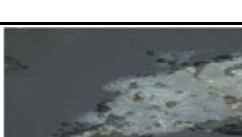


Таблица 1. Значения открытой пористости и содержания кристобалита для термообработанных образцов кварцевого стекла

| Режим термообработки  |        | Пористость, % | Количество кристобалита, % |
|---|--------|---------------|----------------------------|
| T, °C   | t, час | открытая      |                            |
| 1200  | 1      | 0,83          | 0,0                        |
| 1200  | 2      | 0,86          | 0,7                        |
| 1200  | 5      | 1,24          | 1,1                        |
| 1300  | 1      | 1,03          | 1,0                        |
| 1300  | 2      | 1,04          | 2,0                        |
| 1300  | 5      | 1,12          | 5,0                        |
| 1400  | 1      | 1,35          | 6,0                        |
| 1400  | 2      | 2,90          | 8,0                        |
| 1400  | 5      | 3,66          | 23,0                       |
| После 1 цикла «нагрев-охлаждение»<br>со скоростью 10°/мин   |        | 0,97          |                            |
| После 10 цикла «нагрев-охлаждение»<br>со скоростью 10°/мин  |        | 2,50          | 10,0                       |
| После 10 цикла «нагрев-охлаждение»<br>со скоростью 2,5°/мин |        | 5,17          | 35,5                       |

Изучена кинетика кристаллизации НКС в изотермических и динамических термических условиях. Для оценки скорости кристобалитизации предложен температурно-временной эквивалент (ТВЭ), равный произведению температуры (T, °C) на длительность термообработки (τ, час):  $ТВЭ = T \cdot \tau^n$ , где n – показатель термоинертности стекла.

Установлено, что при увеличении температуры (от 1200 до 1400 °C) и длительности выдержки (1, 2, 5 часов и 10 циклов «разогрева-охлаждения») возрастает количество и размер частиц кристобалита от 3 до 72 мкм; а также общая и открытая пористость термообработанных образцов кварцевого стекла от 0,83 до 5,17 %. На основе полученных данных предложен общий научно-обоснованный подход для оценки устойчивости к кристаллизации кварцевых стёкол, нашедших применение в промышленности. Предложена методика прогнозирования относительной износоустойчивости огнеупорной стеклокерамики при службе в высокотемпературных тепловых агрегатах.

Таблица 2. Размер пор и кристаллов кристобалита и микрофотографии фрагментов внутренней структуры кварцевого стекла по результатам материаловедческого заключения

| № образца   | Режим термообработки |        | Поры<br>размер,<br>мкм | Кристобалит        |                 | Микрофотографии   |  |
|---|----------------------|--------|------------------------|--------------------|-----------------|---|--|
|   | T, °C                | t, час |                        | количес-<br>тво, % | размер*,<br>мкм | Увеличение<br>в 100 раз   | Увеличение<br>в 200 раз  |
| 5   | 1300                 | 1      | 10-600                 | 1,0                | 3-5 (4**)       |   |   |
| 4   | 1300                 | 2      | 8-650                  | 2,0                | 20-36 (28)      |   |   |
| 3   | 1400                 | 1      | 10-700                 | 6,0                | 30-40 (35)      |   | Пример неудачно<br>изготовленного<br>аншлифа   |
| 2   | 1400                 | 2      | 10-600                 | 8,0-10,0           | 40-52 (46)      |   |   |
| 1   | 1400                 | 5      | 10-500                 | 23-30              | 60-72 (66)      |  |  |
| *) указан размер чешуйки<br>**) среднее значение, мкм |                      |        |                        |                    |                 |   |  |

Подробное физико-химическое изучение зависимостей количества образовавшегося в стекле кристобалита, коэффициента линейного расширения стекла и его зависимости от температуры, числа циклов термообработок, их продолжительности, режимов нестационарных нагрева и охлаждения, имитирующих реальные условия эксплуатации огнеупорных изделий, позволили выявить общие закономерности изменения свойств непрозрачного кварцевого стекла. На основе полученных данных сделаны рекомендации по совершенствованию технологии плазменного плавления, определяющие качество и срок службы этих изделий, а также тепловому и временному режиму эксплуатации изделий из кварцевого стекла.

1. Колобов, А.Ю. Сравнительная характеристика месторождений кварцевого песка России для производства кварцевого стекла / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева. // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (1–7 июля 2022 г., Улан-Удэ – оз. Байкал) - Улан-Удэ: Издательство Бурятского научного центра СО РАН, 2022. – 691с.

2. Kolobov, A.Y. Quartz glass obtained from Ramenskii sand on Dinur plasma torches: features of crystallization on polished surface / A.Y. Kolobov, G.A. Sycheva // Physics of the Solid State. 2019. V. 61, №12. P. 2359-2362.

3. Kolobov A.Y. Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on OAO Dinur plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit / Kolobov A.Y., Sycheva G.A. // Glass Physics and Chemistry. 2020. Vol. 46, №3. P. 249-255.

4. Kolobov A.Y. Synthesis of Nontransparent Quartz Glass for the Production of Refractory Quartz Ceramics / Kolobov A.Y., Sycheva G.A. // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47, №3. P. 209-218.

5. Колобов, А.Ю. Ячейка кристобалита и противоречия фазового перехода стекло-кристобалит в кварцевом стекле, полученном на плазматронах ОАО «ДИНУР» из кварцевого песка месторождение «Раменское» / А.Ю. Колобов, Г.А. Сычева // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности», Воронеж, 21-22 декабря 2020, часть 1. – Воронеж: Издательство Воронежского государственного технического университета. – 2021. – с. 377-384.

## ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Колобов А.Ю.<sup>1,2</sup>, Сычева Г.А.<sup>2</sup>, Перепелицын В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск Свердловской области, Россия

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

*The microstructure has a decisive effect on the change in linear size and values of the thermal coefficient of linear expansion, which will depend on the size of the crystals and por.*

Термостойкость и ТКЛР не являются в строгом научном понимании физическими константами полифазных, поликристаллических и пористых материалов, в частности, огнеупоров, керамики и ситаллов. В кварцевом стекле в процессе термообработки происходит переход из аморфного состояния в кристаллическое. Образуется типичный ситалл (кристаллическая фаза кристобалита распределена в стекле) с характерной для него нано- и микроструктурой и пораами разных размеров и формы. Поэтому при дилатометрии даже на одном образце можно наблюдать заметные флуктуации (колебания и несовпадения) кривых ТКЛР термообработанного кварцевого стекла. Данное явление можно объяснить следующим образом.

В основе теории термостойкой фрагментальной структуры лежит микротрещиноватая структура. Согласно этой теории, объем изделия разбит микротрещинами на элементарные объемы – фрагменты. При возникновении термических напряжений, образованные объемы – фрагменты – могут незначительно сдвигаться по отношению друг к другу без образования дополнительных трещин. Повышение термической стойкости, как результат микротрещиноватости структуры, достигается использованием смесей из двух и более кристаллических фаз с различным температурным коэффициентом линейного расширения, в нашем случае этот вновь образовавшийся кристобалит в массиве стекла.

При повышении температуры и времени выдержки возрастает количество кристобалита [1–2], происходит спекание частиц кристобалита друг с другом, их незначительный рост, а также образование микротрещин между кристаллами. Образование микротрещин в образцах, обожжённых при высоких температурах, можно объяснить напряжениями, возникающими в образце стекла вследствие значительной анизотропии единичных кристаллов кристобалита (и/или метакристобалита). Отсутствие микротрещин в образцах, обожжённых при более низких температурах обусловлено их мелкокристаллической структурой. Вследствие малого размера кристаллов происходит меньшее их абсолютное расширение в направлении кристаллографических осей. Снижение абсолютного расширения приводит к меньшим внутренним напряжениям в образцах кварцевого стекла. В образцах, обожжённых при более высокой температуре, внутренние напряжения при охлаждении превышают предел прочности материала при растяжении, что и вызывает образование микротрещиноватой структуры. Наличие в образцах значительного количества микротрещин оказывает большое влияние на все основные свойства термообработанного кварцевого стекла.

Проведены разогрев и последующие изотермические обжиги образцов кварцевого стекла. Образец представляет собой параллелепипед длиной 20±2 мм. Основание параллелепипеда – квадрат со стороной около 5 мм. Образцы выпиливали из очищенного блока кварцевого стекла сразу после плавки. Перед каждым измерением размер точно фиксировался с помощью штангенциркуля. Измеренная цифра вносилась в программу измерений. В таблице 1 приведено описание режимов десяти циклов неизотермических обжигов образцов кварцевых стекол, используемых для получения огнеупорной кварцевой керамики. Под циклом понимается процесс разогрева образца кварцевого стекла со скоростью 2,5 °С/мин до температуры 1400 °С, которая ограничена возможностями прибора, и последующим охлаждением с постоянной скоростью 10 °С/мин до 400 °С. Далее



охлаждение прибора и измерительной ячейки до комнатных температур происходит естественным образом в результате теплообмена с окружающей средой.

В таблице 1 представлен режим неизотермических обжигов,  $t$ , образцов кварцевого стекла. Режим термообработки в цикле 1 – нагрев от 30 до 1400°C 9 час 8 мин и охлаждение от 1400 до 400 °C 1 час 40 мин, итого по циклу 1 – 648 мин. Каждый последующий цикл получается прибавлением цикла 1.

Таблица 1. Режим неизотермических обжигов образцов кварцевого стекла.

| № цикла   | 1   | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|-----------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t$ , мин | 648 | 1296 | 1944 | 2592 | 3240 | 3888 | 4536 | 5184 | 5832 | 6480 |

На рисунке 1 представлены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла после десяти циклов термообработок от температуры. Режим нагрева: 2,5 °C/мин, режим охлаждения – 10 °C/мин. Нумерация кривых на рисунке: [1.1] – цикл 1, [2.1] – цикл 2, [3.1] – цикл 3, [4.1] – цикл 4, [5.1] – цикл 5, [6.1] – цикл 6, [7.1] – цикл 7, [8.1] – цикл 8, [9.1] – цикл 9, [10.1] – цикл 10.

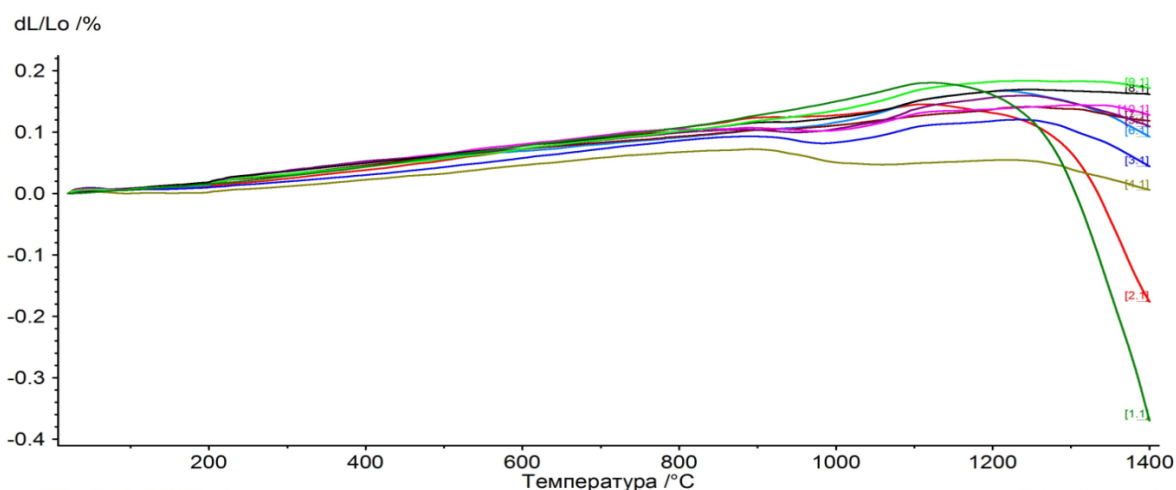


Рисунок 1. Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (% к начальной длине) после различных циклов термообработок от температуры. Режим нагрева: 2,5 °C/мин. Нумерация кривых разогрева на всех рисунках: [1.1] – цикл 1, [2.1] – цикл 2, [3.1] – цикл 3, [4.1] – цикл 4, [5.1] – цикл 5, [6.1] – цикл 6, [7.1] – цикл 7, [8.1] – цикл 8, [9.1] – цикл 9, [10.1] – цикл 10.

Таким образом, решающее влияние на изменение линейных размеров (рисунок 1) и значений ТКЛР в исследуемых образцах, оказывает микроструктура [3–4], которая, в свою очередь, зависит от размера кристаллов и пор в образце.

1. Kolobov, A.Y. Quartz glass obtained from Ramenskii sand on Dinur plasma torches: features of crystallization on polished surface / A.Y. Kolobov, G.A. Sycheva // *Physics of the Solid State*. 2019. V. 61, № 12. P. 2359-2362.
2. Kolobov A.Y. Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on OAO Dinur plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit / Kolobov A.Y., Sycheva G.A. // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. Vol. 46, №3. P. 249-255.
3. Kolobov A.Y. Synthesis of Nontransparent Quartz Glass for the Production of Refractory Quartz Ceramics / Kolobov A.Y., Sycheva G.A. // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. Vol. 47, №3. P. 209-218.
4. Тарасовский, В.П. Влияние микроструктуры на коэффициент теплового линейного расширения керамики из титаната алюминия / В.П. Тарасовский, Е.С. Лукин, А.В. Беляков // *Огнеупоры*. 1984. № 12. С. 18-20.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛА $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_3$

Комшина М.Е.<sup>1,2</sup>, Шумовская К.Ф.<sup>1</sup>, Плехович А.Д.<sup>1</sup>, Кутьин А.М.<sup>1</sup>,  
Ростокина Е.Е.<sup>1</sup>, Балужева К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
e-mail: m.komshina@yandex.ru

*The standard thermodynamic functions and temperature dependences of the density and CTE of  $20\text{V}_2\text{O}_3-(80-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{BaO}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  mol.%) glasses are determined in the temperature range of 300-1000 K.*

Прозрачные в спектральном диапазоне от 0.38 до 3.4 мкм боратные стекла  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3$  имеют высокую растворимость в них редкоземельных элементов, низкие энергии фононов, высокую физическую и химическую стабильность и нелинейно-оптические свойства, а потому по данным работ [1, 2, 3] представляют большой интерес для разработок оптоэлектронных устройств. Кроме того, благодаря широким концентрационным областями стеклообразования [4], варьированием состава стекла можно обеспечить его соответствие с характеристиками кристаллической фазы по показателю преломления, плотности, КТР и другим свойствам, в перспективной стеклокерамике.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось определение теплоемкости стекла, переохлажденного расплава и характеристик стеклования (ДСК эксперимент), измерение плотности и КТР; обработка калорических и волюметрических данных по модельно-статистической теории с получением полного набора стандартных термодинамических функций стеклообразующей системы  $20\text{V}_2\text{O}_3-(80-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{BaO}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  мол. %).

Получение стекол  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_3-\text{BaO}$ , обеспечивающее гомогенизацию компонентов на молекулярном уровне, производили растворением прекурсоров  $\text{V}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  квалификации ОСЧ в бидистиллированной воде в заданном мольном соотношении. Подготовленную смесь компонентов после интенсивного перемешивания помещали в сушильный шкаф до полного высыхания при температуре 423 К. Высушенный образец диспергировали и нагревали в печи до 1223 К для получения расплава, затем отливали в форму и выдерживали 3 часа при температуре 603 К [5].

Макросостав полученных стекол  $20\text{V}_2\text{O}_3 - (80 - x)\text{V}_2\text{O}_5 - x\text{BaO}$  при  $x = 5, 10, 15, 20$  мольн. % контролировался методом АЭС-ИСП. Согласно данным РФА, все образцы являлись рентгеноаморфными. Спектры пропускания образцов стекол с различным содержанием BaO свидетельствуют об их прозрачности в диапазоне 0.38 – 3.4 мкм. Содержание групп [ОН] в ИК спектрах таких стекол зависит от концентрации бора.

Методом динамической калориметрии (ДСК) изучены теплоемкость стекла, переохлажденного расплава и характеристики стеклования. В серии стекол  $20\text{V}_2\text{O}_3-(80-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{BaO}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  мол. %) величина скачка теплоемкости уменьшается с увеличением оксида бария в составе стекла (рис. 1), что может быть связано с соответствующим уменьшением содержания оксида бора. Обработка данных по теплоемкости и расчет стандартных термодинамических функций выполнены в рамках модельно-статистического подхода, основанного на квазичастичных представлениях, отражающих природу тепловых возбуждений в стекле и расплаве. Использование аналитических выражений модельно-статистической теории при найденных параметрах, обеспечивающих хорошее описание измеренных значений  $C_p^\circ$  позволяет кроме  $C_p^\circ$  рассчитать стандартные термодинамические функции: энтальпию  $H^\circ(T) - H_1^\circ(0)$ , энтропию  $S^\circ(T) - S_1^\circ(0)$  энергию Гиббса  $G^\circ(T) - H_1^\circ(0)$  с возможностью их экстраполяции как в низкотемпературную область до 0 К, так и в область расплава.

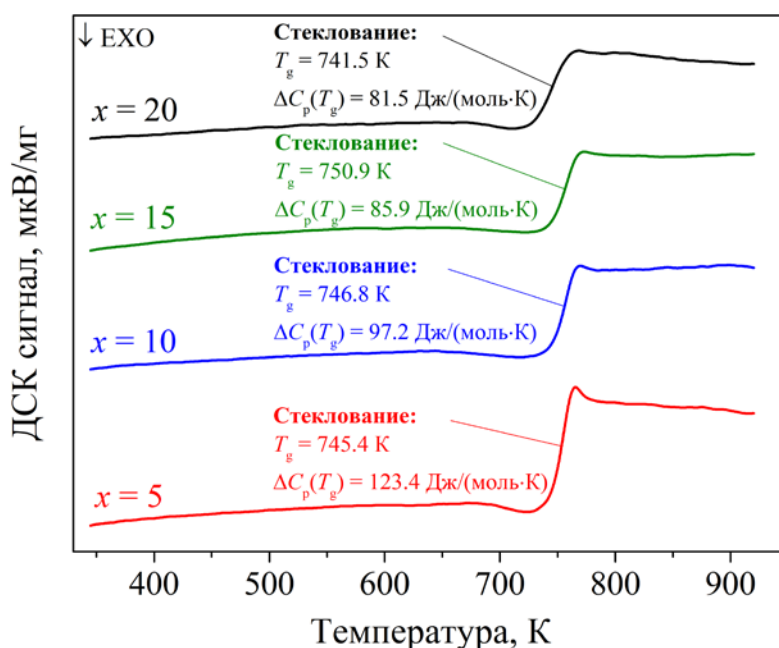


Рисунок 1. Кривые ДСК стекол 20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(80-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xBaO (x = 5, 10, 15, 20 мольн.%) при скорости нагрева 5 град/мин.

Плотность стекол определена методом гидростатического взвешивания в воде при температуре  $294 \pm 0.5$  К. Погрешность определения составляла  $\pm 0.01$  г/см<sup>3</sup>, при чувствительности цифровых весов  $10^{-4}$  г. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол определяли на горизонтальном dilatометре из кварцевого стекла с точностью  $\pm 0.1 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Для расчетов по модели использована известная взаимосвязь объемного и линейного коэффициентов термического расширения:  $KTP = 3 \cdot TKLP$ .

Таблица 1. Экспериментально измеренные плотности ( $\rho$ ) и коэффициенты теплового расширения (КТР) полученных стекол системы 20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(80-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xBaO.

| ВaO содержание (x), мольн.% | $\rho$ при 293 К<br>$\pm 0.01$ г/см <sup>3</sup> | КТР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup><br>$\pm 0.30$ |
|-----------------------------|--|---|
| 5                           | 4.31   | 19.44   |
| 10                          | 4.55   | 20.77   |
| 15                          | 4.72   | 22.11   |
| 20                          | 4.95   | 22.86   |

Полученные данные – необходимая исходная информация для применения методов химической термодинамики, включая её неравновесную часть при анализе и прогнозировании процессов получения стеклокристаллических материалов с использованием перспективной стеклообразующей системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. Bubnova R.S. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a new bismuth barium borate, BaBi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>10</sub> // Journal of Solid State Chemistry. 2007. V. 180. P. 596–603.
  2. Becker P. Thermal and optical properties of glasses of the system Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Crystal Research and Technology. 2003. V. 38. P. 74–82.
  3. Stehle C. Optical and physical properties of bismuth borate glasses related to structure // Physics and Chemistry of Glasses. 1998. V. 39. P. 83–86.
  4. Егорышева А.В. Стеклообразование в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1397-1401.
  5. Плехович А.Д. Калорические и волюметрические свойства стеклообразующей системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO для оптических применений // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 763–770.
- Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект номер 20-73-10110).

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ SiO<sub>2</sub> НА ХИМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Конон М.Ю.<sup>1</sup>, Семенова Е.А.<sup>1</sup>, Бразовская Е.Ю.<sup>1</sup>, Полякова И.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: marina-konon@mail.ru

*The chemical durability of iron-containing sodium borosilicate glasses depending on SiO<sub>2</sub> content (55-70 mol. %) in the initial glass in aqueous 3M HCl solution at boiling was studied.*

Данная работа является продолжением исследования фазового разделения и физико-химических свойств стекол системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием SiO<sub>2</sub>, начатого в [1, 2], и посвящена изучению их химической устойчивости к водным растворам соляной кислоты. В качестве объектов изучения были выбраны стекла составов 6Na<sub>2</sub>O–xВ<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–(86–x)SiO<sub>2</sub>–8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где x меняется от 16 до 31 мол. %. Ранее было показано, что в процессе термообработки этих стекол при 550°C в течение 24 ч формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами [2]. Наличие такой ликвационной структуры в двухфазных стеклах обуславливает возможность получения из них пористых стекол (ПС) со сквозной пористостью [3], для направленного синтеза которых необходимо иметь представление о закономерностях кислотного травления исходных стекол.

Стекла были синтезированы методом варки из шихты в платиновых тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1320–1500°C на воздухе в течение 2–3 ч в зависимости от концентрации SiO<sub>2</sub>, после чего были отожжены в муфельной печи при температуре 510–550°C. После отжига стекла были термообработаны для инициации процесса фазового разделения при температуре 550°C в течение 24 ч. Кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si, Fe) в кислотный раствор была изучена при выщелачивании полированных пластин стекол размерами 10×10×1 мм<sup>3</sup> в 3М водном растворе HCl при кипячении. В течение кислотной проработки стекла через определенные промежутки времени (1 ч) в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора определяли концентрации компонентов (с использованием методик, приведенных в [3]). О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов ( $Q_{\text{exp}}$ ), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла ( $S_0$ ) за определенное время. Значения ( $Q_{\text{exp}}/S_0$ ) сопоставляли с теоретически возможным выходом ( $Q_{\text{calc}}/S_0$ ), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % и величины плотности (г/см<sup>3</sup>). Параметры порового пространства: пористость стекол ( $W$ , %) и объем пор ( $V$ , см<sup>3</sup>/г) определяли весовым методом, отклонение при определении этих величин не превышало ± 3% и ±0.03 см<sup>3</sup>/г соответственно. Структурные характеристики и морфология пор ПС исследовалась путем анализа равновесных изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре жидкого азота (77 К), полученных с помощью прибора «Quanta chrome NOVA 1200e» фирмы «Quanta chrome Instruments, USA». Идентификация кристаллических фаз в полученных ПС была проведена с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) (установка ДРОН-3, НПО «Буревестник», Россия, излучение CuK<sub>α</sub>, база данных PDF-2).

Установлено, что по мере увеличения содержания кремнезема в двухфазном стекле с 55 до 70 мол. % выход компонентов Na и Fe в выщелачивающий раствор уменьшается, скорость выщелачивания замедляется, увеличивается концентрация оксидов железа в ПС (доля FeO при этом возрастает). При увеличении концентрации SiO<sub>2</sub> в исходном стекле также наблюдается уменьшение объема пор (от 0.45 до 0.17 см<sup>3</sup>/г), пористости (от 50 до 27%) и среднего диаметра пор ( $D$ , нм) (с 22 до 3 нм), но увеличение площади удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ , м<sup>2</sup>/г) ПС (с 51 до 148 м<sup>2</sup>/г) (рисунок 1). В ходе выщелачивания образцы, содержащие 60 мол. % SiO<sub>2</sub> и менее разрушаются. Из образцов, содержащих 65 и более мол. % SiO<sub>2</sub> удается получить образцы ПС в виде объемных пластин. Было установлено, что во всех полученных ПС присутствует кристаллическая фаза магнетита (39-1346), содержание которого увеличивается по мере увеличения концентрации кремнезема в исходном стекле.

Максимальное количество магнетита содержится в ПС, полученных из двухфазных стекол, содержащих 65 и выше мол. %  $\text{SiO}_2$ . Ранее было также установлено, что в некоторых исходных двухфазных стеклах кристаллизуется гематит (85-0987) [1]. После выщелачивания гематита в ПС уже не остается, что может свидетельствовать о том, что он формируется в химически нестойкой натриевообратной фазе стекла, и полностью извлекается в выщелачивающий раствор при травлении. В то время как кристаллизация магнетита происходит, по всей вероятности, в кремнеземном каркасе, что обуславливает присутствие  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в ПС.

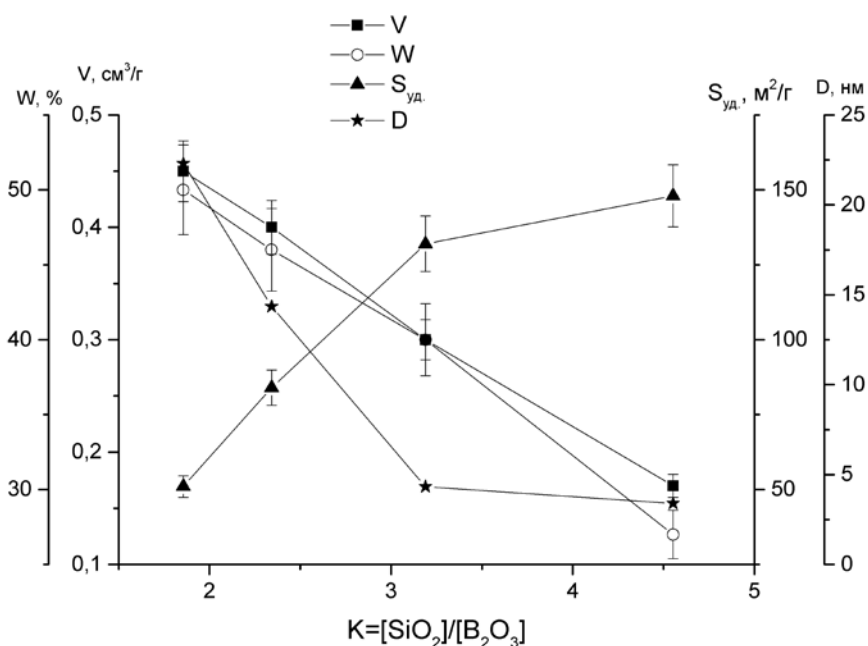


Рисунок 1. Зависимости параметров порового пространства полученных ПС от молярного соотношения  $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ .

Изотермы адсорбции для всех исследованных стекол имеют петлю гистерезиса. Таким образом, согласно классификации IUPAC [4] они относятся к изотермам IV типа, которые характерны для мезопористых материалов. По мере увеличения концентрации кремнезема в исходном стекле наблюдается увеличение площади удельной поверхности и понижение среднего диаметра пор, что может быть связано с увеличением количества кремнезема в нестойкой фазе двухфазного стекла. Это обуславливает увеличение количества глобул вторичного кремнезема, и уменьшение зазоров между ними, что формирует поры ПС [5].

1. Конон М. Ю., Полякова И. Г., Столяр С. В., Анфимова И. Н. Кристаллизация в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  с различным содержанием  $\text{SiO}_2$  // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 1-5.
2. Konon M. Yu., Stolyar S. V., Semenova E. A., Dikaya L. F., Kurilenko L. N., Simonenko N. P., Simonenko T. L. Physicochemical properties of glasses of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  system with a varying  $\text{SiO}_2$  content // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47. N. 6. P. 702-707.
3. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ : дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.
4. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051–1069.
5. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 190. P. 128–138.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

# МЕЗОПОРИСТЫЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫЕ СТЕКЛА, ДОПИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ВИСМУТА: СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Кузнецова А.С.<sup>1,2</sup>, Ермакова Л.Э.<sup>2</sup>, Антропова Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: a\_kuznetsova95@mail.ru

*Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped porous glasses with various pore space structures were prepared. Structural and electro-surface properties (conductivity, transport number,  $\zeta$ -potential) in KNO<sub>3</sub> solutions have been studied.*

В настоящей работе был проведен синтез композитных Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-содержащих мезопористых мембран с висмутовыми активными центрами (ВАЦ) люминесценции согласно уже апробированной методике [1, 2]. В качестве матриц были выбраны высококремнеземные микро- (МИП) и макропористые (МАП) стекла, а также термически обработанные при 750 °С микропористые стекла (МИП/750). В работе проведено исследование и сопоставление структурных параметров (объемная пористость  $W$ , коэффициент структурного сопротивления  $\beta$ , удельная поверхность  $S_0$ , коэффициент извилистости  $K$  и средний радиус пор  $r$ ) и электрокинетических свойств (числа переноса ионов калия в поровом пространстве и электрокинетический потенциал) стеклообразных мембран, модифицированных и не модифицированных Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в растворах 0.1 – 0.0001 М KNO<sub>3</sub>.

В Таблице 1 приведены сведения о структурных параметрах изученных пористых стекол. Видно, что для композитов величины объемной пористости  $W$  и удельной поверхности  $S_0$  ниже, а среднего радиуса пор  $r$ , соответственно, выше, чем аналогичные параметры для исходных матриц. Это, по-видимому, связано с растворением кремнеземного каркаса исходных матриц в процессе контактирования образцов с концентрированными растворами  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 2\text{M HNO}_3$ .

Таблица 1. Структурные параметры мембран.

| Мембрана                               | $W$  | $K$  | $S_0$ , м <sup>2</sup> /г | $r$ , нм |
|--|------|------|---------------------------|----------|
| МИП                                    | 0.27 | 2.37 | 190                       | 1.8      |
| МИП-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0.26 | 2.08 | 139                       | 2.4      |
| МИП/750                                | 0.24 | 2.05 | 105                       | 2.7      |
| МИП/750-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.22 | 2.02 | 90                        | 2.9      |
| МАП                                    | 0.56 | 1.26 | 75                        | 15.8     |
| МАП-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0.55 | 1.26 | 56                        | 20.0     |

Анализ фронтальных СЭМ изображений образцов исходных матриц и композитов показал, что модифицирование стекол висмутом не приводит к изменению характера структуры поверхности, а основным фактором, влияющим на размеры поровых каналов, является температурный.

Результаты ЭДС анализа распределения висмута  $\text{Bi}$  по сколу МАП-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мембраны показывают (рис. 1), что атомы висмута находятся преимущественно на полутолщине образца.

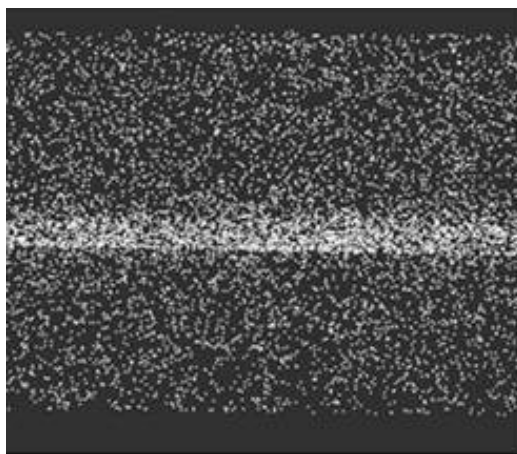


Рисунок. 1. Распределение Bi по толщине (1 мм) мембраны МАП- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Химический анализ композитов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Содержание  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в образце МАП- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  примерно в 10 раз больше, чем МИП- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  мембране (3.54 и 0.46 мас. %, соответственно). Это связано как с большей объемной пористостью макропористого образца (см. табл. 1), так и с тем, что доступ ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в микропористые образцы затруднен вследствие наличия в их поровых каналах вторичного кремнезема.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) было обнаружено формирование кристаллической фазы  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в образце МИП- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Дифрактограммы остальных композитов показали, что образцы МИП/750- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и МАП- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  рентгеноаморфны. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было подтверждено формирование оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  во всех композиционных образцах. Пики фотоэлектронного спектра Bi 4f с энергией связи 160.2–160.5 эВ и 165.4–165.8 эВ соответствуют Bi 4f<sub>7/2</sub> и Bi 4f<sub>5/2</sub> для  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [3].

Анализ результатов измерений и расчета электроповерхностных характеристик в растворах нитрата калия – электропроводности мембран, чисел переноса ионов, электрокинетического потенциала – показал, что определяющим фактором, влияющим на свойства мембран, является для МИП и МИП- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  образцов структура вторичного кремнезема в поровом пространстве. Для МАП- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  мембраны, величины электропроводности меньше, чем для исходной МАП матрицы вследствие большего размера пор, тогда как электрокинетические потенциалы в растворах нитрата калия оказались практически равными.

1. Патент RU 2605711. 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.; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.: ил.

2. Kuznetsova A.S., Ermakova L.E., Anfimova I.N., Antropova T.V. Electrokinetic characteristics of bismuth-containing materials based on porous glasses // Glass Physics and Chemistry. 2020. V. 46. P. 290-297.

3. Deng F., Zhang Q., Yang L., Luo X., Wang A., Luo Sh., Dionysiou D.D. Visible-light-responsive graphene-functionalized Bi-bridge Z-scheme black BiOCl/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  heterojunction with oxygen vacancy and multiple charge transfer channels for efficient photocatalytic degradation of 2-nitrophenol and industrial wastewater treatment // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 238. P. 61–69.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (проект FFEM-2022-0004 (0081-2022-0004)). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Методы анализа состава вещества», «Физические методы исследования поверхности» и «Рентгендифракционные методы исследования».*

## СИНТЕЗ СТЕКОЛ CuI-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> И МЕХАНИЗМ ИХ РАСТВОРЕНИЯ В Н-БУТИЛАМИНЕ

Любавина А.П.<sup>1</sup>, Байдаков Д.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: chemwood@rambler.ru

*The glasses CuI-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> were synthesized. The mechanism of glass solution in n-butylamine was studied. The authors assumed that sulfides dissolved by the mechanism of dimensional reduction.*

Согласно сведениям, полученным в работах [1, 2], взаимодействие галогенидных и халькогенидных стеклообразных систем с н-бутиламином происходит по механизму пространственного восстановления (dimensional reduction). Бинарное соединение реагирует с n эквивалентами агента пространственного восстановления для формирования тройного дочернего соединения. Схема процесса представлена на рис. 1.

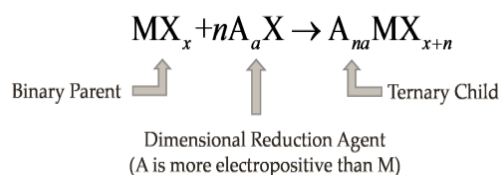


Рисунок 1. Механизм пространственного восстановления: MX<sub>x</sub> – бинарное родительское соединение; A<sub>a</sub>X – агент пространственного восстановления; A<sub>a</sub>MX<sub>x+n</sub> – тройное дочернее соединение.

В настоящей работе впервые получены галогенидхалькогенидные стекла CuI-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> с различным соотношением сульфидов галлия и германия, содержащие до 40 мол. % CuI. Методика синтеза стекол на основе сульфидов галлия и германия описана в [3]. Изучены время и характер растворения стекол в н-бутиламинe, определена максимальная концентрация раствора.

Установлено, что для получения растворов стекол CuI-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> в н-бутиламинe требуется длительное кипячение в течение 5-10 часов, в зависимости от состава стекла. Максимальная концентрация растворов составляет 0,2 моль/л для стекла 40CuI-30Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-30GeS<sub>2</sub>, приче мого взаимодействие с н-бутиламином начинается уже при комнатной температуре.

Можно предположить, что появление зеленой окраски в растворах стекол CuI-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> свидетельствует об образовании комплексных соединений CuI с н-бутиламином. По механизму пространственного восстановления в раствор переходят сульфиды галлия и германия.

1. Tulskey, E. G. Dimensional Reduction: A Practical Formalism for Manipulating Solid Structures. // Chemistry of Materials. 2001. Vol. 13. №4. P. 1149–1166.

2. Pan, Ch. Solution-based Chalcogenide Thin Film Deposition: A dissertation submitted to Oregon State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. // Oregon State University. Corvallis. 2017. 150 p.

3. Байдакова О.Л., Тверьянович Ю.С., Чернов С.В., Борисова З.У. Стеклообразование в системах GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-MnCl<sub>2</sub> (MnS) // Вест. ЛГУ. Сер.4. 1988. №18. С. 120-122.



# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ СТЁКОЛ GA-GE-TE-I МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ

Патрушев Д.О., Кутьин А.М., Плехович А.В., Вельмузов А.П.

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

e-mail: patrushev@ihps-nnov.ru

*Dilatometric investigation of glasses based on germanium and gallium telluride was done. CLTE of these glasses was calculated using developed methodology.*

Халькогенидные стёкла на основе теллуридов галлия и германия представляют большой интерес благодаря своим свойствам: они прозрачны в ближнем и среднем ИК-диапазонах от 3 до 25 мкм, высоким значением показателя преломления и обладают высокой химической устойчивостью. Они находят применение в качестве волоконно-оптических световодов, сенсоров для анализа жидких и газовых сред в ИК-спектроскопии и т.д.

При изготовлении волоконно-оптических световодов необходимо учитывать волнометрические свойства материалов оболочки и сердцевины, особенно, коэффициенты линейного теплового расширения (КЛТР). Неправильный подбор материалов для световодов может привести к нежелательным дефектам в процессе эксплуатации световода.

Объектом исследования являлись стёкла  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  ( $x = 0 - 6$  at. %), синтезированные из высокочистых прекурсоров по методике, описанной в работе [1]. Исходные дилатометрические кривые (ДК) для данных стёкол были получены на кварцевом горизонтальном дилатометре с точностью  $\pm 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Результаты определения коэффициентов линейного теплового расширения представлены на рисунке (полыми фигурами обозначены КЛТР, полученные интервальным методом, линиями – полученные преобразованием исходных ДК). Полученные данные позволяют спрогнозировать термические напряжения, связанные с разницей КЛТР оболочки и сердцевины при изготовлении и эксплуатации световодов.

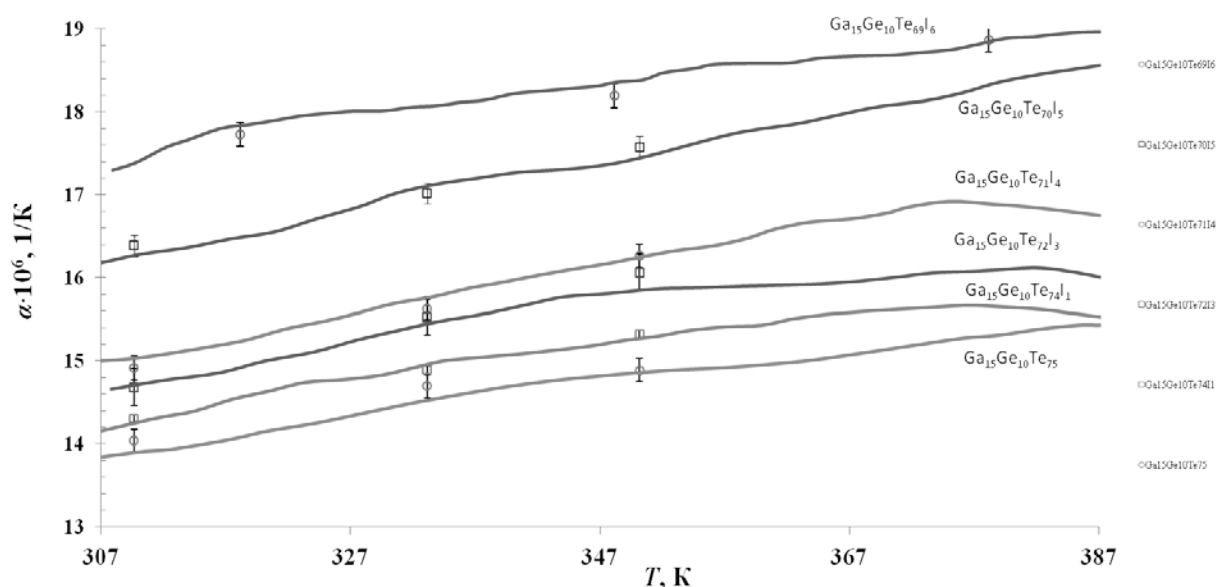


Рисунок 1. Температурная зависимость КЛТР стёкол  $\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{75-x}\text{I}_x$  ( $x = 0 - 6$  at. %)

1. A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, V.S. Shiryayev, A.D. Plekhovich, Preparation of high-purity germanium telluride based glasses with low oxygen impurity content // Journal Non-Crystalline Solids. 2021. 553. 120480.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10104.

## СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As-Se-SbBr<sub>3</sub>

Самигуллин М.Э.<sup>1</sup>, Михайлов М.Д.<sup>1,2</sup>, Белых А.В.<sup>2</sup>, Семенча А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: samigullin18@yandex.ru

*Glasses were prepared by vacuum melting. Glass formation is obtained up to 12 mol.% SbBr<sub>3</sub>. The glass density decreases with increasing SbBr<sub>3</sub> content. Glasses are fusible.*

Халькогенидные стекла с добавлением SbBr<sub>3</sub> в систему As-Se в перспективе могут быть применимы в оптико-электронных тепловизионных системах и приборах различного назначения. Их достоинства: низкие оптические потери в ИК-области от 0,7 до 17 мкм, высокое значение нелинейного показателя преломления, химическая стабильность. Легкоплавкость и термостойкость галогенсодержащих стекол позволяет применять их в качестве ИК-клеев для склеивания оптоэлектронных компонентов и получения микролинз. Благодаря содержанию в составе галогенов, стекла обладают хорошей адгезией к полупроводниковым материалам.

Целью исследования является анализ свойств стекол системы As-Se с добавками SbBr<sub>3</sub>.

Перед синтезом высокочистый мышьяк и селен помещали в кварцевые ампулы с последующим прогревом шихты в вакууме перед взятием необходимого количества SbBr<sub>3</sub>. Стекла синтезировались при максимальной температуре синтеза 700 °С, с закалкой расплава на воздухе. Закалка расплавов производилась от 400, 450 и 500 °С. В зависимости от состава стекла отжигались при температуре от 100 до 160 °С. Плотность стекол измеряли методом гидростатического взвешивания, спектры ИК пропускания регистрировали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201, кривые дифференциально термического анализа (ДТА) получали с помощью установки "Термоскан-2". Температуру вдавливания полусферического индентора (начала деформации стекла) измеряли при постоянной скорости нагрева 3 К/мин.

Стекла были получены до максимальной концентрации SbBr<sub>3</sub> 12 мол.%. Плотность стекол лежит в пределах 4.37 - 4.62 г/см<sup>3</sup>, имея тенденцию к уменьшению при росте содержания бромида сурьмы от 0 до 12 мол.%.

ИК спектры поглощения в области 2 – 25 мкм у стекол (As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>)<sub>100-x</sub>(Sb<sub>25</sub>Br<sub>75</sub>)<sub>x</sub> и (As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub>)<sub>100-x</sub>(Sb<sub>25</sub>Br<sub>75</sub>)<sub>x</sub> были подобны спектрам стекол As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> и As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub>, соответственно. Спектры поглощения стекол (As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub>)<sub>100-x</sub>(Sb<sub>25</sub>Br<sub>75</sub>)<sub>x</sub> приведены на рис. 1 в сравнении со спектром стекла As<sub>20</sub>Se<sub>80</sub>.

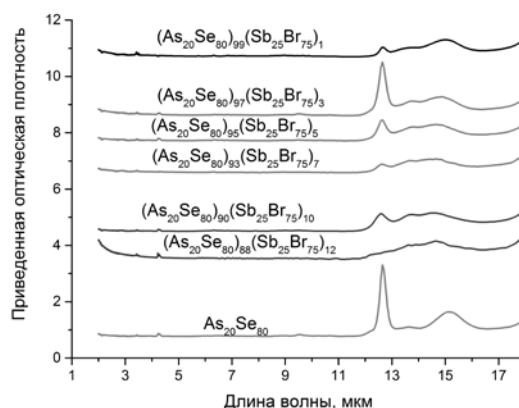


Рисунок. 1. ИК-спектры поглощения стекол.

Введение SbBr<sub>3</sub> приводит к понижению температуры стеклования (T<sub>g</sub>) от 168 до 139 °С с ростом содержания в стеклах бромида сурьмы. В то же время при введении в стекла системы As-Se (в стекло As<sub>36</sub>Se<sub>64</sub>) только сурьмы в количестве до 6 мол.%, температура стеклования не меняется и остается в среднем равной 143 °С.

Температура начала деформации стекол  $As_xSe_{100-x}$  растет от 70 до 225 °С при увеличении концентрации мышьяка от 5 до 25 мол.%. При введении бромида сурьмы температура начала деформации слегка понижается от 170 до 140 °С при увеличении концентрации бромида сурьмы до 12 мол. % в стеклах  $(As_{20}Se_{80})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$ . Стекла при этом не кристаллизуются.

Исследованные стекла перспективны для производства методом прецизионного прессования линз и окон для различных приборов ИК-оптоэлектроники.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $B_2O_3-SiO_2-ZnO-NaBr$

Клинков В.А.<sup>1</sup>, Арчелков В. Б.<sup>1</sup>, Седегова Т.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: seva.archelkov@gmail.com

*The influence of NaBr content on the refractive index and density values in a series of glasses based on system  $(100-x-y)(B_2O_3-SiO_2)-yNaBr-xZnO$  was established.*

Сфера практического применения боросиликатных стёкол обширна - оптоакустическая электроника, твердотельные лазеры, вакуумная техника, оптические стекла, люминесцентные материалы и микроэлектроника [1]. Также они являются перспективным материалом для оптоэлектроники и солнечной энергетики в качестве пассивной оптической среды для формирования различных квантоворазмерных кластеров и кристаллов. Данный вид стекол является объектом многих исследований последних лет нашел благодаря своим уникальным свойствам: химической стабильности, высокой механической прочности, низкому коэффициенту теплового расширения, высокой оптической однородности, технологичности получения и широкому температурному диапазону эксплуатации [2, 3].

Для практических задач оптического приборостроения важными характеристиками материала являются его оптические и спектральные свойства. В частности, вопрос создания материалов с высоким показателем преломления, варьируемым в широком диапазоне, а также особым ходом дисперсионной зависимости представляет высокую практическую значимость.

Оксидные стеклообразные системы являются хорошо изученными, а их основные характеристики общеизвестны. Однако для ряда специфических задач (градиентные волноводы, оптические волокна с высоким показателем преломления, низкоплавкие покрытия и эмали) их применение ограничено, поэтому последние годы проводятся исследования оксигалогенидных стекол [4]. Отмеченный класс стекол позволяет объединить в себе технологические и оптические преимущества обеих систем.

В данной работе приводятся результаты исследования физико-химических свойств стеклообразной системы  $(100-x-y)(B_2O_3-SiO_2)-yNaBr-xZnO$ . В работе также проведено экспериментальное определение спектральных свойства стекол, установлено влияние содержания NaBr на величину показателя преломления и плотности в серии стекол, на основании графика Таус и правила Урбаха [5] рассчитано значение ширины оптической запрещенной зоны.

Основным результатом работы стало установление области составов с показателем преломления более 1,62 и микротвердостью 490 кг/мм<sup>2</sup>. Также проведена отработка режимов получения стекол, которая препятствовала улетучиванию галогенида в процессе высокотемпературного синтеза и позволяла получать образцы с идентичными оптическими характеристиками.

1. Colak S. C., Akyuz I., Atay F. On the dual role of ZnO in zinc-borate glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. 2016. T. 432. C. 406-412.

- Zaid M. H. M. et al. Synthesis, mechanical characterization and photon radiation shielding properties of ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system //Optical Materials. 2021. T. 122. С. 111640.
- Sailaja B. et al. Physical, structural and spectroscopic investigations of Sm<sup>3+</sup> doped ZnO mixed alkali borate glass //Journal of Molecular Structure. 2015. T. 1096. С. 129-135M.
- В. Курушкин, А. В. Семенча, Л. Н. Блинов, М. Д. Михайлов Свинцовсодержащие оксигалогенидные стекла // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 4. С. 558-565.
- Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids //Physical Review. 1953. Т. 92. №. 5. С. 1324.

*Работа была выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых кандидатов наук № МК-2869.2021.1.2.*

## **СИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Терещук А.М.<sup>1</sup>, Ларионов П.С.<sup>1</sup>, Ветчинников М.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.М. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: an.tereshchuk@gmail.com

*The present work is devoted to the synthesis and investigation of the properties of luminescence glasses when the additions are in the form of combinations of transition and rare earth metals ions.*

Стекла и стеклокерамика, активированные ионами переходных и редкоземельных металлов в последние годы, набирает все большую популярность для применения их в качестве люминофоров, преобразующих УФ или ИК излучение в видимый диапазон для оптоэлектроники и лазерной техники. Основным преимуществом таких материалов является: широкий диапазон составов; гибкие технологии их производства; способность изготавливать образцы как в виде монолитов, так и стекловолокна.

Силикатные стекла являются наиболее широко используемой группой стекол, спектрально-люминесцентными свойствами которых можно управлять путем подбора состава самой матрицы, типа и концентрации ионов-активаторов [1–3]. Переходные и редкоземельные элементы, вводимые в силикатное стекло, могут находиться в виде ионов и хромофорных центров различного состава или образовывать небольшие кластеры атомов или нанокристаллических фаз.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию свойств силикатных стекол, допированных комбинаций ионов переходных и редкоземельных металлов в широком диапазоне.

Исследуемые стекла изготовлены на основе барий-алюмосиликатной матрицы с введением комбинаций оксидов Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, LnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных соотношениях. Стекла синтезированы в газовых печах при 1450–1500 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Стекла отжигали при 600 °С в течение 5 ч в муфельных электрических печах. Полученные стекла имеют плотность 3105–4027 кг/м<sup>3</sup>, показатель преломления в интервале 1,621–1,629, температурный коэффициент линейного расширения (81,2–99,5)·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>. Структура стекол изучена методом рамановский спектроскопии. Установлено влияние пар ионов-активаторов при различных их концентрациях на спектрально-люминесцентные свойства стекол.

Следует отметить наличие интенсивной люминесценции при различном сочетании ионов церия / марганца / европия / самария в стекле при возбуждении УФ светом. Расширены знания о валентном и структурном состоянии ионов переходных и редкоземельных металлов. Определено оптимальное соотношение оксидов переходных и редкоземельных металлов для получения стекол с заданными люминесцентными свойствами и физико-техническими свойствами.

- Trusova E., Vaitkevičius A., Tratsiak Y., Korjik et al. Barium and lithium silicate glass ceramics doped with rare earth ions for white LEDs // Optical Materials. 2018. Vol. 84. P. 459–465.

2. Tratsiak Y., Korzhik M., Fedorov A., et al. On the stabilization of Ce, Tb, and Eu ions with different oxidation states in silica-based glasses // *Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 797. P. 302–308.

3. Tratsiak Y., Fedorov A., Dosovitskiy G., Moretti F., Trusova E. MO–SiO<sub>2</sub> and MO–SiO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Ba) Scintillation Glasses // *Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies. Proceedings of ISMART 2016* / M. Korzhik, A. Gektin eds. – Springer proceedings in Physics. Springer International Publishing AG., 2017. P. 160–166.

*Работа выполняется при поддержке гранта БРФФИ–РФФИ М № T21PM-156.*

## ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДА ГЕРМАНИЯ НА СУПЕРИОННУЮ СИСТЕМУ GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-AgI

Фарзиев Т.В.<sup>1</sup>, Марков В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: talibfarziyev@gmail.ru

*The influence of germanium sulfide on the physicochemical properties of the glass GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-AgI has been investigated. Such glasses will use in ion-beam technologies and in aerospace engineering.*

На сегодняшний день разработка твердотельных источников тяжелых ионов является актуальной задачей науки и техники. Такие источники могут быть в будущем использованы в ионно-лучевых установках в качестве катода и в аэрокосмической промышленности в качестве двигательных систем для аппаратов формата CubeSat.

Типичный твердотельный ионный источник представляет собой заостренный электрод из серебра с нанесенными на него твердотельным электролитом, мобильными ионами которого являются ионы серебра, и вытягивающий электрод. Однако существуют требования к твердотельному электролиту для его применения в ионных источниках: высокое значение удельной ионной проводимости, малое значение энергии активации ионной проводимости, отсутствие токсичных элементов и большая масса испускаемых ионов. Данным требованиям удовлетворяет стеклообразный суперионный электролит GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-AgI, мобильными ионами которого являются катионы серебра. В данном электролите сульфид сурьмы является стеклообразователем, сульфид германия стабилизирует систему и открывает дополнительные каналы проводимости для подвижных ионов, тем самым увеличивая удельную ионную проводимость системы, а за счет йодида серебра система является суперионной.

Целью работы было оценить влияние сульфида германия на физико-химические характеристики (удельная ионная проводимость, энергия активация и др.) системы xGeS<sub>2</sub>-27.5Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-(70-x)AgI, где x = 5, 7.5, 12.5, 17.5. Синтез стекол осуществляли в предварительно вакуумированных кварцевых ампулах, помещенных в высокотемпературную трубчатую печь при температуре 985 °С в течение 6 часов. Закалялось стекло в охлажденной воде до 1-2 °С. Для уменьшения механических напряжения полученные стекла отжигались в печи на 20-30 °С ниже температуры стеклования.

С помощью дифференциально термического анализа была получена термограмма синтезированных стекол со скоростью нагрева 5 градусов в минуту (рисунок 1). Судя по термограмме, температуры стеклования (T<sub>g</sub>) и кристаллизации (T<sub>x</sub>) увеличиваются с уменьшением содержания йодида серебра, температура плавления (T<sub>m</sub>) уменьшается. С увеличением содержания сульфида германия в системе длина пиков кристаллизации сужается.

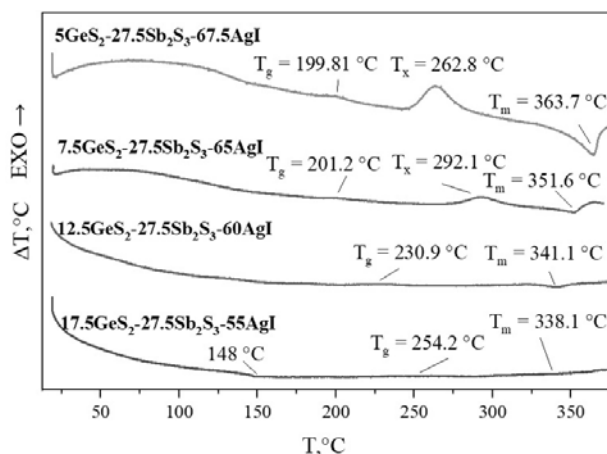


Рисунок 1. Термограмма стеклообразных электролитов.

Определение удельной ионной проводимости исследуемых стекол осуществляли с использованием метода импедансной спектроскопии, с помощью которого определяют активное и мнимое значения сопротивлений при известной геометрии образца. Далее строился годограф импеданса при разных температурах. Пример годографа импеданса представлен на рисунке 2, наличие полукруга и поляризационной ветки характеризует преимущественно ионный тип проводимости. Обратное значение удельного сопротивления соответствует значению удельной ионной проводимости.

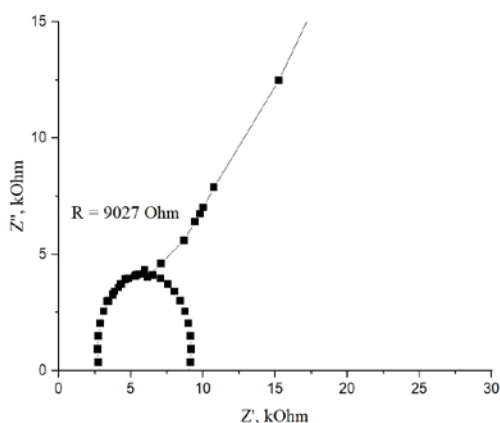


Рисунок 2. График Коула-Коула состава 2.5GeS2-27.5Sb2S3-70AgI при комнатной температуре.

Далее была построена температурная зависимость логарифма удельной ионной электропроводности халькогенидных стекол (рисунок 3), по наклону которого определены значения энергии активации ионной проводимости. По уравнению Нернста-Эйнштейна посчитаны коэффициенты диффузии подвижных ионов серебра. Результаты представлены в таблице 1.

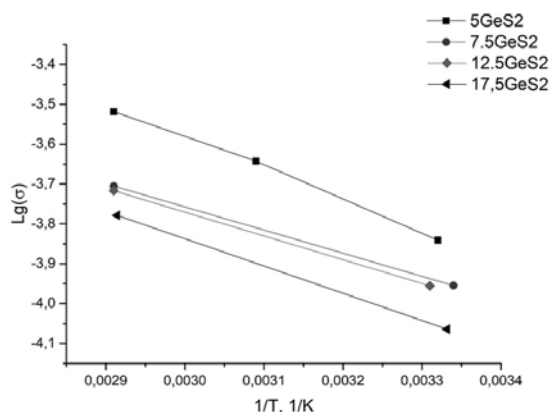


Рисунок 3. Температурная зависимость логарифма удельной ионной проводимости стекол.

Таблица 1. Значения физико-химических характеристик системы GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-AgI.

| Состав, мол. %  | $\sigma \cdot 10^{-4}$ , См·см <sup>-1</sup> | $D_{\sigma} \cdot 10^{-11}$ , см <sup>2</sup> /с | $E_a \cdot 10^{-3}$ , эВ |
|---|--|--|--------------------------|
| 5GeS <sub>2</sub> -27.5Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -67.5AgI  | 1.440  | 4.76   | 68                       |
| 7.5GeS <sub>2</sub> -27.5Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -65AgI  | 1.109  | 4.94   | 50                       |
| 12.5GeS <sub>2</sub> -27.5Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -60AgI | 1.107  | 5.35   | 51                       |
| 17.5GeS <sub>2</sub> -27.5Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -55AgI | 0.778  | 5.84   | 50                       |

По таблице выше видно, что удельная ионная проводимость, коэффициент диффузии ионов серебра, энергия активации уменьшаются при снижении молярной доли йодида серебра в стеклообразной системе. Энергия активации второго, третьего и четвертого электролита изменяется на направленно из-за малого количества измерений удельной ионной проводимости.

В результате проделанной работы было оценено влияние сульфида германия на физико-химические характеристики суперионной стеклообразной системы GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-AgI. В будущем планируется разработать метод осаждения стеклообразного электролита на заостренный серебряный электрод и исследовать эмиссию подвижных ионов в вакуумной камере.

1. Li Z., Lin C. Formation and properties of chalcogenide glasses based on GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-AgI system // Materials Letters. 2014. Vol. 132. P. 203 – 205.

2. Zhang Y., Jiao Q., Ma B. Effective ionic transport in AgI-based Ge(Ga)-Sb-S chalcogenide glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2019. Vol. 102, No. 12. P. 7065 – 7070.

3. Li C., Zhu E. Fast Ag-ion-conducting GeS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-AgI glassy electrolytes with exceptionally low activation energy // The Journal of Physical Chemistry. 2018. Vol. 122, No. 3. P. 1486 – 1491.

## ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ БОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Бычинский В.А., Штенберг М.В., Тупицын А.А., Королева О.Н.

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

e-mail: shtenberg@mineralogy.ru

*Physicochemical modeling of silicate and borate systems was performed on the “Selector-C”. Further work aimed at combining the results will allow the calculation of the borosilicate system structure.*

Боросиликатные системы, в частности стекла, являются основным типом матриц для захоронения радиоактивных отходов [1]. При этом важными факторами являются устойчивость системы к кристаллизации, растворению. Большое количество экспериментальных работ посвящено изучению структуры матриц, их свойствам, проблемам химической устойчивости материалов под воздействием pH среды и РТ-условий [2]. Проводимые в этой области эксперименты требуют больших временных и финансовых затрат. Метод физико-химического моделирования в реализации на программном комплексе «Селектор-С» является одним из наиболее эффективных теоретических методов для решения различных задач по исследованию равновесий, процессов преобразования веществ в закрытых и открытых системах [3]. С целью физико-химического моделирования структуры трехкомпонентных боросиликатных систем были сформированы модели щелочной силикатной [4] и щелочной боратной [5] систем. Структуру щелочных силикатных систем удобно представлять в виде распределения  $Q^n$ -единиц. На рисунке 1 показан пример моделирования распределения структурных единиц системы Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> в сопоставлении с экспериментальными данными [6]. Видно, что с ростом содержания Li<sub>2</sub>O происходит

закономерное изменение концентрации  $Q^n$ -единиц согласно реакциям диспропорционирования:

$$2Q^n = Q^{n+1} + Q^{n-1} \quad (1)$$

$$2Q^0 = 2Q^1 + O^{2-} \quad (2)$$

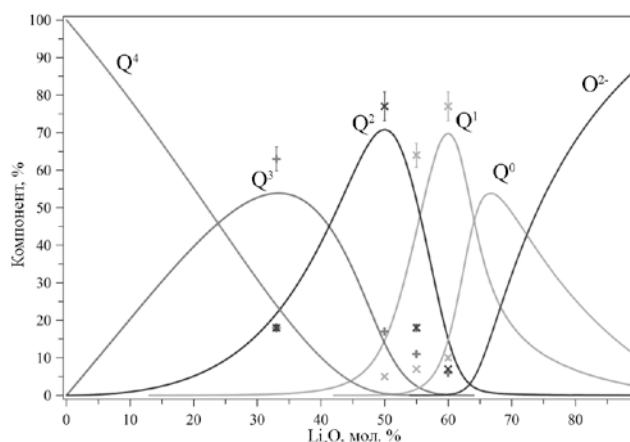


Рисунок. 1. Моделирование  $Q^n$  – распределения системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

На рисунке 2 представлены результаты моделирования структуры системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ . Пересчет химических соединений в структурные группы показывает, что треугольники  $\text{BO}_3$  постепенно замещаются тетраэдрами  $[\text{BO}_4]^-$ . При содержании оксида лития около 30 и 40 мол. % появляются группы с одним и двумя немостиковыми атомами кислорода соответственно. Рассчитанные распределения боратных структурных единиц находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, полученными методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

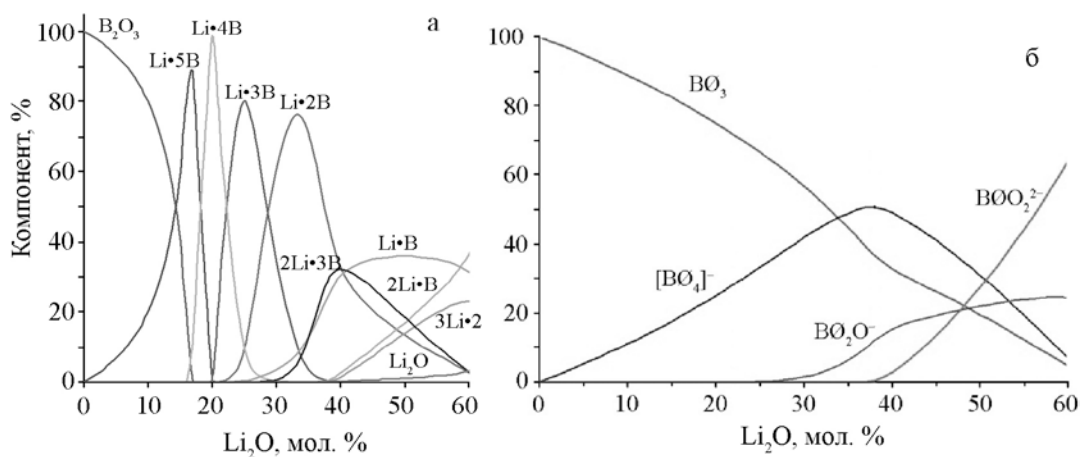


Рисунок. 2. Моделирование структуры системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  в виде химических компонентов (а) и в виде структурных группировок (б).

Построенные в «Селектор-С» модели силикатной и боратной систем, в которых были введены поправки на основе результатов спектроскопии комбинационного рассеяния света, позволили сформировать базу данных структурных единиц силикатной и боратной систем в некристаллическом состоянии. Полученные результаты позволяют заявлять о корректности применяемого метода и создают предпосылки для создания физико-химической модели строения щелочной боросиликатной системы.



2. Matzke H., Vernaz E. Thermal and physicochemical properties important for the long term behavior of nuclear waste glasses // J. Nucl. Mater. 1993. V. 201. P. 295-309.
3. Bychinskii V.A., Tupitsyn A.A., Koroleva O.N., Chudnenko K.V., Fomichev S.V., Krenev V.A. Specifics of representation of thermodynamic functions in the method of thermodynamic potential minimization // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 824-829.
4. Koroleva O.N., Bychinsky V.A., Tupitsyn A.A. Thermodynamic modeling of M<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> (M – Li, Na, K) melts as applying to mixed alkali systems // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 571. 121065.
5. Koroleva O.N., Shtenberg M.V. The structure of glasses M<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M – Li, Na, K): estimation of thermodynamic characteristics of alkaline borates and physicochemical modelling // J. Non-Cryst. Solids. 2023. (in press).
6. Koroleva, O. N. The structure of lithium silicate melts revealed by high-temperature Raman spectroscopy / O. N. Koroleva // Spectroscopy Letters. – 2017. – Vol. 50, No. 5. – P. 257-264.  
*Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-17-20005.*

## ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАЗЛИЧНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

Шумовская К.Ф., Комшина М.Е., Суханов М.В., Трошин О.Ю., Буланов А.Д.  
*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
e-mail: k.shumovskaya@yandex.ru*

*Samples of amorphous silicon dioxide were obtained from <sup>nat</sup>Si, <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si. In their IR spectra, there is a shift of the absorption bands to the low-frequency region with respect to <sup>28</sup>SiO<sub>2</sub>.*

Актуальной задачей неорганической химии и материаловедения является получение и исследование свойств соединений с высокой изотопной и химической чистотой. Получение и изучение свойств простых и сложных веществ с модифицированным изотопным составом представляет фундаментальный и прикладной интерес вследствие отличия их физико-химических свойств от материалов с естественным изотопным составом [1—4]. Перспективным направлением в этой области является получение и изучение свойств изотопно обогащенного диоксида кремния и световодов на его основе [4—7]. Согласно литературным данным для световода, в котором сердцевина изготовлена из <sup>30</sup>Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, а оболочка из <sup>28</sup>Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub> расчетная величина относительного изменения показателя преломления составит  $3(10^{-3} - 10^{-4})$ . Кроме того, такие материалы обладают более широким окном прозрачности и меньшими оптическими потерями.

В рамках данной работы были получены образцы аморфного SiO<sub>2</sub> из простого вещества <sup>nat</sup>Si, <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si и <sup>28+30</sup>Si, растворением кремния в смеси азотной и плавиковой кислот с последующим осаждением диоксида кремния аммиаком. Осадок центрифугировали и промывали дистиллированной водой. Полученные осадки диоксида кремния различного изотопного состава высушивали и прокаливали при 700 °С. Определение изотопного состава образцов проводили методом МС-ИСП, данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Данные по изотопному составу исходных веществ <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si и полученных из них соединений.

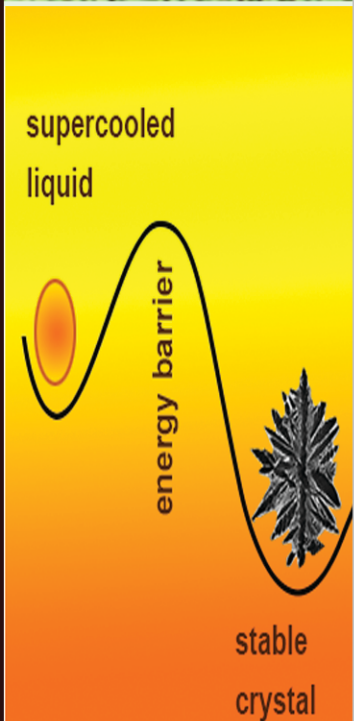
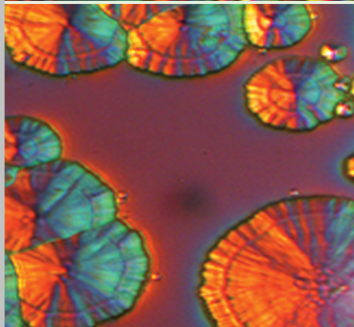
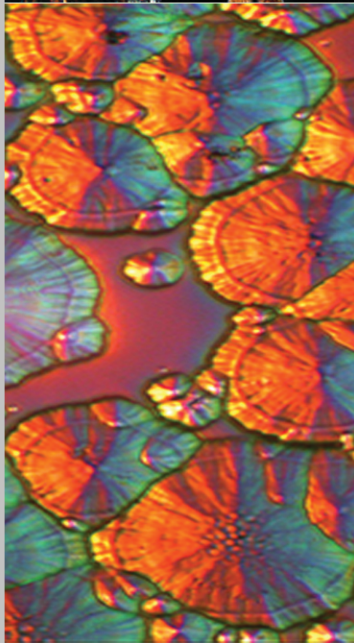
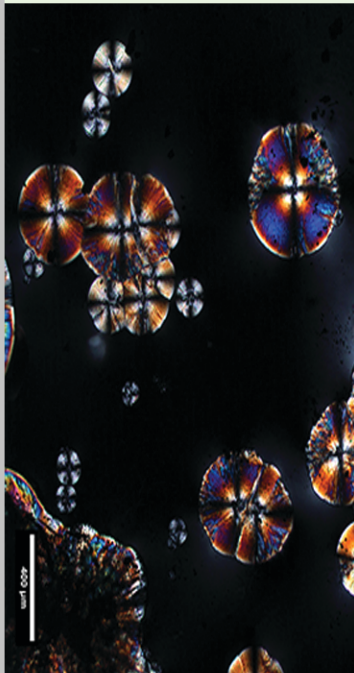
| Изотоп           | Содержание изотопа кремния, ат. % |                                |                  |                                |                                   |                  |                                |
|------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|
|                  | <sup>28</sup> Si                  | <sup>28</sup> SiO <sub>2</sub> | <sup>29</sup> Si | <sup>29</sup> SiO <sub>2</sub> | <sup>28+30</sup> SiO <sub>2</sub> | <sup>30</sup> Si | <sup>30</sup> SiO <sub>2</sub> |
| <sup>28</sup> Si | 99.9980±0.0010                    | 99.9956±0.0010                 | 0.12±0.01        | 0.15±0.01                      | 41.11±0.22                        | 0.015±0.001      | 0.033±0.001                    |
| <sup>29</sup> Si | 0,0018±0.0002                     | 0.0032±0.0003                  | 99.34±0.01       | 99.29±0.01                     | 0.03±0.01                         | 0.039±0.001      | 0.041±0.001                    |
| <sup>30</sup> Si | 0.0002±0.0001                     | 0.0012±0.0002                  | 0.54±0.01        | 0.56±0.01                      | 58.86±0.22                        | 99.946±0.02      | 99.926±0.002                   |

Методом ИК спектроскопии были получены и охарактеризованы спектры образцов диоксида кремния различного изотопного состава. ИК спектроскопия является отличным методом для изучения изотопного замещения в диоксиде кремния, поскольку в данном химическом соединении существует только два типа атомов, каждый из которых имеет

стабильный замещаемый изотоп. Для  $^{nat}\text{SiO}_2$ ,  $^{29}\text{SiO}_2$ ,  $^{30}\text{SiO}_2$  и  $^{28+30}\text{SiO}_2$  наблюдается смещение полос поглощения на величину  $0.12\text{--}20.79\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область по отношению к диоксиду кремния-28. Величина сдвига значительно отличается от теоретического значения, рассчитанного из соотношения приведенных масс. Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы являются аморфными и не содержат кристаллические включения.

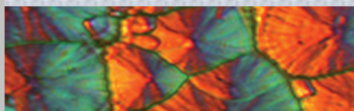
1. D.C. Allan, J.T. Brown. Patent USA № 0022562 (03.02.2005).
2. Berezin A.A. Isotopic engineering // J. Phys. Chem. Solids. 1989. Vol.50. P.5-8.
3. Плеханов, В.Г. Изотопическая инженерия // Успех физических наук. 2000. Т.170. №11. С.1245–1252.
4. Patent № 20030002834 USA. Low loss isotopic optical waveguides : № 10/068746: filed 05.03.2002: published 02.01.2003 / T.G. Brown, B.A. Painter III; T.G. Brown, B.A. Painter III. – 19 p.
5. Ryan C. Ogliore. Identification of Large Isotope Anomalies in Quartz by Infrared Spectroscopy // Applied Spectroscopy. 2019. Vol.73(7) P.767–773.
6. Sang M. Han, Eray S. Aydila. Detection of combinative infrared absorption bands in thin silicon dioxide films // Applied Physics Letters. 1997. Vol.70(24). P.3269-3271. doi: 10.1063/1.118424.
7. Robert K. Sato, Paul F. McMillan. An Infrared and Raman Study of the Isotopic Species of a-Quartz // J. Phys. Chem. 1987. Vol.91. P.3494-3498.





### 3

## Кристаллизация стекол, стеклокристаллические материалы







## ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ И ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ c-ZrO<sub>2</sub>

Алхимова Ю.А.<sup>1</sup>, Федоренко Н.Ю.<sup>1</sup>, Мякин С.В.<sup>2</sup>, Белоусова О.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: alkhimova.j@gmail.com

*The influence of the stabilizing additive on the water content in xerogels, as well as on the particle size of xerogels and powders, has been established.*

Керамика из диоксида циркония находит широкое применение в промышленности благодаря сочетанию высокой прочности, твердости, трещиностойкости и коррозионной стойкости в широком интервале температур. Материалы на основе кубической модификации ZrO<sub>2</sub> используют в основном при изготовлении твердооксидных топливных элементов, газоанализаторов, высокотемпературных электрохимических устройств, а также в качестве огнеупоров. Для сохранения кубической структуры ZrO<sub>2</sub> при нормальных условиях наиболее часто используют стабилизирующие добавки, в качестве которых могут выступать оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ). В настоящее время хорошо изучены системы ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако влияние оксидов других РЗЭ или их сочетания на свойства ксерогелей, порошков и керамики на их основе нуждается в дальнейшем детальном исследовании.

В данной работе методом совместного осаждения гидроксидов с последующей низкотемпературной обработкой осадков были получены ксерогели в системах ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Термическое поведение ксерогелей было исследовано методами дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА), определены кислотно-основные характеристики поверхности частиц и средний размер гидродинамического диаметра частиц. После обжига полученных ксерогелей при 600°C было проведено электронно-микроскопическое исследование поверхности частиц, с помощью рентгенофазового анализа определен фазовый состав полученных порошков, рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц порошков по уравнению Селякова-Шеррера.

Поверхность частиц всех полученных ксерогелей характеризуется сочетанием кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Установлено, что количество кислотных центров Бренстеда (-ОН групп) приблизительно одинаково для всех составов, а кислотность поверхности частиц, обусловленная присутствием на них кислотных центров Льюиса (катионов металлов), зависит от вклада стандартного электронного потенциала катионов, используемых для стабилизации диоксида циркония. Потеря массы при ТГА не превышает 23.3% для систем, не содержащих Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как ксерогели, в составе которых он присутствует, характеризуются высоким содержанием воды (30.7–33.7%). Вероятно, данные ксерогели являются более гигроскопичными и склонны к интенсивному поглощению влаги из воздуха, либо содержат большее количество химически и физически связанной воды.

Гидродинамический диаметр частиц полученных ксерогелей находится в диапазоне 251±1.6 – 760±22.5 нм, при этом ксерогели, характеризующиеся высоким содержанием воды, не образуют крупные агломераты, что может быть связано с разрывом неустойчивых кислородных мостиков при ультразвуковой обработке. Большим гидродинамическим диаметром обладают частицы, полученные с использованием оксида гадолиния или сочетания оксида гадолиния с оксидом иттрия. Установлено, что частицы ксерогелей составов ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют гидродинамический диаметр 278±6.7 и 532±54.5 нм соответственно, однако при введении оксида церия в эти системы гидродинамический диаметр частиц ксерогелей в системе ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается до 525±24.3 нм, а диаметр частиц ксерогелей в системе ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается до 278±6.9 нм.

По результатам РФА порошки всех составов, полученные после обжига ксерогелей, состоят из агломерированных частиц твердого раствора  $c\text{-ZrO}_2$  без примеси моноклинной фазы. Агломераты имеют округлую форму и небольшое распределение по размерам, о чем свидетельствуют результаты СЭМ (рисунок 1). ОКР составляет 9–17 нм,

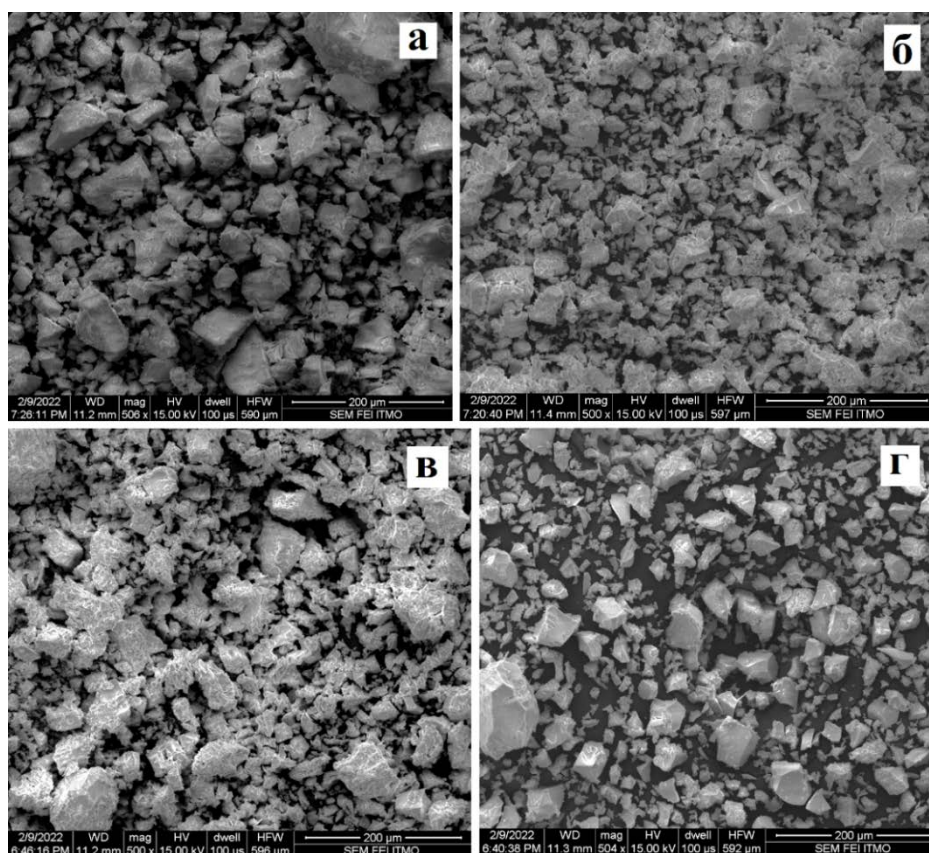


Рисунок 1. Микрофотографии (СЭМ) порошков в системах  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  (а),  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (б),  $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  (в),  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  (г)

Выбор стабилизирующей добавки позволяет регулировать содержание воды в ксерогелях, процессы агломерации, и, в конечном итоге, размер частиц получаемых порошков.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006*

## БАРИЕВОСИЛИКАТНЫЕ ГЕРМЕТИКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ YSZ

Вепрева А.И.<sup>1</sup>, Саетова Н.С.<sup>1</sup>, Крайнова Д.А.<sup>1</sup>, Кузьмин А.В.<sup>1</sup>, Беляков С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Вятский государственный университет, Киров, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
e-mail: a.vepreva98@mail.ru

*Barium silicate high-temperature glass seals for YSZ ceramics are studied by XRD, SEM, and EDS methods. No interaction is observed at the YSZ/seal interface after exposure at 1000°C for 125 h.*

Были получены высокотемпературные стекла системы  $(50-x)\text{SiO}_2\text{-}30\text{BaO-}20\text{MgO-}x\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  (мас.%) для склейки керамики YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) в устройствах, работающих при высоких температурах (1000°C-1100°C). За

основу было взято полученное ранее стекло состава  $45\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{BaO-}15\text{MgO}$  (мас. %) [1]. В данной работе рассмотрено влияние частичного замещения  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  (3 и 4 мас.% с маркировками 3А, 4А и 3В, 4В соответственно) на термические свойства и реологию полученных стеклогерметиков. По результатам дилатометрии (таблица 1) термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стеклокерамических образцов выше чем у образцов, вырезанных из стекла, за исключением образца 3В. Лучшей термической совместимостью с YSZ (ТКЛР  $\sim 9\text{-}10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) из стеклокерамик, обладают составы 3А и 3В, что может быть связано с менее активным фазообразованием в данных образцах.

Таблица 1. Термические характеристики стёкол

| Состав | ВТМ, °C ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ) |          | ДСК, °C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) |       | ТКЛР $\times 10^{-6} \text{K}^{-1} (\pm 0,1)$ |                |
|--------|------------------------------------|----------|-----------------------------------|-------|---|----------------|
|        | $T_S$                              | $T_{HS}$ | $T_g$                             | $T_c$ | Стекло  | Стеклокерамика |
| 3В     | 1150                               | 1175     | 725                               | 910   | 8,3   | 9,5            |
| 4В     | 1200                               | >1250    | 720                               | 925   | 9,5   | 9,9            |
| 3А     | 1170                               | 1190     | 740                               | 915   | 8,4   | 9,4            |
| 4А     | 1120                               | 1160     | 740                               | 930   | 8,7   | 8,2            |

На микрофотографиях стеклогерметиков после отливки стекла (рисунок 1а), полученных в режиме обратно отраженных электронов (BSE), можно наблюдать полосы различной интенсивности, и как показывает метод элементного анализа (EDS), светлые области обогащены барием, а более темные – кремнием. Из полученных данных можно предположить, что в данном образце фазовое разделение произошло непосредственно после варки стекла, в процессе его охлаждения. Кроме этого, на рисунке 1а присутствуют кристаллы игольчатой формы; согласно EDS, элементное соотношение  $\text{Mg}:\text{Si}:\text{O}$  в кристаллах приблизительно равно 34:20:45 мас.%, что соответствует соединению  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Из рисунков 1б и 1в видно, что кристаллы силиката магния увеличиваются в размерах при термообработке. Данная микроструктура характерна для образцов, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе. Стекла, содержащие бор, имеют аналогичные кристаллические фазы, представленные соединением  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

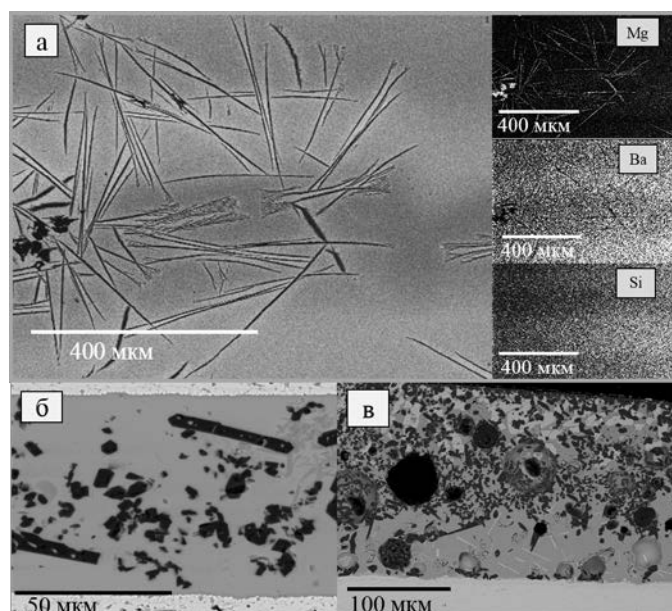


Рисунок 1. Микрофотография стекла 4А в режиме BSE(а) после отливки с картами распределения элементов; (б) склейка YSZ|стекло 4А|YSZ; (в) после выдержки 125 ч на подложке YSZ.

Выявлено, что при термообработке по режиму склейки ( $1240^\circ\text{C}$ ) и после выдержки в течение 125 ч (при  $1000^\circ\text{C}$ ) все составы химически инертны по отношению к керамическому материалу YSZ (не наблюдается диффузии или продуктов взаимодействия). Кристаллизация не приводит к значительным расхождениям значений ТКЛР стекла и стеклокерамики, о чем

говорит отсутствие трещин в местах склейки. Фазовое разделение в стеклах начинается уже после их отливки, как и кристаллизация  $Mg_2SiO_4$ , которая усиливается после термообработки. Полученные данные не дают полного представления о поведении бариевосиликатных стеклогерметиков в условиях эксплуатации, поэтому требуется более подробное исследование данной системы.

1. Qi S., Portnikova N.M., Ananyev M. V et al., High-temperature glassy-ceramic sealants  $SiO_2-Al_2O_3-BaO-MgO$  and  $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-CaO-Na_2O$  for solid oxide electrochemical devices // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. V. 26. P. 2916–2924.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОННОГО Pb-Cd И АНИОННОГО Br-Cl ЗАМЕЩЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛАХ ПЕРОВСКИТА $CsPbBr_3$ , СФОРМИРОВАННЫХ ВО ФТОРОФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ

Дадыкин А.Ю.<sup>1</sup>, Колобкова Е.В.<sup>1,2</sup>, Макурин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: dadykin99@mail.ru

*The synthesis of fluorophosphate glasses doped with  $CsPbBr_3$  nanocrystals and the effect of thermal treatment and Br-Cl and Pb-Cd substitution on the optical properties are considered in this work.*

Нанокристаллы перовскита состава  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ), сформированные методами нанохимии, в последние пять лет привлекают широкое внимание исследователей. Эти новые полупроводниковые материалы обладают уникальными магнитными и оптические свойствами, включая их высокий квантовый выход фотолюминесценции (PL QY, до 90 %), узкий спектр излучения, регулируемый анионным и катионным замещением, а также размерным квантовым эффектом [1]. Влияние анионного и катионного замещения для изменения характеристик нанокристаллов перовскитов стало предметом многочисленных исследований.

В нашей работе при помощи катионного замещения Pb-Cd и анионного замещения Br-Cl удалось получить сдвиг спектра фотолюминесценции в синюю область спектра. Для замещения Pb-Cd был получен сдвиг с 525 до 460 нм, а для замещения Br-Cl с 525 до 456 нм. В ходе исследования выявлено снижение квантового выхода при последовательном увеличении количества кадмия и хлора, зависимости квантового выхода представлены на рисунке 1.

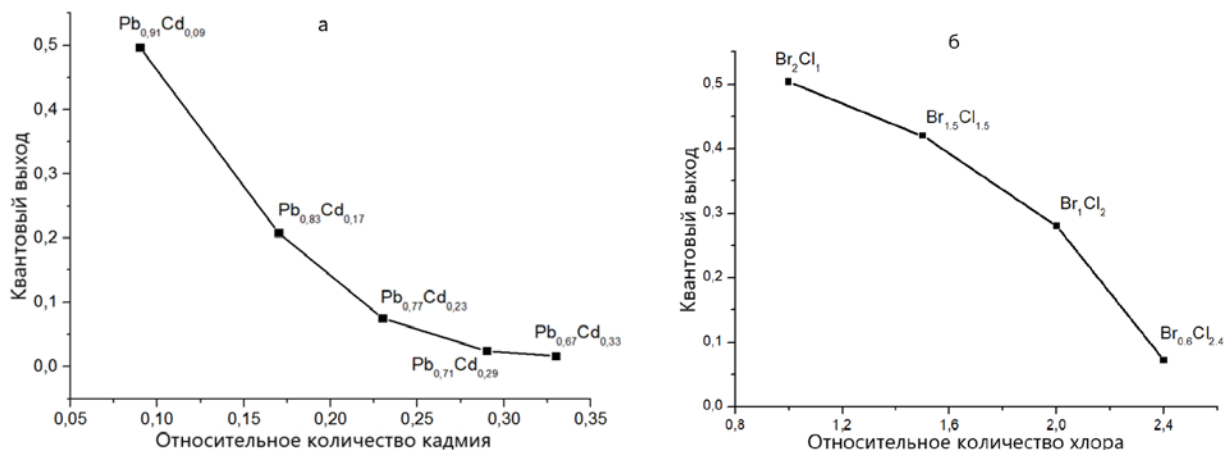


Рисунок 1. Квантовый выход для стекол с нанокристаллами  $CsPb_{1-x}Cd_xBr_3$  (а) и  $CsPbBr_{3-x}Cl_x$  (б) при различных значениях x.



При катионном замещении Pb-Cd с увеличением количества кадмия квантовый выход уменьшается более резко, чем при увеличении концентрации хлора при анионном замещении Br-Cl. В связи с этим анионное замещение Br-Cl более предпочтительно для получения люминофоров синего цвета.

1. S. Yuan et al. In situ crystallization synthesis of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots embedded glasses with improved stability for solid-state-lighting and random upconverted lasing // ACS Appl. Mater. Interfaces 2017. Vol. 10. №. 22. P. 18918–18926.

## ВЛИЯНИЕ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Дубовцев Д.Ю.<sup>1</sup>, Вепрева А.И.<sup>2</sup>, Саетова Н.С.<sup>1,2</sup>, Крайнова Д.А.<sup>1,2</sup>, Кузьмин А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Вятский государственные университет, Киров, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии, СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: d.dubovtzev@yandex.ru

*The crystallization of these glasses was studied after holding at 850 °C for 125, 250, 500 and 1000 h. The behavior of the glass sealant in contact with NiO-YSZ and LSCFM was also investigated.*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой высокоэффективные источники энергии, интерес к которым возрастает в последнее время из-за значительного роста энергопотребления. Для эффективного функционирования ТОТЭ необходимо обеспечить газоплотное соединение единичных элементов. Для этих целей применяются стекла и стеклокерамики, благодаря возможности разработать состав с подходящими свойствами (ТКЛР, температура склейки). Важным этапом в исследовании применимости таких герметиков является изучение кристаллизационного поведения стекла, а также его стабильность в контакте с функциональными материалами ТОТЭ.

В качестве исходного объекта исследования было выбрано стекло системы 59,6SiO<sub>2</sub>-11,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6,6ZrO<sub>2</sub>-3,4CaO-15,4Na<sub>2</sub>O-4Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мас. %), которое является перспективным герметиком с низкой склонностью к кристаллизации [1]. Известно, что редкоземельные элементы оказывают положительное влияние на свойства алюмосиликатных стеклогерметиков благодаря способности снижать кристаллизацию и стабилизировать значение ТКЛР. Так, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способен подавлять нежелательную кристаллизацию в стекле, что важно для получения стеклогерметика с требуемыми свойствами. В данной работе исследуется влияние замещения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кристаллизацию и химическую устойчивость стекол системы 59,6SiO<sub>2</sub>-(11,0-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10,6ZrO<sub>2</sub>-3,4CaO-15,4Na<sub>2</sub>O-xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 2; 4; 6; 8; 10 мас.%) в контакте с материалами ТОТЭ.

Степень кристалличности герметиков рассчитывали по методу Pardo [2]. В таблице 1 представлены степени кристалличности от времени выдержки для герметиков с различным содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно представленным данным, герметик, содержащий 2 мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оставался преимущественно аморфным вплоть до 250 ч. При дальнейшем увеличении времени выдержки наблюдается рост кристаллической фазы. Противоположное поведение демонстрирует стекло, содержащее 10 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое имеет наибольшую степень кристалличности уже в первые 125 ч выдержки. При дальнейшем увеличении времени выдержки резкого роста доли кристаллической фазы не наблюдалось. С точки зрения стабилизации ТКЛР в условиях длительной работы это является несомненным плюсом.

Таблица 1. Степень кристалличности герметиков от времени выдержки при температуре 850 °С.

| Содержание $Y_2O_3$ , мас. % | Степень кристалличности, % |       |       |        |
|------------------------------|----------------------------|-------|-------|--------|
|                              | 125 ч                      | 250 ч | 500 ч | 1000 ч |
| 2                            | 5,1                        | 6,4   | 15,3  | 31,0   |
| 4                            | 26,8                       | 30,7  | 33,7  | 41,5   |
| 6                            | 21,3                       | 32,2  | 39,8  | 46,8   |
| 8                            | 20,8                       | 31,2  | 47,3  | 49,3   |
| 10                           | 43,2                       | 45,3  | 48,7  | 49,4   |

Для оценки фазового состава стекла в контакте с анодным материалом ТОТЭ (NiO(Ni)-YSZ) проведены исследования в окислительной и восстановительной атмосферах после выдержки при 850 °С в течении 125 ч (рисунок 1).

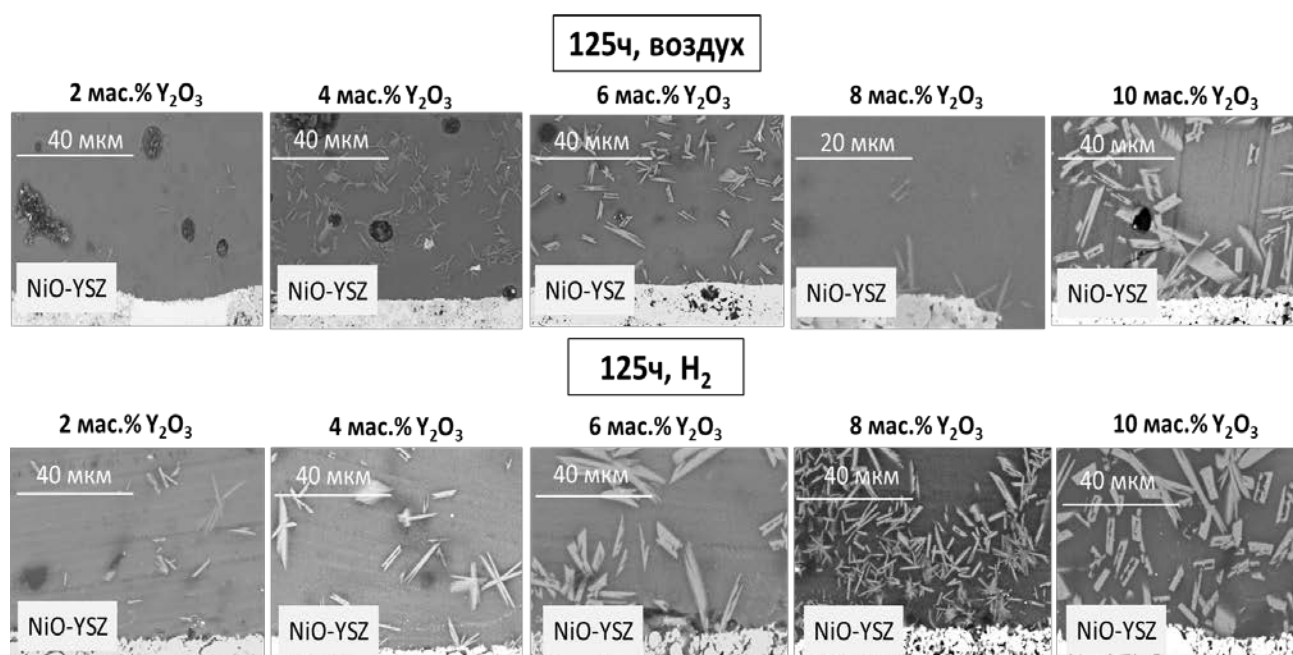


Рисунок 1. Микрофотографии соединений стекло|NiO-YSZ после выдержки в течении 125 ч при температуре 850 °С на воздухе и в восстановительной атмосфере

Согласно полученным данным, все составы имеют хорошую адгезию к функциональным материалам при 125ч в окислительной и восстановительной атмосферах. Химическое взаимодействие стекла с анодным материалом отсутствует. После выдержки в атмосфере  $H_2$  наблюдается небольшое проникновение герметика в поры анода, что связано с увеличением пористости кермета после восстановления NiO до металлического Ni. С ростом содержания  $Y_2O_3$  в составе стекла количество кристаллической фазы, обогащённой Ca (согласно данным РСМА), увеличивалось, что согласуется с данными РФА. Средний размер кристаллов в стекле увеличивается с 15 до 30 мкм.

1. Krainova D.A. et al. Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres // Ceram. Int. Elsevier Ltd. 2021. Vol. 47. N. 7. P. 8973–8979. .

2. Navarro P. F. et al. Effects on the thermo-mechanical and crystallinity properties of nylon 6,6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two-dimensional (2D) carbon // Materials (Basel). 2013. Vol. 6. N. 8. P. 3494–3513.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30051).*

# ОПТИЧЕСКИ ОДНОРОДНОЕ ГАЛЛИЕВОГЕРМАНОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО ДЛЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ УФ-С ИЗЛУЧЕНИЯ

Игнатъева Е.С.<sup>1</sup>, Голубев Н.В.<sup>1</sup>, Иванушкина Н.Е.<sup>2</sup>, Зиятдинова М.З.<sup>1,3</sup>, Лопатина Е.В.<sup>1</sup>,  
Голубев В.И.<sup>2</sup>, Сигаев В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии микроорганизмов имени Г.К. Скрябина РАН, Пушкино, Россия

<sup>3</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

e-mail: ignateva.e.s@muctr.ru

*Optical glass was fabricated, and on its basis a prototype of the UVC viewer has been created. Data on the biological resistance and chemical durability of this glass and glass-ceramics are presented.*

Фактически, до настоящего момента стекла в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ , синтезированные с использованием тиглей относительно большого объема (~250-300 мл), содержали «мошку» или рентгенографически не фиксируемое небольшое количество микрокристаллов, хотя и были существенно более однородными, чем стекла, синтезированные в ~50 мл тиглях [1, 2]. Настоящая работа посвящена получению оптически однородного стекла и созданию на его основе макета оптического трансформатора УФ-С излучения в видимую область. Преобразование УФ излучения солнечно-слепого диапазона в видимый диапазон перспективно для мониторинга технического состояния высоковольтного оборудования, озонового слоя, контроля технологии высокотемпературного производства, противопожарного мониторинга и т.д. [3]. Кроме спектрально-люминесцентных свойств разработанного материала в работе представлены данные об устойчивости исходного стекла и полученной стеклокерамики к биологическим и химическим факторам, что важно с практической точки зрения. Стоит отметить, что среди близких галлиевосиликатных систем изучению химической устойчивости посвящено всего несколько работ [4, 5]. Такие данные для галлиевогерманосиликатных стекол и стеклокерамики вообще отсутствуют. Хотя возможность разрастания при соответствующих условиях плесневых грибов на стеклах оптических приборов отмечена уже давно, устойчивость галлиевосиликатных и галлиевогерманосиликатных стекол и стеклокерамики к грибной коррозии совсем не изучена.

Полученное стекло, согласно ГОСТ 23136-93, характеризуется следующими параметрами: двулучепреломление – 2 нм/см, оптическая однородность – 2 кат., бессвильность – 3 кат., пузырность – 1а кат. Оценку химической устойчивости (кислотостойкости) галлиевогерманосиликатного стекла и стеклокерамики проводили по методике, описанной в работе [5]. Потери массы образцов при выдержке в растворе  $\text{HNO}_3$  (50 об. %) сопоставимы с известными данными для галлиевосиликатных стекол. Установлено, что галлиевогерманосиликатное стекло и полученная на его основе прозрачная стеклокерамика являются грибостойкими. Согласно ГОСТ 9.048-89 грибостойкость оценивается в 1 балл. Разработанная стеклокерамика демонстрирует равномерное свечение по образцу и высокое светопропускание (~87-90%) в видимой области при толщине образца ~1,3 мм.

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

2. Н.В. Голубев, Е.С. Игнатъева, А.А. Маурус и др. Оптическое стекло с нанокристаллами  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  для визуализации УФ-С излучения // Стекло и керамика. 2020. № 11. С. 8-11.

3. D. Guo, Q. Guo, Z. Chen et al. Review of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -based optoelectronic devices // Materials Today Physics. 2019. V. 11. 100157 (19 p.)

4. Дуброво С.К. О кислотоустойчивости щелочалюмо- и галлосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 4. С. 460-464.

5. Lapp J.C., Shelby J.E. Acid durability of sodium and potassium galliosilicate glasses // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70.1. 4. P. 271-274.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-03-00809).

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $ZrO_2 - CaO - MgO$

Кузнецова В.А.<sup>1,2</sup>, Белоусова О.Л.<sup>2</sup>, Федоренко Н.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт – Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: va-kuznetsova@yandex.ru

*Precursor powders were obtained in the  $ZrO_2 - CaO - MgO$  system by co-precipitation. The effect of low-temperature treatment of precipitates on the properties of ceramics has been determined.*

Керамика на основе стабилизированного диоксида циркония имеет широкий спектр применения благодаря сочетанию физико-химических свойств, таких как высокая прочность и твердость, повышенная трещиностойкость, устойчивость к износу и коррозии и т.д.

Основным способом стабилизации неустойчивых кубической  $c-ZrO_2$  и тетрагональной  $t-ZrO_2$  модификаций является введение различных легирующих добавок, способных к изоморфному замещению  $Zr^{4+}$  в структуре кристаллической решетки  $ZrO_2$ . На практике наиболее распространенными стабилизаторами являются оксиды изовалентных ( $CeO_2$ ) и гетеровалентных металлов ( $Y_2O_3$ , реже  $CaO$ ,  $MgO$ ). В данной работе в качестве стабилизаторов были выбраны оксиды кальция и магния. По-отдельности каждый из них активно используется как стабилизирующий компонент циркониевой керамики [1-3]. Для системы  $ZrO_2-CaO-MgO$  в литературе практически отсутствуют данные о получении и свойствах керамики.

Целью данной работы являлся синтез порошков методом совместного осаждения гидроксидов в системе  $ZrO_2 - CaO - MgO$ , получение керамики, оценка влияния низкотемпературной обработки осадков на фазовый состав и физико-химические свойства полученных материалов.

В качестве исходных реактивов были использованы азотнокислые соли циркония ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) марки «чда», кальция ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) марки «чда», магния ( $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) марки «чда». Схема синтеза представлена на рисунке 1.



Рисунок 1. Схема синтеза

Отфильтрованные осадки после замораживания были подвергнуты сушке при  $120^\circ C$ . Обжиг полученных ксерогелей проводили при  $600^\circ C$  и времени выдержки 1 ч. Спекание заготовок, сформованных методом одноосного прессования порошков-прекурсоров, осуществляли при температуре  $1600^\circ C$  и выдержке 1 час.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех порошках при  $600^\circ C$  основной фазой является  $c-ZrO_2$  вне зависимости от метода обработки осадка. При  $1600^\circ C$  помимо  $c-ZrO$  в керамических образцах увеличивается количество моноклинной фазы ( $m-ZrO$ ).

Применение крио- и низкотемпературной обработки осадков позволило получить активные к спеканию порошки. Керамические образцы из порошков, имеющих в предыстории низкотемпературную обработку осадков при  $-25^\circ C$ , обладают значениями кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения меньшими, чем образцы, где

при синтезе была использована криообработка. Наиболее плотноспеченная керамика была получена методом совместного осаждения всех трех компонентов системы с последующей криообработкой осадка.

1. Liang Zhao, Shuang Yao, Jing Du Modification Effect of Nanometre Zirconia on Ca-PSZ Ceramics// Materials Science Forum. 2019. Vol.953. P.59-64

2. Савченко, Н. Л. Трение и износ диоксидциркониевой керамики, стабилизированной оксидом магния / Н. Л. Савченко, К. М. Пятова // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2008. Т. 3. № 1. С. 109-114.

3. Саблина, Т. Ю. Свойства спеченной керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного окисью магния / Т. Ю. Саблина, А. Г. Мельников, Н. Л. Савченко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008. Т. 5. № 2. С. 92-96.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ СТЕКЛОКЕРАМИКИ $\text{Li}_{1,5+x}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ( $x = 0-0,2$ )

Кузнецова Е.С.<sup>1,2</sup>, Рамазанова С.К.<sup>1,2</sup>, Власова С.Г.<sup>1</sup>, Першина С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: leno4kakuznetsova2019@gmail.com

*$\text{Li}_{1,5+x}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  solid electrolytes were obtained by glass crystallization method. The influence of the  $\text{SiO}_2$  content on the electrical conductivity of glass-ceramics has been studied.*

В настоящее время активно исследуется стеклокерамика состава  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON в качестве твердого электролита для создания полностью твердофазных источников тока [1]. Наибольшая проводимость твердых электролитов достигается получением стеклокерамическим способом [2,3]. Частичное замещение ионов  $\text{P}^{5+}$  на ионы  $\text{Si}^{4+}$  может приводить к увеличению проводимости, что ранее было выявлено у литий-алюмо-титанофосфатной стеклокерамики, допированной оксидом кремния [4].

Были получены стеклокерамические образцы  $\text{Li}_{1,5+x}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  при  $x = 0-0,2$  методом направленной кристаллизации монолитного стекла при 750 °С, 3 °С/мин, 2 ч. Электропроводность исследована с помощью импедансной спектроскопии на потенциостат-гальваностате ElinsP-5X в температурном диапазоне 25–150 °С при частотах 0,25–1000 кГц. В качестве электродов использовалась Ga-Ag паста. Температурная зависимость проводимости полученных образцов приведена на рисунке 1. Энергия активации проводимости вычислена по углу наклона прямой в координатах Аррениуса и показана на рисунке 1.

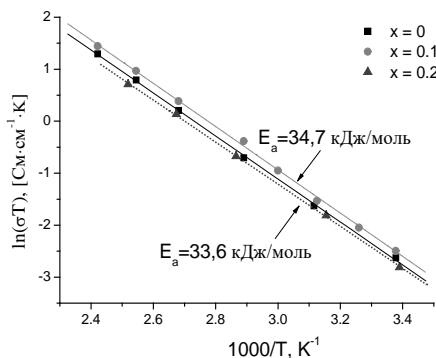


Рисунок 1. Температурная зависимость проводимости в координатах Аррениуса

Установлено, что электропроводность состава при  $x = 0,1$  выше проводимости недопированного твердого электролита, а при дальнейшем увеличении содержания добавки снижается. Планируется исследовать микроструктуру и структуру твердых электролитов для объяснения немонотонной зависимости проводимости.

1. Zhang Z., Shao Y., Lotsch B. et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors // Energy Environ. Sci. 2018. V. 11. P. 1945–1976.

2. Mariappan C.R., Yada C., Rosciano F., Roling B. Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  ceramics // J. Power Sourc. 2011. V. 196. P. 6456–6464.

3. Pershina S.V., Antonov B.D., Farlenkov A.S., Vovkotrub E.G. Glass-ceramics in  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  system: the effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on microstructure, structure and electrical properties // J. Alloys and Compounds. 2020. V. 835. № 155281.

4. Fu J. Fast  $\text{Li}^+$  Ion Conduction in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  Glass-Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. P. 1901–1903.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01099).*

## **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА В ЛИТИЙ-ЦИНК-ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИКАХ**

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

*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: katrinakulpina@yandex.ru*

*The simultaneous presence of  $\text{Mn}^{4+}$  ions with red luminescence at 670 nm and  $\text{Mn}^{2+}$  with long persistent green luminescence at 540 nm is found in lithium-zinc-germanate glass-ceramics.*

Ионы  $\text{Mn}^{4+}$  активно используются в качестве альтернативы редкоземельным ионам при разработке кристаллических красных люминофоров благодаря наличию люминесценции в области 650-700 нм. При этом наиболее подходящей для стабилизации именно четырехвалентного состояния ионов марганца считается германатная матрица в силу близости ионных радиусов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ . Однако при переходе к стеклокристаллическим материалам встает проблема восстановления ионов марганца в матрице до состояния  $2+$  или  $3+$ , которые являются более стабильными. Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  как правило не имеют люминесценции из-за сильного расщепления основного и первого возбужденного уровней, между которыми имеется несколько разрешенных переходов [1]. Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в аморфных матрицах обладают широкой полосой люминесценции, обусловленной частично спин-разрешенным переходом, который сильно подвержен влиянию окружения. Таким образом, варьируя состав и структуру локального окружения, можно в широких пределах изменять положение максимума полосы люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$  от 605 до 685 нм [2]. Однако в отличие от чисто аморфных, в стеклокерамических германатных материалах также возможно получить интенсивную зеленую люминесценцию ионов  $\text{Mn}^{2+}$  [3].

В настоящей работе были синтезированы стекла состава  $(30-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{ZnO}-70\text{GeO}_2$ , активированные 0,1 мол. %  $\text{MnO}_2$ . Исследование полученных стекол методом ДСК показало наличие одной экзотермической области, максимум которой сдвигается в сторону высоких температур при увеличении содержания оксида цинка в составе стекла. В силу разнообразия температурных диапазонов экзотермических областей стекла были обработаны политермическим способом в градиентной печи в течение одного часа при температурах от  $450^\circ\text{C}$  до  $640^\circ\text{C}$ . Для каждого состава можно выделить три области в зависимости от температуры термообработки: область исходного стекла со слабой красно-оранжевой люминесценцией ( $450-530^\circ\text{C}$ ), область стеклокерамики с ярко-красной люминесценцией ( $530-580^\circ\text{C}$ ) и область стеклокерамики с ярко-зеленой люминесценцией ( $580-640^\circ\text{C}$ ). Между второй и третьей областями есть переходный диапазон, где люминесценция визуально дает

оранжевый цвет.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции исходного стекла и стеклокерамик, полученных при различных температурах термообработки, на примере состава  $15\text{Li}_2\text{O}-15\text{ZnO}-70\text{GeO}_2$ . В исходном стекле наблюдается слабая широкая люминесценция с максимумом на 650 нм. Схожая люминесценция с максимумом при 620 нм в литературе ассоциировалась с переходом  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$  ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в октаэдрическом окружении. При разложении спектра поглощения исходного стекла были обнаружены три полосы поглощения с максимумами на 467, 571 и 667 нм, последние две из которых могут быть однозначно отнесены к поглощению ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Таким образом, ионы марганца в исходном стекле находятся в состояниях  $2+$  и  $3+$ . После термообработки при температурах  $530-580^\circ\text{C}$  в спектре люминесценции стеклокерамики присутствует одна узкая полоса с максимумом в районе 667 нм, которая по всем признакам соответствует переходу  ${}^2\text{E}_g(\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$  ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в октаэдрическом окружении. Это позволяет предположить, что в процессе термообработки ионы марганца приобретают степень окисления  $4+$ , занимая эквивалентные позиции ионов  $\text{Ge}^{4+}$  в матрице стекла. При последующем увеличении температуры термообработки интенсивность полосы люминесценции на 670 нм снижается, однако появляется широкая полоса в области 540 нм, соответствующая ионам  $\text{Mn}^{2+}$  в тетрагональном окружении. Такой результат можно объяснить тем, что в процессе термообработки часть ионов марганца занимает позиции ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в структуре материала. Однако разница в ионных радиусах марганца и цинка больше, чем для марганца и германия, поэтому чтобы произошла такая перестройка, необходимы более высокие температуры термообработки, чем для получения красной люминесценции четырехвалентного марганца.

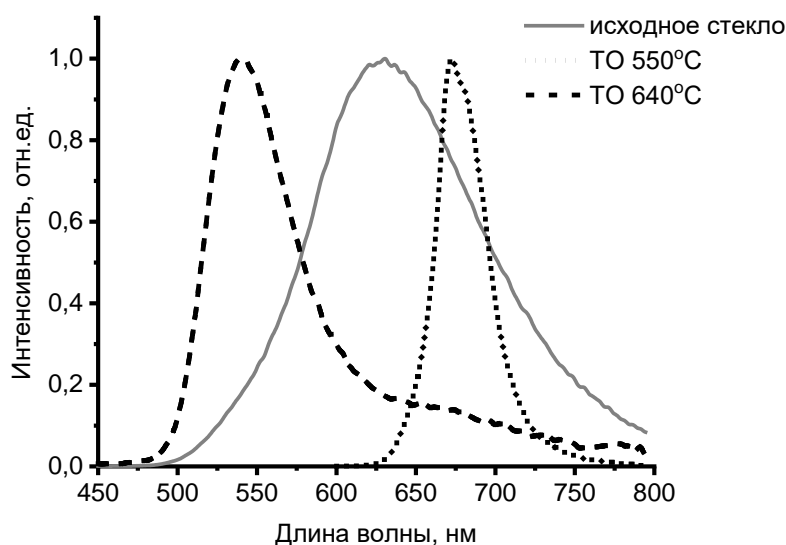


Рисунок. 1. Спектры люминесценции исходного литий-цинк-германатного стекла, активированного ионами марганца, и стеклокерамик, полученных при различных температурах термообработки.

1. Fridrichová J., Bačík P., Ertl A., et al. Jahn-Teller distortion of  $\text{Mn}^{3+}$ -occupied octahedra in red beryl from Utah indicated by optical spectroscopy // J. Mol. Struct. 2018. Vol. 1152. P.79-86.
2. Sevastianova I., Aseev V., Tuzova I. et al. Spectral and luminescence properties of manganese ions in vitreous lead metaphosphate // J. Lumin. 2018. Vol. 205. P.495-499.
3. Zhuang Y., Ueda J., Tanabe, S. Multi-color persistent luminescence in transparent glass ceramics containing spinel nano-crystals with  $\text{Mn}^{2+}$  ions // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105. P.3-7.

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

## СИНТЕЗ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Арипова М.Х.<sup>1</sup>, Наимов Ш.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан  
e-mail: shoxrixnaimov820@gmail.com

*The regularities of glass formation in the system  $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2-K_2O-CaO-B_2O_3-P_2O_5$  have been established.*

В настоящее время синтез стеклоэмалевых покрытий, благодаря своим уникальным свойствам, в частности: химической стойкости, механической прочности и с экологической точки зрения представляют большой теоретический и практический интерес для эмалирования хозяйственно-бытовых изделий.

Синтез стекол для покровных эмалей был осуществлен в лабораторных условиях. Основой послужила система  $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2-K_2O-CaO-B_2O_3-P_2O_5$ , Для синтеза покровных эмалей были использованы следующие сырьевые компоненты; Кварцевый песок Джеройского месторождения, Известняк Кашкадарьинского месторождения, сода Кунградского месторождения, отходы Шуртанского завода, борная кислота, окис титана, поташ. Химические составы синтезированных стекол приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав синтезированных стекол

| Состав № | Химический состав, масс % |                                |                   |                  |      |                  |                               |      |      |                                |                               |
|----------|---------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|------------------|-------------------------------|------|------|--------------------------------|-------------------------------|
|          | SiO <sub>2</sub>          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MgO  | NiO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 1        | 45,9                      | 4,1                            | 17,4              | 3,9              | 0,69 | 12,85            | 0,21                          | 0,76 | 0,07 | 0,05                           | 14,07                         |
| 2        | 39,95                     | 3,44                           | 22,2              | 2,70             | 1,7  | 14,50            | 0,58                          | 1,2  | 0,65 | 0,15                           | 12,93                         |
| 3        | 44,43                     | 2,97                           | 18,87             | 4,68             | 1,03 | 17,65            | 1,32                          | 0,65 | 0,34 | 0,19                           | 7,87                          |
| 4        | 41,98                     | 3,11                           | 16,9              | 3,79             | 0,88 | 16,55            | 2,43                          | 1,34 | 0,89 | 0,21                           | 11,92                         |

Варку фритты осуществляли в силитовой печи при температуре 1320°C с выдержкой 1,5 час. Физико-химические свойства эмалевых покрытий приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физико – химические свойства эмалевых покрытий

| Состав № | Растекаемость, мм | Площадь откола эмалевого покрытия от поверхности стали, % | Кислотостой Костифритт, % | Щелочестой костьфритт, % |
|----------|-------------------|---|---------------------------|--------------------------|
| №1       | 54                | 45  | 31                        | 27                       |
| №2       | 59                | 40  | 26                        | 32                       |
| №3       | 44                | 20  | 40                        | 28                       |
| №4       | 57                | 35  | 42                        | 24                       |

В результате проведенных исследований был выбран оптимальный состав № 3 со следующими физико-техническими параметрами; температура обжига – 840 °С; растекаемость – 44 мм; кислотостойкость – 40 %; щелочестойкость – 28 %, отвечающие требованию ГОСТА 52569 – 2018.



## ЛАЗЕРНАЯ МИКРООБРАБОТКА ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛОВ

Наумов А.С., Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия  
e-mail: andreynaum13@mail.ru

*Direct femtosecond-laser writing in transparent glass-ceramics was presented. Laser-induced amorphization has been proposed as the main mechanism responsible for the refractive index modification.*

Последние достижения в области микромодифицирования структуры прозрачных диэлектриков сверхкороткими лазерными импульсами обуславливают актуальность исследований прямой лазерной записи канальных волноводов и других интегральных оптических компонентов в объеме прозрачных стеклокристаллических материалов (ситаллов) [1]. Поиск путей улучшения характеристик ситаллов за счет изменения химического состава, оптимизации условий нуклеации и роста кристаллов, а также лазерная микрообработка открывают широкие возможности для их будущих применений [2].

Ситаллы с близким к нулю коэффициентом теплового расширения (ТКЛР) являются перспективной средой для лазерной записи интегральных оптических схем для применения в широком диапазоне температур, как благодаря стабильности своих размеров, так и благодаря повышенной механической и термической прочности по сравнению с однородными стеклами. Недавно нами было показано, что воздействие фемтосекундного (ФС) лазерного излучения позволяет создавать структуры, обладающие волноводными свойствами, в объеме ситалла в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (ЛАС) с околонулевым значением ТКЛР [3]. Аморфизация кристаллической фазы  $\beta$ -эвкрититоподобных твердых растворов под действием лазерных импульсов вблизи фокуса лазерного пучка была предложена как основной механизм, ответственный за локальное снижение показателя преломления на величину вплоть до 0,005 относительно исходного показателя преломления.

В настоящей работе подобная локальная аморфизация была продемонстрирована в ситалле системы  $\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (ЦМАС). Среди известных ситаллообразующих систем ЦМАС система представляет особый интерес для применения в фотонике, так как в ней возможно получение ситаллов с повышенными механическими характеристиками. Выделяющиеся кристаллические фазы сапфирина или ганита в ЦМАС ситаллах повышают микротвердость материала до 950 HV. Запись треков в ситалле осуществлялась сфокусированным лазерным пучком с энергией импульсов 200-500 нДж, частотой следования 10 кГц и скоростью сканирования 500 мкм/с. Прямое подтверждение лазерной аморфизации кристаллической фазы в ЦМАС ситалле дают изображения области лазерного воздействия по данным просвечивающей электронной микроскопии. Дифракционная картина, полученная для немодифицированной области, фиксирует отражения, обусловленные присутствием нанокристаллов ганита, тогда как дифракционная картина, полученная для сердцевины трека, подтверждает его полную аморфность. Существенное отличие от лазерного модифицирования ЦМАС ситалла от ЛАС ситалла состоит в том, что воздействие ФС импульсов на ЦМАС ситалл приводит к увеличению показателя преломления, величина которого зависит от энергии им пульсов, достигая максимального значения 0,0013, что можно использовать для прямой лазерной записи сердцевины канального волновода в объеме ситалла.

1. D. Tan et al, Ultrafast laser direct writing in glass: thermal accumulation engineering and applications // Laser Photonics Rev. 2021, Vol. 15 (9), P. 2000455.
2. E. D. Zanotto, Bright future for glass-ceramics // Am. Ceram. Soc. Bulletin. 2010, Vol. 89 (8), P. 19-27.
3. A. S. Lipatiev et al. Direct laser writing of depressed-cladding waveguides in extremely low expansion lithium aluminosilicate glass-ceramics // Opt. Laser Technol. 2021, Vol. 138, P. 106846.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613-П).*

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ И КСЕРОГЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $t\text{-ZrO}_2$ В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Парунова А.Н.<sup>1,2</sup>, Белоусова О.Л.<sup>2</sup>, Федоренко Н.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт – Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: ania.papunova@mail.ru

*Xerogels, powders and ceramics in the  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system were obtained and the influence of the method of treatment of precipitates and xerogels on the properties of powders and ceramics was studied.*

В настоящее время керамика на основе тетрагональной модификации диоксида циркония является наиболее перспективным конструкционным материалом. Она обладает повышенными трещиностойкостью, износо- и термостойкостью, коррозионностойкостью, высокими значениями прочности и твердости, а также биосовместимостью, что позволяет использовать керамику на основе  $\text{ZrO}_2$  в эндопротезировании и в ортопедической стоматологии.

Вследствие того, что диоксид циркония обладает полиморфизмом, необходимо введение добавок для стабилизации  $t\text{-ZrO}_2$ . В данной работе в качестве стабилизирующей добавки был выбран оксид церия  $\text{CeO}_2$ .

Целью работы является получение ксерогелей, порошков и керамики в системе  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , изучение фазового состава, исследование влияния способа обработки осадков и ксерогелей на физико-химические свойства керамических материалов.

Синтез осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов из растворов азотнокислых солей водным раствором аммиака. Далее применяли два подхода к обработке осадков и ксерогелей: механоактивацию и ультразвуковую обработку. В первом случае осадок отфильтровывали, просушивали в сушильном шкафу при  $150^\circ\text{C}$  и полученный ксерогель подвергали механоактивации в вибрмельнице. Во втором случае осадок, находящийся в маточном растворе, был обработан ультразвуком, затем отфильтрован и просушен в таких же условиях. И механоактивация, и ультразвуковая обработка приводят к разрушению агломератов и крупных частиц, что лучше сказывается на процессе спекания, а также позволяет получить образцы с низкими показателями водопоглощения и открытой пористости [1]. Ксерогели в обоих случаях обжигали при температуре  $600^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 1 ч. Из полученных порошков формовали образцы сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе в стальной пресс-форме и спекали их при  $1600^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 1 часа в корундовых тиглях.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в порошках после обжига при  $600^\circ\text{C}$  присутствует кубическая модификация диоксида циркония  $c\text{-ZrO}_2$ . После спекания при  $1600^\circ\text{C}$  в полученной керамике наблюдается образование тетрагонального твердого раствора  $t\text{-Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$  и незначительное количество моноклинной модификации диоксида циркония  $m\text{-ZrO}_2$ .

Установлено, что механоактивация ксерогелей позволяет получить спеченную керамику с кажущейся плотностью ( $5,81 \text{ г/см}^3$ ), открытой пористостью (0,30 %) и низким водопоглощением (0,05 %), в то время как керамические образцы, в процессе получения которых был использован ультразвук, имеют кажущуюся плотность меньше ( $5,68 \text{ г/см}^3$ ), а открытую пористость (1,22 %) и водопоглощение (0,21 %) – больше.

1. Абдиева, Ф. И. Изучение воздействия ультразвука на процессы приготовления керамических масс / Ф. И. Абдиева, З. А. Бабаханова // Химическая технология и техника: материалы докладов 84-й научно-технической конференции, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием), Минск, 03-14 февраля 2020 г. - Минск: БГТУ, 2020. С. 64-66.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006.

# УПРАВЛЯЕМАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКЛА $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА ПРИ НАЛИЧИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Плехович А.Д.<sup>1</sup>, Кутьин А.М.<sup>1</sup>, Комшина М.Е.<sup>1,2</sup>, Ростокина Е.Е.<sup>1</sup>,  
Шумовская К.Ф.<sup>1</sup>, Балужева К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия  
e-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru

*The crystallization kinetics in the  $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$  glass was studied by DSC and XRD. The temperature dependence of the crystallization rate was determined using the developed method for DSC data.*

Исследование кинетики кристаллизации является ключом для разработки новых стеклокристаллических материалов с заданными функциональными свойствами. При синтезе стеклокерамики на основе эрбий алюмоиттриевого граната(Er:YAG) и стекла  $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$  требуется не только выбор оптимального соотношения стекло и кристаллической фазы, но и поиск наиболее устойчивого состава стекла для предотвращения кристаллизации нецелевых компонентов из стекло-матрицы, изменяющих свойства получаемого материала. Однако, в случае со стеклообразующей системой  $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$  возможны образования боратов, которые являются эффективными люминофорами, в связи с этим достижение при синтезе контролируемого (заданного) химического и фазового состава в получаемом материале, является актуальной задачей.

Применение разработанной прикладной модели обработки кинетических данных ДСК [1] для прогнозирования температурно-временного режима и реализации на практике контролируемой кристаллизации является целью исследования.

В работе для стеклообразующей системы  $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$  методом ДСК исследована кинетика кристаллизации и последующего плавления образующихся фаз при изменении состава стекла, с учетом дополнительно введенных центров кристаллизации, имитирующих кристаллическую фазу.

Для получения стекол  $Bi_2O_3-B_2O_3-BaO$  использовали водные растворы  $Bi(NO_3)_3$ ,  $N_3BO_3$  и  $Ba(NO_3)_2$ , приготовленные из соответствующих прекурсоров осч и бидистиллированной воды. После интенсивного перемешивания приготовленную в заданном мольном соотношении смесь компонентов, гомогенизированную на молекулярном уровне, заливали во фторопластовые формы и помещали в печь при температуре 150 °С до полного высыхания. Высушенный образец диспергировали в планетарной мельнице и нагревали в печи до 950 °С для получения расплава. Затем разливали в форму, нагретую до 350 °С. Полученные образцы стекол отжигали в течение 3 ч при той же температуре. Таким образом, были приготовлены стекла составов  $20Bi_2O_3-(80-x)B_2O_3-xBaO$  ( $x = 5, 10, 15$  мол. %).

Термический анализ объемных образцов проводили на приборе Netzsch DSC 404 F1 Pegasus (см. рис. 1) при скоростях нагревания 5, 7.5 и 10 град/мин. Предварительная калибровка прибора по эталонам обеспечила точность измерения температуры  $\pm 0.5$  °С. Разработанная методика обработки данных включает параметр  $CQ_M$  (мкВ·с/мг), обеспечивающий калибровку инструментальной чувствительности в процессе определения кинетических параметров кристаллизации из переохлажденного расплава стекла.

Образующиеся при кристаллизации из переохлажденного расплава фазы боратов бария и висмута зарегистрированы методом РФА на специально закристаллизованных образцах в программно-управляемой печи, следуя температурному режиму, определенному в ходе работы.

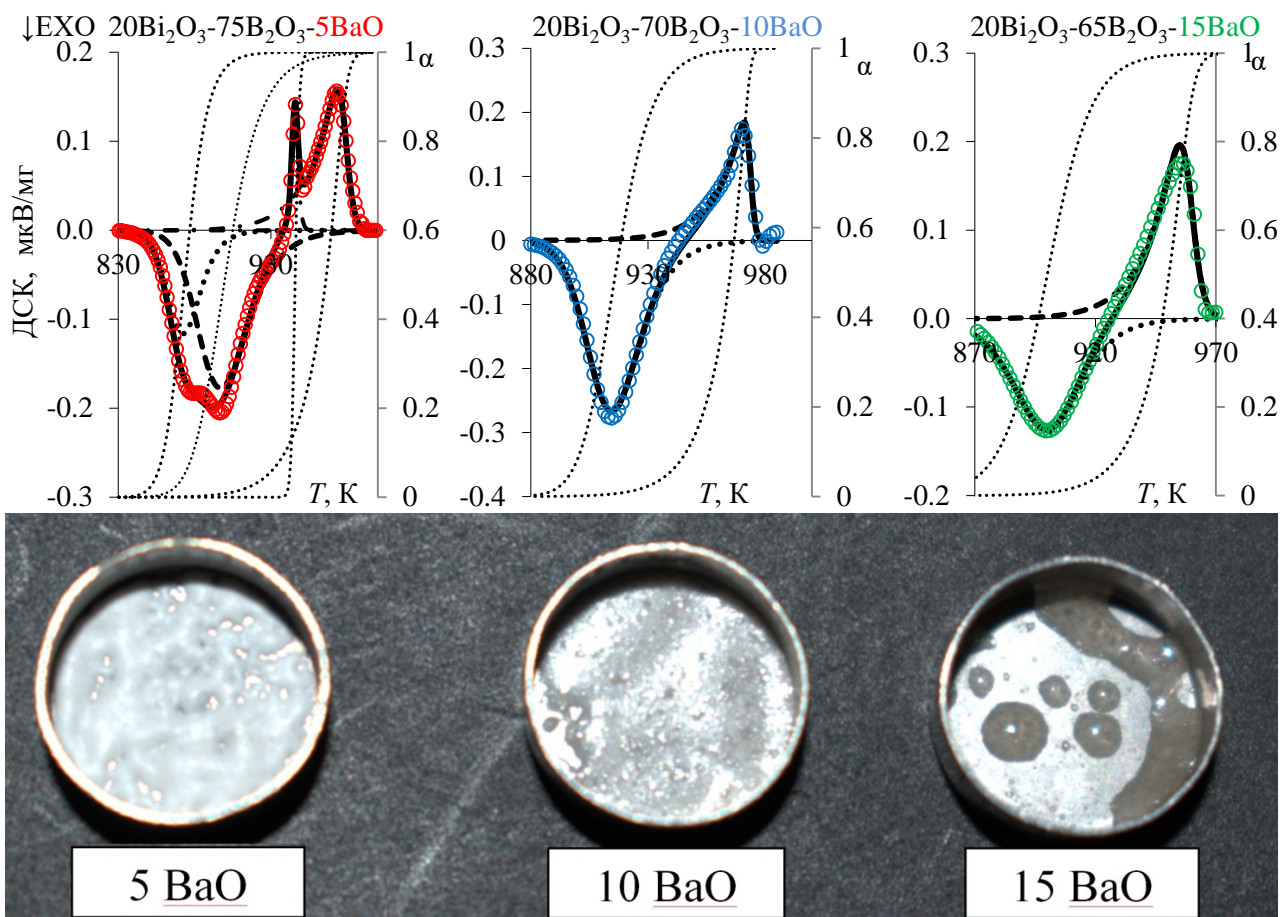


Рисунок. 1. ДСК сигнал (символы) при скорости нагрева 5 К/мин. Линии – расчет. Ниже, фотографии образцов стекол  $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$  ( $x = 5, 10, 15$  моль%) после ДСК исследования в платиновых тиглях по окончании температурной программы (нагрев со скоростью 10 град/мин до температуры 1000 К и последующее охлаждение со скоростью не более 15 град/мин).

Разработанная нами теоретически обоснованная методика обработки термограмм в области совмещенных пиков кристаллизация-плавление, примененная к образцам гранулированного стекла  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ , позволила выявить кинетические закономерности в параметрах кристаллизационных процессов при наличии дополнительных центров зародышеобразования, свойственных дробленным образцам. В этих условиях определены составы стекол, обладающие устойчивостью к кристаллизации, а по параметрам теории, полученным при обработке пиков, вычислены оптимальные температурно-временные режимы синтеза стекол.

1. Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Rostokina E.E. et al. Controlled crystallization of  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$  Glass in the temperature range of a supercooled melt in the presence of additional nucleation centers // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. N. 588. P. 121629.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант номер 20-73-10110).*

## СИНТЕЗ ДЕКОРАТИВНОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТА «ОСМАНСАЙКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ»

Рузматов Э.И.<sup>1</sup>, Арипова М.Х.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан  
e-mail: eldor\_bbk@mail.ru

*The composition of the main component basalt was determined. The regularities of glass formation in the system Quartz–Basalt–Sodium have been established.*

Базальт – порода вулканического происхождения, образованная в виде базальтовых лав. Химическая минералогия рассматривает базальтовые породы, как эффузивные, идентичные габбро природные камни. Цветовая гамма базальт не очень широка, зато имеет отличительный черный цвет. Структура базальта рассматривается как тонкозернистая, в некоторых случаях стекловатая. Верхняя часть базальтовых лав может иметь некоторые вздутости, которые образовались в процессе испарения водных и газовых элементов из расплавленной магмы [1].

В настоящее время синтез декоративного стекла, благодаря своим свойствам, а именно: разнообразию цветов, светопропусканию и экологичности, теоретически также имеет практическое значение для строительной отрасли и предметов домашнего обихода.

Изготовление декоративных стеклянных композиций проводилось в лабораторных условиях. На основе следующих компонентов была построена система Кварц-Базальт-Сода. Для декоративного стекла использовалось следующее сырье: Кварцевый песок Джеройского месторождения, Базальт Османсайкого месторождения, Сода Кунградского. Химический состав сырья приведен в табл.1.

Таблица 1

| Компоненты        | Химический состав, масс % |                                |                   |                  |      |                  |                               |      |                 |                                |                                |                                |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|------------------|-------------------------------|------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                   | SiO <sub>2</sub>          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MgO  | SO <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Базальт           | 45,71                     | 20,83                          | 3,39              | 0,42             | 8,92 | 0,79             | 0,0625                        | 4,95 | 0,14            | 8,30                           | 0,1743                         | 0,0471                         |
| Кварцевый песок   | 97,16                     | 1,1                            | 0,1               | 0,18             | 0,36 | -                | -                             | 0,24 | -               | 0,16                           | -                              | -                              |
| Сода Кунградского | -                         | -                              | 57,2              | -                | -    | -                | -                             | -    | -               | -                              | -                              | -                              |

Стеклянные шихты готовили при температуре 1400°С в силитовой печи, используемой для приготовления стекла в лабораторных условиях.

Состав исследованных шихт стекла приведено в табл.2. ниже

Таблица 2. Состав шихты стекла.

| Образец,<br>п/н | масс.%  |                 |                   |
|-----------------|---------|-----------------|-------------------|
|                 | Базальт | Кварцевый песок | Сода Кунградского |
| 1               | 80      | 10              | 10                |
| 2               | 70      | 10              | 20                |
| 3               | 70      | 20              | 10                |
| 4               | 60      | 10              | 30                |
| 5               | 60      | 20              | 20                |
| 6               | 60      | 10              | 30                |
| 7               | 50      | 10              | 40                |
| 8               | 50      | 20              | 30                |
| 9               | 50      | 40              | 10                |
| 10              | 40      | 10              | 50                |
| 11              | 40      | 20              | 40                |
| 12              | 40      | 30              | 30                |
| 13              | 30      | 20              | 50                |
| 14              | 30      | 40              | 30                |
| 15              | 20      | 20              | 60                |
| 16              | 20      | 40              | 40                |
| 17              | 10      | 30              | 60                |
| 18              | 10      | 60              | 30                |

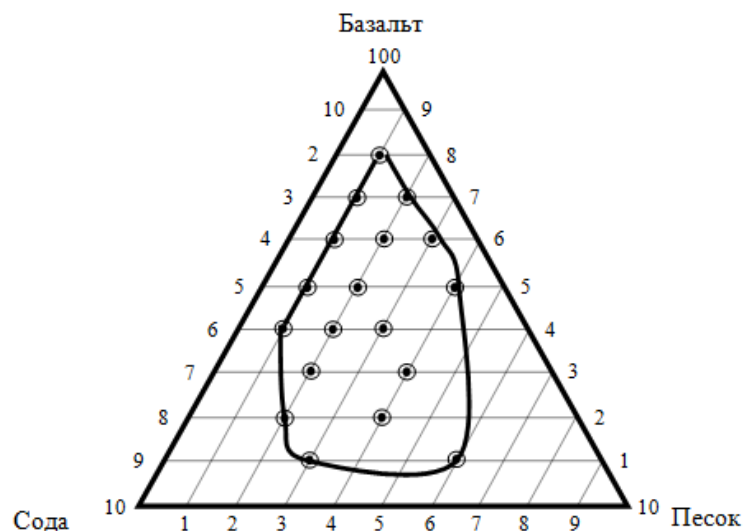


Рисунок 1. Область стеклообразования.

С исследованной системы видно, что область стеклообразования широкая (рис. 1). Изучено, что в составных точках в области стеклообразования, где количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  больше, можно получить прозрачное и цветное стекло, где много базальта – чёрное стекло и где много  $\text{SiO}_2$  – стекло с высокой вязкостью. Процесс изготовления стеклянных композиций показал, что можно получать не только стеклокристаллические материалы для промышленности, но и декоративные стеклянные материалы для архитектуры и дизайна.

1. <https://catalogmineralov.ru/mineral/bazalt.html>.

## ВЛИЯНИЕ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ НА СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА

Северенков И.А.<sup>1</sup>, Устюгова Е.В.<sup>1</sup>, Зайчук Т.В.<sup>1</sup>, Анашкина А.А.<sup>1,2</sup>, Спиридонов Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Обнинск, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: ivan-severenkov@mail.ru

*The influence of  $\text{CaF}_2$  on the melting and crystallization properties of glasses of the SAS composition is considered. The effect of the additive on the quality of castings is visually assessed.*

Развитие радиоэлектроники требует разработки и внедрения широкого спектра новых материалов, обладающих улучшенными показателями физико-химических, механических, термических и электрических характеристик [1-2].

Применяемая в настоящее время радиопрозрачная литий- и магнийалюмосиликатная стеклокерамика с хорошим уровнем радиотехнических характеристик, обладает недостаточно высокой, 1100 °С, для современных радиотехнических материалов температурой эксплуатации.

В связи с этим возросла актуальность исследования и разработки стеклокристаллических материалов на основе стекол в стронцийалюмосиликатной системе (SAS) [3]. Однако известные составы стекол имеют технологические ограничения из-за высокой температуры синтеза, более 1600 °С.

В настоящей работе предложена модификация одного из базовых составов SAS стекла путем контролируемого введения фторида кальция ( $\text{CaF}_2$ ) в качестве модифицирующей

добавки, не изменяющих фазовый состав стеклокристаллического материала, изучено влияние  $\text{CaF}_2$  на стеклообразование и кристаллизацию стекол стронцийалюмосиликатной системы.

Синтез образцов стекол базового состава и составов с содержанием модифицирующей добавки от 1 до 4 масс. % (таблица 1) выполняли в лабораторных электрических печах при температуре  $1560\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 часа.

Таблица 1. Составы экспериментальных стекол

| Компоненты              | Базовый состав, масс. % | Составы с модифицирующей добавкой, масс. % |      |      |      |
|-------------------------|-------------------------|--|------|------|------|
|                         |                         | 1  | 2    | 3    | 4    |
| $\text{SiO}_2$          | 36,8                    | 36,4                                       | 36,1 | 35,7 | 35,4 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 31,3                    | 31,0                                       | 30,7 | 30,4 | 30,1 |
| $\text{SrO}$            | 22,1                    | 21,9                                       | 21,7 | 21,5 | 21,3 |
| $\text{TiO}_2$          | 9,8                     | 9,7  | 9,6  | 9,5  | 9,4  |
| $\text{CaF}_2$          | -                       | 1  | 2    | 3    | 4    |

Было установлено, что добавка  $\text{CaF}_2$  улучшает провар и однородность стекломассы, по сравнению с базовым составом. При выработке эти стекла имеют наименьшую вязкость, снижающуюся с увеличением количества добавки, а также не закристаллизовываются при отливке образцов, тогда как образцы стекол базового состава (без добавок) имеют частичную объемную кристаллизацию (таблица 2).

Таблица 2. Результаты экспериментальных варок

| Базовый состав  | Стекла с модифицирующей добавкой, масс. %   |   |  |   |
|---|---|---|--|---|
|   | 1   | 2   | 3  | 4   |
|  |  |  |  |  |

Используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены характеристические температуры кристаллизации экспериментальных стекол и установлено, что с увеличением количества фторида кальция вводимого в состав стекла наблюдается снижение температуры стеклования ( $T_g$ ), а также смещение экзотермических пиков ( $T_k$ ) в область низких температур, в сравнении с базовым составом. Из этого следует, что при получении из них стеклокристаллического материала, температуры зародышеобразования и температуры кристаллизации модифицированных составов будут ниже, чем у базового состава.

Таким образом, экспериментально показано, что использование  $\text{CaF}_2$  в качестве модифицирующей добавки улучшает провар и гомогенизацию стекол стронцийалюмосиликатных составов при технологически приемлемых температурах синтеза, а также её присутствие в указанных количествах приводит к улучшению кристаллизационной способности.

1. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Дмитриев А.В. Состояние работ в области синтеза радиопрозрачных материалов и перспективы создания новых композиций с улучшенными радиотехническими характеристиками. //Конструкции из композиционных материалов, 2008, №2, стр.45-53

2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.

3. Уварова Н.Е., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Орлова Л.А., Саркисов П.Д. Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 16–21.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ

Северенков И.А.<sup>1</sup>, Клемазов К.В.<sup>1,2</sup>, Степаненко А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Обнинск, Россия

<sup>2</sup>ИАТЭ НИЯУ МИФИ, Обнинск, Россия

e-mail: ivan-severenkov@mail.ru

*The results of experimental determination of SAS glass-ceramics kinetic parameters by methods of DSC and spectroscopy have been compared. It is shown that the activation energy values are similar.*

Стеклокристаллические материалы стронцийалюмосиликатной системы обладают высокими показателями физико-механических, термических и электрических характеристик, благодаря чему их применение в радиотехнической сфере являются перспективным. Определение энергии активации помогает построить кинетическую модель кристаллизации, которая полезна для определения оптимальных режимов термообработки при ситаллизации.

В качестве метода определения начала кристаллизации и кинетических параметров предлагается использовать измерение пропускания в зависимости от температуры образца. На рисунке 1 представлена схема установки для определения пропускания. В качестве источника излучения 1 используется лазер с длиной волны 530 нм. Лазерное излучение попадает на образец 3, который находится в печи 2, управляемой через систему обратной связи с помощью компьютера 6. На выходе из печи располагается оптическое кварцевое волокно 4, которое передает прошедшее излучение от образца на спектрофотометр 5.

Исследования проводились на образцах стронцийалюмосиликатного стекла базового состава, а также с модифицирующими добавками CaF<sub>2</sub> (2%) и CaF<sub>2</sub> (2%) + ZnO (1%). Для определения энергии активации кристаллизации первой фазы базового состава стронцийалюмосиликатного стекла применяли метод Киссинджера [1]. Характер кривой пропускания от температуры показан на рисунке 2. Для сравнения на графике представлена кривая образца полученная методом ДСК. Видно, что температура начала изменения пропускания в образце совпадает с началом кристаллизации по кривым ДСК. В таблице 1 представлены температуры начала кристаллизации при разных скоростях нагрева, а также значения энергии активации кристаллизации, которые достаточно близки.

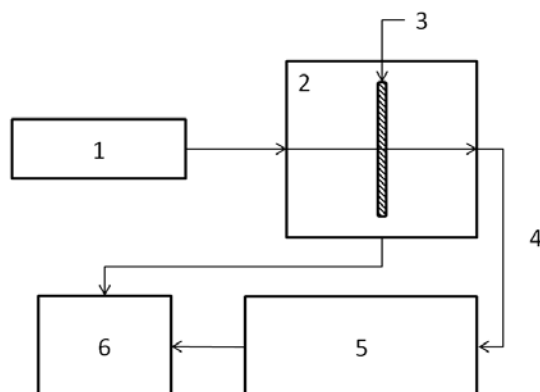


Рисунок 1. Схема для определения оптического пропускания при нагреве.



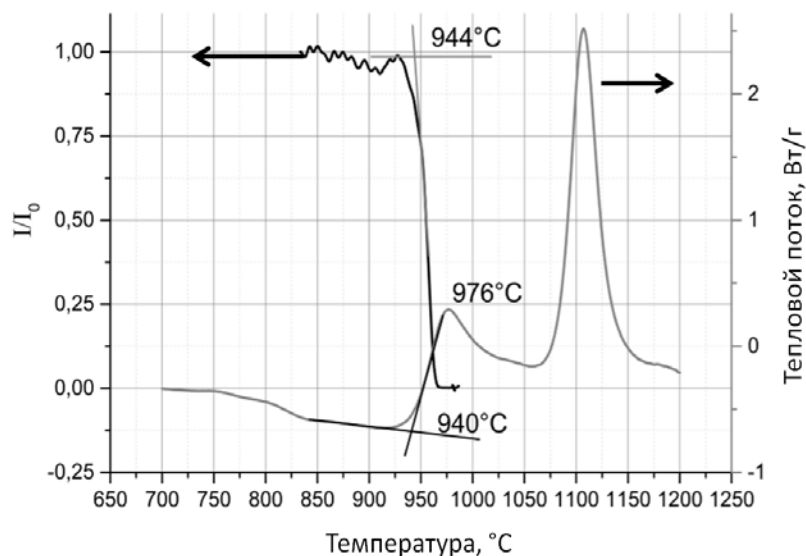


Рисунок 2. Температурная зависимость оптического пропускания, совмещенная с данными ДСК

Таблица 1. Значение энергии активации и начала кристаллизации, полученные методом ДСК и с помощью метода оптического пропускания.

| Метод                  | Температура начала кристаллизации, °С |           |           | Значение энергии активации, кДж/моль | Стандартное отклонение, кДж/моль |
|------------------------|---------------------------------------|-----------|-----------|--------------------------------------|----------------------------------|
|                        | 5 °С/мин                              | 10 °С/мин | 20 °С/мин |                                      |                                  |
| ДСК                    | 884                                   | 916       | 940       | 265                                  | 1                                |
| Оптическое пропускание | 883                                   | 905       | 944       | 253                                  | 2                                |

Для образцов с функциональными добавками исследовано оптическое пропускание. У образца с добавкой  $\text{CaF}_2+\text{ZnO}$  наблюдается снижение пропускания при более низких температурах, чем у образца базового состава, что обусловлено более ранней кристаллизацией. В свою очередь для образца с добавкой  $\text{CeO}_2$  наблюдался рост светопропускания, что может быть связано с люминесценцией, характерной для добавок ионов переходных и редкоземельных элементов [2].

Таким образом, экспериментально показана возможность использования метода оптического светопропускания для расчета энергии активации и температуры начала кристаллизации для стронциалюмосиликатных стекол. Данный метод дает значения энергий активации и начала кристаллизации сравнимые со значениями, полученными методом ДСК, что определяет его возможное использование в качестве альтернативного.

1. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis //Analytical chemistry. 1957. Т. 29. №. 11. С. 1702-1706.

2. Клыкова А. М., Сидоров А. И., Шахвердов Т. А. Люминесцентные свойства силикатных стекол с ионами церия и сурьмы // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2014. № 3. С. 76–80.

# ВЛИЯНИЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА НА СВОЙСТВА ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ МАРШАЛИТА, ПО ОДНОСТАДИЙНОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Скирдин К.В.<sup>1,2</sup>, Казьмина О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия

e-mail: skirlin.kirill@mail.ru

*The effect of the addition of silicon fume on the properties of a porous glass composite is described. The resulting material is characterized by increased strength (up to 30 MPa).*

В настоящее время в производственной практике синтеза пеностекла используется двухстадийная технология, основанная на использовании дорогого и малодоступного вторичного стеклобоя, к которому предъявляются высокие требования по химическому составу. Последние научные изыскания диктуют тренд на разработку составов на основе доступного природного и техногенного сырья по менее энергоемкой одностадийной технологии с минимальным содержанием щелочного компонента. Известны составы на основе диатомита, перлита, трепела, песка и т.д. [1-3]. Дальнейшее расширение сырьевой базы за счет разработки новых составов на основе доступных и недорогих природных и техногенных кремнеземистых сырьевых материалов позволит удешевить и упростить процесс, расширить географию производств.

В качестве перспективного кремнеземистого сырья рассмотрен кристаллический маршалит и высокоактивный аморфный микрокремнезем. Использование кремнеземистого сырья кристаллического строения обеспечивает повышенные механические характеристики синтезируемого стеклокомпозита, в то время как введение в состав высокоактивного аморфного микрокремнезема позволяет интенсифицировать процессы силикатообразования и получения эвтектического расплава.

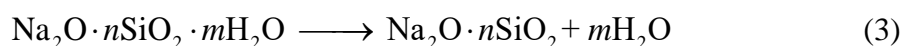
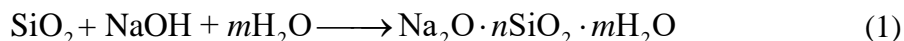
Цель – установить влияние микрокремнезема на свойства пористого стеклокомпозита, полученного на основе маршалита, по одностадийной щелочной технологии с пониженным содержанием щелочи.

В работе исследован маршалит Елбашинского месторождения и отход Братского алюминиевого завода – микрокремнезем, химический состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сырья.

| Сырье          | Содержание оксидов, масс. % |                                |                                |     |     |        |
|----------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|--------|
|                | SiO <sub>2</sub>            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO | Δ п.п. |
| микрокремнезем | 94,2                        | 0,5                            | 0,40                           | 1,2 | -   | 3,6    |
| маршалит       | 95,7                        | 2,1                            | 0,3                            | 1,0 | 0,4 | 0,5    |

Одним из перспективных методов получения пористого стеклокомпозита является щелочная технология, согласно которой в результате взаимодействия кремнезема с горячим (97-98°C) раствором NaOH, образуются гидросиликаты натрия (жидкостекольная композиция) и гель кремниевой кислоты по реакциям (1) и (2). Образующаяся жидкостекольная композиция выступает в качестве связующего для непрореагировавших частиц SiO<sub>2</sub> и в качестве газообразователя, за счет выделения паров воды по реакции (3) с образованием силикатов, которые при дальнейшем нагревании (до 788°C) дают эвтектический расплав. Материал получали в результате термообработки при 850°C в течении 30 минут.



Экспериментально установлено образование пористой структуры готового материала при снижении содержания щелочного компонента и увеличении количества кремнеземистого компонента в исходной композиции в диапазоне соотношений  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  от 4,3 до 7,3. Для составов с данными соотношениями при замене маршалита на микрокремнезем в интервале от 5 до 30 масс. % установлены зависимости изменения плотности и прочности образцов пористого стеклокомпозита (рис. 1).

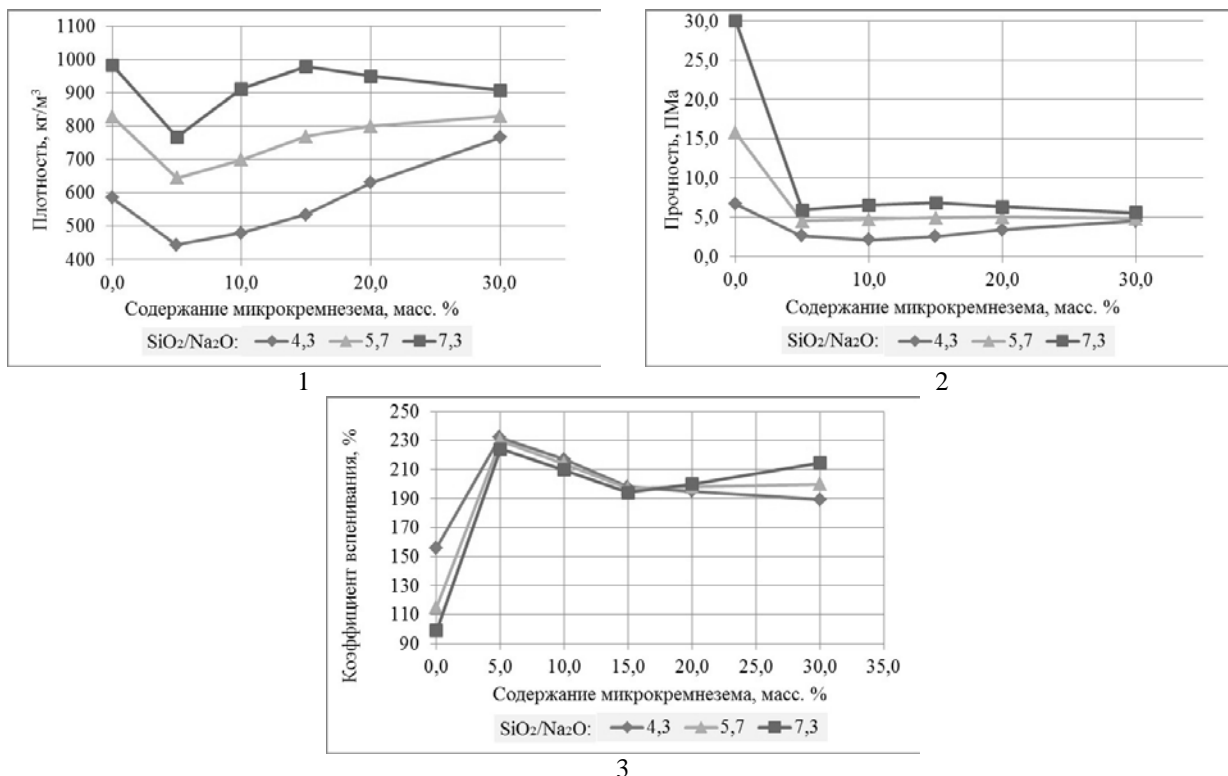


Рисунок 1. Зависимости свойств пористого стеклокомпозита на основе маршалита от содержания микрокремнезема, для  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=4,3-7,3$ : 1 – плотности,  $\text{кг/м}^3$ ; 2 – прочности, МПа; 3 – коэффициента вспенивания, %.

С уменьшением количества щелочного компонента и соответственно увеличения  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  от 4,3 до 7,3 плотность материала увеличивается от 600 до 1000  $\text{кг/м}^3$ , а прочность уменьшается с 30 до 7 МПа. Введение микрокремнезема позволяет существенно повысить коэффициент вспенивания за счет стабилизирующего действия дисперсных частиц и более экспрессного образования расплава силикатов. Согласно полученным данным, установлено, что частичная замена маршалита на микрокремнезема позволяет получить пористый стеклокомпозит по одностадийной технологии при пониженном содержании щелочного компонента. Оптимальными для получения пористого материала являются составы с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  4,3 и с заменой маршалита на микрокремнезем в количестве 5-10%. Для данных составов получен стеклокомпозит с плотностью 450-500  $\text{кг/м}^3$  и прочностью при сжатии 4-3 МПа соответственно.

1. Manevich V.E, Subbotin R.K., Nikiforov E.A. et al. Diatomite - siliceous material for the glass industry // Glass and Ceramics. 2012. V. 9. P. 168-172.

2. Казьмина О.В., Волланд С.Н., Душкина М.А., Верещагин В.И. Использование дисперсных отсеков строительных песков для получения пеностеклокристаллических материалов // Строительные материалы. 2014. Вып.1-2. С. 93-97.

3. Казанцева Л.К., Сторожено Г.И. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья // Строительные материалы. 2013. Вып. 5. С. 85-88.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FEMN-2022-0001).

## ПРОЗРАЧНАЯ ГАЛЛИЕВОГЕРМАНОСИЛИКАТНАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Тимчишина Е.И.<sup>1,2</sup>, Игнатъева Е.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО Институт стекла, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: e.timchishina@glassinfo.ru

*Transparent glass-ceramics with increased  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content has been developed, which demonstrates a twofold increase in the luminescence intensity compared to the sample of the basic composition.*

Создание новых стеклокристаллических материалов (СКМ) с заданными свойствами требует изучения процессов кристаллизации стекол с последующей разработкой режимов термообработки. Свойства СКМ во многом зависят от характеристик выделяющейся кристаллической фазы, что обуславливает необходимость увеличения её содержания. Однако в случае прозрачных СКМ важно сохранить высокий коэффициент пропускания, что обуславливает необходимость разработки подходящего состава стекол и режима их термообработки, обеспечивающих получения прозрачных СКМ с высоким содержанием кристаллической фазы [1].

Одной из систем, представляющих особый интерес для получения в ней прозрачных СКМ с ценными спектрально-люминесцентными свойствами является R<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-XO<sub>2</sub> (R=Li, Na, X=Si, Ge) с высоким содержанием Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При соблюдении определенного соотношения Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Me<sub>2</sub>O в полученных на основе этой системы стеклах выделяются нанокристаллы  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, характеризующиеся большой шириной запрещенной зоны и собственной люминесценцией при возбуждении излучением только УФ-С диапазона, что обуславливает низкую чувствительности к природному УФ-фону и позволяет регистрировать излучение солнечно-слепого диапазона [2].

Как ожидается, увеличение содержания Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе исходных стекол (при сохранении соотношения Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O = 2/1) позволит повысить степень закристаллизованности при сохранении высокого светопропускания. Таким образом целью исследования является изучение кристаллизации стекол с высоким содержанием оксида галлия в системе R<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-XO<sub>2</sub> (R=Li, Na, X=Si, Ge) для получения прозрачного СКМ с повышенным содержанием кристаллической фазы и сравнение его свойств с образцом СКМ на основе стекла базового состава 7,5Li<sub>2</sub>O-2,5Na<sub>2</sub>O-20Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35SiO<sub>2</sub>-35GeO<sub>2</sub> (мол. %).

В работе выявлено, что с ростом содержания Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно ухудшается стеклообразующая способность расплава, одновременно содержащего Li<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O. Однако полная замена Li<sub>2</sub>O на Na<sub>2</sub>O позволяет получать инвертные стекла, содержащие до 50 мол.% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, практически без признаков фазового разделения. Установлено, что с увеличением Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до ~30 мол. % значительных изменений в последовательности фазовых превращений не происходит. Дальнейший же рост содержания Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе стекла изменяет природу уже первично выделяющихся фаз, среди которых кроме  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует и кристобалит. В результате был разработан состав стекла, содержащий 30 мол.% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, термообработка которого в области температур экзотермического пика позволяет получить прозрачную стеклокерамику (T = 80% при толщине 2 мм), люминесцирующую преимущественно под воздействием УФ-С излучения. Повышенное содержание нанокристаллов размером ~5 нм обуславливает увеличение интегральной интенсивности полосы люминесценции примерно в два раза по сравнению с базовым составом.

1. Berthier T, Fokin V. M, Zanotto E. D. New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 1721-1730

2. Teng Y. Self-assembled metastable  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoflowers with hexagonal nanopetals for solar-blind photodetection // Adv. Mater. 2014. V. 26 P. 6238-6243.

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

# ВЛИЯНИЕ ЭКВИМОЛЯРНОЙ ЗАМЕНЫ БРОМА НА ЙОД НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК СО СМЕШАННЫМИ ПЕРОВСКИТАМИ $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$

Харисова Р.Д.<sup>1</sup>, Бабкина А.Н.<sup>1</sup>, Зырянова К.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: harisovarufina@gmail.com

*A series of borogermanate glasses with mixed perovskite nanocrystals was investigated. Substitution of bromine for iodine leads to a red shift of emission spectra and an increase in quantum yield.*

Смешанные свинцово-галогидные перовскиты выделяются среди люминесцентных нанокристаллов яркими узкими полосами люминесценции и возможностью перестройки длины волны излучения во всем видимом диапазоне путем изменения состава [1, 2]. Соответственно, данные нанокристаллы имеют большой потенциал для создания различных оптических устройств, в том числе светодиодов, солнечных батарей, лазеров и микролазеров, люминофоров и многих других [3]. В данной работе были исследованы смешанные перовскитные нанокристаллы  $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ , полученные в борогерманатной матрице.

Выделение нанокристаллов происходило в стекле системы 6,67  $\text{ZnO}$ –5,81  $\text{Na}_2\text{O}$ –31,3  $\text{V}_2\text{O}_3$ –50,53  $\text{GeO}_2$  мол.% при отжиге стекла, а также во время дополнительной изотермической термообработки при различных температурах из диапазона 470–550 °С в течение одного часа в муфельной печи. Синтез самого исходного стекла проходил при температуре 950°С в стекритовых тиглях. Исследуемая серия содержала стекла с различным соотношением Br/I в нанокристаллах  $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ , где  $x = 1; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0$  (согласно расчету по составу шихты).

Спектры оптической плотности стекол были измерены на спектрофотометре Lambda 650 (PerkinElmer) в спектральном диапазоне 300–800 нм с шагом 1 нм. Для регистрации спектров люминесценции и возбуждения был использован спектрофлуориметр LS-55 (PerkinElmer). Абсолютный квантовый выход измерен на системе измерения абсолютного квантового выхода PL C9920-02G, -03G (Hamamatsu).

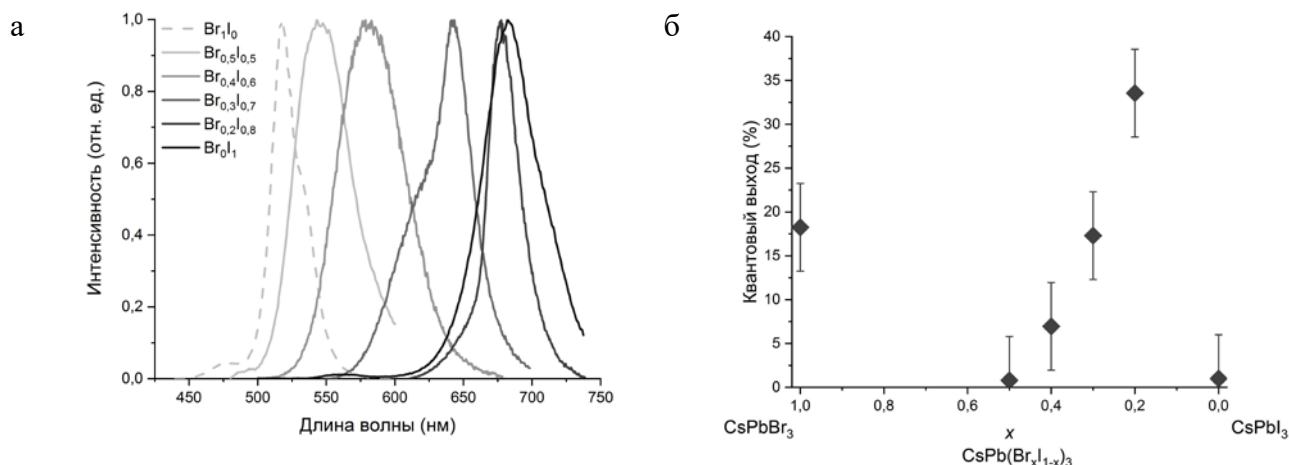


Рисунок 1. (а) Спектры люминесценции стеклокерамик с перовскитными нанокристаллами, полученными после термообработки при 470°С в течение 1 ч. (б) Зависимость квантового выхода этих стеклокерамик от молярного соотношения галогенов в нанокристаллах. Длина волны возбуждения в обоих случаях 410 нм.

На рисунке 1а представлены спектры люминесценции синтезированных стеклокерамик. Видно, что замещение брома йодом в перовскитах приводит к сдвигу максимума полосы люминесценции в длинноволновую область от 518 нм для чисто бромидных нанокристаллов до 683 нм для чисто йодидных нанокристаллов. Стоит отметить,

что увеличение температуры дополнительной термообработки стеклокерамик с 470 до 550°C приводит также к смещению в красную область – вплоть до 40 нм для отдельных образцов – вследствие квантового размерного эффекта.

Рисунок 1б, в свою очередь, демонстрирует зависимость квантового выхода люминесценции стеклокерамик для образцов, прошедших термообработку при 470°C. Из графика следует, что в смешанных нанокристаллах увеличение концентрации галогена с большим радиусом приводит к увеличению квантового выхода. Аналогичная зависимость наблюдалась и для образцов, прошедших термообработку при больших температурах.

Большинство полученных стеклокерамик имеют довольно большой квантовый выход для подобных нанокристаллов, выделенных в стеклообразной матрице, т.е. подобные борогерманатные стеклокерамики со смешанными нанокристаллами  $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$  являются перспективными материалами для создания источников излучения с перестраиваемым спектром.

1. Li X. et al.  $\text{CsPbX}_3$  quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes //Advanced Functional Materials. – 2016. – Т. 26. – N. 15. – С. 2435-2445.

2. Eperon G. E. et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells //Energy & Environmental Science. – 2014. – Т. 7. – №. 3. – С. 982-988.

3. Protesescu L. et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut //Nano letters. – 2015. – Т. 15. – №. 6. – С. 3692-3696.

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

## **ФАЗОВЫЕ НАНОНЕОДНОРОДНОСТИ В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ: СОЗДАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
e-mail: georgiy.shahgildyan@gmail.com*

*A brief review of the phase inhomogeneities which could be formed in oxide glasses is given in this work. Phase separation, crystallization, nanoparticles and nanopores formation are discussed.*

Фазовые нанонеоднородности, заметно отличающиеся по составу или структуре от окружающей их среды, могут оказывать колоссальное влияние на результирующие свойства системы, которая их объединяет. Особую роль формирование таких неоднородностей играет в разработке новых оптических материалов на основе оксидных стекол: направленное формирование фазовых нанонеоднородностей различного генезиса открывает возможности для истинного проектирования оптических материалов с управляемыми свойствами. Однако, несмотря на обилие исследований в этой области, в том числе с применением различных подходов к моделированию процессов формирования фазовых нанонеоднородностей [1], в настоящее время отсутствует адекватное описание как типологии таких неоднородностей, так и методов их формирования. В этой связи, в данной работе приведен обзор некоторых фазовых нанонеоднородностей, направленное формирование которых обеспечивает возможность создания оптических материалов с заданными свойствами.

I. Явление ликвация в оксидных стеклах, известное на протяжении длительного времени, всегда рассматривалось в качестве интересного для исследования объекта, предваряющего возникновение иных функциональных фазовых неоднородностей (кристаллических фаз или нанопор). Однако, современные исследования показывают, что ликвация в стеклах может самостоятельно рассматриваться как фазовая неоднородность,

способствующая тонкой настройке свойств оптических материалов. Так, ряд исследований продемонстрировал возможность значительного повышения механических свойств (предел прочности, микротвердость и др.) оптически прозрачных стекол благодаря термоиндуцированному формированию в них ликвационной структуры [2,3]. Аморфные фазовые нанонеоднородности, сформированные в стеклах системы  $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ , придают оптическим материалам нелинейно-оптические свойства, характеризующиеся сигналом генерации второй гармоники [4]. Инициирование ликвации в стеклах системы  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  с добавками  $TiO_2$  и  $AuCl_3$ , позволяет управлять положением полосы локализованного плазмонного резонанса формирующихся наночастиц золота, обеспечивая сдвиг максимума полосы в диапазоне 100 нм [5]. Этот эффект достигается за счет локального повышения показателя преломления в ликвационных областях, обогащенных  $TiO_2$ , что оказывает влияние на резонанс поверхностных плазмонов в наночастицах золота.

II. Формирование в стеклах нанокристаллов различной природы является одним из самых распространенных способов создания функциональных фазовых нанонеоднородностей, которые обеспечивают возникновение в стеклах новых свойств и их тонкую настройку. Классическим подходом к созданию таких неоднородностей является ситалловая технология, включающая в себя температурную обработку, в результате которой в объеме стекла возможно формировать диэлектрические, полупроводниковые или металлические нанокристаллы [6]. Помимо контроля за режимом температурной обработки таких систем, важным фактором становятся малые добавки в составе стекла. Так, недавно было показано, что добавки до 4,5 мол.%  $Al_2O_3$  в галиевогерманатное стекло, значительно влияют на формирование нанокристаллов  $\gamma-Ga_2O_3$ : фиксируется увеличение их концентрации и сужение распределения по размерам, что приводит к многократному увеличению интенсивности люминесценции материалов [7]. С другой стороны, локальный, пространственно-селективный нагрев стекол, который осуществляется с применением лазеров со сверхкороткими длительностями импульсов (пико- или фемтосекундными), обеспечивает формирование функциональных нанокристаллов в заданной области, что открывает пути для создания трехмерных фотонных структур. Так, недавно было показано лазерное формирование в стекле перовскитоподобных нанокристаллов, химический состав которых варьируется в зависимости от режимов лазерной обработки, что в свою очередь позволяет настраивать положение максимума полосы люминесценции в широком диапазоне от 470 до 700 нм [8], с возможностью создания микроразмерных светодиодов и дисплеев высокого разрешения. Точечное формирование наноразмерных кристаллов открывает возможности для создания широкого круга методик по сверхплотной записи и хранению данных в стеклах: благодаря спектрально-люминесцентным свойствам, которые иницируются локально при образовании фазовых нанонеоднородностей в виде кластеров или квантовых точек, возникают возможности по многомерному кодированию данных, используя различные разрядности интенсивности люминесценции наноструктур. Так, недавно показана возможность создания оптической памяти путем лазерной записи в боратном стекле кластеров серебра, емкость которой составляет более  $10 \text{ Гб/см}^3$  [9].

III. Пористость, обычно несвойственная для стекол, также может рассматриваться в качестве функциональной фазовой нанонеоднородности, значительно влияющей на свойства оптических материалов. Так, формирование наночастиц серебра или золота в порах нанопористых силикатных стекол, открывает возможность для создания эффективных подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния, которые используются при детектировании сверхмалых концентраций веществ [10], а осаждение в порах ионов переходных металлов позволяет при последующей температурной консолидации формировать оксидные стекла с высоким содержанием активаторов [11]. Нанопоры также играют большую роль в задачах лазерной записи функциональных объектов: денсификация пористой структуры позволяет создавать волноводные архитектуры с высоким пространственным разрешением [12], а возможность быстрого и воспроизводимого формирования наноструктур с высокими значениями фазовой задержки делает пористое стекло одним из перспективных кандидатов

для записи и хранения данных [13].

1. Kirchner K. A. et al. Beyond the Average: Spatial and Temporal Fluctuations in Oxide Glass-Forming Systems //Chemical Reviews. – 2022.
2. Zhang Q. et al. Influence of phase separation microstructure on the mechanical properties of transparent modifier-free glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. Т. 595. С. 121806.
3. Santos G. G. et al. Residual stress versus microstructural effects on the strength and toughness of phase separated  $\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses //Journal of the American Ceramic Society. – 2022.
4. Sigaev V. N. et al. Amorphous nanostructuring in potassium niobium silicate glasses by SANS and SHG: a new mechanism for second-order optical non-linearity of glasses //Journal of non-crystalline solids. 2002. Т. 306. №. 3. С. 238-248.
5. Shakhgildyan G. et al. Effect of Gold Nanoparticles on the Crystallization and Optical Properties of Glass in  $\text{ZnO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  System //Crystals. 2022. Т. 12. №. 2. С. 287.
6. Pan Q. et al. Nanocrystal-in-glass composite (NGC): A powerful pathway from nanocrystals to advanced optical materials //Progress in Materials Science. 2022. С. 100998.
7. Golubev N. V. et al. Effects of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on microstructure and luminescence of transparent germanosilicate glass-ceramics with incorporated spinel Ga-oxide nanocrystals //Ceramics International. 2022.
8. Sun K. et al. Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass //Science. 2022. Т. 375. №. 6578. С. 307-310.
9. Lipatiev A. S. et al. Single-Pulse Laser-Induced Ag Nanoclustering in Silver-Doped Glass for High-Density 3D-Rewritable Optical Data Storage //ACS Applied Nano Materials. 2022.
10. Pshenova A. S. et al. Luminescence enhancement and SERS by self-assembled plasmonic silver nanostructures in nanoporous glasses //Plasmonics. 2019. Т. 14. №. 1. С. 125-131.
11. Plastinin E. A. et al. Ce-doped porous glass and optical fibers //Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. Т. 579. С. 121369.
12. Lijing Z. et al. Optical sensitivity of waveguides inscribed in nanoporous silicate framework //Nanomaterials. 2021. Т. 11. №. 1. С. 123.
13. Fedotov S. S. et al. Laser-induced cavities with a controllable shape in nanoporous glass //Optics Letters. 2020. Т. 45. №. 19. С. 5424-5427.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00236.*

## **СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО МАТРИЧНОГО КАРКАСА В СОСТАВЕ МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ**

**Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е.**

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

*The paper presents the results experimental studies of the synthesis fibrous matrix framework in the composition of mullite ceramics by the plasma melting method.*

Муллит как материал, обладает высоким сопротивлением ползучести, хорошей стойкостью к тепловому удару и малым ослаблением прочности при высоких температурах, что привлекает внимание ученых со всего мира. Однако получение муллита, осложняется высокой температурой начала синтеза  $>1373\text{ K}$  (без учета добавок), достижение и поддержание которого является энергозатратным процессом. В работе [2], показана возможность применения энергии термической плазмы при плавлении тугоплавкого алюмосиликатного сырья. Таким образом, целью данной работы является рассмотрение возможности синтеза муллитовой керамики из распространенного природного материала методом плазменной плавки шихты.

В качестве исходного сырья использовались: бёмит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 88,45$ ) и мелкозернистый кварцевый песок ( $\text{SiO}_2 \sim 96,88$  мас. %). На основе выбранных материалов изготавливалась шихта в стехиометрическом соотношении  $N = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3$ . Экспериментальные исследования проводились на оригинальном электроплазменном стенде. На рис. 1, а представлена фотография экспериментального стенда, включающего: электродуговой плазмотронс диаметром сопла 5 мм (катод), графитовый тигель объемом  $55,9\text{ см}^3$  (анод), источник питания CUT 160. Проведенные комплексные исследования оптимизации процесса



плавления шихты, показали, что оптимальным режимом плавления 8 г исходного материала является: сила тока 80 А, напряжение 100 В и время воздействия плазменного потока 60 с.

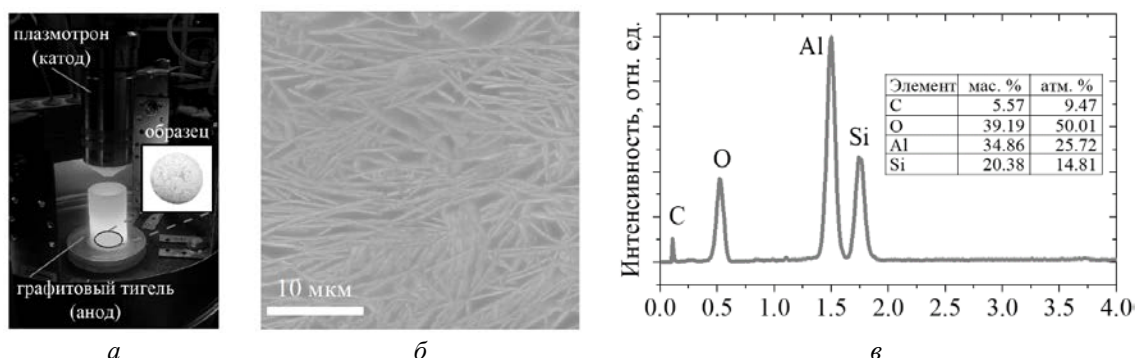


Рисунок 1. Фотография процесса синтеза муллитовых образцов (а); электронный снимок поверхности синтезируемого образца (б); энергодисперсионный рентгеновский спектр (в).

Морфология представлена четким разделением нитевидных кристаллов муллита, расположенных в монолитном аморфном каркасе (рис. 1, б). Элементный состав (рис. 1, в), полученный со спектральной области  $30 \times 30$  мкм, показал наличие следующих элементов: Al ~ 35, Si ~ 20 и O ~ 40 мас. %. Присутствие в составе углерода C ~ 5,6 мас. % обусловлено использованием графитового тигля. Таким образом, данное морфологическое сочетание фаз, позволяет армировать стеклофазу перколированными кристаллическими волокнами, а переходный слой между ними, только улучшает адгезионные свойства керамической матрицы в целом.

1. Sahoo S.P., Pradhan S., Mukherjee J., Rawat V.S. Enhanced lasing action in Cr: forsterite laser using temporally separated pump pulses // Optics and Laser Technology. 2022. V. 151. 108050.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FEMN-2022-0001).

## ДИНАМИКА ОХЛАЖДЕНИЯ ПОЛОЙ ЧАСТИЦЫ $\text{SiO}_2$ ПОСЛЕ ВЫХОДА ИЗ ЗОНЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВА

Шеховцов В.В.<sup>1</sup>, Антонов Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

*The paper presents results of mathematical modeling of dynamics of cooling and the formation temperature field in the volume of hollow  $\text{SiO}_2$  particle after leaving the high-temperature heating zone.*

В ранней работе [1] экспериментально исследовано влияние режимов обработки агломерированного порошка на морфологию получаемых полых частиц  $\text{SiO}_2$ . Основной проблемой при проведении экспериментов с полыми частицами  $\text{SiO}_2$  является их частичная или полная деформация сформированного твердофазного каркаса после выходы из зоны высокотемпературного нагрева. Очевидно, что это достигается за счет создания термических напряжений в каркасе и остаточным давлением в газовой полости, действующего на внутреннюю стенку полых частицы. Рассмотреть различные температурные режимы и динамику охлаждения целесообразно с применением численного моделирования. Целью настоящей работы является определение динамики охлаждения полых частицы  $\text{SiO}_2$  после выхода из зоны высокотемпературного нагрева.

Для описания процесса охлаждения частицы  $\text{SiO}_2$  после выхода из зоны нагрева

использовался коммерческий программный пакет для численного моделирования AnsysFluent. На рис. 1,а представлены зависимости времени  $t_{end}$  завершения процесса охлаждения частицы  $\text{SiO}_2$  до температуры 300К от радиуса частицы, который варьировался в диапазоне от 25 мкм до 100 мкм при различной толщине оболочки  $\Delta_p = R_p - R_h = 2R_p \cdot \delta$ , где  $\delta = 0; 0,1; 0,2$ ,  $R_p$  – внешний радиус частицы,  $R_h$  – радиус полый части. На рис. 1,б представлена динамика изменения температуры  $T$  в центре частицы для случая  $R_p=50$  мкм.

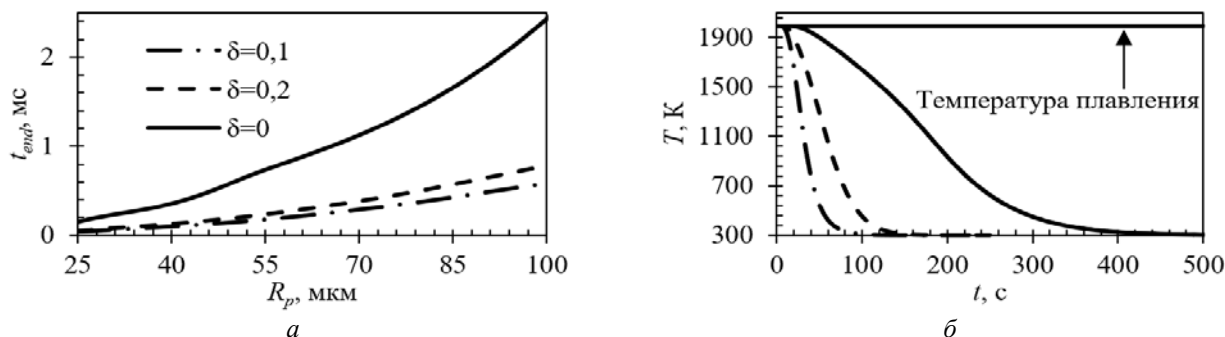


Рисунок.1. Зависимости времени завершения процесса охлаждения частицы  $\text{SiO}_2$  до температуры 300 К от радиуса частицы при различной толщине оболочки  $\delta = 0; 0,1$  и  $0,2$  (а) и динамика изменения температуры в центре полый частицы  $\text{SiO}_2$  для случая  $R_p=50$  мкм (б)

Полученные результаты свидетельствуют, что толщина оболочки существенно влияет на время завершения процесса охлаждения частицы  $\text{SiO}_2$ . С увеличением радиуса частицы от 25 мкм до 100 мкм разность между временами завершения охлаждения может достигать  $\Delta = 76\%$ . Полученные результаты позволяют определить следующий этап работы, связанный с детальным обоснованием (и, соответственно, описанием) постановки задачи о процессах в пленке расплава, образующейся на поверхности полых частиц, с учетом интенсивных фазовых превращений и в условиях смешанного (кондуктивного, конвективного и радиационного) теплообмена с испарением на внешней свободной поверхности.

1. Шеховцов В. В. Исследование влияния энергии термической плазмы на морфологию и фазовый состав алюмосиликатных микросфер // Стекло и керамика. 2022. Т. 95. № 7(1135). С. 51-57.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FEMN-2022-0001).

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К.

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия  
e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

*The paper presents the results of experimental studies of the plasma-chemical synthesis glass ceramics with dense packing of rhombo-dodecahedral  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  crystals.*

Синтез стеклокристаллических материалов системы  $\text{MgO-SiO}_2$  является актуальной задачей ввиду широкой сферы их применения во многих высокотехнологичных производствах [1–3]. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований, посвященные синтезу стеклокерамики системы  $\text{MgO-SiO}_2$  из расплава распространенного природного сырья (магнезит  $\text{MgCO}_3$ , кварцевый песок  $\text{SiO}_2$ ), полученного в среде термической плазмы атмосферного давления. Отметим, что упоминаний о возможной реализации такого метода получения стеклокерамического материала авторами

не обнаружено.

Для проведения серии экспериментальных исследований проведена изотермическая выдержка магнезита при 1273 К в течение 3 ч с целью разложения  $MgCO_3$  на  $MgO$  и  $CO_2$ . На втором этапе материалы смешивались в стехиометрическом соотношении  $MgO / SiO_2 \sim 1.34$ , что соответствует теоретическому составу форстеритовой керамики  $Mg_2SiO_4$ . Приготовленная шихта проходила помол в планетарной шаровой мельнице до фракции менее 71 мкм. Полученный порошок гранулировался через лабораторное сито с размером ячейки 2 мм для того, чтобы исключить выдувание его из зоны плазменного воздействия. В качестве связующего использовался поливиниловый спирт марки 6/1, применяемый при формовке порошков для керамики. Полученный агломерированный порошок массой 7 г засыпался в графитовый тигель (анод) и производился запуск электродугового плазмотрона (катода). Параметры эксперимента соответствовали: сила тока 100 А, напряжение 120 В, расход плазмообразующего газа – воздух 12 л/мин., время плавления 30 с. В процессе экспериментов фиксировалась температура внешней стенки графитового тигля методом инфракрасной термометрии (пирометр GM 2200, диапазон измерения 200–2200 °С). Температура внешней стенки графитового тигля в течение 30 с при рассматриваемых параметрах составляет  $2320 \pm 23$  К, после окончания воздействия плазменной дуги скорость остывания тигля составляет  $286.6 \pm 5$  К/с. При данных параметрических характеристиках эксперимента на выходе получают полусферические образцы: диаметр / толщина 25 / 12 мм, масса  $6.5 \pm 0.3$  г, объемная плотность 3.35 г/см. Полученные образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным анализом (Quanta 200 3D, США).

Морфология частиц исходного магнезита и кварцевого песка (рис. 1, а) представлена слоистой структурой плотно-структурированных призматических агломератов. По результатам энергодисперсионного анализа (область спектра  $130 \times 100$  мкм), в составе магнезита и кварцевого песка доминируют O, Mg и Si, соответственно, а также присутствуют в количестве долей и единиц массовых процентов Al, Ca, Fe. По данным сканирующей электронной микроскопии, поверхность синтезируемого керамического образца представлена плотной упаковкой ромбо-додекаэдрических кристаллов размером  $a = 237 \pm 13$ ,  $b = 179.2 \pm 15.5$  мкм. Согласно данным энергодисперсионного спектра с поверхности кристалла (область спектра  $80 \times 75$  мкм), элементный состав соответствует O ~ 38.28, Mg ~ 32.49, Si ~ 29.23 мас.%, что характерно для фазы  $Mg_2SiO_4$ . Полученные электронные снимки (рис. 1, в) поверхности скола синтезированного образца свидетельствуют о формировании плотного каркаса с четким линейным расположением сферических включений, в центре которых расположен рубец (скопление кристаллических фаз, которые кристаллизуются в начальный период охлаждения расплава).

Снятый энергодисперсионный спектр (рис. 1, г) поверхности сферических включений свидетельствует о доминировании Si ~ 34.19 мас. % по отношению к Mg ~ 17.04 мас. %, что характерно для состава  $MgSiO_3$ . Элементный состав фазы, равномерно обтекающей данные включения, соответствует Si ~ 22.68, Mg ~ 32.29 мас.%, что типично для  $Mg_2SiO_4$ . В обоих случаях присутствуют примеси Al, Ca, Fe, концентрация которых не превышает 2 мас.%, что обусловлено исходным содержанием используемых материалов.

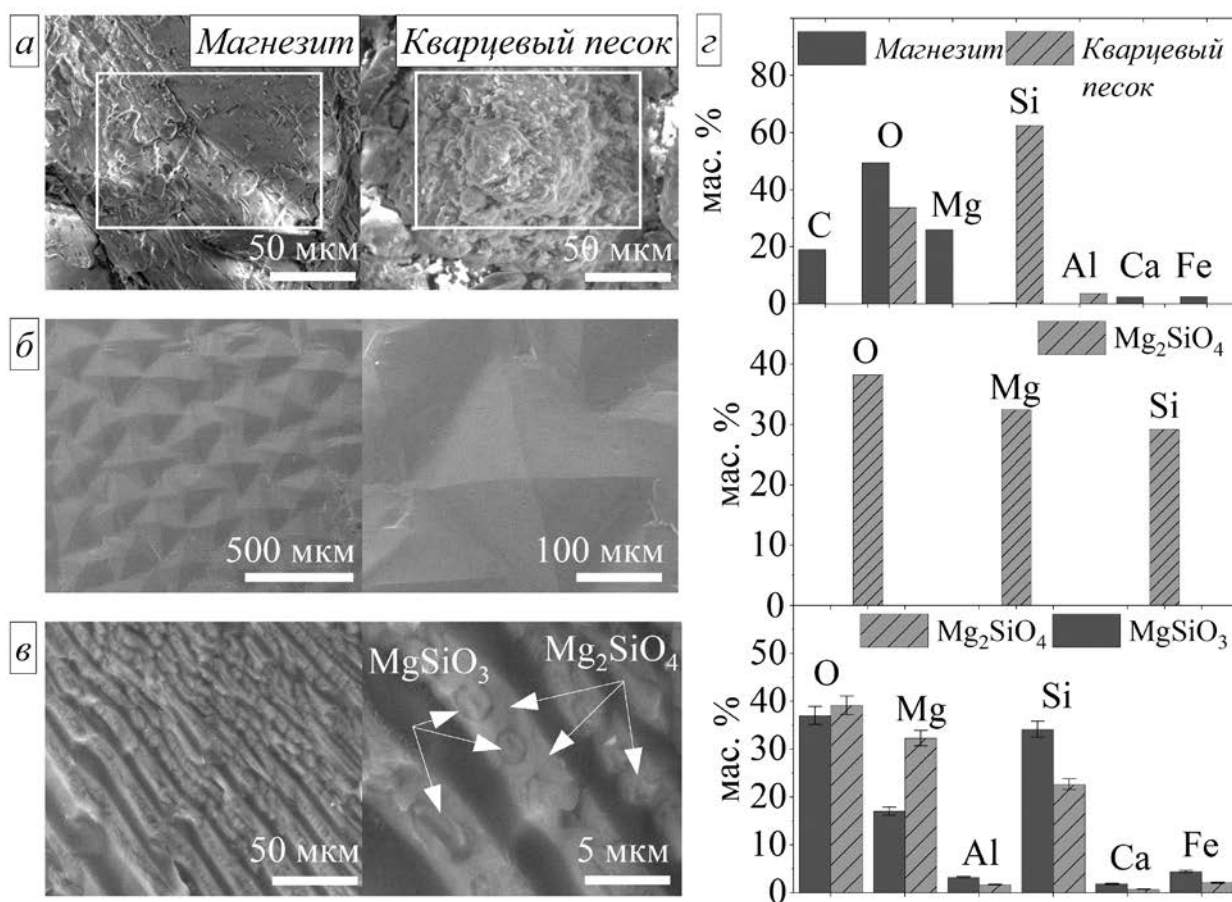


Рисунок. 1. Результаты сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа.  
*a* – снимок поверхности частиц исходных материалов; *б* – снимок поверхности синтезированного керамического образца; *в* – снимок поверхности скола синтезированного керамического образца;  
*г* – энергодисперсионные спектры соответственно

В результате проведенных экспериментальных исследований показана возможность синтеза стеклокерамики системы  $MgO-SiO_2$  из магнезита и кварцевого песка методом плазменной плавки. Согласно данным электронной микроскопии, в процессе кристаллизации расплава со скоростью  $286.6 \pm 5$  К/с морфология поверхности представлена плотной упаковкой ромбо-додекаэдрических кристаллов  $Mg_2SiO_4$  (отсутствует открытая пористость). При этом внутренний каркас матрицы характеризуется наличием плотного каркаса с четким линейным расположением сферических включений, соответствующих фазе  $MgSiO_3$ . Полученные результаты представляют интерес для развития технологий синтеза стеклокерамических материалов.

1. Sahoo S.P., Pradhan S., Mukherjee J., Rawat V.S. Enhanced lasing action in Cr:forsterite laser using temporally separated pump pulses // *Optics and Laser Technology*. 2022. V. 151. 108050.
2. Huh Y., Hong K.J., Han M.S., Kang S. Formation mechanism and microstructure of a forsterite film in grain-oriented electrical steel // *Thin Solid Films*. 2022. V. 752. 139258.
3. Nguyen M., Sokolář R. Corrosion Resistance of Novel Fly Ash-Based Forsterite-Spinel Refractory Ceramics // *Materials*. 2022. V. 15. N. 4. 1363.
4. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б. Синтез алюмомагнезиальной керамики  $MgAl_2O_3$  в среде термической плазмы // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2022. Т. 24. № 3. С. 138-146.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FEMN-2022-0001).

# ДИНАМИКА НАГРЕВА И ПЛАВЛЕНИЯ ЧАСТИЦЫ SiO<sub>2</sub> В ПОТОКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Шеховцов В.В.

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

*The paper presents physical and mathematical model of the dynamics heating and melting an agglomerated SiO<sub>2</sub> particle in thermal plasma flow.*

В настоящее время при создании новых технологий производства конструкционных материалов и покрытий широко используются полые микросферы. Исследования технических и технологических аспектов получения микросфер из тугоплавких оксидных соединений с применением высококонцентрированных потоков термической плазмы ( $T_g \geq 5000$  К) являются актуальными. В работе [1] предложена физико-математическая модель динамики движения, нагрева и плавления одинарной агломерированной частицы вдоль оси  $x$  потока термической плазмы с целью сокращения времени отработки технологических параметров плазменного воздействия на агломерированные частицы. На основе предложенной модели произведены численные расчеты динамики нагрева и плавления частицы SiO<sub>2</sub>. На рис. 1 представлена динамика нагрева частиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, движущихся вдоль оси  $x$  плазменного потока с заданным профилем температуры и скорости при технологическом режиме: мощность плазмотрона 23,5 кВт; тепловое КПД 63,1%; среднемаховая температура и скорость плазменной струи 6700 К и 515 м/с соответственно. Численные расчет производились для исходных агломерированных частиц: пористость  $\Pi=0-0,4$ ; диаметр частиц  $D_{p0}=50-150$  мкм.

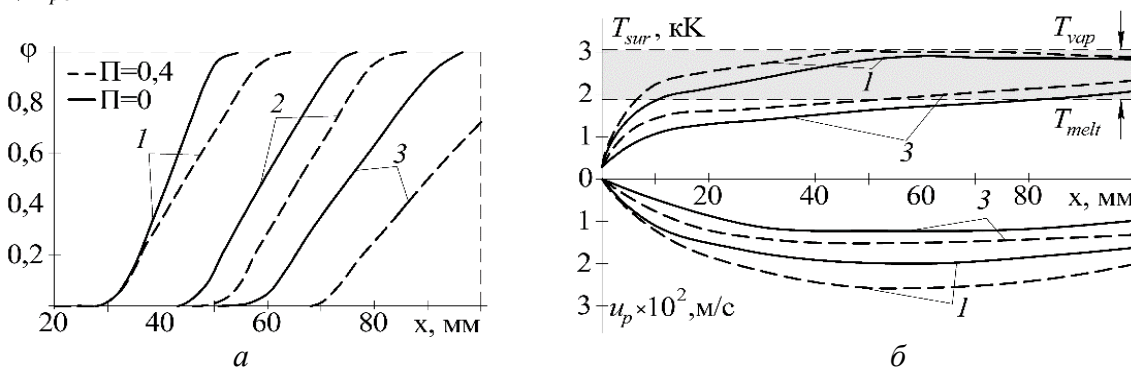


Рисунок 1. Зависимость динамики движения, нагрева и плавления агломерированной частицы  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> пористостью  $\Pi=0$  и  $\Pi=0,4$  от координаты вдоль оси  $x$ :  $a$  – доля расплавленной массы частицы;  $b$  – температура поверхности и скорость частицы. 1 –  $D_{p0}=50$  мкм; 2 – 100 мкм; 3 – 150 мкм

Анализ полученных данных позволил установить, что температура поверхности  $T_{surf}$  пористой частицы достаточно стремительно достигает  $T_{surf} > T_{melt}$  от места ввода в плазменную струю, однако при рассмотрении формирования расплавленной массы  $\phi$  частицы наблюдается противоположная ситуация. С увеличением  $D_{p0} \leq 100$  мкм можно наблюдать существенную разницу в доле расплавленной массы. Данный эффект связан с возникновением градиента температуры в пористой частице. Таким образом, при получении полых частиц из агломератов необходимо уделять внимание исходной пористости частиц. Частицы с меньшей пористостью разгоняются медленнее, скорость частицы прямо пропорциональна её исходной массе. Разность скорости сплошных и пористых частиц может достигать в зависимости от их диаметра и пористости  $\Delta = 20 \div 120$  %.

1. В. А. Архипов, С. С. Бондарчук, В. В. Шеховцов и др. Моделирование процесса получения полых частиц кремнезема в плазменном потоке. Часть 1. Динамика движения и нагрева пористых частиц // Теплофизика и аэромеханика. 2019. Т. 26. № 1. С. 147-160.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10102).

## ПОЛУЧЕНИЕ ВИСМУТ БАРИЙ БОРАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С АЛЮМОИТТРИЕВЫМ ГРАНАТОМ

Шумовская К.Ф.<sup>1</sup>, Комшина М.Е.<sup>1,2</sup>, Плехович А.Д.<sup>1</sup>, Кутьин А.М.<sup>1</sup>,  
Ростокина Е.Е.<sup>1</sup>, Балужева К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, Россия  
<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
e-mail: k.shumovskaya@yandex.ru

*A series of samples of BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ceramics with Er:YAG was obtained in different temperature conditions 700–1300 °C and chemical and phase transformations were investigated.*

Для решения комплекса материаловедческих задач в оптических устройствах и технике используют стеклокерамики, обладающие рядом преимуществ по сравнению с традиционными материалами. В связи с этим в настоящее время важной научно-технической задачей является разработка адекватных феноменологических моделей физико-химических процессов, лежащих в основе получения стеклообразных фотонных структур, а также методов и подходов к созданию новых стеклообразных материалов и элементов для фотоники. Одними из интересных соединений квантовой электроники и лазерной инженерии является, функциональные стеклокерамики на основе стекла BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и граната Er:YAG. Так целью работы являлось исследование химических и фазовых превращений и поиск температурных режимов синтеза при получении данных материалов.

В рамках данной работы были выбраны составы для получения новых стеклокерамик на основе Er:YAG и стекла системы BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с использованием базы данных SciGlass исходя из ряда физико-химических характеристик:  $T_g$ ,  $\rho$ , показателя преломления  $n$ . Исследованы химические и фазовые превращения, а также проведен поиск оптимальных режимов термообработки при получении данных материалов.

Методом горячей пропитки была получена серия образцов стеклокерамики BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Er:YAG в разных температурных режимах от 700 до 1500 °C (Рисунок 1). Исходными компонентами для получения образцов послужили керамика состава (Y<sub>0.5</sub>Er<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, прошедшая высокотемпературную обработку при 1100°C, и стекло состава 20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-65B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15BaO.

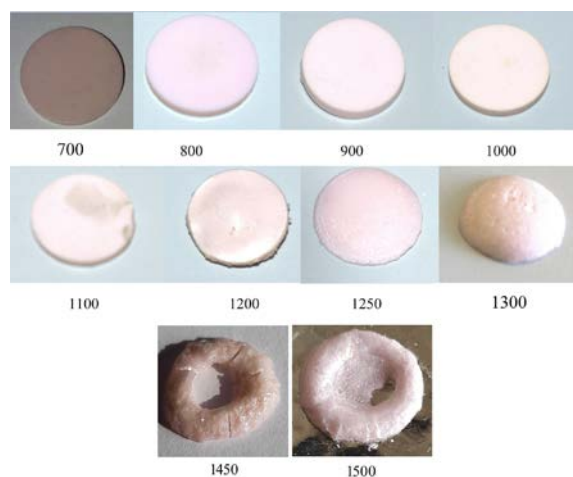


Рисунок. 1. Фотографии образцов стеклокерамик BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Er:YAG, полученных методом горячей пропитки в разных температурных режимах от 700 до 1500 °C.

Методами РФА и ДСК были исследованы тепловые процессы полученных образцов, связанные с формированием стеклокерамического материала при термической обработке. На термограммах (Рисунок 2) смеси стекла BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сформированного граната Er:YAG при температурах от 650 °C до 1020 °C наблюдается образование (Y,Er)VO<sub>3</sub>. При  $T = 1050$  °C – характерный пик формирования фазы граната Er:YAG, обусловленный ресинтезом



из  $(Y,Er)VO_3$ . При температуре свыше  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается убыль массы за счет испарения компонентов стекла. Можно предположить, что происходит распад  $(Y,Er)VO_3$ , а образующийся  $V_2O_3$  улетучивается вследствие его низкой устойчивости в данных условиях.

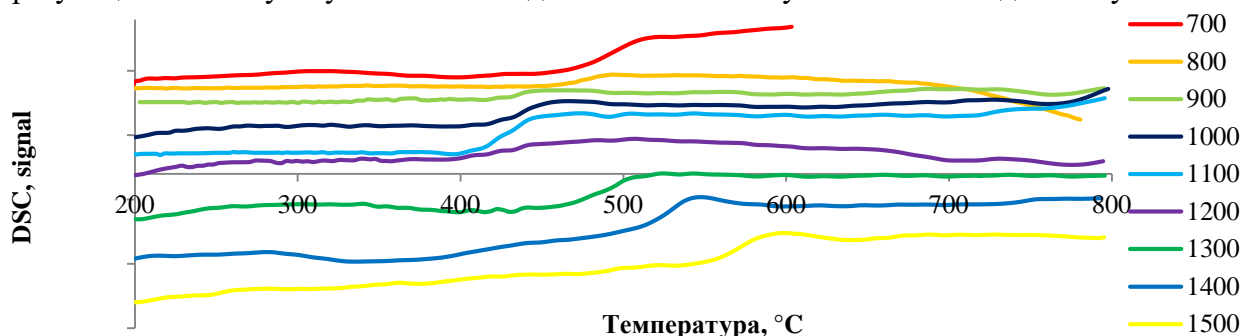


Рисунок 2. Термограммы образцов стеклокерамик  $BaO-V_2O_3-Bi_2O_3 - Er:YAG$ , полученных методом горячей пропитки из смеси стекла  $BaO-V_2O_3-Bi_2O_3$  и сформированного граната  $Er:YAG$  в разных температурных режимах от  $700$  до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Проведено исследование поверхности полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии. На микрофотографиях (Рисунок 3) наблюдается значительное увеличение размера и количества пор с ростом температуры, причем, для образцов, полученных при  $T = 1250\text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности видны полусферические воронки со средним диаметром  $15-30\text{ }\mu\text{m}$ , образующихся при кристаллизации свободного объема. Темные включения обогащены бором и, по-видимому, представляют собой  $V_2O_3$ .

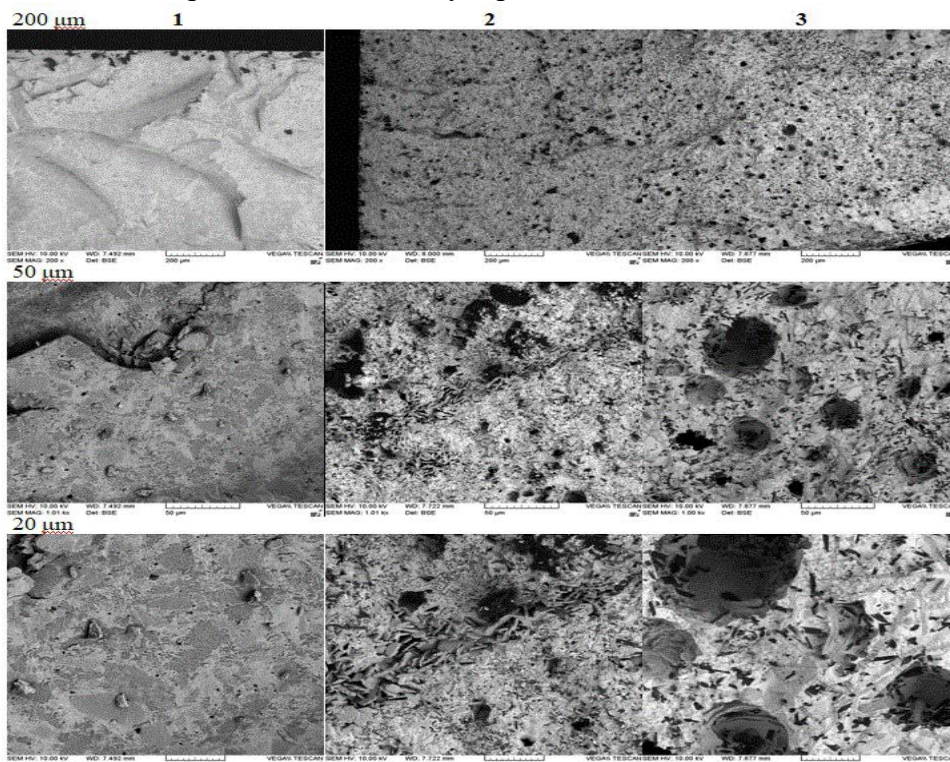


Рисунок 3. Микрофотографии образцов стеклокерамики  $20Bi_2O_3-65V_2O_3-15BaO-Er:YAG$ , полученных в различных режимах термообработки: 1 –  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 –  $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 –  $T = 1250\text{ }^\circ\text{C}$  (по вертикали).

В рамках данной работы определены температурные интервалы синтеза стеклокерамики с учетом возможных фазовых и химических превращений. Формирование соединений боратов с катионами иттрия и эрбия, являющихся эффективными преобразователями высокоэнергетического излучения в видимый свет, в процессе синтеза стеклокерамики является перспективным направлением дальнейших исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №20-73-10110).*





# 4

## Методы синтеза стекол. Технология и производство. Новые и специальные стекла, композиционные материалы







# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИАТОМИТА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ

Андреев Е.В., Хажиахметова Р.Ф., Власова С.Г.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
институт новых материалов и технологий, Екатеринбург, Россия  
e-mail: egor12a@mail.ru

*The work was carried out with local materials of the Ural deposit. On the basis of diatomite, glass was synthesized, which can be used for the manufacture of heat-insulating material.*

В данной работе был поставлен вопрос о возможности изготовления стекол из малокомпонентной шихты с целью последующего производства теплоизоляционного материала. Использование диатомита Камышловского месторождения в качестве основного компонента стекольной шихты для введения  $\text{SiO}_2$  даёт возможность заменить дорогостоящий кварцевый песок [1].

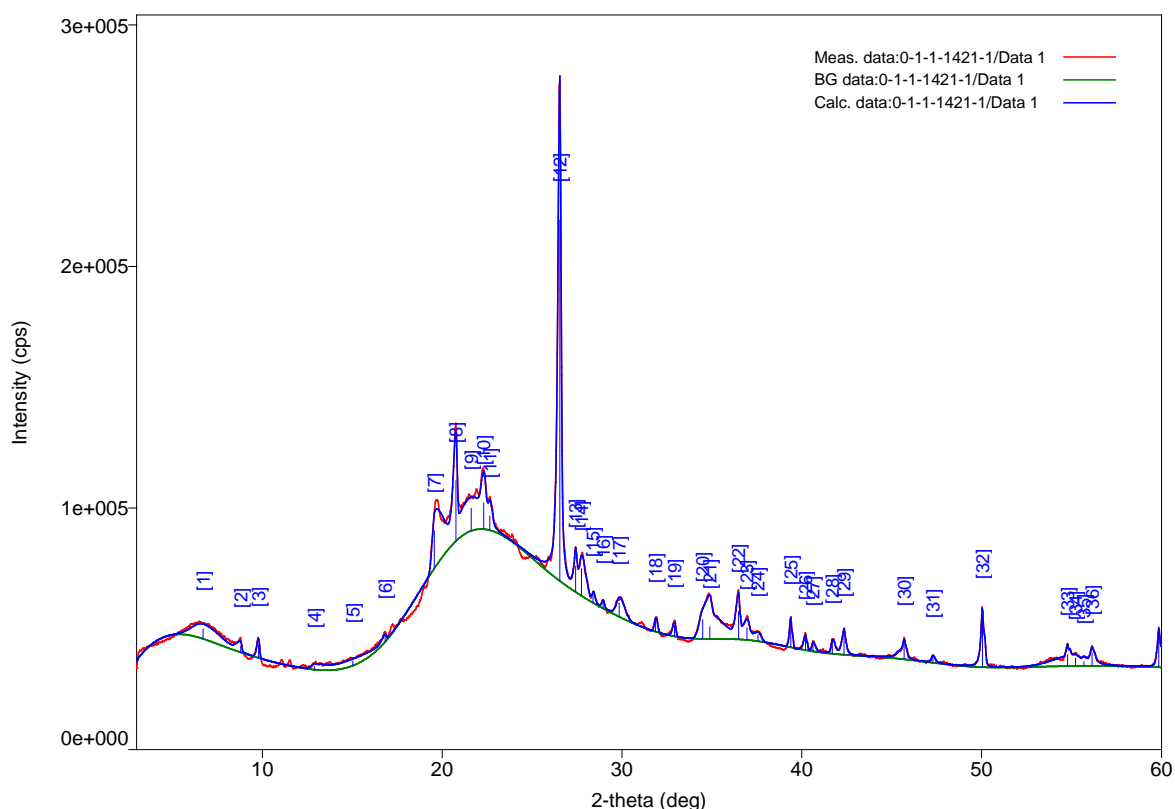


Рисунок 1. Рентгенофазовый анализ пробы диатомита

Было изучено несколько проб диатомита. Исходя из данных РФА (рис. 1), часть  $\text{SiO}_2$  находится в аморфной фазе. В зависимости от места залегания, пробы отличаются содержанием аморфной фазы  $\text{SiO}_2$  от 5–20 %. Это может сказаться на температурных особенностях синтеза. В состав диатомита входят кристаллические фазы: кварц, монтмориллонит, ростит, стильбит.

Стекольная шихта составлялась согласно химическому составу пеностекла [2] из традиционных сырьевых материалов (полево шпат, доломит, известняк, мраморная крошка, сульфат натрия, сода и др.) в разных комбинациях. от пяти до трёх компонентной, со стеклобоем и без него. Удовлетворительные результаты были получены для нескольких, но с учётом экономической оценки выбор остановлен на трёхкомпонентной. Стёкла, синтезированные из этой шихты, не уступают по своим физико-химическим свойствам [4]

стёклам, приготовленным из многокомпонентной шихты с добавлением стеклобоя. Повышение содержания в диатомите  $Fe_2O_3$  не сказывается особым образом на физических свойствах готового стекла, из которого будет получен пеностеклощебень, но появляется насыщенный тёмно-зелёный оттенок, при этом стекло остаётся прозрачным, температура варки снижается.

Рассчитанные данные практически совпадают с экспериментальными. Дилатометрические исследования показали, что температура стеклования равна  $554^{\circ}C$ , а исходя из графической зависимости вязкости от температуры, имеем  $555^{\circ}C$  (рис. 2). Температура синтеза составила  $1350^{\circ}C$ , отлив стекломассы при этом достаточно хороший, но с повышением температуры отлив улучшается. Свили и крупные пузыри в стекле не наблюдались. Интервал формования лежит в пределах  $10^4 - 10^{7,6}$  Пз, что согласуется с литературными данными [2, 3]. Следовательно, стекло можно использоваться для вспенивания и получения пеностеклощебня.

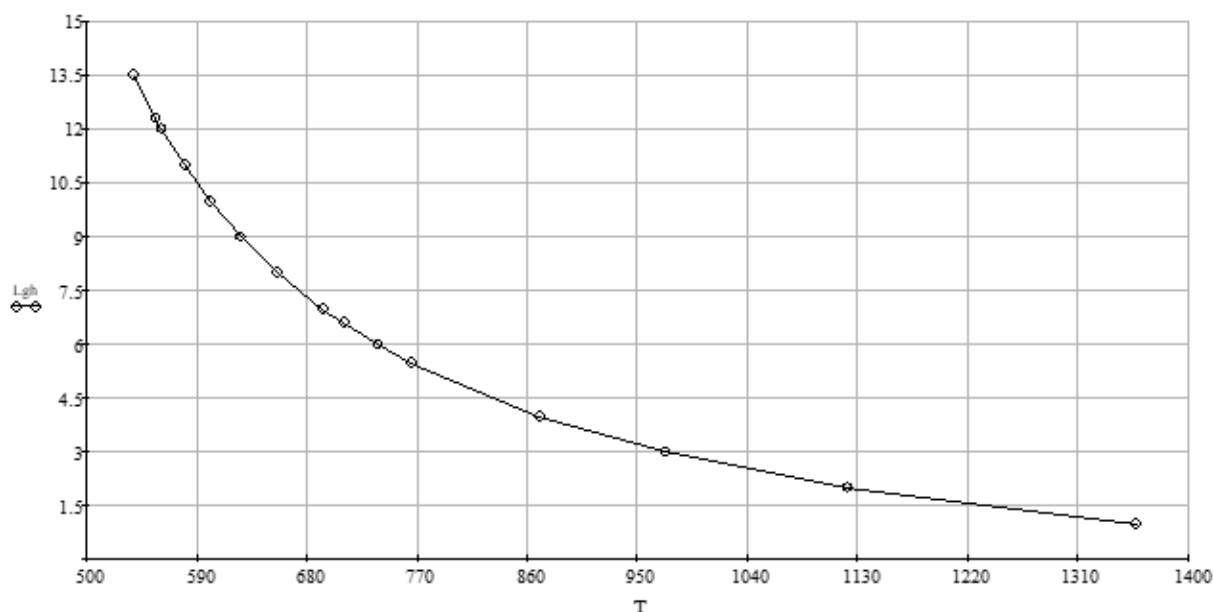


Рисунок.2. Зависимость вязкости расплава от температуры

Плотность стеклянной капли, рассчитанная аддитивным методом [4], составила  $2,6 \text{ т/м}^3$ . Коэффициент термического расширения, найденный с помощью дилатометрической кривой, равен  $98 \cdot 10^{-7} \text{ 1/град}$ .

В состав трёхкомпонентной шихты для синтеза данного стекла вошли диатомит смешанной пробы, микрокальцит и сода кальцинированная. Получение стеклянной массы подходящего качества без использования стекольного боя подтверждает состоятельность выбранного состава.

1. Л.Г.Протасова. Сырьевые материалы для стекольной промышленности Учебное пособие/. Екатеринбург: УГТУ, 2000. 50с.
2. Демидович Б.К. Пеностекло – технология и применение / Б.К. Демидович, Н.П. Садченко. М.: ВНИИ ЭСМ, 1990. 45с.
3. С. Г. Власова. Основы химической технологии стекла: учебное пособие / Екатеринбург: Издательство Урал. ун-та, 2013. 108 с.
4. Физико-химические свойства стёкол: методические указания / сост. В. А. Дерябин, М. Ю. Углинских, О. Л. Парамонова. Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2008. 48 с.

## БОРОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО КАК МАТРИЦА ДЛЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Арчелков В.Б.<sup>1</sup>, Клинков В.А.<sup>1</sup>, Седегова Т.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: seva.archelkov@gmail.com.

*The CsPbBr<sub>3</sub> nucleation in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZnO-NaBr glass system was carried out by heat treatment. Regimes for the synthesis of nanocrystallized glasses were developed.*

Люминесцентные материалы являются одними из главных объектов исследований последних лет в области оптоэлектроники. Сфера применения таких материалов обширна - лазеры, фотодетекторы, дисплеи, солнечные элементы и светодиоды видимого спектра [1]. Вопросу получения высокоэффективных и стабильных во времени люминесцирующих материалов посвящено большое число прикладных и фундаментальных работ. Одним из направлений исследований в области новых источников излучения видимого спектрального диапазона является получение низкоразмерных кристаллов и нанолуминофоров. Решению данной проблемы уделяется большое количество статей и в их число входят работы, посвященные формированию низкоразмерных люминесцирующих источников излучения видимого диапазона спектра в различных твердотельных матрицах [2].

Наибольший потенциал для такого применения имеют боросиликатные стёкла благодаря своим особым свойствам: высокой устойчивости к кристаллизации, низкому коэффициенту теплового расширения, химической стабильности, высокой оптической однородности, прозрачности в видимом спектре, технологичности получения и высокой механической прочности [3].

Боросиликатные стекла - широко известный материал, который активно исследуется в качестве матрицы для нуклеации наноструктур. Отмеченный класс стекол используются в оптоэлектронных устройствах, сенсорах и вакуумных приборах [4].

В данной работе проводятся результаты исследования стеклообразной системы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZnO-NaBr в контексте стабильной матрицы для формирования люминесцирующих нанокристаллов галогенидных перовскитов состава CsPbBr<sub>3</sub>.

Образцы стекол получали методом твердотельного высокотемпературного синтеза при T = 1200 °C в печи электросопротивления в воздушной атмосфере. В качестве компонентов для формирования галогенидных перовскитов были выбраны такие соединения как PbBr<sub>2</sub>, NaBr, CsNO<sub>3</sub>.

В ходе работы был синтезирована серия образцов стекол с различным содержанием NaBr, изучены их спектральные и оптические свойства. На основе анализа характеристик данной серии образцов была определена область составов, оптимальных для нуклеации в них перовскитных квантовых точек по их реологическим характеристикам. Стоит отметить, что полученные составы стекол исследованы впервые и не описаны в литературе.

Основным результатом работы является получение образцов стекла, содержащего низкоразмерные кристаллы CsPbBr<sub>3</sub>, который определялся методом рентгенофазового анализа. При возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм получен спектр люминесценции, максимум которого находился в зеленой области спектра.

1. Zaid M. H. M. et al. Synthesis, mechanical characterization and photon radiation shielding properties of ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system // *Optical Materials*. 2021. Т. 122. С. 111640.

2. D. Chen et al. Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) perovskite quantum dots through fluorine doping, *Nanoscale* 11 (37) (2019) 17216–17221.

3. Karasu B. et al. Past and present approaches to borosilicate glasses // *El-Cezeri*. 2020. Т. 7. №. 2. С. 940-969.

4. Motokawa R. et al. Nanoscopic structure of borosilicate glass with additives for nuclear waste vitrification // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022. Т. 578. С. 121352.

Работа выполнена в рамках государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

## РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ge-As-Sb-S ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ

Благин Р.Д., Караксина Э.В., Курганова А.Е., Плехович А.Д., Ширяев В.С.  
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых, РАН, Нижний Новгород, Россия  
e-mail: blagin.roman@gmail.com

*Novel Ge-As-Sb-S glasses and methods for their preparation in high-purity state are developed. The glass samples with low content of impurities and low tendency to crystallization are prepared.*

Халькогенидные стекла, характеризующиеся высоким пропусканием в средней ИК-области, низкой энергией фононов и высокой оптической нелинейностью, являются наиболее перспективными материалами для разработки фотонных устройств среднего ИК-диапазона – систем ночного видения, волоконных лазерных и люминесцентных источников излучения, генераторов суперконтинуума, волоконных сенсоров и пирометров [1-3]. Для создания волоконно-оптических лазеров и систем передачи лазерного излучения требуются материалы с высокими термо-физическими характеристиками и высокой лазерной прочностью. В настоящее время изучено множество стеклообразных бинарных и многокомпонентных халькогенидных систем. По данным [4], халькогенидные стекла на основе серы обладают более высокими термическими и механическими характеристиками, а также повышенной химической стабильностью, чем селенидные и теллуридные стекла.

Целью работы было получение и исследование высокочистых стекол системы Ge-As-Sb-S. На сегодняшний день стекла этой системы в литературе не описаны. Были выбраны и получены стекла составов  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{23}\text{Sb}_6\text{S}_{61}$  и  $\text{Ge}_{13}\text{As}_{20}\text{Sb}_4\text{S}_{63}$ .

При получении стекол были испытаны различные методики синтеза, основанные на загрузке компонентов шихты и стеклообразующего расплава посредством дистилляционных методов, а также транспортных реакций [1, 5].

Были получены образцы стекол в форме стержней диаметром 17 мм и длиной до 100 мм. Химический состав стекол и содержание в них примесей металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Содержание примесей металлов было ниже предела обнаружения методики ( $<(0.01-0.1) \text{ ppm}(\text{wt})$ ). Оптическую прозрачность стекол исследовали на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker) в диапазоне 2–10 мкм. Наименьшее содержание газообразующих примесей было достигнуто в образце, полученном из дополнительно очищенных исходных веществ с использованием вакуумной загрузки германия через его моносульфид. Термические точки стекол определяли методом ДСК при скорости нагрева 10 град/мин. ДСК-кривые полученных стекол не содержат пиков кристаллизации. Температура стеклования стекол составляет 242°C для  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{21}\text{Sb}_6\text{S}_{63}$ , 244°C для  $\text{Ge}_{12,5}\text{As}_{20}\text{Sb}_4\text{S}_{63,5}$ , 239°C для  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{23}\text{Sb}_6\text{S}_{61}$ .

Полученные стекла системы Ge-As-Sb-S по чистоте, составу и свойствам пригодны для вытяжки из них волоконных световодов для передачи 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. Shiryayev V.S., Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., et.al. Core-clad terbium doped chalcogenide glass fiber with laser action at 5.38  $\mu\text{m}$  // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 567. P.120939.
3. 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.
4. Brilland L., Smektala F., Renversez G., et.al. Fabrication of complex structures of holey fibers in chalcogenide glass // Opt. Exp. 2006. V.14, P. 1280–1285.
5. Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., et.al. Preparation of REE-doped Ge-based chalcogenide glasses with low hydrogen impurity content, J. Non-Crystal. Solids. 2019. V. 525. P.119669.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект номер 22-12-20035).*

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СТАДИИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНОЙ ФРИТТЫ СПОСОБОМ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА

Боровой В.Ю.<sup>1,2</sup>, Казьмина О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия  
e-mail: borovoy-1995@mail.ru

*The possibility of obtaining a frit by method of induction heating has been established. High rates of the glass formation process in the melt are shown, which indicates of efficiency of the method.*

Известно, что лимитирующей стадией процесса варки силикатного стекла является стеклообразование. Растворение в силикатном расплаве кварцевого песка, как самого тугоплавкого компонента шихты, занимает в среднем около 70 % общего времени. Длительность стеклообразования так же характерна и в случае варки силикатной фритты, несмотря на то, что большинство составов относится к легкоплавким. Актуальным остается вопрос интенсификации процесса стеклообразования с использованием нетрадиционных способов нагрева шихты [1].

Цель – установить принципиальную возможность получения фритты боросиликатного состава способом индукционного нагрева.

В качестве объекта исследования выбрана боросиликатная эмаль, используемая для покрытия стальных труб следующего состава, масс. %: SiO<sub>2</sub> – 51,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,3; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10,8; Na<sub>2</sub>O – 13,2; K<sub>2</sub>O – 2,6; ZnO – 5; CaO – 3,8; MgO – 0,6; TiO<sub>2</sub> – 4,7; MnO<sub>2</sub> – 2,6; NiO – 1,1; CuO – 0,8; CoO – 0,8.

При получении фритты данного состава традиционным способом стеклообразование осуществляется во вращающихся стекловаренных печах при 1000 – 1500 °С в течение 3 часов для получения расплава фритты [2].

В работе применялась индукционная печь со следующими характеристиками: мощность – до 100 кВт; Частота тока – до 60 КГц. При нагревании стекольных шихт, включая шихту для получения фритты рассмотренного состава, образуется высокое количество газов, в первую очередь таких как CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Резкое нагревание шихты до температур свыше 1000 °С приведет к сильному вскипанию расплава, что небезопасно и может повлиять на однородность раствора. Поэтому шихту предварительно компактировали и термообработывали при 750 °С, в течение двух часов.

Полученный полуфабрикат шихты загружали в графитовый тигель объемом 0,25 л и нагревали электрическими токами, индуцируемыми переменным магнитным полем. Поведение шихты при нагревании описано в табл. 1., из данных которой видно, что при индукционном нагреве отсутствует обильное выделение газов, в течение 3 мин происходит полное плавление дегазированной шихты.

Таблица 1. Описание поведения шихты в процессе индукционного нагрева

| Время, мин | Мощность нагрева, кВт | Процесс   |
|------------|-----------------------|---|
| 0 – 2      | 3                     | Разогрев тигля до красного каления и оплавление шихты по краям тигля. |
| 3          | 3                     | Полное плавление шихты, отсутствие кипения.                           |
| 3,30       | 3                     | Слабое кипение, выделение газовых пузырьков.                          |
| 4          | 3                     | Усиленное кипение, укрупнение пузырей                                 |
| 5,15       | 2                     | Незначительное снижение кипения.                                      |
| 6,15       | 2                     | Слабое кипение расплава   |
| 7          | 3                     | Окончание кипения расплава.   |
| 8 – 9      | 3                     | Появление отдельных газовых включений.                                |
| 10         | -                     | Слив в воду.  |

Для получения стеклогранулята расплав сливали в холодную воду. Расплав достаточно легко выливается из тигля, это говорит о его низком коэффициенте вязкости, что связано с высокой температурой нагрева, которая составляла 1800 °С, продолжительность варки составила 10 мин. Фазовый состав стеклогранулята представляет полностью аморфную фазу, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1).

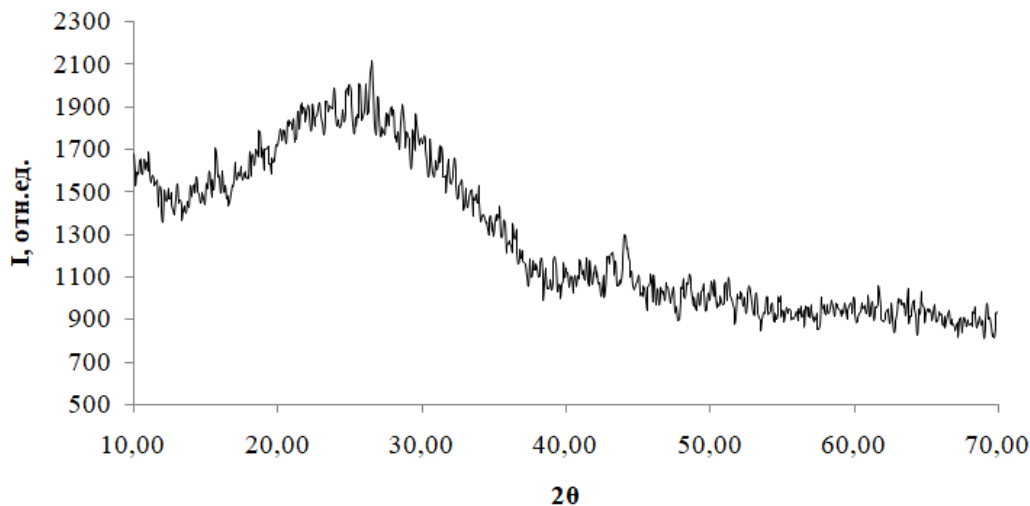


Рисунок. 1. Рентгенограмма фритты, полученной индукционной варкой

Фритта эмалевого покрытия, нанесенная на стальную подложку из порошка полученной фритты, отвечает необходимым требованиям по таким показателям как растекаемость (47 мм), коэффициент термического расширения ( $105 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) и не отличается от свойств эмали, полученной традиционным способом. Для сравнения проведена варка фритты исследуемого состава в электрической печи в корундовом тигле при 1300 °С, полная продолжительность варки составила 12 часов. Продолжительность стадии стеклообразования составила 3 часа, включая стадию осветления и гомогенизацию (выдержка при максимальной температуре 30 мин).

Таким образом, показано, что процесс стеклообразования при варке шихты в графитовом тигле с использованием токов высокой частоты 22,8 Гц протекает в среднем 60 раз быстрее по сравнению с продолжительностью процесса в корундовом тигле в электрической печи. Установлена возможность получения фритты способом индукционного нагрева. Индукционная плавка для периодического нагрева шихты и расплава показывает высокие скорости процесса стеклообразования и незначительное время пребывания расплава в графитовом тигле. Это указывает на высокий уровень энергоэффективности данного способа.

1. Волокитин О.Г. Физико-химические закономерности получения силикатных расплавов в низкотемпературной плазме и материалов на их основе: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: спец. 05.17.11 / О. Г. Волокитин ; Томский государственный архитектурно-строительный университет (ТГАСУ) ; науч. конс. Н. К. Скрипникова. — Томск: Б. и., 2015.

2. Rossi, S., Scrinzi, E. Evaluation of the abrasion resistance of enamel coatings // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 2013, Vol. 68, p. 74-80

*Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FEMN-2022-0001).*



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ LA-Q-ICP-MS И EPMA

Королева О.Н.<sup>1</sup>, Артемьев Д.А.<sup>1</sup>, Булатов В.А.<sup>1,2</sup>, Ширибазарова Э.Б.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Россия,  
г. Миасс, т. Ильменский заповедник

<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург  
e-mail: vladislavtatica@gmail.com

*The procedure and features of chemical analysis of boron-containing glasses are discussed. A number of glasses of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> systems were used as the studied materials.*

Борсодержащие стекла являются важными функциональными материалами, представляющими интерес для различных отраслей промышленности. Однако, зачастую их синтез затруднен несоответствием получаемого фактического состава заложенному вследствие высокой летучести бора и его соединений [1]. Актуальным является необходимость контроля составов полученных материалов с учетом ряда аналитических сложностей. Аналитические методы часто имеют проблемы с возможностью или низкой точностью определения легких элементов, имеющих важное значение в изготовлении промышленных стекол. Целью нашей работы стало установление особенностей и возможностей определения макрохимического состава борсодержащих стекол с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с применением лазерной абляции (LA-Q-ICP-MS). Для подтверждения результатов использовались данные электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (EPMA).

Для исследования были синтезированы стекла в системах Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Реактивы квалификации «хч» в необходимых пропорциях сплавляли в платиновом тигле в муфельной печи ПКЛ-1.2-12 при температуре 1200 °С до полной гомогенизации расплава. Рентгеноспектральный микроанализ образцов был выполнен в ЦКП «Геоаналитик» на микроанализаторе Cameca SX100 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка электронов на образце 40 нА с расфокусированным пучком 10 мкм. Масс-спектральный анализ состава образцов производился с помощью лазерной абляционной системы New Wave Research UP-213, сочлененной с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 7700х. Измерения проводились на Nd:YAG UV лазере с длиной волны 213 нм. В качестве внешнего стандарта использовались международный стандартный материал NIST SRM-610, а также внутрилабораторные стандарты, представленные природными кристаллами датолита и данбурита.

Главной сложностью при анализе химического состава стекол подобного состава является определение содержания бора. Для установления корректности значений определения бора были исследованы образцы природных минералов датолита и данбурита. Было показано, что при использовании NIST SRM-610 в качестве внешнего стандарта происходит систематическое занижение результатов по бору в минералах и исследуемых стеклах. Возможными факторами занижения при больших содержаниях являются матричные эффекты, связанные с различием структуры, состава, физико-химических свойств и различной степени абляции в стандартных образцах, природных боросиликатных минералах и изученных синтетических стеклах. Применяемая в работе методика детально обсуждалась в работе [2]. Использование данбурита в качестве внешнего стандарта позволило минимизировать проблемы, связанные с различным содержанием бора в стандартных и исследуемых образцах. Это подтверждают последующие результаты определения бора в природном датолите. Таким образом, более корректной является методика измерения и расчета состава стекол по данбуриту в качестве внешнего стандарта для бора и NIST SRM-610 – для остальных элементов, нормированные на 100 % оксидных форм этих элементов.

Очевидно, что реальные концентрации бора после синтеза значительно отличаются от

составов, заложенных в исходной шихте. Для исследуемых в работе стекол 1–8 потери бора по сравнению с заданной исходной шихтой изменяются от 13.5 до 32.2 отн. % при снижении заданного содержания бора в шихте от 16.1 до 4.9 мас. %. Этим объясняется закономерное завышение содержаний остальных химических элементов, входящих в состав стекол.

Результаты химического анализа изученных стекол, полученные EPMA и LA-ICP-MS методами, позволяют предположить, что количество потерь бора при синтезе стекол связано с его абсолютным содержанием в шихте. Зависимость количества потерь бора от его содержания по синтезу, определенная для исследуемых в данной работе образцов, может быть выражена экспоненциальной функцией, представленной на рисунке. Образец стекла, содержащий наименьшее количество бора «по синтезу», очевидно является исключением из наблюдаемой зависимости. Можно предположить, что большему содержанию бора в шихте, хоть и соответствуют большие потери при спекании и выдерживании расплава при температурах около 1200° С, но влияние на конечный состав стекол при этом оказывается минимальным. Тогда как для материалов, содержащих меньшие количества бора «по синтезу», его потери могут быть значительны и оказывать значительное влияние на структуру и свойства.

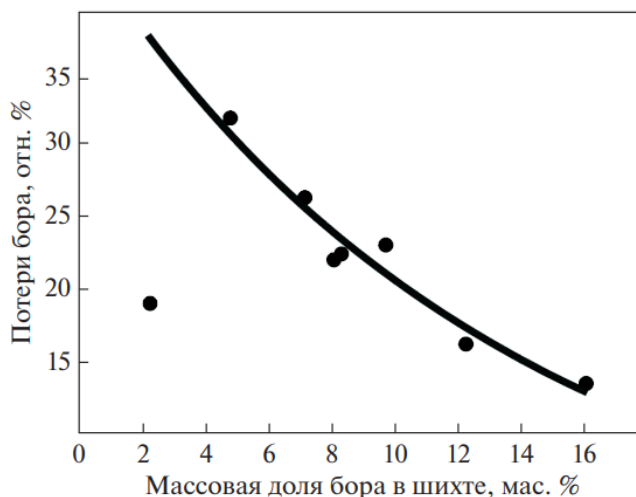


Рисунок. 1. Зависимость величины потери бора при стандартной методике синтеза борсодержащих стекол от заданного содержания бора «по синтезу».

Таким образом, по результатам проведенных исследований и сопоставлении результатов определения составов природных боросиликатов методами LA-Q-ICP-MS и EPMA, было установлено, что наиболее точный результат их состава был получен с использованием NIST SRM-610 и данбурита в качестве внешних стандартов. В связи с этим, истинный химический состав борогерманатных и борогерманосиликатных стекол определялся именно с использованием этой методики расчета. Исходя из полученных результатов химического состава, можно оценить уменьшение концентрации бора в стекле во время его синтеза при стандартном методе закалки расплава. Полученные нами результаты могут использоваться при синтезе борсодержащих материалов заданных составов, что позволит избежать значительного отклонения от прогнозируемых параметров.

1. Lee S.K., Kim H.N., Lee B.H., Kim H.-I., Kim E.J. Nature of Chemical and Topological Disorder in Borogermanate Glasses: Insights from B-11 and O-17 Solid-State NMR and Quantum Chemical Calculations // The Journal of Physical Chemistry B. 2010. Vol. 114. P. 412-420.

2. Королева О. Н. Артемьев Д. А. Булатов В. А. Особенности определения химического состава борсодержащих стекол методом LA-Q-ICP-MS // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 3. С. 286-298.

*Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.*

# ЛОКАЛЬНАЯ ЗАПИСЬ ОПТИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

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*

*In this work we show that direct laser writing in 2 wt.% CdS-doped silicate glass induces local changes of optical properties resulting in luminescence and retardance in the laser-written domains.*

Актуальным направлением современного оптического материаловедения является изучение процессов, протекающих при взаимодействии сфокусированного лазерного излучения, и оптически прозрачных диэлектриков, в частности стекол. В этом отношении особый интерес представляют фоточувствительные оксидные стекла, содержащие добавку полупроводниковых соединений. Известно, что эти материалы обладают уникальными оптическими свойствами, которые определяются размером полупроводниковых нанокристаллов, образующихся в их объеме вследствие диффузионно-контролируемых процессов при термической обработке стекол вблизи температуры стеклования. В то же время благодаря многофотонному механизму поглощения энергии лазерного излучения становится возможным пространственно-селективное формирование полупроводниковых нанокристаллов в объеме оксидных стекол, что может быть использовано для практического применения данного класса материалов в фотонике, интегральной оптике и для хранения информации [1].

Недавно в работах [2, 3] был предложен эффективный подход к пространственно-селективному формированию нанокристаллов в силикатном стекле в системе  $K_2O-ZnO-V_2O_5-SiO_2$ , содержащего добавку 4 масс.% (сверх 100%), под действием фемтосекундных лазерных импульсов, не требующий дополнительной термообработки после облучения. Записанные таким способом микроstructures характеризовались наличием люминесценции в видимом диапазоне и двулучепреломления, медленная ось которого зависела от плоскости поляризации лазерного пучка. Настоящая работа посвящена изучению возможности формирования микроstructures со сходными оптическими характеристиками в стекле того же состава, но с пониженным вдвое содержанием CdS.

Микромодифицирование структуры стекла осуществлялась с помощью установки на базе Yb:KGW фемтосекундного лазера Pharos SP, настроенного на генерацию  $10^1-10^6$  импульсов с энергией 20-400 нДж, длительностью  $\sim 180$  фс и частотой повторения 100 кГц. Лазерный пучок фокусировался в объем образца на глубину  $\sim 150$  мкм с помощью объектива Olympus LCPLN20XIR (N.A.=0.45). Ориентация плоскости поляризации лазерного пучка варьировалась путем вращения полуволновой пластины.

Было установлено, что в результате воздействия сфокусированного излучения фемтосекундного лазера вблизи перетяжки пучка происходит образование кольцевидных микроstructures, вытянутых вдоль направления распространения лазерного пучка, диаметром от 1,5 до 15 мкм, обладающих желтой окраской (при облучении образца стекла  $10^4-10^6$  импульсами) и люминесценцией в спектральном диапазоне 455-800 нм при возбуждении на длинах волн 400-410 нм. Методом оптической поляризационной микроскопии было выявлено наличие фазовой задержки и зависимость ориентации медленной оси двулучепреломления света от ориентации плоскости поляризации лазерного излучения для микроstructures, записанных  $10^4-10^6$  импульсами. В ходе исследования было изучено влияние энергии и числа лазерных импульсов на оптические характеристики микроstructures, и установлены режимы, обеспечивающие достижение максимальных значений интенсивности люминесценции и фазовой задержки в двулучепреломляющих областях. Сопоставление характеристик микрообластей, записанных в стеклах с добавками 2 и 4 масс.% CdS, показало

необходимость воздействия большего числа импульсов для появления окраски и, в среднем, более низкие значения фазовой задержки в микроструктурах, записанных в стекле с меньшим содержанием введенной добавки. При этом интенсивность люминесценции лазерно-индуцированных микроструктур имела практически одинаковый уровень для обоих составов. Условия записи, необходимые для возникновения фазового сдвига двулучепреломления, также не претерпели значительных изменений при уменьшении содержания CdS в модифицируемых лазерном пучком стеклах.

1. Philips K.C. et al. Ultrafast laser processing of materials: a review // *Advances in Optics and Photonics*. 2015. Т. 7. № 4. С.684-712.

2. Vetchinnikov M.P. et al. Direct laser-induced formation of CdS quantum dots inside silicate glass // *Optics Letters*. 2018. Т. 43. №. 11. С.2519-2522.

3. Lipatiev A.S. et al. Direct precipitation of CdS nanocrystals in glass by ultrafast laser pulses // *Materials Letters*. 2022. Т. 307. С.130974.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ 21-53-12026).*

## **ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСТРУКТУР, СФОРМИРОВАННЫХ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ, ДОПИРОВАННОМ ОКСИДОМ СЕРЕБРА**

Ветчинников М.П., Шахгильдян Г.Ю., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

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

*e-mail: vetchinnikov.maxim@yandex.ru*

*In this work we study the dependence of optical properties of domains laser-written in 0.1 wt. % Ag<sub>2</sub>O-doped silicate glass on the pulse repetition rate and pulse duration of the writing laser beam.*

Метод фемтосекундного лазерного модифицирования в последние десятилетия стал мощным инструментом для пространственно-селективного управления свойствами материалов и разработки принципиально новых фотонных устройств. Особый интерес представляют стекла, содержащие добавки благородных металлов и обладающие уникальными оптическими свойствами, которые определяются размером термически-индуцированных нанокластеров и наночастиц. Локальное формирование микроструктур на основе наноразмерных частиц благородных металлов в объеме стекол открывает возможность для создания интегральных волноводов, оптических переключателей, а также реализации оптической памяти [1].

В данной работе представлены результаты экспериментов по лазерному микромодифицированию структуры силикатного стекла в системе K<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, содержащего добавку 0,1 масс.% Ag<sub>2</sub>O (сверх 100%). Стекло было синтезировано варкой в электрической печи при температуре 1270°C с выдержкой в течение 1 часа. Микроструктуры записывались в объеме стекла сфокусированным пучком фемтосекундного лазера Pharos SP с рабочей длиной волны излучения 1030±2 нм, настроенного на генерацию 10<sup>6</sup> импульсов с энергией 100 нДж, частотой повторения импульсов 50-1000 кГц и длительностью 180-2000 фс. Лазерный пучок фокусировался на глубину ~150 мкм в объем стекла посредством объектива Olympus 20X с числовой апертурой 0,45. Ориентация плоскости поляризации лазерного излучения варьировалась путем вращения полуволновой пластины.

В результате воздействия лазерного излучения в объеме стекла был сформирован набор кольцевидных микроструктур диаметром от 3 до 8 мкм, характеризующихся наличием окраски и люминесценцией в спектральном диапазоне 455-800 нм при возбуждении на длинах волн 400-410 нм. Анализ сформированных микроструктур показал, что независимо от условий лазерного облучения максимальная интенсивность люминесценции достигается в области их периферии, что хорошо согласуется с полученными ранее данными [2]. Установлено отсутствие поляризационно-зависимого двулучепреломления для

сформированного массива микроструктур, ранее наблюдавшегося при фемтосекундном лазерном модифицировании содержащих серебро цинкофосфатных стекол [3]. Выявлено, что повышение частоты повторения импульсов с 50 до 1000 кГц и снижение их длительности с 2000 до 180 фс способствует возрастанию диаметра микроструктур. Аналогичная тенденция наблюдалась и для изменения интенсивности люминесценции микроструктур, за исключением случая воздействия на образец стекла лазерных импульсов с максимальной частотой повторения и минимальной длительностью. Наибольшие значения интенсивности люминесценции наблюдались для микроструктур, записанных лазерными импульсами с длительностью 180 фс и частотой повторения 500 кГц. Обнаруженные зависимости характеристик сформированных микрообластей от условий лазерной экспозиции, очевидно, связаны с изменением температуры в области воздействия лазерного пучка и, как следствие, изменением размеров образующихся нанокластеров серебра  $Ag_m^{x+}$ .

1. 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.

2. Lipatiev A.S. et al. Laser-assisted formation of luminescent domains in metal- or semiconductor-doped silicate and phosphate glasses // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Т. 2015. С. 012163.

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.

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

## **НОВЫЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФАТ- И ФТОРИД-ИОНАМИ**

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

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

*e-mail: girsovama@yandex.ru*

*New Bi-containing composites (BCs) were synthesized by an impregnation of the silica porous glasses followed by heat treatment (50–900°C). The luminescence and spectral properties of BCs are studied.*

В работе получены новые висмутсодержащие композиционные материалы (ВКМ) с переменным содержанием оксида висмута по технологии [1, 2] на основе матриц из силикатных пористых стекол (ПС). Синтез ВКМ выполнен путем пропитки пористых стекол без добавок (далее ПС 8В-НТ) и с малыми добавками  $P_2O_5$  и фторид-ионов (далее ПС-НФФ). Двухфазные стекла 8В-НТ и НФФ состава (по анализу, мас. %): 6.74  $Na_2O$ , 20.52  $B_2O_3$ , 0.15  $Al_2O_3$ , 72.59  $SiO_2$  и 6.77  $Na_2O$ , 24.71  $B_2O_3$ , 67.93  $SiO_2$ , 0.16 [F], 0.43  $P_2O_5$  соответственно по данным [3, 4] были изготовлены в заводских условиях по технологии варки оптических стекол. Матрицы ПС-8В-НТ и ПС-НФФ получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) пластин двухфазных стекол 8В-НТ и НФФ в водных растворах  $HNO_3$  при кипячении. Затем ПС 8В-НТ и ПС-НФФ промывали в дистиллированной воде, подвергали сушке на воздухе и в сушильном шкафу при 120 °С в течение 1 ч (ПС 8В-НТ-120, ПС-НФФ-120). Матрицы ПС 8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 обладают следующими параметрами пор: пористость  $W = 30\%$  и  $W = 30\%$ , удельная поверхность пор  $S_{уд.} = 200\text{ м}^2/\text{г}$  и  $S_{уд.} = 55\text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор  $D = 3\text{--}5\text{ нм}$  и  $D = 12\text{ нм}$  соответственно [3, 5, 6]. По данным химического анализа ПС-8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 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 [F], следы ( $\leq 0.01$ )  $P_2O_5$  [6]. Образцы ВКМ получены при комнатной температуре в подкисленных 0.01–0.5 М водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута. Затем серия образцов ВКМ была подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [1, 2]) при температурах  $T$  от 400 до 900 °С в воздушной (окислительной), либо в инертной (Ar) или

восстановительной ( $N_2$ ) атмосфере с различными изотермическими выдержками. Тепловая обработка ВКМ и ПС при  $T$  от 850 до 900 °С приводит к полному закрытию пор и получению монолитных кварцoidных ВКМ и стекол (КС).

Проведены исследования ВКМ методом оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000, измерения в спектральном диапазоне 250–1100 нм, наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Выполнены исследования ВКМ методом ближней ИК спектроскопии с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия) со спектральным разрешением  $2\text{ см}^{-1}$ . Изучены ИК спектры пропускания ВКМ в области частот 11000–4000  $\text{см}^{-1}$ . 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). Исследования ВКМ методами люминесцентной, оптической и ближней ИК спектроскопии проводили на образцах толщиной  $1.50 \pm 0.15$  мм при комнатной температуре.

Установлено влияние типа матрицы (ПС-8В-НТ-120, ПС-НФФ-120) на люминесцентные и спектральные свойства ВКМ в зависимости от их химического состава и режима термообработки. Методом оптической спектроскопии выявлено, что висмут в композитах находится в различных формах: сферические коллоидные частицы висмута,  $Bi^{3+}$ ,  $Bi^{2+}$ ,  $Bi^+$  ионы;  $Bi_5^{3+}$  поликатионы, димеры висмута. Методом ближней ИК спектроскопии у композитов идентифицированы колебания, характерные для поглощения висмутовых активных центров, ассоциированных с кремнием и димеров висмута.

Показано, что термообработка синтезированных материалов на воздухе или в атмосфере азота/аргона стимулирует процессы восстановления ионов висмута. В результате наблюдается последовательное появление полос люминесценции (УФ, сине-зеленой, оранжево-красной, БИК люминесценции) для различных температур отжига. В ПС матрице, содержащей примеси фосфат- и фторид-ионов, процесс восстановления  $Bi^{3+} \rightarrow Bi^{2+}$  происходит более эффективно по сравнению с базовой ПС матрицей без добавок, поэтому легированная ПС матрица может быть перспективной для получения активных сред с повышенной долей висмутовых активных центров, в предположении того, что в формировании активного центра участвует восстановленная форма висмута. Обнаружено, что синтез стеклообразных ПС матриц НФФ и 8В-НТ, содержащих ионы висмута, в потоке  $Ag$  и  $N_2$  приводит к появлению полос красной люминесценции и возбуждения люминесценции, характерных для ионов  $Bi^{2+}$ . Красная люминесценция была интенсивнее в образцах, приготовленных в потоке газа  $N_2$ , по сравнению аналогом, полученном в потоке аргона.

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.; заявка на патент РФ на изобретение № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.: ил.

2. Способ получения стеклообразного висмутсодержащего фотолуминофора / Гирсова М.А., Антропова Т.В., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.; заявка на патент РФ на изобретение № 2022113023; заявл. 13.05.2022.

3. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // Journal of Luminescence. 2018. Vol. 193. P. 29–33.

4. Антропова Т.В., Столяр С.В., Анфимова И.Н., Гирсова М.А. Влияние примесей  $P_2O_5$  и фторид-ионов на реологические свойства пористых стекол и висмутсодержащих композитов на их основе // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 4. С. 404–410.

5. Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Дикая Л.Ф. Влияние условий термообработки на оптические свойства висмутсодержащих композитов на основе высококремнеземных пористых стекол // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 6. С. 590–595.

6. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н. Спектрально-люминесцентные свойства нанокompозитных материалов на основе пористых силикатных стекол, легированных бромидом серебра и меди // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 560–573.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

## ДИНАМИКА ВСПЕНИВАНИЯ ЖИДКИХ ПОРООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПЕНОСТЕКЛА

Гольцман Б.М.<sup>1</sup>, Гольцман Н.С.<sup>1</sup>, Яценко В.С.<sup>1</sup>

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

*The dynamics of foaming of liquid foaming mixtures "waterglass - glycerol" was studied. The processes occurring during heating of mixtures at an initial temperature of 20 °C and 600 °C were described.*

Технология пеностекла, созданная в 1930-е годы И.И. Китайгородским, основана на высокотемпературном вспенивании пластичной стекломассы газами, выделившимися при разложении порообразователя. Веществами-порообразователями, способными выделять газообразные продукты при нагреве, могут выступать различные классы веществ, как тривиальные (щелочные и щелочноземельные карбонаты, углерод в различных формах), так и специфические (нитриды, карбиды, оксиды переходных металлов и т.д.).

Промышленное производство пеностекла в подавляющем большинстве случаев основано на применении углеродных порообразователей, что подтверждает более высокую практичность этих веществ. Чаще всего в качестве углеродного порообразователя используется сажа, основным преимуществом которой является высокая дисперсность, которой, впрочем, недостаточно, и необходим дополнительный помол.

Альтернативой твердым углеродным порообразователям являются органические жидкости, среди которых можно выделить глицерин. Их применение обеспечивает создание равномерной порообразующей пленки без ультратонкого помола, а также позволяет проводить вспенивание сразу по достижении требуемой вязкости стекломассы. Однако при использовании в качестве порообразователя чистого глицерина вспенивания стекла не происходит, и необходимо введение дополнительного компонента – жидкого стекла. В связи с этим целью данной работы является изучение динамики вспенивания смесей «жидкое стекло – глицерин» и описание основных стадий процесса.

Для исследования были выбраны четыре состава, представленные в таблице 1. Были использованы глицерин чистый и натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 3 и содержанием воды 55 %. Термическая обработка смесей велась путем их загрузки а) при комнатной температуре 20°C и б) в печь, разогретую до 600 °C и дальнейшего нагрева со скоростью 10 °C/мин. Загрузка смесей в зону высоких температур обусловлена спецификой вспенивания пеностекляных шихт, термообработка которых начинается в области 600-650 °C. Схема качественных изменений структуры смесей представлены на рисунке 1.

Таблица 1. Составы жидких порообразующих смесей.

| Компонент     | Содержание компонента, мас. %, в составе, № |    |    |     |
|---------------|---|----|----|-----|
|               | 1   | 2  | 3  | 4   |
| Жидкое стекло | 100   | 90 | 50 | 0   |
| Глицерин      | 0   | 10 | 50 | 100 |

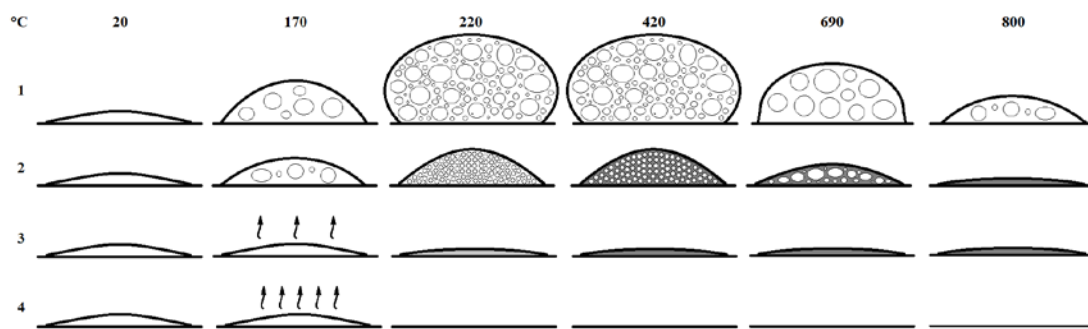


Рисунок 1. Схема термически обусловленных изменений в жидких порообразующих смесях

Анализируя динамику нагрева смесей от комнатной температуры, можно выделить следующие качественные изменения в структуре. По достижении температуры 180 °С в смесях, содержащих жидкое стекло, начинается процесс вспенивания, обусловленный испарением химически связанной воды [1]. При этом испарение физической воды при  $\approx 100$  °С не влияет на структуру. Дальнейший нагрев до 220 °С ведет к увеличению объема пены, которая затем остается стабильной до 640 °С (рисунок 1). Чистый глицерин при повышении температуры начинает испаряться и полностью испаряется при 220 °С. Пары глицерина, остающиеся в камере печи, исчезают при 400 °С, что обусловлено их термическим разложением [2]. У состава 3, содержащего 50 мас. % глицерина, процесс его испарения также присутствует. Однако по достижении 400 °С образовавшаяся пена постепенно окрашивается в коричнево-серый цвет. Процесс окрашивания связан, вероятно, с пиролизом глицерина внутри жидкого стекла. В составе 2, содержащем 10 мас. % глицерина, его испарения не наблюдается, но процесс окрашивания смеси при температуре выше 400 °С присутствует. При температуре выше 650 °С пены всех составов начинают оседать за счет размягчения массы силиката натрия. Оседание завершается при 890 °С.

При загрузке смесей сразу в зону высоких температур (600 °С) наблюдаются следующие процессы. Составы, содержащие жидкое стекло (составы 1, 2 и 3) начинают резко и интенсивно вспениваться. При этом хлопья вспененной массы отрываются от кипящей смеси и улетают. Вспенивание длится 60-70 секунд, после чего пена стабилизируется и в дальнейшем оседает аналогично образцам, нагреваемым от комнатной температуры. Образцы, содержащие смесь жидкого стекла и глицерина, окрашиваются в темный цвет. Чистый глицерин (состав 4) также самовоспламеняется, устойчиво горит в течение 20 секунд и полностью выгорает. Состав 3 также самовоспламеняется и горит, вспенивание смеси при этом весьма слабое. Воспламенение происходит за счет паров глицерина, накопленных в закрытом пространстве печи.

Установленные закономерности позволяют выявить факторы формирования пористой структуры пеностекла при использовании порообразующих смесей «жидкое стекло – глицерин». В частности, показано, что при использовании смесей с повышенным содержанием глицерина происходит его улетучивание и разложение (воспламенение). Жидкое стекло при нагревании формирует вспененную массу, а также ингибирует процесс разложения глицерина. За счет этого происходит формирование пористой силикатной массы, в которой удержаны порообразующие газы от дегидратации жидкого стекла и разложения глицерина, а также остаточный углерод, выполняющий функцию дополнительного углеродного порообразователя.

1. Mohsin H., Maron S., Maurin I. et al. Thermal behavior of waterglass: foaming and xerogel-to-glass evolution // Journal of Non-Crystalline Solids. 2021. Vol. 566. # 120872.

2. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Klimova L.V., Yatsenko L.A. Peculiarities of foam glass synthesis from natural silica-containing raw materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. Vol. 142(1). P. 119–127.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект номер 21-79-00004).*



## НАПОЛНИТЕЛЬ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТРОНЦЕВОАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

Зинина Э.М.<sup>1</sup>, Брусенцева А.Л.<sup>1</sup>, Савинков В.И.<sup>1</sup>, Клименко Н.Н.<sup>1</sup>, Сигаев В.Н.<sup>1</sup>,  
Бузов А.А.<sup>2</sup>, Чуев В.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>2</sup> Опытнo-экспериментальный завод «ВладМиВа», Белгород, Россия

e-mail: enzinina@mail.ru

*Glasses based on strontium-aluminum-borosilicate system for use as fillers of composite filling materials were developed.*

В реставрационной стоматологии все чаще применяют композитные материалы, состоящие из полимерной матрицы, неорганического наполнителя и связующего вещества - аппрета. Наполнитель, в качестве которого преимущественно используют стекло, оказывает существенное влияние на прочностные, теплофизические и эстетические свойства пломбы. Поэтому основным направлением усовершенствования композиционных стоматологических материалов является разработка состава наполнителя [1]. В качестве наполнителей традиционно используются алюмосиликатные стекла. Благодаря содержанию в составе оксидов стронция повышается рентгеноконтрастность стекла, увеличивается химическая стойкость и уменьшается их токсичность [2,3].

Целью работы является разработка стеклон наполнителя для стоматологического композитного материала на основе системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Для повышения технологических параметров стекла в его состав были введены оксиды бора, титана и циркония. Оксид бора в количестве до 10 мол. % позволяет снизить температуру варки и получить при этом стекло с высоким значением пропускания, что повышает прозрачность композитного стоматологического материала и улучшает его эстетические характеристики.

Варку стекла состава 50SiO<sub>2</sub> - 21Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15SrO - 11B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2TiO<sub>2</sub> - 1ZrO<sub>2</sub> мол.% вели в корундовом тигле объемом 300 мл при температуре 1500 °С в течение 60 мин. После выработки на металлическую плиту стекло отжигали 4 ч при температуре 550 °С, после чего были измерены его теплофизические и физико-химические характеристики: температура стеклования T<sub>g</sub>=743°С, ТКЛР  $\alpha=5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , плотность  $\rho=2662 \text{ кг/м}^3$ , n<sub>d</sub>=1,55, водостойкость – I гидролитический класс. Стекло характеризуется высокими значениями (более 80%) светопропускания и рентгеноконтрастности (530%). Полностью диффузный характер рентгеновских порошкограмм свидетельствует об аморфной природе материала.

Оценку основных технических свойств проводили на композиционном материале, полученном путем смешивания в установленных соотношениях синтезированного стекла, измельченного в два этапа до размеров 1÷40 мкм, с полиакриловой кислотой. Результаты испытаний композита свидетельствуют о хорошем согласовании свойств стеклон наполнителя и органической матрицы. Прочность композита при изгибе составила 53 МПа, при разрыве – 138 МПа. Адгезионная прочность соединения композита с твердыми тканями зуба достигает 22 МПа. Водопоглощение и водорастворимость композита составляют 17,59 мкг/мм<sup>3</sup> и 2,12 мкг/мм<sup>3</sup> соответственно.

Перечисленная выше совокупность свойств стекла и композита свидетельствует о перспективности его использования в качестве пломбирочного материала.

1. Properties of packable dental composites / К. К. Choi [et al.] // J. Esthet. Dent. 2000. Vol. 12. P. 216–226

2. Поюровская И.Я. Стоматологическое материаловедение: учебное пособие. — Гэотар Медицина, 2007 (2008). – 192 с

3. Пат. 2028981 Российская Федерация, МПК С 03 С 3/095, 3/09. Стекло преимущественно для наполнителей композиционных стоматологических материалов/ Сырицкий А.П.; заявитель и патентообладатель Сырицкий Алексей Петрович. – № 5064558/33; заявл. 13.07.1992; опубл. 20.02.1995, – 6 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (по договору 04/21 от 15.04.21).*

## СТЕКЛА ДЛЯ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ФОСФОРА

Зинина Э.М.<sup>1</sup>, Иванова Е.Д.<sup>1</sup>, Савинков В.И.<sup>1</sup>, Клименко Н.Н.<sup>1</sup>, Сигаев В.Н.<sup>1</sup>,  
Романенко А.А.<sup>2</sup>, Бузов А.А.<sup>2</sup>, Чуев В.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>2</sup>Опытно-экспериментальный завод «ВладМуВа», Белгород, Россия

e-mail: enzinina@mail.ru

*The effect of phosphorus oxide additives on the properties of fillers of glass ionomer cements as a filling material has been examined.*

Процесс массового перехода от цинкфосфатных пломбирочных материалов, которые были основными средствами в стоматологии на протяжении почти 80 лет, к стеклоиономерным цементам (СИЦ) произошел благодаря их высокой биосовместимости с тканями зуба, хорошей адгезии, нетоксичности и кариесстатическим свойствам, препятствующим развитию вторичного кариеса вследствие высвобождения ионов фтора из наполнителя в процессе эксплуатации пломбы, регулируемой рентгеноконтрастности [1]. На российском рынке стоматологических материалов большую часть занимают СИЦ зарубежного производства. Количество зарубежных патентов, посвященных СИЦ на несколько порядков больше, чем патентов РФ по аналогичной тематике.

Современные стоматологические стеклоиономерные цементы представляют собой композиты на основе водных растворов полимерной кислоты и мелкодисперсного стеклянного порошка, которые в результате смешения образуют вязкую пасту. Стеклопорошок, как наполнитель, определяет механические характеристики, эстетические параметры (цвет, прозрачность и флюоресценция) и эксплуатационные (рентгеноконтрастность, краевое прилегание, препятствие развития кариеса, время схватывания) свойства реставрационного материала [2]. На широкое использование СИЦ накладываются ограничения свойственные им недостатки: низкая прозрачность из-за высокой кристаллизационной способности стекла с высоким содержанием фтора и высокие (свыше 1600 °С) температуры варки стекол. В данной работе рассмотрена возможность получения стеклообразных наполнителей в фторстронциевоалюмосиликатной системе с целью снижения температуры варки стекол до 1500 °С, достижения высокой прозрачности и прецизионного варьирования значений их ТКЛР за счет введения в состав оксида фосфора. Дополнительное введение в состав фосфатов может способствовать повышению биосовместимости, прочности материала и его прозрачности при снижении температуры синтеза.

Нами установлено, что стекла составов  $40\text{SiO}_2 - (20-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - (7+x)\text{P}_2\text{O}_5 - 20\text{SrO} - 13\text{AlF}_3$ , где  $x = 1,25; 2,5; 5\%$  (содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  варьируется от 6,8 до 11,8 мол.%) могут быть получены при температурах варки 1480-1500 °С. Варки проводили в корундовых тиглях объемом 300 мл с выработкой в металлическую форму. Получение стекол при температурах ниже 1500 °С является принципиально важным для дальнейшей их промышленной реализации. В полученных отливках стекол отсутствовали инородные включения и следы непровара. Пропускание образцов Т составило около 90 %. Значения рентгеноконтрастности для каждого образца превышали 300 %.

С увеличением содержания оксида фосфора путем замещения оксида алюминия происходит уменьшение показателя преломления ( $n_d$ ) с 1,54 до 1,51, что хорошо согласуется со значениями показателя преломления полиакриловой матрицы и обеспечивает улучшенные эстетические характеристики пломбирочного материала. ТКЛР полученных стекол монотонно возрастает с 44 до  $61 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (рисунок 1), что позволяет прецизионно «подстраивать» состав, а, следовательно, и ТКЛР стеклонеполнителя, под ТКЛР полимерной матрицы.

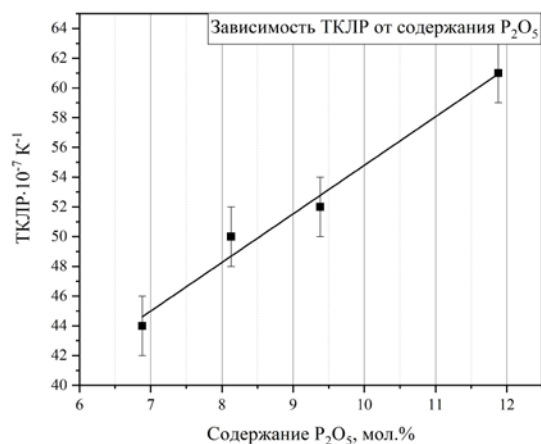


Рисунок. 1. Зависимость температурного линейного коэффициента расширения от содержания оксида фосфора

Оценку времени твердения (интервал от момента завершения замешивания цемента до момента исчезновения отпечатка иглы от прибора Вика на поверхности цементного образца) и прочности при сжатии проводили на стеклоиономерном цементе, приготовленным смешением полиакриловой кислоты с полученными мелкодисперсными стеклопорошками. Среднее рабочее время составило 5 мин, а прочность на сжатие находится в диапазоне от 96 до 106 МПа, что соответствует техническим требованиям, предъявляемые к пломбирочным материалам и позволяет рекомендовать их для промышленного освоения.

1. Sidhu S.K. A review of glass-ionomer cements for clinical dentistry/ S.K. Sidhu, J.W. Nicholson// J Funct Biomater. 2016, № 7, P. 1-15.

2. Caluwe T.De. Addition of bioactive glass to glass ionomercements: Effect on the physico-chemical properties and biocompatibility/ T. De Caluwe, C.W.J. Vercruyssen, I. Ladik, R. Convents, H. Declercq, L.C. Martens, R.M.H. Verbeeck // Dental materials. 2017. № 33.P. 186-203.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (по договору 04/21 от 15.04.21).*

## ВЛИЯНИЕ ВЫБОРА ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА ЛЕСТНИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Вощиков В.И.<sup>1</sup>, Полетаев К.А.<sup>2</sup>, Глебова И.Б.<sup>1</sup>, Соколов Г.С.<sup>1</sup>, Хорошавина Ю.В.<sup>1</sup>,  
Шилова О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: konstantinpoletaev95@gmail.com

*The influence of the choice of an organic solvent for organosilicate compositions based on organosilicate polymer and the temperature of heat treatment on their properties is shown.*

Одна из значимых задач, стоящих перед человечеством, – защита материалов от коррозии и биообрастания. Органосиликатные покрытия (ОСП), разработанные в ИХС АН СССР в середине прошлого века, успешно используются в качестве электроизоляционных материалов. Эти покрытия отличаются комплексом полезных свойств (атмосферостойкость, температуроустойчивость, радиационная стойкость). Продолжая и развивая исследования предшественников по совершенствованию эксплуатационных свойств и технологии получения ОСП, мы изучали влияние различных факторов на их физико-химические и электрофизические характеристики [1, 2].

В данной работе проведено сравнение свойств ОСП, полученных из

органосиликатных композиций на основе кремнийорганического полимера лестничного строения полифенилсилсесквиоксана (ПФССО) при использовании двух разных органических растворителей – более токсичного толуола и менее токсичного ксилола.

Были исследованы физико-механические свойства (угол смачивания, твердость, адгезия). Оценка угла смачивания ( $\theta$ ) производилась с помощью гониометра ЛК-1, оснащенного компьютерной программой DropShape, согласно ГОСТу 7934.2. Относительную твердость покрытий определяли по маятниковому прибору (по Персозу), ГОСТ 52166. Адгезию покрытий определяли с помощью адгезиометра – по методу решетчатых надрезов, и оценивали по четырехбалльной системе, ГОСТ 15140.

Адгезия покрытий, независимо от выбора растворителей, оказалась высокой и составила 1 балл. Угол смачивания и твердость при разных растворителях представлена в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что покрытия вне зависимости от выбора растворителя обладают достаточно высокой относительной твердостью 0,3–0,4. ОСП, полученные с использованием толуола, являются гидрофильными, как не подвергнутые термообработке, так и после термообработки в диапазоне 50–500°C. ОСП, изготовленные на основе ксилола, изначально и вплоть до 400°C, являлись гидрофобными. После повышения температуры до 400–500°C наблюдалось значительное снижение угла смачивания до 32 градусов, т.е. покрытия становились гидрофильными.

Была исследована температурная зависимость поверхностного сопротивления ОСП в диапазоне температур от комнатной до 500°C, с длительностью выдержки 2 часа (рисунок 1), с помощью электрометра – измерителя больших сопротивлений Kiethley 6517В с ячейкой Model 8009.

Таблица 1 – Физико-механические свойства ОСП на основе ПФССО сформированных с использованием разных растворителей и при различных температурах.

| Температура | ПФССО в толуоле           |                     | ПФССО в ксилоле           |                     |
|-------------|---------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|
|             | Угол смачивания (градусы) | Твердость (отн.ед.) | Угол смачивания (градусы) | Твердость (отн.ед.) |
| Комнатная   | 78,9                      | 0,28                | 121,2                     | 0,32                |
| 50°C        | 79,4                      | 0,31                | 102,3                     | 0,29                |
| 100°C       | 82,8                      | 0,33                | 117,6                     | 0,31                |
| 150°C       | 71,8                      | 0,31                | 106,6                     | 0,35                |
| 200°C       | 81,8                      | 0,33                | 112,5                     | 0,35                |
| 250°C       | 67,2                      | 0,31                | 95,9                      | 0,36                |
| 300 °C      | 76,6                      | 0,36                | 113,7                     | 0,36                |
| 350 °C      | 88,8                      | 0,28                | 103,2                     | 0,28                |
| 400 °C      | 89,1                      | 0,31                | 96,2                      | 0,31                |
| 450 °C      | 74,4                      | 0,31                | 34,4                      | 0,33                |
| 500 °C      | 85,1                      | 0,29                | 32,5                      | 0,47                |

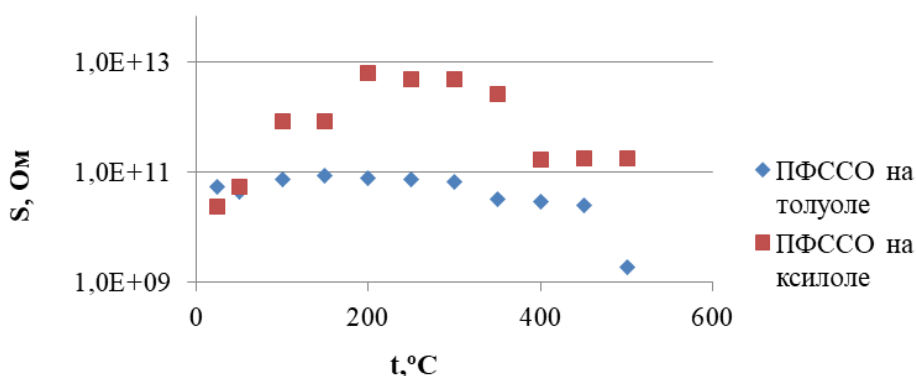


Рисунок 1. Зависимость поверхностного электрического сопротивления (S) покрытия на основе ПФССО на разных растворителях от температуры формирования (t).

Из рисунка 1 видно, что ОСП, полученные с использованием обоих растворителей, являются диэлектрическими ( $10^{13}$ – $10^{11}$  Ом) до 300–350°C, затем поверхностное сопротивление покрытий на основе толуола уменьшается до  $10^9$  Ом. ОСП, синтезированные с использованием ксилола, являются более высокоомными. Даже после термообработки при 500°C они сохраняют диэлектрические свойства ( $\geq 10^{11}$  Ом).

Таким образом, для ОСП на основе ПФССО, независимо от выбора органического растворителя, обнаружена тенденция к уменьшению значений их поверхностного электрического сопротивления при нагревании от 400°C и выше. Это связано с выгоранием органической части ПФССО. Для сохранения высоких значений удельного сопротивления ( $10^{12}$ – $10^{13}$  Ом) рекомендуется проводить термообработку этих ОСП не выше 350 °C. Было показано, что выбор органического растворителя существенно влияет на угол смачивания и электрические свойства ОСП на основе ПФССО. Объяснение механизма физико-химических процессов, лежащих в основе найденного явления, требует дополнительных исследований, которые в настоящее время продолжаются.

1. Вошиков В.И., Глебова И.Б., Соколов Г.С., Хорошавина Ю.В., Шилова О.А. Термостойкие покрытия на основе ПФССО для эксплуатации в морской воде// Функциональные материалы: Синтез, свойства, применение. Тезисы докладов XIX Всероссийской молодежной научной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора А.А. Аппена. СПб: ИХС РАН, 2020, с 191-192.

2. Вошиков В.И. и др. Температурустойчивые электроизоляционные покрытия на основе ПФССО для эксплуатации в морской среде // Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства. Сборник тезисов докладов Второго международного симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова. СПб.: ИХС РАН, :2021, с 61-62.

## НОВЫЕ БИМАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Пшненко О.А., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: Zubanova\_OA@mail.ru

*New composite materials comprising manganese oxides ( $Mn_xO_y$ ,  $x = 1, 2, 3$ ;  $y = 2, 3, 4$ ) are synthesized based on high-silica magnetic nanoporous glasses. The chemical composition and magnetic properties of new materials are studied.*

Актуальность работы определяется перспективностью применения композитных бимагнетиков в качестве функциональных элементов при создании энергонезависимой резистивной памяти типа MRAM (*Magnetoresistive Random-Access Memory*), ReRAM (*Resistive Random-Access Memory*).

В данной работе новые наноконпозиты (НКМ) с бимагнитными свойствами синтезированы по разработанной нами методике формирования оксидов марганца внутри порового пространства диэлектрических пористых стекол (ПС) (см. в [1]). Результаты исследования фазового состава таких НКМ методом РФА подтвердили присутствие в них микрокристаллических фаз  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  и смешанного оксида  $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$  ( $Mn_3O_4$ ) [1]. В настоящей работе в качестве host-матриц для пропитки были использованы магнитные пористые стекла (за счет присутствия в составе матриц агломератов железа в фазе магнетита  $Fe_3O_4$  [2]) двух типов МИП и МАП (таблица 1).

Таблица 1. Состав по анализу и параметры пористой структуры магнитных пористых стекол.

| Тип ПС | Состав, мас. %    |                               |                  |                                |      | Параметры порового пространства |  |                           |
|--------|-------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------|---------------------------------|--|---------------------------|
|        | Na <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | Пористость W, %                 | Удельная поверхность пор S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г | Средний диаметр пор D, нм |
| ПС-МИП | 0,73              | 4,97                          | 91,91            | 2,25                           | 0,4  | 33                              | 90   | 5                         |
| ПС-МАП | 0,89              | 5,26                          | 80,65            | 10,30                          | 2,64 | 55                              | 60   | 5 и 50-60                 |

Примечание 1: таблица по данным [3].

Примечание 2: обозначение типов ПС приведено согласно терминологии С.П. Жданова [4].

Согласно результатам химического анализа синтезированных НКМ, проведенного пламенно-фотометрическим методом, в образцах, независимо от типа ПС-матрицы, содержится ~ 0,11 мас.% оксида марганца (в пересчете на MnO). Установлено различие внешнего вида петель магнитного гистерезиса исходных магнитных ПС и нанокомпозитов на их основе, которое свидетельствует о том, что на магнитные свойства НКМ взаимное влияние оказывает наличие двух магнитных подсистем (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Результаты измерения магнитного гистерезиса при комнатной температуре показывают, что в сравнении с исходными магнитными ПС, синтезированные нанокомпозиты более магнито жесткие и обладают большим магнитным откликом. А именно, коэрцитивная сила НКМ увеличивается на 25% и составляет 225 Э, остаточная намагниченность увеличивается почти в 2,5 раза, намагниченность насыщения увеличивается вдвое и составляют 2,41 эл.ед/г и 10,320 эл.ед/г, соответственно. Полученные результаты позволяют утверждать, что новые НКМ, синтезированные на основе магнетитсодержащих ПС-матриц типов МИП и МАП путем формирования в порах оксидов марганца, являются бимагнетиками.

1. Пшенко О.А., Арсентьев М.Ю., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Новые композиционные материалы на основе нанопористых стекол, содержащие оксиды марганца // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 5. С. 525–532. DOI: 10.31857/S0132665121050127

2. Патент RU 2540754 «Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами» / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2013154214; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.

3. Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Antropova T., et al. An insight into inorganic glasses and functional porous glass-based nanocomposites // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 243. Article 122585. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122

4. Пористые стекла и их структура / Жданов С.П. // Wiss.Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math. Naturwiss. Reihe. 1987. Bd 36. N 5/6. S. 817–830.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).*

## ФОРМИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫМ МЕТОДОМ В НАНОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

Саратовский А.С.<sup>1,2,3</sup>, Антропова Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>АО НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: saratovskija@inbox.ru

*Composite materials containing molecular clusters of silver, silver nanoparticles and zinc oxide have been synthesized. Spectral-luminescent properties of composites are investigated.*

Известно, что пористые стекла обладают развитой пористой структурой [1], что позволяет использовать их в качестве матриц для создания на их основе различных функциональных композитов [2].

Молекулярные кластеры серебра, состоящие из небольшого количества атомов и ионов, являются промежуточным продуктом при образовании наночастиц Ag из атомов и ионов серебра [3]. Структура и оптические свойства молекулярных кластеров серебра существенно отличаются от структуры и свойств наночастиц Ag [4]. Молекулярные кластеры небольших размеров поглощают свет в УФ диапазоне и проявляют высокие люминесцентные свойства, что позволяет их использовать в различных сенсорных приложениях.

Поскольку молекулярные кластеры серебра взаимодействуют друг с другом и с

окружающей средой, актуальной становится задача по их стабилизации [5]. Одним из возможных вариантов решения этой задачи может стать формирование молекулярных кластеров серебра внутри нанопористых стекол, играющих роль матрицы, с использованием полимерно-солевого метода.

В качестве основы для композита использовалось нанопористое стекло (НПС) типа МИП (образцы в виде пластин толщиной 1 мм), характеризующееся общей пористостью 29 %, удельной поверхностью пор 164 м<sup>2</sup>/г и имеющее средний размер пор 3 нм.

Для модификации пористого стекла (ZnO-Ag) компонентами применялся полимерно-солевой метод, использованный нами ранее в [6]. В качестве исходных материалов для синтеза композитов использовали водный раствор, содержащий Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> и высокомолекулярный (M<sub>w</sub>=1300000) поливинилпирролидон (ПВП). Процедуру синтеза, включающую пропитку НПС и последующую термообработку, осуществляли в соответствии с [7]. Использовали такой режим термообработки, который позволяет избежать разрушения образца и обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов.

Измерение спектров поглощения осуществлялось на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900 в спектральном диапазоне 200–800 нм. Для исследования спектров фотолюминесценции применялся флуоресцентный спектрофотометр Perkin Elmer LS-50B.

На рисунке 1 представлены спектры люминесценции с длинами волн возбуждения 385, 390, 395 и 400 нм. На спектрах наблюдается несколько полос люминесценции в диапазоне от 560 до 620 нм. Наличие различных полос люминесценции на спектре объясняется формированием различных молекулярных кластеров, стабилизации которых способствует формирование нанокристаллов ZnO [8] и наличие пористой матрицы.

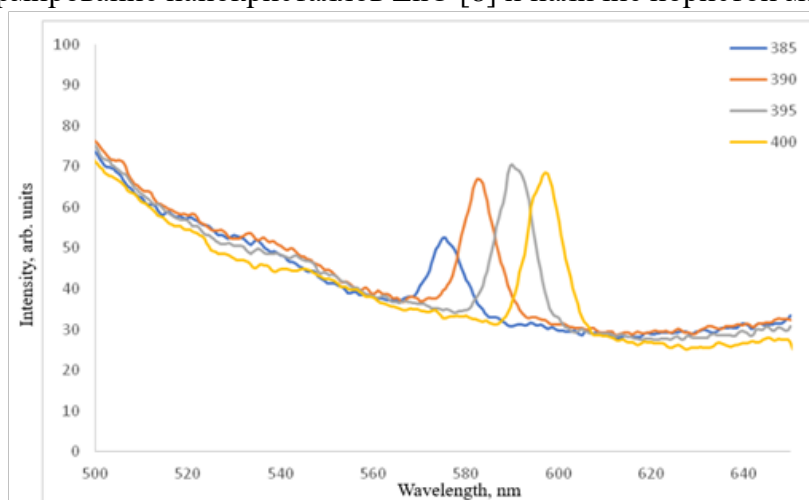


Рисунок 1. Спектры люминесценции синтезированного композита на основе пористого стекла после термообработки

Показано, что полимерно-солевой метод позволяет сформировать в матрице из нанопористого стекла и сохранить после термообработки молекулярные кластеры серебра Ag<sub>n</sub> (n<5). Фотолюминесценция этих кластеров наблюдается в видимом диапазоне спектра при возбуждении желтым/оранжевым светом. Водорастворимый органический полимер — поливинилпирролидон — играет роль низкотемпературного стабилизирующего агента в растворах. При высоких температурах стабилизация небольших люминесцирующих молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> достигается за счет их пространственного разделения с использованием пористой матрицы, а также формирующихся оксидных нанокристаллов ZnO в качестве нанобарьерных слоев.

1. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 190. N 1. P. 128–138. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.02.002.



2. T. Antropova, M. Girsova, I. Anfimova et al. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 401. P. 139–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.033>.

3. О.В. Андреева, А.И. Сидоров, Д.И. Стаселько, Т.А. Хрущева, Синтез и оптические свойства гибридных «плазмон-экситонных» наноструктур на основе Ag-AgI в нанопористом силикатном стекле. ФТТ. 2012. Т.54. Вып.6. С.1215-1219.

4. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S. // Opt. Mater. 2014. V. 36. N 4. P. 753.

5. Е.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, А.С. Саратовский, Д.П. Данилович. Влияние УФ облучения на формирование молекулярных кластеров серебра и их стабилизация в растворах, композиционных и оксидных покрытиях // Оптика и спектроскопия. 2020. Том 128. Вып. 6. С. 701-706. DOI: 10.21883/OS.2020.06.49399.42-20.

6. Saratovskii A. S., Bulyga D. V., Evstropiev S. K., Antropova T. V. Adsorption and Photocatalytic Activity of the Porous Glass–ZnO–Ag Composite and ZnO–Ag Nanopowder // Glass Physics and Chemistry. 2022. Vol. 48. N 1. P. 10–17.

7. Саратовский А.С., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. Формирование молекулярных кластеров серебра полимерно-солевым методом в пористых стеклах // Оптика и спектроскопия. 2022 (в печати).

8. Evstropiev S.K., Nikonov N.V., Saratovskii A.S. Double stabilization of silver molecular clusters in thin films // Research on Chemical Intermediates. 2020. V. 46. P. 4033–4046.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).*

## **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ**

Евстропьев С.К.<sup>1,2,3</sup>, Волынкин В.М.<sup>2</sup>, Сысолятин С.О.<sup>2</sup>, Данилович Д.П.<sup>2,3</sup>, Демидов В.В.<sup>2</sup>,  
Саратовский А.С.<sup>2,3,4</sup>, Булыга Д.В.<sup>2</sup>, Дукельский К.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: evstropiev@bk.ru

*The influence of sol-gel MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coatings on mechanical strength and phase composition of quartz ceramics was studied.*

Кварцевые керамики широко используются при синтезе стекла, в металлургии и в прочих отраслях промышленности. Одним из основных недостатков подобных керамик является их низкая механическая прочность и низкая температурная стабильность [1,2]. Причиной этого является фазовый переход от кристаллической структуры кварца к структуре крестобалита [3]. Использование золь-гель покрытий является одним из перспективных способов повышения прочности кварцевых керамик.

Использование золь-гель покрытий состава MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> предполагает использование недорогих и широкодоступных прекурсоров. Золи, используемые в ходе данной работы, были получены путем смешивания водных растворов Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, поливинилпирролидона (ПВП) с раствором тетраэтоксисилана (ТЭОС) в изопропиловом спирте. Диметилформамид (ДМФА) был использован в качестве добавки для контроля стадии высушивания и предотвращения растрескивания геля, ПВП был использован для стабилизации формирующихся наночастиц. Высушенные гели и образцы керамики, пропитанной золями, были подвергнуты термообработке в течение 2-х часов в электрической муфельной печи при различных температурах.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, сырые гели, а также гели, термообработанные при температуре 600 °С полностью состоят из аморфной фазы. Кристаллизация начинается при температурах от 900 °С. В дифрактограммах

термообработанных при 600 °С керамик с покрытием MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> наблюдается заметное уменьшение относительной интенсивности пиков фазы кристобалита по сравнению с исходной керамикой. Таким образом, покрытие препятствует кристобалитизации кварцевой керамики в ходе термообработки. Результаты испытаний механической прочности керамик на изгиб представлены на Рисунке 1.

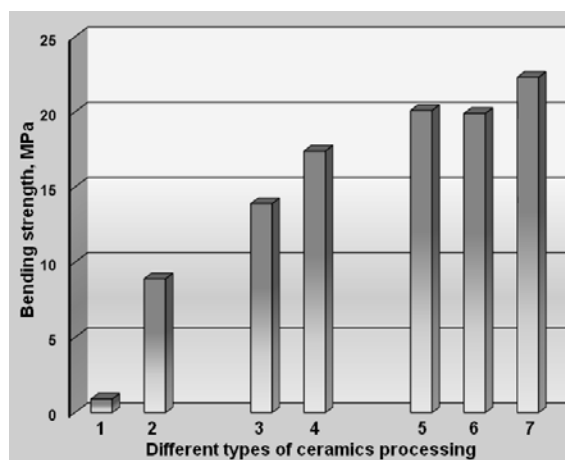


Рисунок 1. Результаты испытаний механической прочности кварцевой керамики: 1 - исходный образец керамики; 2 - керамика, обработанная золом; 3 - исходная керамика после ТО (1200 °С, 1 ч); 4 - исходная керамика после ТО (1200 °С, 1 ч + 600 °С, 2 ч); 5,6,7 - керамика, обработанная золями с различным соотношением компонентов;

Из Рисунка 1 видно, что использование покрытия MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> позволяет значительно повысить механическую прочность кварцевой керамики. Таким образом, предлагаемое покрытие может быть использовано для повышения температурной стабильности и упрочнения кварцевой керамики.

1. Xu H., Liu J., Guo A., Du H., Hou Z. The slip casting rate for quartz ceramics// Refractories. 1973. Т. 14. С. 509-512.
2. Евстропьев С.К., Волюнкин В.М., Шашкин А.В., Гатчин Ю.А., Дукельский К.В., Коробейников А.Г., Поляков В.И. Влияние одностадийной обработки кварцевой керамики гелеобразующими растворами на прочностные характеристики // Научно-технический вестник информационных технологий, механики, оптики. 2014. №5. С.46-51.
3. Dehghani P., Soleimani F. Effect of cristobalite content on physical, dielectric constant, and bending strength of fused silica ceramics formed by slip casing method//Advanced Ceramics Progress. 2021. Т. 7. №22. С. 16-22.

*Работа выполнена при поддержке Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга (проект номер 00-000).*

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С АНОРТИТОВОЙ ФАЗОЙ

Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Семеновых М.А.

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия  
e-mail: semenovkhmark@gmail.com

*The paper considers the possibility of synthesizing the anorthite phase in the composition of a glass-ceramic material obtained by plasma melting of a granular charge.*

В предыдущих работах [1, 2] были успешно получены расплавы из тугоплавких силикатных материалов с использованием энергии термической плазмы. Использование термической плазмы позволяет получать расплавы в среде со среднемассовой температурой

от 4500 до 6000 °С, что позволяет получать однородные конденсированные материалы с различным химическим составом. В связи с этим целью данной работы является реализация синтеза анортитовой фазы при производстве стеклокристаллической керамики методом плазменного воздействия на компонентные шихты

В качестве сырьевых материалов использовались: CaO – известь негашеная, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – глинозем, SiO<sub>2</sub> – кварцевый песок. Химический состав используемых компонентных шихт был подобран таким образом, чтобы составы попадали в крайние точки области кристаллизации анортита на диаграмме состояния трехкомпонентной системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>.

Данные составы подвергались грануляции и последующему температурному воздействию с использованием плазменной установки. В результате чего были получены стеклокристаллические материалы различного фазового состава. Изучение кристаллических фаз в составе полученных материалов осуществлялось с использованием рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 6000, Япония) и энергодисперсионного анализа (Quanta 200 3D, США).

На рис. 1 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионной спектроскопии образца, который по своему химическому составу исходной компонентной шихты соответствует анортиту.

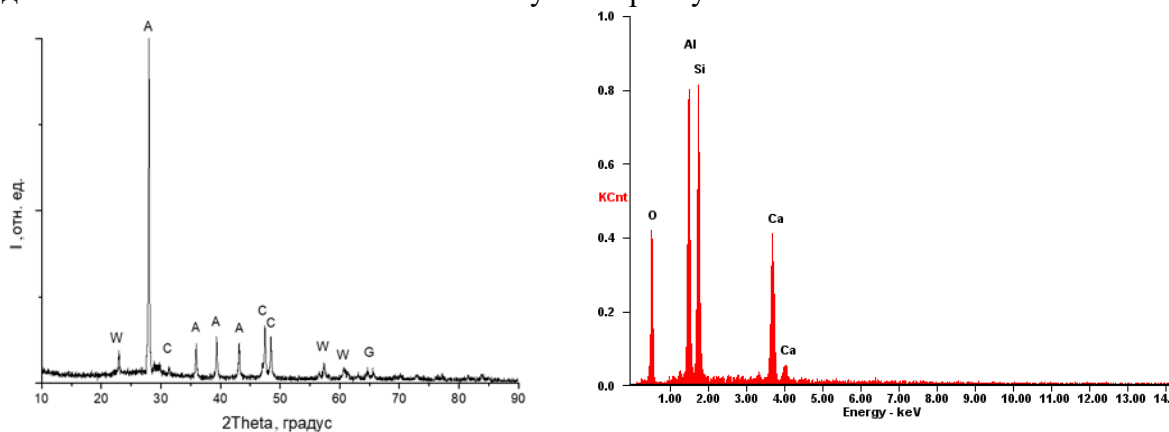


Рисунок. 1. Результаты рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионного анализа синтезированного образца анортитовой керамики

В результате проведенных исследований установлено, что применение энергии термической плазмы позволяет осуществлять синтез стеклокерамической керамики с анортитовой фазой. Фазовый состав керамики преимущественно представлен анортитом, что также подтверждается результатами спектроскопии.

1. Власов В.А. и др. Синтез стеклокристаллических материалов из расплава, полученного с использованием высококонцентрированных источников нагрева // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58. № 9-3. С. 79-82.

2. Шеховцов В.В. Исследование влияния энергии термической плазмы на морфологию и фазовый состав алюмосиликатных микросфер // Стекло и керамика. 2022. Т. 95. № 7 (1135). С. 51-57.

*Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FEMN-2022-0001).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИКАЦИЙ, ЗАПИСАННЫХ В НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРОМ

Стопкин С.И.<sup>1</sup>, Федотов С.С.<sup>1</sup>, Липатьев А.С.<sup>1</sup>, Михайлов Ю.В.<sup>1</sup>, Михайлов А.А.<sup>1</sup>,  
Липатьева Т.О.<sup>1</sup>, Лотарев С.В.<sup>1</sup>, Сигаев В.Н.<sup>1</sup>, Сайфутяров Р.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Москва, Россия

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт»-ИРЕА, Москва, Россия

e-mail: lipatievas@muctr.ru

*Laser-induced polarization-controlled modifications in nanoporous glass were investigated. The evolution from an anisotropic cavity to a nanograting with an increase of number of pulses was shown.*

Нанопористое силикатное стекло (НПС) это материал с уникальными свойствами, обусловленными его трехмерным каркасом с высокоразвитой поверхностью. НПС нашло применение в различных областях науки и техники, например, в биомедицине [1], оптике [2] и т.д. В последние годы интерес к НПС усилился благодаря возможностям локального модифицирования его структуры фемтосекундными лазерами с целью изготовления оптических волноводных сенсоров [3] и записи информации [4]. Для записи информации в НПС предложен подход, основанный на использовании двулучепреломления формы, возникающего в модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами микрообластях. В ориентации медленной оси двулучепреломления такой микрообласти, которая всегда перпендикулярна поляризации записывающего лазерного пучка и таким образом может быть задана при записи, можно кодировать несколько бит информации. Установлено, что поляризационно-контролируемое двулучепреломление наблюдается в нанопористом стекле после воздействия уже 2–3 фемтосекундных импульсов и возникает из-за образования анизотропной полости, вытянутой перпендикулярно плоскости поляризации этих импульсов [5]. Аналогичный способ записи информации с многоуровневым кодированием предлагался и для кварцевого стекла, но нанопериодические структуры, известные как нанорешетки и также обладающие двулучепреломлением формы, в монолитном кварцевом стекле можно записать только с помощью нескольких десятков фемтосекундных импульсов [6]. Таким образом, наличие нанопор в объеме кварцевого стекла является ключевым фактором, способствующим быстрому формированию двулучепреломления формы. Тем не менее фундаментальными неизученными вопросами остаются понимание влияния параметров нанопористой структуры стекла на формирование анизотропной полости, а также возможность и механизм трансформации полости в нанорешетку при увеличении числа воздействующих лазерных импульсов. В данной работе НПС было изготовлено с использованием традиционной технологии выщелачивания натриевоборосиликатного стекла, подверженного ликвации. Образцы изготовленного НПС подвергались термообработке при нескольких температурах от 700 до 800 °С в течение одного часа, что позволило получить образцы с различным размером нанопор, проявляющемся в разной объемной усадке. Для лазерного микромодифицирования набора образцов НПС использовался фемтосекундный регенеративный усилитель Pharos SP (Light Conversion Ltd). Рабочая длина волны лазера составляла 1030 нм, частота следования - 1 МГц, длительность импульса - 180 фс. Лазерный луч фокусировался объективом Olympus 50x (N.A. = 0,65) в глубину образца стекла, установленного на прецизионном трехкоординатном позиционере ABL1000 (Aerotech). Двулучепреломление лазерно-индуцированных модификаций регистрировали с помощью системы количественного микроанализа двулучепреломления Ario (CRi), после чего модификации выводили на поверхность с помощью прецизионной полировки для исследования их структуры методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Установлено, что при термообработке НПС при 740-750°С в течение 1 часа можно получить образец НПС с видимой опалесценцией и минимальным размером нанопор. В этом образце еще была возможна лазерная запись

поляризационно-контролируемых двулучепреломляющих модификаций 2-3 лазерными импульсами. Повышение температуры термообработки до 775 °С или выше приводило к увеличению минимального числа импульсов, необходимого для формирования двулучепреломляющей микрообласти, в несколько раз, что характерно для нанорешеток. Показано, что увеличение количества лазерных импульсов, формирующих модификацию, в диапазоне 20–50 импульсов позволяет перейти от анизотропной полости к нанорешетке с периодом около 350 нм при выбранных условиях записи, и изучена структура переходных модификаций.

1. Шахильдян Г. Ю. и др. Нанопористое стекло с контролируемым размером пор для высокоэффективного синтеза олигонуклеотидов //Стекло и керамика. 2018. №. 10. С. 3-9.

2. Андреева О. В., Обыкновенная И. Е. Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17-возможности использования в оптическом эксперименте //Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т. 1. №. 1. С. 37-53.

3. Lijing Z. *et al.* Fluorescent bulk waveguide sensor in porous glass: Concept, fabrication, and testing //Nanomaterials. 2020. Т. 10. №. 11. С. 2169.

4. Lipatiev A. S. *et al.* Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses //Applied Optics. 2018. Т. 57. №. 4. С. 978-982.

5. Fedotov S. S. *et al.* 3-bit writing of information in nanoporous glass by a single sub-microsecond burst of femtosecond pulses //Optics Letters. 2018. Т. 43. №. 4. С. 851-854.

6. Shimotsuma Y. *et al.* Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses //Physical Review Letters. 2003. Т. 91. №. 24. С. 247405.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект номер 22-79-10231).*

## ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ga-Ge(Sb)-S

Тюрина Е.А., Вельмузов А.П.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН  
e-mail: tyurina@ihps-nnov.ru*

*Method for preparation of high-purity Ga-Ge(Sb)-S glasses was developed. The impurities content in glasses was: hydrogen in the form of SH-groups <0.5 ppm(at), heterogeneous inclusions <10<sup>2</sup> pcs/cm<sup>3</sup>.*

Стекла систем Ga-Ge-S и Ga-Sb-S являются перспективными материалами для инфракрасной оптики. Важнейшей характеристикой этих стекол, влияющей на оптические свойства и определяющей их практическое применение, является содержание примесей: водорода в форме SH-групп и GeH-групп; воды и OH-групп; кислорода, химически связанного с германием, сурьмой и кремнием; углерода в форме CS<sub>2</sub> и COS, гетерогенные включения микронного и субмикронного размера. Отдельный интерес представляют стекла системы Ga<sub>x</sub>Sb<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub>, обусловленный смещением длинноволнового края пропускания с 12 до 14 мкм, по сравнению со стеклами, содержащими сульфиды германия и мышьяка. Это расширяет возможности применения таких материалов в оптике среднего ИК диапазона.

Целью работы было исследовать физико-химические свойства, кристаллизационную устойчивость стекол системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> и Ga<sub>x</sub>Sb<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub> (x = 0-15 ат.%) и разработать методику их получения с низким содержанием примесей. Для разработки методики были выбраны стекла Ga<sub>5</sub>Ge<sub>35</sub>S<sub>60</sub> и Ga<sub>8</sub>Sb<sub>32</sub>S<sub>60</sub>. Критериями выбора конкретных составов были устойчивость к кристаллизации и прозрачность в области 2-12 мкм.

Согласно полученным результатам, характеристические температуры и кристаллизационная устойчивость стекол системы Ga<sub>x</sub>Ge<sub>y-x</sub>S<sub>100-y</sub> с содержанием серы 58–60 ат.% существенно зависят от химического состава. Температура стеклования образцов увеличивается при уменьшении содержания галлия и увеличении атомной доли серы от 369°С (Ge<sub>40</sub>S<sub>60</sub>) до 309°С (Ga<sub>8</sub>Ge<sub>34</sub>S<sub>58</sub>). Установлена природа и последовательность формирования кристаллических фаз, образующихся при закалке расплава и отжиге стекол.

Увеличение содержания галлия в стеклах с одной стороны приводит к снижению их кристаллизационной устойчивости при нагревании, с другой – уменьшает вероятность образования кристаллов при закалке расплава.

Определены конкретные составы стекол, наиболее подходящие для вытяжки волоконных световодов:  $\text{Ga}_x\text{Ge}_{40-x}\text{S}_{60}$  ( $x = 0-15$  ат.%). Впервые установлена и количественно охарактеризована ликвация в этих стеклах. Определены условия закалки стеклообразующего расплава и отжига стекол, позволяющие получать образцы без кристаллических и ликвационных включений размером более 0.1 мкм.

Разработан способ получения стекол Ga-Ge-S и Ga-Sb-S включающий: 1) синтез и загрузку в реактор сульфида германия(II) и сульфида сурьмы(III); 2) синтез сульфида галлия(III) взаимодействием йодида галлия(III) с серой. Для оценки оптимальных условий синтеза было проведено термодинамическое моделирование систем Ge-S, Sb-S и  $\text{GaI}_3\text{-S}$  методом констант равновесия. Получены образцы стекол с содержанием примеси водорода в форме SH-групп на уровне 0.1 ppm(at); гетерогенных включений микронного (1-100 мкм) и субмикронного (0.1-0.9 мкм) размера не более 100 штук/см<sup>3</sup>. К настоящему времени это лучший результат, достигнутый для стекол указанных систем.

*Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты» в рамках созданной лаборатории Высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК диапазона (гос. Задание № 075-03-2021-412).*

## ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ ТелЛУРИДНЫХ СТЕКОЛ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА

Тюрина Е.А., Вельмужов А.П., Суханов М.В.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН*

*e-mail: tyurina@ihps-nnov.ru*

*Method for preparation of high-purity Ga-Ge-Te, Ga-Ge-Te-I and  $\text{GeTe}_4\text{-AgI}$  glasses has been developed. The oxygen impurities content in glasses was <10 ppm(wt).*

Перспективными оптическими материалами для области 8–15 мкм являются стекла на основе теллуридов германия и галлия с добавкой йодида серебра. Волоконные световоды из таких стекол используются для изготовления оптических сенсоров, с помощью которых определяют химический состав жидких и газообразных смесей методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения [1]. Перспективным направлением в этой области является разработка волоконных сенсоров для анализа крови, клеток и тканей человека, состава выдыхаемого воздуха, которые позволят проводить диагностику различных заболеваний, в том числе онкологических, на ранних стадиях [2].

Важнейшей примесью в стеклах на основе теллуридов германия и галлия, оказывающей наиболее негативное влияние на оптические свойства, является кислород, химически связанный с компонентами стекла. Эта примесь имеет интенсивные полосы поглощения с максимумами в областях 7.8 и 12.6 мкм (Ge-O), 13.6 мкм (Te-O), 15-20 мкм (Ga-O). Предельно допустимое содержание примеси кислорода в стеклах на основе теллуридов германия и галлия, не оказывающее негативное влияние на их оптические свойства, находится на уровне <10 ppb(wt). Традиционный способ получения теллуридных стекол, включающий плавление простых особо чистых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах, не позволяет достигать такого содержания примесей.

Целью исследования было разработать способы получения особо чистых стекол на основе теллуридов германия и галлия, обеспечивающие содержание примеси кислорода не более 10 ppb(wt). Объектами исследования были стекла составов  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ ,  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{73}\text{I}_2$  и  $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{-AgI}_{10}$ , обладающие высокой для теллуридных систем кристаллизационной устойчивостью [3].

Разработан способ получения особо чистых стекол систем Ga-Ge-Te и Ga-Ge-Te-I. Способ заключался в синтезе стеклообразного сплава  $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ , его термическом разложении с выделением теллура и теллурида германия(II) и последующей загрузке нелетучего теллурида галлия(III) методом химического транспорта с применением йодида галлия(III) в качестве транспортирующего агента. Для получения особо чистых стекол  $(GeTe_4)_{90}-AgI_{10}$  разработан способ, включающий синтез и транспортную загрузку йодида серебра пропусканием йодидов галлия (III) и йодида германия (IV) над металлическим серебром. Химический транспорт нелетучих компонентов шихты позволяет проводить ее глубокую очистку от примеси кислорода и сохранять точное соотношение между компонентами стекла. Получены образцы стекол с содержанием примеси кислорода, химически связанного с германием, не более 10 ppb(wt) и отклонением состава от заданного значения не более 0.5 ат. %.

1. Cui S., Boussard-Plédel C., Lucas J., Bureau B. Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16  $\mu\text{m}$  // Opt. Express. 2014. V. 22. N. 18. P. 21253–21262.

2. M. A. Mackanos, C. H. Contag, Fiber-optic probes enable cancer detection with FTIR spectroscopy, Trends in Biotechnology. 2010. V. 28. N. 6. P.317.

3/ Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Plekhovich A.D, Zernova N.S., Churbanov M.F. Preparation and investigation of the properties of  $Ge_{25-x}Ga_xTe_{75-y}I_y$  Glass System ( $x = 5, 10, 15, y = 0-6$ ) // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. V. 503-504. P. 297-301.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10104).*

## СИНТЕЗ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ СОРТОВОЙ ПОСУДЫ

Хажиахметова Р.Ф., Бугуева А.А., Власова С.Г.

*Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия  
e-mail: r.f.khazhiakmetova@urfu.ru*

*The paper studies the possibility of synthesis and "bridging" of opal and milk glasses in order to manufacture tableware and art products. The glasses were synthesized on a silicate-phosphate basis.*

Когда-то советская посуда пользовалась большим спросом, а во времена еще более давние особый интерес представляли высокохудожественные изделия молочного цвета и с эффектом опаловости. На кафедре технологии стекла Уральского федерального университета ведутся исследовательские разработки по созданию таких стекол, тем более с поступлением заявок от предприятий. Считаем, надо поднимать российский рынок с использованием традиций ведущих производителей сортового стекла.

В данной работе предложены несколько составов стекол [1,2], синтезированных с использованием кварцевого песка, мела и поташа, для глушения и эффекта опаловости в шихту добавляли кремнефтористый натрий и фосфат калия. Стекла синтезировали в силитовой печи, отжигали в муфельной.

Температура синтеза составила от 1350 до 1400 °С. Отжиг проводили при 520-550 °С в зависимости от химического состава. Доводка осуществлялась при разных температурах и времени выдержки: от 700 до 800 °С, от получаса до 5 часов. По результатам экспериментов отбирались качественные образцы разной степени прозрачности, полученные с наименьшими энергозатратами. Для снижения себестоимости старались использовать, по возможности, не самые дорогие глушители и сырье с тем, чтобы в минимальном количестве все-таки добавлять для создания красивых оттенков оксиды редкоземельных элементов.





Рисунок 1. Фото образцов после доводки: а – при 750 °С, 180 мин.; б –800 °С, 120 мин.

На рис.1 представлены опаловые стекла одного состава разной степени заглупленности в зависимости от выдержки-доводки: базовое без красителя и с добавкой оксида эрбия. До наводки этот образец имел легкую опаловость и радужное свечение.

Все синтезированные стекла исследованы опытным и расчетным путем [2, 3]: определены плотность, характеристические температуры, коэффициент термического расширения, вязкость при размягчении стекла, химическая стойкость, поверхностное натяжение, кристаллизационная способность; рассчитаны предел прочности при сжатии, сопротивление разрыву, теплоемкость, а также выработочные индексы [4] для изучения возможности выработки на высокопроизводительных стеклоформирующих машинах. Образцы подвергали рентгенофазовому анализу и ДСК. Лучшие образцы отвечают требованиям, предъявляемым к сортовой посуде.

1. Справочник по производству стекла: в 2 т. Том 1 / Редкол. Китайгородский И.И. и др. М : Госстройиздат, 1963. 1026 с.

2. Гулоян Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий/ Ю.А. Гулоян. Владимир: издательство «Транзит-ИКС», 2015. 710 с.

3. Дерябин В.А. Физико-химические свойства стекол / В.А. Дерябин, М.Ю. Углинских, О.Л. Парамонова. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. 54 с.

4. Власова С.Г. Основы химической технологии стекла: учебное пособие / С.Г. Власова. Екатеринбург : изд-во Урал.ун-та, 2013. 108 с.

## ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Хамидулин Я.А.<sup>1</sup>, Красильникова Л.Н.<sup>2</sup>, Шилова О.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: yarikh2001@mail.ru

*The incorporation of additional components as functional additives makes it possible to expand the scope of organosilicate coatings.*

Для защиты изделий, оборудования, сооружений в строительстве и других промышленных отраслях используются органосиликатные покрытия (ОСП).

Матрицу этих покрытий составляет трехкомпонентная система, содержащая кремнийорганический полимер (полисилоксановый лак), силикатные, оксидные наполнители и функциональные необходимые добавки, определяющие специфику применения каждой марки покрытия.

В общем виде ОСП характеризуются комплексом основных важных свойств – повышенной термостойкостью, атмосферостойкостью в разных климатических зонах, диэлектрическими показателями, достаточным уровнем физико-механических характеристик.

Введение дополнительных компонентов в качестве функциональных добавок

позволяет расширить области применения ОСП [1]. Проведено исследование по модификации ранее разработанной органосиликатной композиции, в которой в качестве пленкообразователя использован полидиметилфенилсилоксановый лак, силикатным наполнителем являлся тальк, а оксидными компонентами – оксид хрома и диоксид титана. Получаемое покрытие обладает следующими свойствами: адгезия к подложке (ГОСТ 15144) – 1 балл, прочность при ударе (ГОСТ 4765) – 40 см, удельное объемное сопротивление (ГОСТ 50499, ГОСТ 6433.2) –  $10^{14}$  Ом\*см, термостойкость – 300 °С, угол смачивания – 88°, водопоглощение (ГОСТ 21513) – 0,8 %, твердость по прибору ТМЛ с маятником Персоза (ГОСТ 5233) – 0,29 отн.ед.

Введение в эту композицию в рассчитанном количестве термодинамически несовместимого с основным связующим полимера, имеющего низкое поверхностное натяжение, позволило получить градиентное покрытие с пониженным уровнем поверхностной энергии, благодаря чему угол смачивания, характеризующий гидрофобность покрытия, повысился до 106°, вместе с этим снизился коэффициент трения, проявились антиадгезионные свойства поверхностного слоя при одновременном сохранении на прежнем уровне адгезии покрытия к подложке, диэлектрических показателей, твердости и термостойкости (покрытие 1).

Получено покрытие с улучшенными показателями по водопоглощению при введении в исходную композицию эпоксидной смолы. Испытания показали снижение водопоглощения в новом покрытии по сравнению с исходным на 30%. Значение угла смачивания – 96°, адгезия к подложке не изменилась, твердость составила 0,3 отн.ед., удельное объемное сопротивление осталось то же (покрытие 2).

Таблица 1. Свойства покрытий

| Свойства                          | Исходное покрытие | Покрытие 1 | Покрытие 2 |
|-----------------------------------|-------------------|------------|------------|
| Адгезия, баллы                    | 1                 | 1          | 1          |
| Прочность при ударе, см           | 40                | 40         | 40         |
| Твердость, отн.ед.                | 0,29              | 0,29       | 0,3        |
| Угол смачивания, градусы          | 88                | 106        | 96         |
| Водопоглощение, %                 | 0,8               | 0,8        | 0,6        |
| Уд. объемное сопротивление, Ом*см | $10^{14}$         | $10^{14}$  | $10^{14}$  |
| Термостойкость, °С                | 300               | 300        | 350        |

Таким образом, целенаправленное модифицирование рецептуры ОСП при введении небольших количеств функциональных добавок даёт возможность улучшить имеющиеся показания ОСП, необходимые для конкретной ситуации, и даже получить покрытия с новыми свойствами.

1. Степин С.Н., Зиганшина М.Р. Функциональные добавки для лакокрасочных материалов. Казань. 2021. 103 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ЗАДАННОЙ ПРОЗРАЧНОСТЬЮ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ УФ-ДИАПАЗОНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Храпко Н.Н.<sup>1</sup>, Мякин С.В.<sup>2</sup>, Патрушева Т.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: khrapko\_nn@voenmeh.ru

*Quartz glass transparency in different UV regions is selectively adjusted by the deposition of ZrO<sub>2</sub>, CuO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO and NiO nanocoatings of various thickness by extraction-pyrolytic method.*

Ультрафиолетовое излучение может как являться вредным фактором окружающей среды, так и использоваться в различных целях для нужд человечества. В связи с этим важной задачей является разработка материалов и покрытий, обеспечивающих как защиту от УФ-излучения, так и селективную прозрачность в определенных областях УФ-диапазона.

В данной работе были исследованы оптические свойства в УФ-диапазоне для ряда прозрачных в видимой области спектра оксидных покрытий, нанесенных на прозрачные в УФ-диапазоне (до 110 нм) подложки из кварцевого стекла (марка КУ-2) экстракционно-пиrolитическим методом. Данный метод нанесения покрытий выгодно отличается энергоэффективностью процесса и дешевизной исходных компонентов. Покрытия ZrO<sub>2</sub>, CuO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO и NiO наносили посредством проведения нескольких циклов процесса, включающих получение экстракта из водных растворов солей металлов путем смешения их с экстрагентом (органические кислоты) в заданных пропорциях, для стимулирования экстракции и извлечения металлов в систему вводится эквивалентное количество щелочи – раствор NaOH, затем проводится повторное смешение со свежим раствором неорганической соли для полного замещения катионов натрия из экстрактов. Полученные экстракты с заданной концентрацией металла подвергаются проверке на содержание металла методом Атомной абсорбции. Пленкообразующие растворы наносятся на стеклянные подложки методом накатывания с последующим отжигом при 600°C. Толщина получаемых покрытий определялась числом циклов процесса и варьировалась в пределах от приблизительно 60 до 150 нм.

Оптические свойства полученных образцов изучали методом УФ-видимой спектроскопии с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Полученные спектры, приведенные на рис. 1, показывают, что нанесение исследуемых покрытий позволяет в широких пределах регулировать прозрачность используемых кварцевых стекол в различных областях УФ-диапазона. В частности, максимальное снижение прозрачности в области около 200-300 нм достигается при нанесении покрытий CuO и NiO (при этом нанесение оксида меди снижает прозрачность и в видимой области спектра), а наиболее высокая прозрачность в данной области наблюдается в случае нанесения Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для образца с покрытием диоксида титана наблюдается характерное «плато» поглощения в области около 225-260 нм.

Следует особо отметить, что с увеличением толщины покрытий ZrO<sub>2</sub> и CuO их прозрачность снижается, в то время как в случае нанесения слоев Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO и NiO наблюдается значительный рост прозрачности образцов с увеличением толщины покрытия.

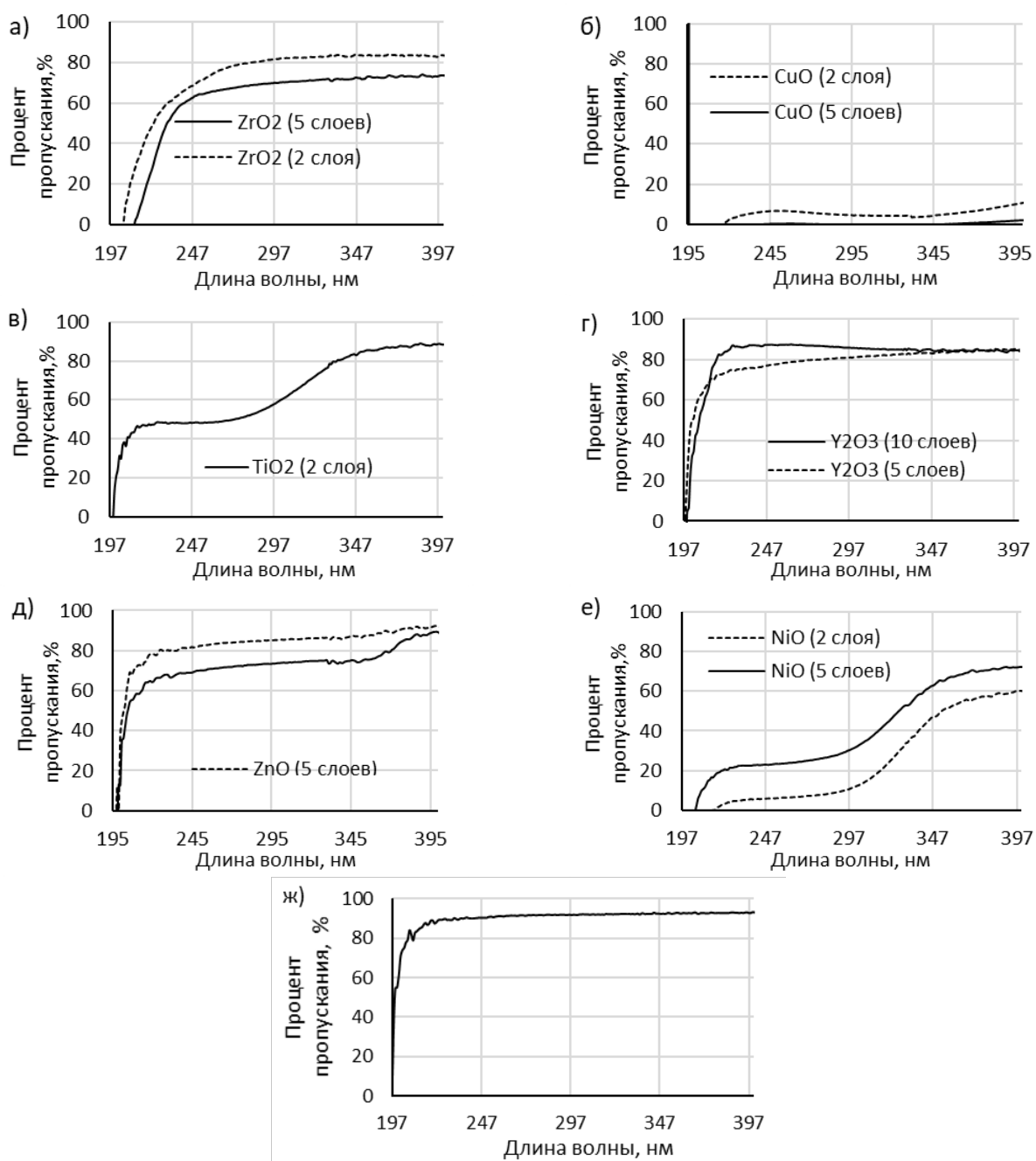


Рисунок 1. УФ-спектры образцов с покрытиями  $ZrO_2$  (а),  $CuO$  (б),  $TiO_2$ , (в),  $Y_2O_3$  (г),  $ZnO$  (д) и  $NiO$  (е) в сравнении со спектром исходной подложки кварцевого стекла (ж)

Полученные результаты показывают возможность управления селективным пропусканием/поглощением кварцевого стекла в УФ-области спектра, что представляет интерес для создания материалов с особыми оптическими свойствами, перспективных для применения в различных областях техники, включая УФ-лампы медицинского назначения, специальные светофильтры, средства защиты от УФ-излучения и т.д.

1. Печень Т.М. Моделирование экранирующих покрытий со способностью интерференционного гашения отраженного излучения уф- диапазона длин волн // Доклады БГУИР. 2016. Т. 1. С. 26-31.
2. Котликов, Е.Н. Разработка методик дозиметрирования диапазонов А, В и С ультрафиолетового излучения Солнца // Научное приборостроение. 2005. Т. 15. № 4. С. 94-97.
3. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 13. С. 596-602.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Яценко Л.А.<sup>1</sup>, Новиков Ю.В.<sup>1</sup>, Гольцман Б.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
г. Новочеркасск, Россия  
e-mail: boriuspost@gmail.com

*The possibility of obtaining foamed geopolymer materials based on TPP fuel slags is considered. The method of their synthesis is developed, and their physical and mechanical properties are studied.*

Угольная генерация на сегодняшний момент занимает ключевое место в мировом производстве электроэнергии. По данным Международного энергетического агентства (IEA, МЭА), в 2020 году доля неослабевающей угольной генерации составляет 35,2 % [1]. При этом угольная твердотопливная энергетика является крупнейшим источником ТРР ряда техногенных отходов, таких как зола уноса, топливные (котельные) шлаки и золошлаковые смеси, образованные путем смешения золы и шлака и отправляемые на золоотвалы системами гидроудаления. Известно, что ежегодно в мире образуется более 1 млрд тонн отходов угольной энергетике, в том числе в Российской Федерации – 22 млн тонн. При этом объемы их переработки в РФ невелики и составляют 10–13 % [2].

Одним из ценнейших отходов угольной генерации являются – топливные (котельные) шлаки. Они представляют собой минеральную несгораемую часть угля – стекловидный аморфный материал, образованный в камерах сгорания котлов электростанции. Топливные шлаки образуются в результате спекания отдельных частиц на колосниковой решетке при высоких температурах, как правило, более 1000 °С [3].

Перспективным является способ переработки топливных шлаков в геополимеры – новый класс материалов, получаемый путем щелочной активации алюмосиликатного сырья, как природного происхождения (каолины, полевошпатные горные породы и т. д.), так и техногенного происхождения (золы, топливные и металлургические шлаки, золошлаковые смеси и т. д.).

Геополимеры представляют собой стеклокристаллические алюмосиликаты, состоящие из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  и  $[\text{AlO}_4]^{-5}$ . Они соединены между собой кислородными мостиками, связи Si-O-Al замкнуты в цепи и кольца [4]. Геополимеры могут найти применение в строительстве зданий и сооружений, дорог, в качестве теплоизоляционных материалов и т.д.

Для исследования возможности получения геополимерных материалов был выбран топливный шлак Новочеркасской государственной районной электростанции. Химический состав используемого топливного шлака приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав топливного шлака Новочеркасской ГРЭС.

| Компонент           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Na <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ППП  |
|---------------------|------------------|--------------------------------|------|-------------------|--------------------------------|------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|------|
| Содержание, % масс. | 54,56            | 19,21                          | 1,64 | 0,98              | 11,92                          | 3,72 | 3,35             | 0,98             | 0,08            | 0,12                          | 3,44 |

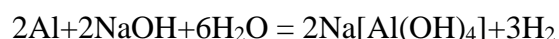
Синтез серии вспененных геополимерных материалов осуществляли следующим путем: кусковой топливный шлак подвергали дроблению до размера кусков 20 мм, далее – помолу до размера частиц менее 250 мкм, в отдельной емкости готовили раствор щелочного активатора, путем смешения 50 % раствора гидроксида натрия и 50 % раствора жидкого стекла, щелочной активатор смешивали с сухим топливным шлаком, в полученную смесь

добавляли воду, до получения однородной геополимерной пасты, в которую вводили пенообразователь – алюминиевую пудру марки ПАП-1. Полученную смесь помещали в кубические формы, с размером граней 30 мм и подвергали сушке в течение 24 часов при температуре 80 °С. Исходный сырьевой состав геополимерного материала представлен в таблице 2.

Таблица 2. Сырьевой состав геополимерного материала

| Название компонента | Топливный шлак | Щелочной активатор                |                                      | Пенообразователь пудра алюминиевая |
|---------------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
|                     |                | Жидкое стекло 50 % водный раствор | NaOH (в пересчете на сухое вещество) |                                    |
| Содержание, % масс. | 75             | 22,5                              | 2,5                                  | 2,5                                |

Механизм вспенивания геополимерной смеси заключается во взаимодействии алюминиевой пудры с гидроксидом натрия и образованием тетрагидроксоалюмината натрия и газообразного водорода, вспенивающего сырьевую смесь:



Полученные образцы обладают развитой пористой структурой, средней плотностью 369 кг/м<sup>3</sup>, средней прочностью 1,12 МПа. Макроструктура полученного геополимерного материала приведена на рисунке 1.

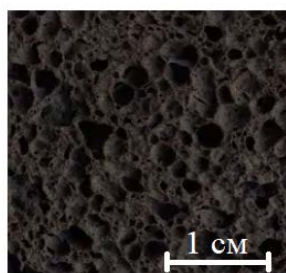


Рисунок 1. Макроструктура геополимерного материала на основе топливного шлака.

Таким образом, установлена возможность получения вспененных геополимерных материалов на основе отходов угольной генерации – топливных шлаков. Разработан сырьевой состав смеси, проведен синтез геополимерных материалов, изучены их физико-механические свойства: средняя плотность образцов – 369 кг/м<sup>3</sup>, средняя прочность образцов – 1,12 МПа.

1. IEA – International Energy Agency: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.iea.org>. (Дата обращения: 08.09.2022)

2. Yatsenko E. A. et al. Improving the Properties of Porous Geopolymers Based on TPP Ash and Slag Waste by Adjusting Their Chemical Composition //Materials. – 2022. – Т. 15. – №. 7. – С. 2587

3. Герк С. А., Смолий В. А. Исследование состава и структуры отходов топливно-энергетического комплекса с применением электронно-микроскопического и элементного анализа //Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2013. – №. 4 (173). – С. 76-79.

4. Yatsenko E. A. et al. Processing of ash and slag waste from coal-fired power plants into functional geopolymer materials //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2022. – Т. 1061. – №. 1. – №. 012052.

*Работа выполнена в рамках реализации проекта по соглашению о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации «Углеродно-нейтральные технологии рециклинга крупнотоннажных отходов топливной энергетики с получением функциональных геополимерных материалов» от «29» июня 2022 г., № 075-15-2022-1111.*





**5**

**Практическое применение стекол  
Археометрия стекол и художественное  
стекло**







## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ С НЧ СЕРЕБРА БЕЛКОМ ТМВР ДЛЯ БИОСЕНСОРНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Велюхова О.Ю.<sup>1</sup>, Лихачёв А.И.<sup>1</sup>, Поварова О.И.<sup>2</sup>, Нащёкин А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: velyuhovaolga@yandex.ru

*This work is devoted to the investigation of Ag-nanoparticles glass substrates functionalization with TMBP as a sensitive element of a biosensor system for the analysis of human biological fluids.*

Одной из актуальных задач современной биотехнологии является разработка высокочувствительных сенсорных систем для анализа низких концентраций биохимических компонентов в биологических жидкостях человека. Среди принципов функционирования таких устройств – биосенсоров, можно назвать химические, электрохимические и оптические. Наиболее распространенные - электрохимические сенсоры, при широком наборе положительных факторов, имеют высокую погрешность показаний, при этом оптические устройства, традиционно, имеют высокую точность и воспроизводимость параметров. Поэтому в нашей работе мы отдали предпочтение разработке биосенсора, работающего на принципе возбуждения, локализованного плазмонного резонанса в серебряных наночастицах.

Поверхностным плазмонным резонансом называются резонансные колебания электронов при возбуждении внешней электромагнитной волной поверхностного плазмона на его резонансной частоте. Особо интересно рассмотрение возбуждения поверхностных плазмонов внутри частиц благородных металлов, например, серебра, обладающих размерами много меньше длины волны возбуждающего света. В этом случае колебания не распространяются, и их резонансное возбуждение называют локализованным плазмонным резонансом. Благодаря своим уникальным свойствам наночастицы серебра являются перспективными структурами для создания биосенсора.

Для создания биосенсора, стеклянные подложки очищаются с помощью ацетона и изопропилового спирта, после чего помещаются в муфельную печь для прогрева. Прогретые стёкла опускаются в расплав  $\text{AgNO}_3$  (5 mol%) +  $\text{NaNO}_3$  (95 mol%) при температуре 370°C на 20 минут для проведения процедуры ионного обмена. Вторым этапом формирования на стеклянной подложке монослоя наночастиц является восстановление серебра в водяных парах. Методом растровой электронной микроскопии определен средний размер сформированных наночастиц:  $25 \pm 5$  нм. Для фиксации наночастиц на поверхности необходимо покрыть подложки полимерной водонерастворимой плёнкой полиамида-6 (РА-6). Плёнки наносились методом центрифугирования из 1% раствора РА-6 в муравьиной кислоте. При скорости вращения центрифуги 4000 об./мин. толщина плёнки составляет  $20 \pm 5$  нм. Тестовые исследования по протеканию жидкости вдоль поверхности подложек показали, что сформированная полимерная плёнка надёжно закрепляет наночастицы на поверхности и благодаря толщине полимера, соизмеримой с диаметром наночастиц, не снижает эффективность возбуждения плазмонного резонанса (чувствительность сенсора).

Текущий, биологический этап работы посвящен функционализации поверхности разработанной ранее высокоэффективной подложки биосенсора [1]. В качестве анализируемого вещества удобно взять глюкозу, как один из компонентов биологических жидкостей человека, неинвазивный забор которой и знание концентрации позволит больным диабетом комфортно и безопасно контролировать свое здоровье.

В качестве чувствительного элемента на глюкозу мы выбрали трегалоза (мальтоза)-связывающий белок (ТМВР), комплементарный глюкозе и специфически с ней взаимодействующий. Несомненным достоинством использования ТМВР для сенсорных задач являются высокая стабильность его структуры к различным денатурирующим воздействиям, а также высокая константа диссоциации глюкозы, значение которой

соответствует уровню содержания сахара в крови здоровых людей и больных диабетом [2,3]. В ходе работы обрабатывалась процедура иммобилизации белка на стеклянных подложках. Перед нанесением белка проводили процедуру активации полимера РА-6, чтобы увеличить число активных аминокрупп, для чего подложки с полимером помещаются в 1-2 М раствор соляной кислоты на 30 минут, и далее промываются дистиллированной водой для восстановления нейтрального рН. Далее белок с концентрацией, растворенный в 10 мМ Tris-HCl буфере (рН 7.5) до концентрации 0.6 мг/мл наносился в виде капли объемом 200 мкл на рабочую область сенсора и выдерживался до полного высыхания в течение 1 часа с последующим промыванием в дистиллированной воде в течение 15 минут.

Для оценки химического закрепления ТМВР на поверхности полимера РА-6 были проведены исследования химических групп с помощью ИК-Фурье спектроскопии. В связи с малой толщиной (до 200 нм) пленок был использован метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). На рисунке представлены ИК-спектры для: образца с тонкой пленкой полимера РА-6; образца с ТМВР, нанесенным на поверхность полимера, и образца, промытого дистиллированной водой после нанесения ТМВР на поверхность полимера. Видно, что активация полимера приводит к значительному закреплению белка на поверхности полимера, при этом промывка в воде смывает часть белка, о чем свидетельствует гашение линии поглощения на длинах волн 1670 и 1540  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 1).

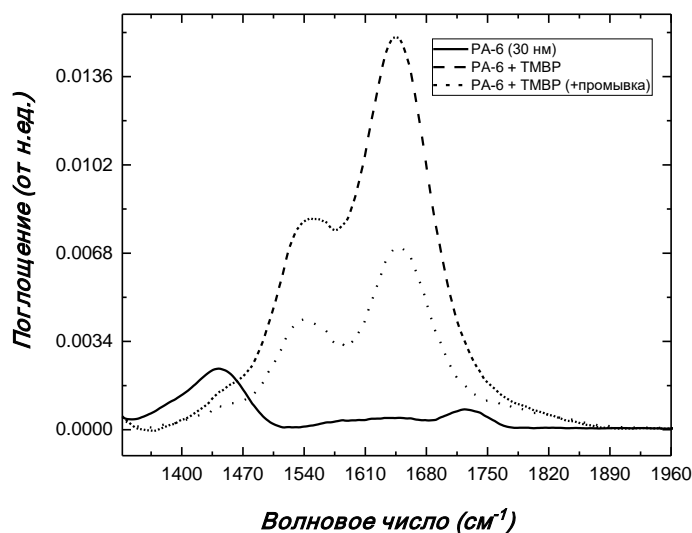


Рисунок 1. ИК-спектры кремниевых подложек, покрытых: полимером РА-6, белком ТМВР поверх РА-6 с сушкой на воздухе, а также ТМВР с промывкой в дистиллированной воде.

Таким образом, методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что белок, выбранный нами в качестве чувствительного элемента биосенсорной системы, успешно связывается с поверхностью подложки биосенсора на основе стекла с наночастицами серебра, покрытых тонкой пленкой полимера полиамид-6 и активированного соляной кислотой.

Исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях».

1. Образцов П.А, Нашёкин А.В, Никоноров Н.В, Сидоров А.И, Панфилова А.В, Брунков П.Н. Формирование наночастиц серебра на поверхности силикатных стёкол после ионного обмена // ФТТ. 2013. Т.55 В. 6. С. 1180-1186.

2. Ольга В. Степаненко, О.И. Поварова, А.В. Фонин, Олеся В. Степаненко. Стабильность сахарсвязывающих белков: D-галактоза (D-глюкоза)-связывающего белка из *Escherichiacoli* трегалоза(мальтоза)-связывающего белка из *thermococcuslitoralis* // Цитология. 2010. №11, том 52, стр. 950-954.

3. A.V. Fonin, O.I. Povarova, M. Staiano, S.D'Auria, K.K. Turoverov, I.M. Kuznetsova. The trehalose/maltose-binding protein as the sensitive element of a glucose biosensor // Optical materials. 2014. №36, С.1676-1679.

## МОЗАИЧНОЕ СТЕКЛО НА ОСНОВЕ СТЕКОЛЬНОГО БОЯ

Кунгурова А.А., Гаврикова А.И., Власова С.Г.

Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия  
e-mail: anastasi-cat@mail.ru

*The scientific article is devoted to the study of the technology of using cullet in the production of mosaic glass. The process of heating and sintering of glass fight and pigments is shown in detail.*

Сегодня стекло является одним из наиболее распространенных материалов, который окружает нас практически повсюду. Благодаря своим уникальным свойствам стекло получило широкое распространение во многих сферах промышленности и быта.

В данной работе предложена технология использования боя листового бесцветного стекла в производстве мозаики.

Мозаикой называется узор, выложенный на различных поверхностях (стенах, полу, потолке) [1]. Материалом для мозаики может служить как керамика и камни, так и стекло.

Для создания образцов мозаичного стекла нам потребуется: бесцветный стеклобой, цветной пигмент, лабораторные весы, ступка с пестиком, лещадка, керамобумага, формочка, муфельная печь и перчатки [2, 3]. Разрабатывалась методика для малого производства. Технологическая схема:

1 Взвешиваем необходимое количество стеклобоя и пигмента на весах в определенном соотношении;

2 смешиваем стеклобой и пигмент в ступке, тщательно растираем пестиком до однородной массы;

3 подготавливаем лещадки для формования образцов;

4 укладываем получившуюся смесь стеклобоя и пигмента в формочку и формируем балочки прямоугольной формы;

5 готовые образцы ставим в муфельную печь, нагреваем ступенчато, выдерживаем при максимальной температуре;

6 охлаждаем образец;

7 готовый образец при необходимости раскалываем на кусочки нужного размера.

Для экспериментов было подготовлено несколько партий образцов с разными пигментами, причем каждая новая партия была изготовлена, учитывая ошибки предыдущей. Добивались цельности образца, достаточной прочности, однородности структуры, глянцевой ровной поверхности, качественного цвета, «правильного» не раковистого скола, анализируя результаты, измеряя свойства полученных стекол.

Лучшие мозаичные стекла получились при температурном режиме спекания: от комнатной до 775 °С с выдержками, общее время спекания составило порядка трех часов, охлаждение –3,5-4,0 часа с выдержкой при 540 °С для снятия напряжений. Стремилась получить наименее энергозатратный режим, сократив в конечном счете время работы от суток до 6-7 часов.



Рисунок 1. Мозаика из полученных образцов. Фрагмент панно.

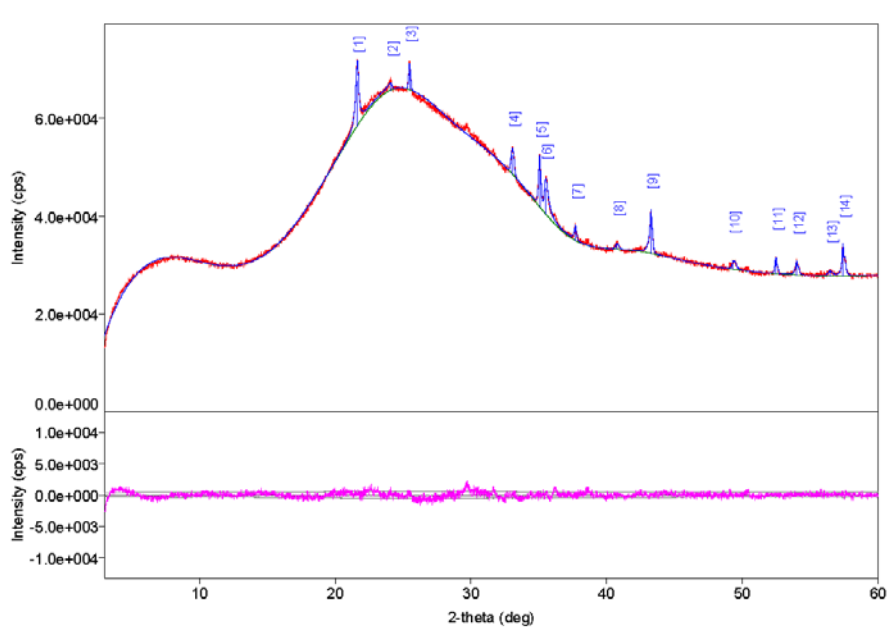


Рисунок 2. Профиль измерений РФА образца с добавкой оксида железа 2 %.

Рентгенофазовый анализ образцов показал сохранение стеклообразного состояния (рис.2) с небольшим количеством кристаллических фаз, вызванных, в основном, присутствием пигментов, что позволяет называть продукт **МОЗАИЧНЫМ СТЕКЛОМ**.

1. Лазарева Е.А. Технология изготовления художественных изделий из стекла: Учеб. пособие / Е.А. Лазарева. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2002. 100 с.
2. Зубехин А.П., Голованова С.П., Лазарева Е.А., Рябова А.В. Технология изготовления и художественной обработки стекла. Введение в специальность: Учеб. пособие / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Е.А. Лазарева, А.В. Рябова. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2004. 160 с.
3. Сергеев Ю.П. Выполнение художественных изделий из стекла / Ю.П. Сергеев. Москва, 1984. 240 с.

## **ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТРУКТУР С ПОНИЖЕННЫМ СВЕТОРАССЕЯНИЕМ В ОБЪЕМЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА МАРКИ КУ-1**

Озерова А.И., Липатьев А.С., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

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

*In this work, birefringent modifications with polarization-controlled slow axis orientation and reduced light scattering were inscribed in KU-1 silica glass by femtosecond laser pulses.*

На сегодняшний момент наиболее перспективным методом в области создания функциональных микроструктур в стеклах и материалах на их основе является локальное лазерное модифицирование их структуры. Так, при фокусировке фемтосекундных лазерных импульсов в объем кварцевого стекла возможно формирование различных типов модификаций в зависимости от режима лазерного облучения. Среди основных типов модификаций выделяют изотропное изменение показателя преломления (тип I), анизотропные нанопериодические структуры – нанорешетки (тип II) и микропоры. Особый интерес вызывают нанорешетки, обладающие двулучепреломлением формы, что дает возможность создания оптической памяти с многоуровневым кодированием и фазовых оптических элементов [1,2]. Недавно в условиях низкоапертурной фокусировки фемтосекундных лазерных импульсов был обнаружен новый тип модификации (так называемый тип X), обладающий поляризационно-контролируемым двулучепреломлением и пониженным по сравнению с нанорешетками светорассеянием [3]. Эти свойства

обусловлены структурой модификаций, которая представлена нанопорами, вытянутыми перпендикулярно ориентации поляризации записывающего лазерного пучка. Модификация типа X в сравнении с нанорешетками более перспективна для изготовления фазовых конвертеров поляризации лазерного излучения и других оптических элементов со сложным профилем двулучепреломления, а также для записи информации [4].

Помимо параметров лазерного воздействия важными факторами для получения двулучепреломляющих модификаций с заданными параметрами в кварцевом стекле являются примесный состав и свойства кварцевого стекла, которые определяются прежде всего методом его синтеза [5]. До настоящего времени запись модификаций типа X была продемонстрирована только в кварцевом стекле марки Viosil. В данной работе была проверена возможность и установлены режимы лазерной записи модификаций типа X в оптическом кварцевом стекле российской марки КУ-1, которое изготавливается парофазным методом из  $\text{SiCl}_4$ .

Для записи площадок размером  $200 \times 200$  мкм<sup>2</sup> с помощью линейного сканирования лазерным пучком с шагом 1 мкм и скоростью 1-6 мм/с использовался фемтосекундный лазер Pharos SP. Длительность лазерных импульсов с длиной волны 1030 нм составляла от 300 до 500 фс при частоте следования импульсов 200 кГц. Энергия импульсов варьировалась в интервале от 600 до 1000 нДж. Фемтосекундные импульсы фокусировались в объем кварцевого стекла с помощью асферической линзы с числовой апертурой 0,16.

В ходе экспериментов были установлены граничные условия лазерной записи, при которых происходят переходы от модификации типа I к типу X и от типа X к типу II. Понижение длительности импульсов до 400 фс значительно сужает диапазон формирования модификаций типа X по энергии и скорости сканирования, а при длительности 300 фс были получены модификации только типа I. При этом повышение энергии импульсов с 600 нДж до 800 нДж при длительности импульса 500 фс требует повышения скорости сканирования с 4,5 мм/с до 5,5 и выше мм/с для стабильной записи модификаций типа X и предотвращения образования нанорешеток. Для модификаций типа X был оптимизирован режим лазерной записи и достигнута фазовая задержка двулучепреломления до  $25 \pm 2$  нм.

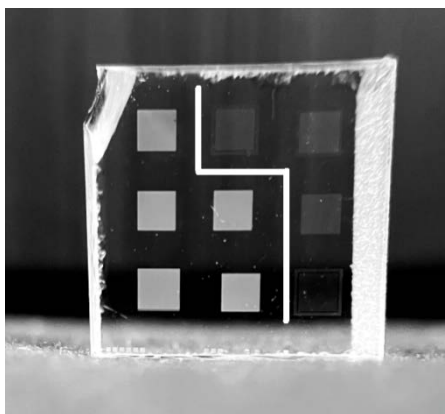


Рисунок 1. Записанные лазерным пучком фазовые оптические элементы, представленные одним слоем модификаций типа II (слева от белой линии) и несколькими слоями модификаций типа X (справа от белой линии). Фазовая задержка записанных оптических элементов составляет от 140 до 170 нм.

Таким образом, была показана возможность и найдены условия записи модификаций типа X (рис. 1) в кварцевом стекле КУ-1.

1. Shimotsuma Y. et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses //Physical review letters. 2003. Т. 91. №. 24. С. 247405.
2. Zhang B., Liu X., Qiu J. Single femtosecond laser beam induced nanogratings in transparent media- Mechanisms and applications //Journal of Materiomics. 2019. Т. 5. №. 1. С. 1-14.
3. Sakakura M. et al. Ultralow-loss geometric phase and polarization shaping by ultrafast laser writing in silica glass //Light: Science & Applications. 2020. Т. 9. №. 1. С. 1-10.

4. Wang H. et al. 100Layer Error-Free 5D Optical Data Storage by Ultrafast Laser Nanostructuring in Glass //Laser & Photonics Reviews. 2022. Т. 16. №. 4. С. 2100563.

5. Shimotsuma Y. et al. Tunability of form birefringence induced by femtosecond laser irradiation in anion-doped silica glass //Journal of the American Ceramic Society. 2017. Т. 100. №. 9. С. 3912-3919.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2020-0003).*

## **ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМОВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ РАВНОМЕРНО ЗАГЛУШЕННОГО МОЛОЧНОГО СТЕКЛА**

Тимошенко Д.С.<sup>1</sup>, Тагильцева Н.О.<sup>1</sup>, Данилович Д.П.<sup>1</sup>, Елюкова Н.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ООО «Кристалл», Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: linnel.ral@yandex.ru

*In this work we carried out the synthesis of milk glass, silenced by calcium, sodium, ammonium and aluminum phosphates, which by its visual characteristics was close to the historical samples.*

При декорировании внутренних убранств многих дворцов часто использовали стекло (витражи, стеклянные панно, колонны). На протяжении ряда веков этот хрупкий материал разрушался. Некоторые музеи и музейные комплексы до сих пор без реставрационных работ со времен войны. Например, Синий кабинет Царскосельского дворца попал под реставрацию только в настоящее время. В его внутренней отделке было, использовано много стекла синего и аметистового цвета. Однако львиная доля пришлась на молочное стекло. Из него выполнены облицовка стен, потолок, предметы интерьера.

Молочное (глушенное) стекло имеет в отраженном свете матово-белый цвет. При производстве таких стёкол используют фосфаты, фториды и цинк-сульфидное глушение.

Целью нашей работы являлось воссоздание молочного стекла, которое по своим визуальным характеристикам, в частности фактурой и белизной, было бы приближено к историческим образцам. Нами был выбран состав, использовавшийся при производстве молочного стекла в 18 веке на Потемкинском заводе. В ходе проведенных ранее работ было установлено, что стекло, синтезированное в 18 - 19 веках состоит из оксидов:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  [1].

Так как в настоящее время используются синтетические химические реагенты, то из состава стекла были исключены соединения, которые раньше использовали в качестве обесцвечивателей (оксид мышьяка, оксид марганца). В качестве обесцвечивателя использовали в работе оксид сурьмы, было синтезировано две серии: с использованием и без использования обесцвечивателей (исследования показали, что оксид сурьмы не оказывает никакого влияния на прозрачность стекла и степень его глушения, все дальнейшие исследования проходили без участия обесцвечивателей). В качестве сырья для ввода фосфата использовались фосфаты кальция, натрия аммония и алюминия.

Синтез образцов проводили в одну засыпку в корундовые тигли в электрической печи при температуре 1400 °С в течение 2 часов. Отливка происходила в разогретую металлическую форму с последующим отжигом в электрическом муфелье при температуре 500 °С.

После синтеза в ходе дополнительной термической обработки мы выяснили, что стекла, глушенные при помощи фосфата натрия и аммония обладают визуальными характеристиками, наиболее приближенными к историческим образцам.

По результатам предварительных исследований нами было принято решение синтезировать вторую серию стекол, содержащих различное количество фосфата натрия. Фосфат натрия был выбран по следующим причинам: экономически более выгоден, чем

остальные фосфаты; визуально-политермическим методом было определено, что стёкла, содержащие фосфаты натрия имеют меньшую температуру полной кристаллизации. Была разработана серия с переменным содержанием от 2 до 8 масс. % оксида фосфора.

С помощью политермического метода нами были определены температурные области кристаллизации, на основании которых была проведена серия термообработок в диапазоне температур от 700 °С до 800 °С с различным временем выдержки до 4 часов.

Наибольшей степенью заглуженности обладали образцы, содержащие 6 и 8 масс. % оксида фосфора, которые подверглись выдержке при 800 °С в течении 4 часов.

Для синтезированных стёкол были исследованы показатели белизны, представленные в таблице. Из полученных результатов видно, что синтезированные стёкла более заглужены, их показатель белизны в 1,5 раза выше. Данные стекла могут в дальнейшем использоваться там, где необходимо рассеивать свет: перегородки, облицовка стен и потолков, плафоны, столешницы и т. д.

Таблица 1. Белизна стекол.

| Образец             | Значения показателя |
|---------------------|---------------------|
|                     | Белизна, %          |
| Историческое стекло | 65                  |
| ООО «Кристалл»      | 69                  |
| БСТ2NaP6            | 77                  |
| БСТ2NaP8            | 95                  |

1. Дроздов А.А. Русское молочное и опаловое стекло XVIII века // Декоративное искусство и предметно-пространственная среда. Вестник МГХПА. 2019. № 2-2. С.228-238.

## ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ЦВЕТНАЯ МАРКИРОВКА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Удинцева Я.Е., Липатьева Т.О., Липатьев А.С., Федотов С. С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.  
ФГБОУ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
e-mail: t.lipatieva@yandex.ru

*The parameters of color laser marking of KU-1 silica glass are revealed. A polarizing film glued on both sample surfaces allows to observe color images in unpolarized light.*

История стекла как художественного и функционального материала насчитывает более 5000 лет, в течение которых, совершенствуя технологии и составы, люди научились создавать множество различных предметов быта и искусства. В настоящее время, с быстрым развитием технологий и промышленности, происходит эволюция современного искусства, и современные художники со всего мира внедряют новые художественные приемы [1]. Новые возможности для создания материалов на основе стекла с уникальными свойствами открывают методы лазерного модифицирования, которые позволяют создавать многофункциональные структуры и объекты с различными свойствами в объеме стекла [1]. Локальное изменение цвета стекол под действием лазерного излучения может быть обусловлено разными механизмами: интерференцией света на дифракционной решетке [2], выпадением окрашивающих микро- или наночастиц [3], появлением центров окраски, созданием областей с двулучепреломляющими нанорешетками [1,2] и др. В последнем случае окраска проявляется при наблюдении образца в скрещенных поляризаторах благодаря различной фазовой задержке, которую испытывают компоненты световой волны видимого диапазона при прохождении через двулучепреломляющую структуру. Если фазовая задержка на двулучепреломляющей структуре равна  $\lambda/2$ , то в скрещенных поляризаторах наблюдается максимальная интенсивность света на длине волны  $\lambda$ , а если фазовая задержка равна  $\lambda$ , то интенсивность света на выходе минимальна.



В данной работе исследованы режимы воздействия на кварцевое стекло марки КУ-1 фемтосекундных лазерных импульсов, позволяющие выполнять в нем цветную маркировку за счет записи двулучепреломляющих нанорешеток. Для маркировки использовали фемтосекундный лазер Pharos SP, работающий в режиме формирования нанорешеток: с длительностью импульсов 800 фс, с частотой следования 200 кГц и энергией 550-1400 нДж на длине волны 1030 нм при фокусировке асферической линзой 10х с числовой апертурой 0,16 на глубине 200 мкм в объеме образца кварцевого стекла. Образец перемещали относительно пучка с помощью моторизованной трехкоординатной платформы Aerotech ABL1000 со скоростью 2 мм/с. Запись нанорешеток проводили в два слоя с расстоянием между слоями 25-100 мкм, с шагом между треками 1 мкм. Для анализа цвета маркировки использовали оптический поляризационный микроскоп Olympus BX51.

В результате лазерной маркировки при наблюдении образца кварцевого стекла в скрещенных поляризаторах наблюдается широкая цветовая гамма оттенков желтого, оранжевого, красного, фиолетового и синего в зависимости от расстояния между двулучепреломляющими слоями и энергии импульса, используемой для их записи. Вместе с тем вокруг и внутри зоны лазерного воздействия возникают напряжения, которые ухудшают однородность цвета. Решить эту проблему может отжиг образца при условии нахождения режима, который эффективно устранял бы лазерно-индуцированные напряжения при сохранении двулучепреломления и формы записанных нанорешеток.

Для визуализации цветного изображения в неполяризованном дневном свете на обе поверхности образца стекла наклеивалась поляризационная пленка. Таким образом, предложенная методика позволяет получать цветные изображения в кварцевом стекле за счет управляемого лазерного формирования заданного профиля фазовой задержки и открывает возможности для применения в области художественной обработки стекла, цветной маркировки и высокостабильной записи информации для архивного хранения.

1. Shakhgildyan G, Lipatiev A, Lotarev S, Fedotov S and Sigaev V (2020) Glass: Home of the Periodic Table. *Front. Chem.* 8:384.

2. Čerkauskaitė, Ausra (2018) Ultrafast laser nanostructuring for photonics and information technology. University of Southampton, Doctoral Thesis, 206pp.

3. Qiu J., et al (2004). Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials. *Angewandte Chemie*, 116(17), 2280-2284.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2020-0003).*

## **ФРИТТА – ЭЛЕМЕНТ ДЕКОРИРОВАНИЯ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Филатова Н.В., Ленивцева Е.А.

*ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
e-mail: filatova@isuct.ru*

*The paper considers the process of creating an artistic product using two frits. The manufacturing technology and the resulting visual effects are described.*

Фритта – это стеклообразный материал, который получается при плавлении массы и ее быстром охлаждении. Для керамических декоративных покрытий фритта имеет широкое применение. Фритты являются основой для изготовления глазурей (для майолики, фаянса, полуфарфора), также возможно ее использование в качестве отдельного компонента для покрытия керамической плитки с целью придания ей декоративного вида. На данный момент она встречается разных размеров, цветов и степени прозрачности, что позволяет ее активно использовать для создания различных декоративных эффектов как на больших объектах, так и сувенирной продукции небольшого размера.

В проекте рассмотрен процесс создания эффекта «застывшей воды» на керамическом

основании.

Для работы использовали два вида фритты с разной фракцией:

1. бессвинцовая, боросиликатная, прозрачная фритта в виде стеклянной крошки с размером частиц 0,5 – 0,9 мм;
2. фритта ГЛБ-4, белая, в виде стеклянной крошки размером 0,25 – 0,50 мм.

За основу работы была взята морская тематика, которая в итоге помогла раскрыть и подчеркнуть художественный замысел по созданию эффекта «застывшей воды».

На первоначальном этапе методом ручного формования на гончарном круге была изготовлена керамическая пиала, в центре которой методом налепа расположили объемную морскую керамическую звезду (рис.1). Для закрепления керамического обитателя морских глубин использовалась жижель. Сформованный высушенный полуфабрикат был расписан цветными ангобами, для большего придания эффекта натуралистичности. Далее изделие прошло утильный обжиг при температуре 1050°C. Фритту накладывали на изделие в два слоя. Первым слоем шла бессвинцовая фритта, с добавлением в углубления между лучами звезды небольшого количества фритты ГЛБ-4. Высота слоя фритты составила 1,5 см, полученное изделие отправляли на обжиг при температуре 980°C. В ходе обжига фритта равномерно разлилась по пиале, на поверхности стекла появились небольшие трещины в виде полосок до 3 мм. В художественном мире цек, кракле, трещины, пузыри не считаются дефектом, они дополнительно декорируют изделие, имитируя натуральный рисунок камня или создавая эффект старины. Поиск таких дефектов приводит к созданию новых декоративных материалов, которые в ходе обжига проявляют различные эффекты имитации поверхности. Второй слой фритты выкладывался с большим содержанием крошки ГЛБ-4, по сравнению с прозрачной фриттой, для придания белесости и эффекта морской пены в «застывшей воде».



Рисунок. 1. Керамическая морская звезда

Рисунок. 2. Фритты после обжига

Высота второго слоя составляла 1 см, обжиг осуществлялся при той же температуре с выдержкой при максимальной температуре 30 мин. После обжига произошло интенсивное смешение прозрачной и белой фритты, имитирующей морскую пену внутри стеклянного слоя. Цек в полной мере проявился в глубине стекловидного слоя, при этом расположение их было хаотичное, а длина составила 2 – 3 мм. Наружная поверхность изделия оставалась гладкой, без видимых дефектов. Итоговая толщина стеклянного слоя после 2-х обжигов составило около 2 см. Отскока фритты от керамической массы не наблюдалось, фритта равномерно распределилась по всей поверхности изделия.

Для предотвращения расслоения и растрескивания стекловидного слоя, фритты подбирались близкими по КТР. Размер частиц так же повлиял на цвет и размер внутреннего цека в готовом изделии. Было установлено, что с увеличением размера частиц фритты, происходит увеличение длины волосяных трещин в толще материала. Сеть тонких трещин в стекловидной толще материала позволяет получать эффект прозрачности декоративного стеклянного слоя и дает визуальный эффект воды в пиале. Сочетание двух декоративных фритт на керамической поверхности дает не только красивый эффект «застывшей воды» (рис.2), но и приводит к возникновению эффекта «морозного узора», которые в дальнейшем можно использовать для других видов объемного декорирования керамики стеклом.



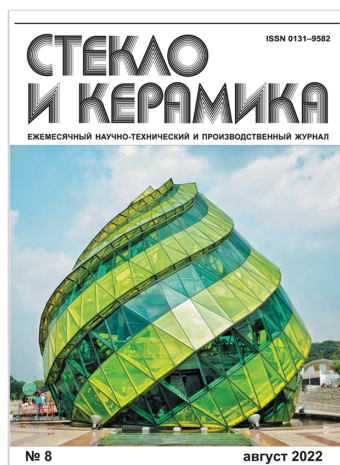
# СТЕКЛО И КЕРАМИКА

Ежемесячный научно-технический и  
производственный журнал

ISSN 0131-9582



Журнал основан в 1925 г., чтобы «... способствовать тесному единению науки, техники и производства, как трибуна для обмена опытом и мнениями по наиболее важным научным, производственным и экономическим вопросам»



В течение многих десятилетий журнал «Стекло и керамика» переводится и переиздается на английском языке "Glass and ceramics"

Тел.: +7 (499) 393 30 25  
E-mail: stiker1925@gmail.com

[www.glass-ceramics.ru](http://www.glass-ceramics.ru)



# **Круглый стол**

**«Современный научный  
музей в России»**

**Музеи служат сохранению, изучению и популяризации памятников естественной истории, материальной и духовной культуры. В разных музеях по-разному реализуется потенциал их фондов. Одни сосредотачиваются на сборе и хранении коллекций, другие - на работе с массовым посетителем, третьи - на научно-исследовательской работе.**

**Вопросы к обсуждению в рамках Круглого стола:**

**В чем специфика различных музеев на Дальнем Востоке России?**

**Каким является и каким может быть краеведческий музей?**

**Что собой представляет сегодня научный музей?**

**Как организован музей и научная работа в нем в Восточной Азии? Каковы функции современного музея с точки зрения ученого?**

**Как применение новых технологий может помочь реализации основных музейных функций?**

**«Камчатский краевой музей вчера, сегодня, завтра»**

Максим Юрьевич Соболевский,  
директор КГБУ «Камчатский краевой объединенный музей»

История музея насчитывает более ста лет. В 1911 г. по инициативе губернатора Камчатской области В. В. Перфильева и местной интеллигенции было положено начало областному научно-промышленному музею. Первыми его экспонатами стали предметы, переданные путешественниками и учеными, исследовавшими Камчатку в начале XX века. В дальнейшем, после нескольких переездов, в 1982 году Камчатский областной краеведческий музей возвращается в здание бывшей канцелярии губернатора, где и располагается в настоящее время.

Музей обладает большим музейным собранием, которое насчитывает более 120 тысяч уникальных музейных предметов по истории края. В фондах музея собраны предметы по археологии, этнографии коренных народов Камчатки, уникальные книги XVII–XXI вв., живописные и графические работы камчатских художников, мемориальные коллекции и архивные фонды. КГБУ «Камчатский краевой объединенный музей» изучает природу, историю Камчатки и культуру народов, проживающих на ее территории.

Краевое государственное бюджетное учреждение «Камчатский краевой объединенный музей» собирает, сохраняет, изучает и публикует материальные памятники истории и культуры, объекты природы Камчатки; способствует сохранению нематериального культурного наследия Камчатки; пробуждает и поддерживает интерес общественности к истории Камчатки

**«Научные исследования в Музее Института истории ДВО РАН»**

Юрий Геннадьевич Никитин, заведующий Научным музеем Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН

Александра Балагурова, лаборант музея Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН

Музей археологии и этнографии Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН был создан по инициативе основателя и первого директора института академика А.И. Крушанова и открыт 15 ноября 1979 года. В формировании фондов и оформлении экспозиции музея в разные годы принимали активное участие известные специалисты в областях археологии и этнографии.

Основными функциями музея являются: учет и хранение археологических и этнографических коллекций, полученных в результате полевых исследований специалистов института, экспозиция наиболее представительных материалов и научная работа.



Благодаря накопленным в результате многолетних полевых исследований археологов и этнографов института фондам, а также тесным научным связям научными учреждениями Китая, Кореи, Японии и Институтами ДВО РАН, музей имеет возможность осуществлять совместные проекты по изучению разнообразных археологических материалов из памятников широкого временного диапазона, в том числе изделий из стекла, керамики, раковин, кости и камня. Кроме того, в рамках сотрудничества с Институтом Химии ДВО РАН, музей постоянно проводит исследования по сохранению и консервации археологического металла. Общее число единиц хранения – более 500 тысяч, а основной фонд музея насчитывает более 3000 единиц.

#### **«Научный музей Японии глазами русского ученого»**

Юрий Викторович Латушко, заведующий лабораторией антропологии Северной Пасифики Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН

Свои лекции по истории социальной и культурной антропологии я обычно начинаю с рассказа о национальных школах, ибо нюансы становления этих школ крайне важны для понимания предмета этнологической науки. Условно можно выделить англо-саксонскую научную традицию, с подразделением на британскую и американскую, европейскую континентальную с подразделением на немецкую и французскую. Не всё однозначно с российской традицией, ибо становление и распад советского государства стали рубежами, превратившими поле отечественной этнологии в своеобразный салат из различных временных и предметных кусочков. Однако если брать точкой отсчёта советскую этнографию с её центрированием на стержневом понятии «этноса», то, как ни парадоксально, очень близкой ей окажется этнология Китая и отчасти Японии, где понятие «народа» также является центральным.

Одним из ведущих антропологических центров АТР является Национальный музей этнологии (Минпаку) в Осаке. Данное учреждение хорошо знакомо специалистам-этнологам не только Японии, но и всего мира, и через два года будет отмечать своё пятидесятилетие. В настоящем сообщении мне бы хотелось дать краткую информацию о данном учреждении и направлениях его работы, а также опыте работы в нем.

#### **«Реализация научной функции в музеях Дальнего Востока: опыт сравнительного анализа»**

Никита Леонидович Свистов, заведующий филиалом Государственного музея-заповедника истории Дальнего Востока им. В.К. Арсеньева

Согласно классическому определению, музеи служат сохранению, изучению и популяризации памятников естественной истории, материальной и духовной культуры. Три направления работы – сохранение (фондовая работа), изучение (научная работа) и популяризация (экспозиционно-выставочная работа) по-разному сочетаются в разных музеях. В докладе мы рассмотрим подходы к организации научной работы на примере нескольких музеев Дальнего Востока. Таким образом, в настоящем докладе мы предпримем попытку оценить различную специфику музеев, и их место в научно-исследовательском и общественном пространствах региона.

#### **«Функции современного музея с точки зрения молодого ученого»**

Арина Вадимовна Левченко – младший научный сотрудник Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН

Работая с музейными коллекциями и экспозициями как с научными источниками, учёный сталкивается с проблемой не всегда точной атрибуции предмета коллекции. Ошибки в первичной атрибуции и последующей интерпретации предметов создают проблемы при их введении в научный оборот. Экспонирование предметов с неверным описанием в сочетании с устаревшим дизайном искажает восприятие изучаемой культуры. Рассматривая вышеприведённые трудности, мы вновь хотим поднять классический вопрос функциональности современных музеев с позиции исследователя.

**«Музейные коллекции в 3D: опыт и перспективы использования»**

Анна Ильинична Панкина – младший научный сотрудник Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН

Технологии 3D моделирования позволяют создавать точные цифровые копии предметов из музейных коллекций. Применение их в современной музейной практике имеет ряд преимуществ при решении существенных проблем, в т.ч. проблемы сохранности уникальных артефактов, проблемы ограниченности музейного пространства и широкой доступности эксклюзивного материала, повышение когнитивных качеств музейной экспозиции при демонстрации предметов с возможностью просмотра его со всех сторон. Также имеется возможность последующего создания копий ряда музейных предметов и их распространения, в том числе в виде сувенирной продукции. О личном опыте использования данной технологии пойдет речь в настоящем сообщении.

# **Круглый стол**

**«Роль ДПО в повышении  
квалификации и подготовке  
кадров для стекольной отрасли.  
Новые формы взаимодействия  
профильных учреждений СПО,  
ВУЗов, научных организаций  
и предприятий отрасли»**

Дополнительное профессиональное образование (ДПО) направлено на удовлетворение образовательных и профессиональных потребностей, профессиональное развитие человека, обеспечение соответствия его квалификации меняющимся условиям профессиональной деятельности и социальной среды. Программы ДПО имеют разделение на две категории: программы повышения квалификации и программы профессиональной переподготовки, различают по длительности и форме, и должны учитывать потребности слушателей и работодателей. Разработка и реализация программ ДПО осуществляется как образовательными учреждениями, так и организациями, имеющими право на проведение образовательной деятельности.

В рамках Круглого стола предлагается обсудить ряд связанных между собой вопросов:

**Какова ниша научных организаций в системе ДПО?**

**Есть ли потребность учреждений СПО в развитии совместных программ с научными институтами?**

**Есть ли запрос на программы ДПО от предприятий отрасли?**

**Как и на каких принципах выстроить сетевое взаимодействие между всеми участниками процесса?**

**Каковы подходы к разработке/проектированию программ ДПО?**

**Каковы законодательные и организационные тонкости утверждения и реализации программ ДПО?**

Докладчики:

**д.х.н. Василиса Борисовна Барановская** (заведующая Центром коллективного пользования физическими методами исследований веществ и материалов ИОНХ РАН) - «**Развитие системы дополнительного профессионального образования в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН**» - (дистанционно)

**д.х.н. Екатерина Александровна Козлова** (профессор РАН, зам. руководителя Центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики» по образовательному направлению) «**Создание новых образовательных курсов Центром НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики**» - (дистанционно)

**к.х.н. Наталья Владимировна Филатова** (заведующая кафедрой технологии керамики и электрохимических производств ИГХТУ) - «**Дополнительное профессиональное образование, как способ сохранения качества подготовки специалистов**» - (очно)

**к.э.н. Наталья Сергеевна Климова** (проректор по развитию образовательных программ, начальник учебного управления СПбГУПТД) - «**Организация ДПО в Санкт-Петербургском государственном университете промышленных технологий и дизайна. Опыт и перспективы развития**» - (очно/дистанционно)

**к.б.н. Евгений Александрович Боровичев** (заместитель генерального директора ФИЦ КНЦ РАН) - «**Опыт Кольского научного центра РАН в реализации программ ДПО**» - (дистанционно)

**Юрий Алексеевич Фильчаков** (директор ГАПОУ ВО ГСК) – «**Система подготовки специалистов в Государственном автономном профессиональном образовательном учреждении Владимирской области Гусевской стекольный колледж имени Г.Ф. Чехлова**» - (дистанционно/очно)

**к.х.н. Георгий Юрьевич Шахгильдян** (заместитель проректора по развитию образовательных программ и международной деятельности РХТУ) – «**Бесшовное менделеевское образование: от ранней профориентации школьников до подготовки специалистов для зеленых профессий**» - (очно)

**Председатель: Наталья Геральдовна Тюрнина** – к.х.н., заместитель директора по научной работе ИХС РАН







РОССИЙСКАЯ  
СТРОИТЕЛЬНАЯ  
НЕДЕЛЯ

28.02 – 03.03  
**2023**

Россия, Москва,  
ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»



# Мир стекла

ПРОИЗВОДСТВО • ОБРАБОТКА • ПРИМЕНЕНИЕ

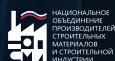
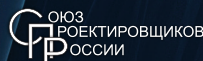
24-я международная  
выставка стеклопродукции,  
технологий и оборудования  
для изготовления  
и обработки стекла

Реклама **12+**



[www.mirstekla-expo.ru](http://www.mirstekla-expo.ru)

При поддержке



Под патронатом

Организатор







## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

| А                |                      | Г                |                 |
|------------------|----------------------|------------------|-----------------|
| Авакян Л.А.      | 41                   | Гаврикова А.И.   | 153             |
| Алексеев Р.О.    | 41                   | Галоян К.К.      | 15              |
| Алхимова Ю.А.    | 77                   | Гафаров Р.Е.     | 104             |
| Анашкина А.А.    | 94                   | Гирсова М.А.     | 5, 125          |
| Андреев Е.В.     | 115                  | Глебова И.Б.     | 131             |
| Антонов Д.В.     | 105                  | Головина Г.Ф.    | 125             |
| Антропова Т.В.   | 5, 62, 125, 133, 134 | Голубев В.И.     | 83              |
| Анфимова И.Н.    | 125, 133             | Голубев Н.В.     | 83              |
| Арбузов В.И.     | 7                    | Гольцман Б.М.    | 127, 147        |
| Арипова М.Х.     | 9, 88, 93            | Гольцман Н.С.    | 127             |
| Артемьев Д.А.    | 121                  | Григорян Т.В.    | 18              |
| Арчелков В. Б.   | 67, 117              |                  |                 |
| Б                |                      | Д                |                 |
| Бабаханова З.А.  | 10                   | Дадыкин А.Ю.     | 80              |
| Бабкина А.Н.     | 86, 101              | Данилович Д.П.   | 136, 156        |
| Баграмян В.В.    | 18                   | Дармаев М.В.     | 42, 46          |
| Байдаков Д.Л.    | 12, 64               | Демидов В.В.     | 136             |
| Балабанова Е.А.  | 51                   | Диденко А.Л.     | 33              |
| Балагурова А.    | 164                  | Дикая Л.Ф.       | 125             |
| Балуева К.В.     | 58, 91, 110          | Дубовцев Д.Ю.    | 81              |
| Баньковская И.Б. | 12                   | Дукельский К.В.  | 136             |
| Белоусова О.Л.   | 77, 84, 90           |                  |                 |
| Белых А.В.       | 66                   | Е                |                 |
| Бельтюков Я.М.   | 44                   | Евстропьев С.К.  | 136             |
| Беляков С.А.     | 78                   | Еганян Дж.Р.     | 15, 18          |
| Благин Р.Д.      | 118                  | Елюкова Н.В.     | 156             |
| Боровой В.Ю.     | 119                  | Ермакова Л.Э.    | 62              |
| Бразовская Е.Ю.  | 60                   |                  |                 |
| Брусенцева А.Л.  | 129                  | З                |                 |
| Бугаев Л.А.      | 41                   | Зайчук Т.В.      | 94              |
| Бугуева А.А.     | 142                  | Зинина Э.М.      | 129, 130        |
| Бузов А.А.       | 129, 130             | Зиятдинова М.З.  | 83              |
| Буланов А.Д.     | 73                   | Зырянова К.С.    | 86, 101         |
| Булатов В.А.     | 121                  |                  |                 |
| Булыга Д.В.      | 136                  | И                |                 |
| Бычинский В.А.   | 71                   | Ибрагимова Ф.    | 10              |
|                  |                      | Иванова Е.Д.     | 130             |
| В                |                      | Иванушкина Н.Е.  | 83              |
| Ваганов Г.В.     | 33                   | Игнатьева Е.С.   | 83, 100         |
| Велигжанин А.А.  | 41                   |                  |                 |
| Вельмузов А.П.   | 13, 65, 140, 141     | К                |                 |
| Велюхова О.Ю.    | 151                  | Казьмина О.В.    | 98, 119         |
| Вепрева А.И.     | 78, 81               | Караксина Э.В.   | 118             |
| Ветчинников М.П. | 68, 123, 124         | Клемазов К.В.    | 96              |
| Вибе Д.В.        | 26                   | Клименко Н.Н.    | 129, 130        |
| Власова С.Г.     | 85, 115, 142, 153    | Клинков В.А.     | 26, 67, 117     |
| Волокитин О.Г.   | 104                  | Князян Н.Б.      | 15, 18          |
| Волынкин В.М.    | 136                  | Колобкова Е.В.   | 80              |
| Ворожцов В.А.    | 53                   | Колобов А.Ю.     | 54, 56          |
| Вошиков В.И.     | 131                  | Коловертнов Д.В. | 12              |
|                  |                      | Комшина М.Е.     | 58, 73, 91, 110 |
|                  |                      | Конон М.Ю.       | 60              |
|                  |                      | Конюх Д.А.       | 44              |
|                  |                      | Королева О.Н.    | 71, 121         |

|                    |                                |                  |   |
|--------------------|--------------------------------|------------------|---|
| Крайнова Д.А.      | 78, 81                         | Парунова А.Н.    | 90  |
| Красильникова Л.Н. | 143                            | Патрушев Д.О.    | 65  |
| Кузнецова А.С.     | 62                             | Патрушева Т.Н.   | 145   |
| Кузнецова В.А.     | 84                             | Перепелицын В.А. | 54, 56  |
| Кузнецова Е.С.     | 85                             | Першина С.В.     | 85  |
| Кузьмин А.В.       | 78, 81                         | Плехович А.В.    | 58, 65, 91, 110, 118                                      |
| Кульпина Е.В.      | 86                             | Поварова О.И.    | 151   |
| Кумкумаджян Е.В.   | 15                             | Поволоцкий А.В.  | 23  |
| Кунгурова А.А.     | 153                            | Полетаев К.А.    | 131   |
| Курапова О.Ю.      | 16                             | Полякова И.Г.    | 24, 51, 60  |
| Курганова А.Е.     | 118                            | Пшенко О.А.      | 133   |
| Куриленко Л.Н.     | 125, 133                       |                  |   |
| Кутьин А.М.        | 58, 65, 91, 110                |                  |   |
|                    | Л                              |                  |   |
| Ларин С.В.         | 17                             | Рамазанова С.К.  | 85  |
| Ларионов П.С.      | 68                             | Романенко А.А.   | 130   |
| Латушко Ю.В.       | 165                            | Ростокина Е.Е.   | 58, 91, 110   |
| Левченко А.В.      | 165                            | Рузматов Э.И.    | 93  |
| Ленивцева Е.А.     | 158                            | Румянцева О.С.   | 25  |
| Липатьев А.С.      | 89, 123, 124, 139,<br>154, 157 |                  |   |
| Липатьева Т.О.     | 139, 154, 157                  |                  |   |
| Лихачёв А.И.       | 151                            |                  |   |
| Лопатин С.И.       | 53                             |                  |   |
| Лопатина Е.В.      | 83                             |                  |   |
| Лотарев С.В.       | 89, 123, 124, 139,<br>154, 157 |                  |   |
| Любавина А.П.      | 64                             |                  |   |
|                    | М                              |                  |   |
| Макурин А.В.       | 80                             | Савинков В.И.    | 41, 129, 130  |
| Манукян Г.Г.       | 18                             | Саева Н.С.       | 78, 81  |
| Марков В.А.        | 69                             | Сайфутяров Р.Р.  | 139   |
| Машанов А.А.       | 42, 46                         | Самигуллин М.Э.  | 66  |
| Михайлов А.А.      | 139                            | Саратовский А.С. | 134, 136  |
| Михайлов М.Д.      | 66                             | Светличный В.М.  | 33  |
| Михайлов Ю.В.      | 139                            | Свистов Н.Л.     | 165   |
| Мякин С.В.         | 77, 145                        | Северенков И.А.  | 94, 96  |
|                    | Н                              | Седегова Т.Ю.    | 67, 117   |
| Наимов Ш.Б.        | 88                             | Селютин А.А.     | 53  |
| Нам Т.             | 9                              | Семенова Е.А.    | 60  |
| Наумов А.С.        | 89                             | Семеновых М.А.   | 137   |
| Нащёкин А.В.       | 151                            | Семенча А.В.     | 26, 66  |
| Непомнящих А.И.    | 19                             | Сигаев В.Н.      | 27, 41, 83, 89, 102, 123, 124,<br>129, 130, 139, 154, 157 |
| Никитин Ю.Г.       | 164                            | Скирдин К.В.     | 98  |
| Николаев А.Н.      | 12                             | Скрипникова Н.К. | 104, 106, 137   |
| Новиков Ю.В.       | 147                            | Смирнов Е.В.     | 29  |
|                    | О                              | Соболевский М.Ю. | 164   |
| Озерова А.И.       | 154                            | Соколов Г.С.     | 131   |
| Орлов А.Д.         | 20                             | Спиридонов Ю.А.  | 94  |
| Осипов А.А.        | 21                             | Степаненко А.А.  | 96  |
|                    | П                              | Столярова В.Л.   | 28, 53  |
| Панкина А.И.       | 166                            | Стопкин С.И.     | 139   |
|                    |                                | Суханов М.В.     | 73, 141   |
|                    |                                | Сысолятин С.О.   | 136   |
|                    |                                | Сычева Г.А.      | 54, 56  |
|                    |                                |                  | Т   |
|                    |                                | Тагильцева Н.О.  | 156   |
|                    |                                | Тверьянович Ю.С. | 29  |
|                    |                                | Терещук А.М.     | 68  |
|                    |                                | Тимошенко Д.С.   | 156   |
|                    |                                | Тимчишина Е.И.   | 100   |
|                    |                                | Тороян В.П.      | 18  |

|                      |                         |     |
|----------------------|-------------------------|-----|
| Трошин О.Ю.          |                         | 73  |
| Тупицын А.А.         |                         | 71  |
| Тюрина Е.А.          | 140, 141                |     |
| Тюрнина З.Г.         |                         | 51  |
| Тюрнина Н.Г.         |                         | 51  |
|                      | У                       |     |
| Удинцева Я.Е.        |                         | 157 |
| Устюгова Е.В.        |                         | 94  |
|                      | Ф                       |     |
| Фарзиев Т.В.         |                         | 69  |
| Федоренко Н.Ю.       | 77, 84, 90              |     |
| Федотов С.С.         | 89, 139, 154, 157       |     |
| Филатова Н.В.        |                         | 158 |
|                      | Х                       |     |
| Хажиахметова Р.Ф.    | 115, 142                |     |
| Хамидулин Я.А.       |                         | 143 |
| Харисова Р.Д.        |                         | 101 |
| Хорошавина Ю.В.      |                         | 131 |
| Храпко Н.Н.          |                         | 145 |
|                      | Ч                       |     |
| Чимытов Т.А.         |                         | 42  |
| Чуев В.П.            | 129, 130                |     |
|                      | Ш                       |     |
| Шарагов В.А.         |                         | 31  |
| Шахгильдян Г.Ю.      | 41, 89, 102, 123, 124   |     |
| Шеховцов В.В.        | 104, 105, 106, 109, 137 |     |
| Шилова О.А.          | 131, 143                |     |
| Ширибазарова<br>Э.Б. |                         | 121 |
| Ширяев В.С.          |                         | 118 |
| Штенберг М.В.        |                         | 71  |
| Шугуров С.М.         |                         | 53  |
| Шумовская К.Ф.       | 58, 73, 91, 110         |     |
|                      | Ю                       |     |
| Юдин В.Е.            |                         | 33  |
| Юрицын Н.С.          |                         | 34  |
|                      | Я                       |     |
| Якиманский А.В.      |                         | 36  |
| Яценко В.С.          |                         | 127 |
| Яценко Л.А.          |                         | 147 |

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| <b>ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ</b> .....  | 3  |
| <b>ПОРИСТОЕ СТЕКЛО: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПРИМЕНЕНИЕ</b><br><u>Антропова Т.В.</u> , Гирсова М.А.....   | 5  |
| <b>ОПТИЧЕСКИЕ СТЁКЛА СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ: КЛАССИФИКАЦИЯ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>Арбузов В.И. ....   | 7  |
| <b>БИОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ <math>Zn_3(PO_4)_2 - Ca_5(PO_4)_3F - CaAl_2Si_2O_8</math> ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СТОМАТОЛОГИИ</b><br>Арипова М., Нам Т.....  | 9  |
| <b>ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТЕКОЛ И СИТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b><br>Бабаханова З.А., Ибрагимова Ф. ....                     | 10 |
| <b>МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ПЛЕНКИ КАК НОВАЯ ГРУППА ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ</b><br>Байдаков Д.Л. ....   | 12 |
| <b>СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В БОР- И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ: КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА</b><br><u>Баньковская И.Б.</u> , Коловертнов Д.В., Николаев А.Н. ....                                       | 12 |
| <b>ОСОБО ЧИСТЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ И ГАЛЛИЯ ДЛЯ ОПТИКИ СРЕДНЕГО ИК ДИАПАЗОНА</b><br>Вельмузов А.П. ....  | 13 |
| <b>НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАСПОЛОЖЕНИЯ СОСТАВА СТЕКЛА НА ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ</b><br><u>Князьян Н.Б.</u> , Еганян Дж.Р., Галоян К.К., Кумкумаджян Е.В. .... | 15 |
| <b>НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАК ИНСТРУМЕНТ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И УПРАВЛЕНИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ</b><br>Курапова О.Ю. ....           | 16 |
| <b>ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ</b><br>Ларин С.В. ....   | 17 |
| <b>ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОКСИФТОРИДНЫХ ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ</b><br><u>Манукян Г.Г.</u> , Григорян Т.В., Баграмян В.В., Тороян В.П., Еганян Дж.Р., Князьян Н.Б. ....                           | 18 |
| <b>ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ</b><br>Непомнящих А.И. ....   | 19 |
| <b>ПЕНОСТЕКЛО: ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ</b><br>Орлов А.Д. ....  | 20 |
| <b>СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В НАУКАХ О СТЕКЛЕ</b><br>Осипов А.А. ....  | 21 |
| <b>ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКОЛ. МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ.</b><br>Поволоцкий А.В. ....   | 23 |
| <b>ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ НА ПРИМЕРЕ КАЛИЕВОБОРАТНОЙ СИСТЕМЫ</b><br>Полякова И.Г. ....   | 24 |
| <b>ДРЕВНЕЕ СТЕКЛО, ЕГО ПРОИЗВОДСТВО И ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ АРХЕОЛОГИИ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК</b><br>Румянцева О.С. ....   | 25 |

|   |    |
|---|----|
| <b>ПРИБОР ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ МИКРОЛИНЗ НА ПОВЕРХНОСТЬ ИК-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДИОДОВ ДЛЯ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА</b>                         |    |
| <u>Семенча А.В.,</u> Вибе Д.В., Клинков В.А. ....   | 26 |
| <b>МИКРО- И НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ – НОВЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ</b>                                |    |
| Сигаев В.Н. ....  | 27 |
| <b>ОКСИДНЫЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ИСПАРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА</b>                                  |    |
| Столярова В.Л. ....   | 28 |
| <b>ОСОБЕННОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ МЕДИ</b>   |    |
| <u>Тверьянович Ю.С.,</u> Смирнов Е.В. ....  | 29 |
| <b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ГАЗООБРАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ</b>       |    |
| Шарагов В.А. ....   | 31 |
| <b>ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СТЕКЛА С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ</b>  |    |
| <u>Юдин В.Е.,</u> Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Светличный В.М. ....  | 33 |
| <b>ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИИ СТРУКТУРЫ СТЕКЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ НА ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ</b>             |    |
| Юрицын Н.С. ....  | 34 |
| <b>ПОЛИМЕРЫ С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ КАК НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ</b>  |    |
| Якиманский А.В. ....  | 36 |
| <b>СЕКЦИЯ 1</b> .....   | 39 |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ XAFS-СПЕКТРОСКОПИИ</b>                          |    |
| <u>Алексеев Р.О.,</u> Авакян Л.А., Шахгильдян Г.Ю., Савинков В.И., Велигжанин А.А., Бугаев Л.А., Сигаев В.Н. ....             | 41 |
| <b>О СВЯЗИ ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА С УПРУГИМИ МОДУЛЯМИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТЕЛ</b>  |    |
| <u>Дармаев М.В.,</u> Машанов А.А., Чимытов Т.А. ....  | 42 |
| <b>ОПИСАНИЕ КОЛЕБАНИЙ В СТЕКЛАХ С ПОМОЩЬЮ СЛУЧАЙНЫХ МАТРИЦ</b>  |    |
| <u>Конюх Д.А.,</u> Бельтюков Я.М. ....  | 44 |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАГИЛЬНОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ</b>  |    |
| <u>Машанов А.А.,</u> Дармаев М.В. ....  | 46 |
| <b>СЕКЦИЯ 2</b> .....   | 49 |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>        |    |
| <u>Балабанова Е.А.,</u> Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г. ....  | 51 |
| <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ</b> |    |
| <u>Ворожцов В.А.,</u> Столярова В.Л., Лопатин С.И., Селютин А.А., Шугуров С.М. ....   | 53 |
| <b>СВОЙСТВА И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННОЙ ПЛАВКОЙ ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ</b>    |    |
| <u>Колобов А.Ю.,</u> Сычева Г.А., Перепелицын В.А. ....   | 54 |
| <b>ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА</b>              |    |
| <u>Колобов А.Ю.,</u> Сычева Г.А., Перепелицын В.А. ....   | 56 |
| <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ВОЛНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛА BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>    |    |
| <u>Комшина М.Е.,</u> Шумовская К.Ф., Плехович А.Д., Кутьин А.М., Росточкина Е.Е., Балужева К.В. ....                          | 58 |

|  |    |
|--|----|
| <b>ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ <math>\text{SiO}_2</math> НА ХИМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ</b>  |    |
| <u>Конон М.Ю.</u> , Семенова Е.А., Бразовская Е.Ю., Полякова И.Г. ....   | 60 |
| <b>МЕЗОПОРИСТЫЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫЕ СТЕКЛА, ДОПИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ВИСМУТА: СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА</b>   |    |
| <u>Кузнецова А.С.</u> , Ермакова Л.Э., Антропова Т.В. ....   | 62 |
| <b>СИНТЕЗ СТЕКОЛ <math>\text{CuI-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2</math> И МЕХАНИЗМ ИХ РАСТВОРЕНИЯ В Н-БУТИЛАМИНЕ</b>  |    |
| <u>Любавина А.П.</u> , <u>Байдаков Д.Л.</u> ....   | 64 |
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ СТЕКОЛ GA-GE-TE-I МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ</b>   |    |
| <u>Патрушев Д.О.</u> , Кутьин А.М., Плехович А.В., Вельмузов А.П. ....   | 65 |
| <b>СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ <math>\text{As-Se-SbBr}_3</math></b>  |    |
| <u>Самигуллин М.Э.</u> , Михайлов М.Д., Белых А.В., Семенча А.В. ....  | 66 |
| <b>ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ <math>\text{V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO-NaBr}</math></b>   |    |
| <u>Клинков В.А.</u> , <u>Арчелков В.Б.</u> , Седегова Т.Ю. ....  | 67 |
| <b>СИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ</b>   |    |
| <u>Терещук А.М.</u> , Ларионов П.С., Ветчинников М.П. ....   | 68 |
| <b>ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДА ГЕРМАНИЯ НА СУПЕРИОННУЮ СИСТЕМУ <math>\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-AgI}</math></b>   |    |
| <u>Фарзиев Т.В.</u> , Марков В.А. ....   | 69 |
| <b>ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ БОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ</b>   |    |
| <u>Бычинский В.А.</u> , <u>Штенберг М.В.</u> , Тупицын А.А., Королева О.Н. ....  | 71 |
| <b>ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАЗЛИЧНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА</b>  |    |
| <u>Шумовская К.Ф.</u> , Комшина М.Е., Суханов М.В., Трошин О.Ю., Буланов А.Д. ....   | 73 |
| <b>СЕКЦИЯ 3</b> .....  | 75 |
| <b>ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ И ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ <math>c\text{-ZrO}_2</math></b>   |    |
| <u>Алхимова Ю.А.</u> , Федоренко Н.Ю., Мякин С.В <sup>2</sup> , Белоусова О.Л. ....  | 77 |
| <b>БАРИЕВОСИЛИКАТНЫЕ ГЕРМЕТИКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ <math>\text{YSZ}</math></b>   |    |
| <u>Вепрева А.И.</u> , Саева Н.С., Крайнова Д.А <sup>1</sup> , Кузьмин А.В., Беяков С.А. ....   | 78 |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОННОГО <math>\text{Pb-Cd}</math> И АНИОННОГО <math>\text{Br-Cl}</math> ЗАМЕЩЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛАХ ПЕРОВСКИТА <math>\text{CsPbBr}_3</math>, СФОРМИРОВАННЫХ ВО ФТОРОФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ</b> |    |
| <u>Дадькин А.Ю.</u> , Колобкова Е.В., Макурин А.В. ....  | 80 |
| <b>ВЛИЯНИЕ <math>\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3</math> НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ <math>\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3</math></b> |    |
| <u>Дубовцев Д.Ю.</u> , Вепрева А.И., Саева Н.С., Крайнова Д.А., Кузьмин А.В. ....  | 81 |
| <b>ОПТИЧЕСКИ ОДНОРОДНОЕ ГАЛЛИЕВОГЕРМАНОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО ДЛЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ УФ-С ИЗЛУЧЕНИЯ</b>   |    |
| <u>Игнатьева Е.С.</u> , Голубев Н.В., Иванушкина Н.Е., Зиятдинова М.З., Лопатина Е.В., Голубев В.И., Сигаев В.Н. ....  | 83 |
| <b>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ <math>\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}</math></b>   |    |
| <u>Кузнецова В.А.</u> , Белоусова О.Л., Федоренко Н.Ю. ....  | 84 |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ СТЕКЛОКЕРАМИКИ <math>\text{Li}_{1,5+x}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}</math> (<math>x = 0-0,2</math>)</b>                   |    |
| <u>Кузнецова Е.С.</u> , Рамазанова С.К., Власова С.Г., Першина С.В. ....   | 85 |
| <b>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА В ЛИТИЙ-ЦИНК-ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИКАХ</b>   |    |
| <u>Кульпина Е.В.</u> , Бабкина А.Н., Зырянова К.С. ....  | 86 |



|  |     |
|--|-----|
| <b>СИНТЕЗ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ<br/>ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ</b>   |     |
| <u>Арипова М.Х., Наимов Ш.Б.</u> .....   | 88  |
| <b>ЛАЗЕРНАЯ МИКРООБРАБОТКА ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛОВ</b>   |     |
| <u>Наумов А.С., Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.</u> .....  | 89  |
| <b>ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ И КСЕРОГЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА<br/>КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ <math>t\text{-ZrO}_2</math> В СИСТЕМЕ <math>\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>                          |     |
| <u>Парунова А.Н., Белоусова О.Л., Федоренко Н.Ю.</u> .....   | 90  |
| <b>УПРАВЛЯЕМАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКЛА <math>\text{BaO-V}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3</math> В ИНТЕРВАЛЕ<br/>ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА ПРИ НАЛИЧИИ<br/>ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ</b> |     |
| <u>Плехович А.Д., Кутьин А.М., Комшина М.Е., Росточкина Е.Е.,<br/>Шумовская К.Ф., Балужева К.В.</u> .....  | 91  |
| <b>СИНТЕЗ ДЕКОРАТИВНОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТА<br/>«ОСМАНСАЙКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ»</b>   |     |
| <u>Рузматов Э.И., Арипова М.Х.</u> .....   | 93  |
| <b>ВЛИЯНИЕ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ НА СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ<br/>СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА</b>  |     |
| <u>Северенков И.А., Устюгова Е.В., Зайчук Т.В., Анашкина А.А., Спиридонов Ю.А.</u> .....   | 94  |
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ<br/>СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА<br/>ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ</b>  |     |
| <u>Северенков И.А., Клемазов К.В., Степаненко А.А.</u> .....   | 96  |
| <b>ВЛИЯНИЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА НА СВОЙСТВА ПОРИСТОГО<br/>СТЕКЛОКОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ МАРШАЛИТА,<br/>ПО ОДНОСТАДИЙНОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ</b>  |     |
| <u>Скирдин К.В., Казьмина О.В.</u> .....   | 98  |
| <b>ПРОЗРАЧНАЯ ГАЛЛИЕВОГЕРМАНОСИЛИКАТНАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА С<br/>ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ <math>\text{Ga}_2\text{O}_3</math></b>  |     |
| <u>Тимчишина Е.И., Игнатъева Е.С.</u> .....  | 100 |
| <b>ВЛИЯНИЕ ЭКВИМОЛЯРНОЙ ЗАМЕНЫ БРОМА НА ЙОД НА ОПТИЧЕСКИЕ<br/>СВОЙСТВА БОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК СО СМЕШАННЫМИ<br/>ПЕРОВСКИТАМИ <math>\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3</math></b>                        |     |
| <u>Харисова Р.Д., Бабкина А.Н., Зырянова К.С.</u> .....  | 101 |
| <b>ФАЗОВЫЕ НАНОЕОДНОРОДНОСТИ В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ: СОЗДАНИЕ<br/>ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ</b>  |     |
| <u>Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.</u> .....  | 102 |
| <b>СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО МАТРИЧНОГО КАРКАСА В СОСТАВЕ МУЛЛИТОВОЙ<br/>КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ</b>  |     |
| <u>Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е.</u> .....   | 104 |
| <b>ДИНАМИКА ОХЛАЖДЕНИЯ ПОЛОЙ ЧАСТИЦЫ <math>\text{SiO}_2</math><br/>ПОСЛЕ ВЫХОДА ИЗ ЗОНЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВА</b>   |     |
| <u>Шеховцов В.В., Антонов Д.В.</u> .....   | 105 |
| <b>ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ <math>\text{Mg}_2\text{SiO}_4</math></b>   |     |
| <u>Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К.</u> .....   | 106 |
| <b>ДИНАМИКА НАГРЕВА И ПЛАВЛЕНИЯ ЧАСТИЦЫ <math>\text{SiO}_2</math> В ПОТОКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ<br/>ПЛАЗМЫ</b>  |     |
| <u>Шеховцов В.В.</u> .....   | 109 |
| <b>ПОЛУЧЕНИЕ ВИСМУТ БАРИЙ БОРАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ<br/>С АЛЮМОИТТРИЕВЫМ ГРАНАТОМ</b>  |     |
| <u>Шумовская К.Ф., Комшина М.Е., Плехович А.Д., Кутьин А.М., Росточкина Е.Е., Балужева К.В.</u> ....   | 110 |
| <b>СЕКЦИЯ 4</b> .....  | 113 |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИАТОМИТА<br/>В КАЧЕСТВЕ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ</b>   |     |
| <u>Андреев Е.В., Хажирахметова Р.Ф., Власова С.Г.</u> .....  | 115 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>БОРОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО КАК МАТРИЦА ДЛЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ</b>  |     |
| <u>Арчелков В.Б., Клинков В.А., Седегова Т.Ю.</u> .....  | 117 |
| <b>РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ge-As-Sb-S ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ</b>   |     |
| <u>Благин Р.Д., Караксина Э.В., Курганова А.Е., Плехович А.Д., Ширяев В.С.</u> .....   | 118 |
| <b>ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СТАДИИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНОЙ ФРИТТЫ СПОСОБОМ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА</b>                                   |     |
| <u>Боровой В.Ю., Казьмина О.В.</u> .....   | 119 |
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ LA-Q-ICP-MS И ЕРМА</b>  |     |
| <u>Королева О.Н., Артемьев Д.А., Булатов В.А., Ширибазарова Э.Б.</u> .....   | 121 |
| <b>ЛОКАЛЬНАЯ ЗАПИСЬ ОПТИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ</b>         |     |
| <u>Ветчинников М.П., Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.</u> .....   | 123 |
| <b>ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСТРУКТУР, СФОРМИРОВАННЫХ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ, ДОПИРОВАННОМ ОКСИДОМ СЕРЕБРА</b> |     |
| <u>Ветчинников М.П., Шахгильдян Г.Ю., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.</u> .....   | 124 |
| <b>НОВЫЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФАТ- И ФТОРИД-ИОНАМИ</b>   |     |
| <u>Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Дикая Л.Ф., Антропова Т.В.</u> ....   | 125 |
| <b>ДИНАМИКА ВСПЕНИВАНИЯ ЖИДКИХ ПОРООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПЕНОСТЕКЛА</b>  |     |
| <u>Гольцман Б.М., Гольцман Н.С., Яценко В.С.</u> .....   | 127 |
| <b>НАПОЛНИТЕЛЬ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТРОНЦИЕВОАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА</b>   |     |
| <u>Зинина Э.М., Брусенцева А.Л., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н., Бузов А.А., Чуев В.П.</u> .....  | 129 |
| <b>СТЕКЛА ДЛЯ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ФОСФОРА</b>  |     |
| <u>Зинина Э.М., Иванова Е.Д., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н., Романенко А.А., Бузов А.А., Чуев В.П.</u> .....                                   | 130 |
| <b>ВЛИЯНИЕ ВЫБОРА ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА ЛЕСТНИЧНОГО СТРОЕНИЯ</b>                             |     |
| <u>Вошиков В.И., Полетаев К.А., Глебова И.Б., Соколов Г.С., Хорошавина Ю.В., Шилова О.А.</u> .....   | 131 |
| <b>НОВЫЕ БИМАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ</b>   |     |
| <u>Пшечко О.А., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.</u> .....  | 133 |
| <b>ФОРМИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫМ МЕТОДОМ В НАНОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ</b>  |     |
| <u>Саратовский А.С., Антропова Т.В.</u> .....  | 134 |
| <b>ЗОЛЬ-ГЕЛЬ MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ</b>                                |     |
| <u>Евстропьев С.К., Волынкин В.М., Сысолятин С.О., Данилович Д.П., Демидов В.В., Саратовский А.С., Булыга Д.В., Дукельский К.В.</u> .....                  | 136 |
| <b>ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С АНОРТИТОВОЙ ФАЗОЙ</b>  |     |
| <u>Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Семеновых М.А.</u> .....   | 137 |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИКАЦИЙ, ЗАПИСАННЫХ В НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРОМ</b>   |     |
| <u>Стопкин С.И., Федотов С.С., Липатьев А.С., Михайлов Ю.В., Михайлов А.А., Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Сигаев В.Н., Сайфутяров Р.Р.</u> .....           | 139 |
| <b>ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ga-Ge(Sb)-S</b>   |     |
| <u>Тюрина Е.А., Вельмузов А.П.</u> .....   | 140 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ ТЕЛЛУРИДНЫХ СТЕКОЛ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА</b>  |     |
| <u>Тюрина Е.А., Вельмузов А.П., Суханов М.В.</u> .....   | 141 |
| <b>СИНТЕЗ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ СОРТОВОЙ ПОСУДЫ</b>   |     |
| <u>Хажирахметова Р.Ф., Бугуева А.А., Власова С.Г.</u> .....  | 142 |
| <b>ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ</b>  |     |
| <u>Хамидулин Я.А., Красильникова Л.Н., Шилова О.А.</u> .....   | 143 |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ЗАДАННОЙ ПРОЗРАЧНОСТЬЮ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ УФ-ДИАПАЗОНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ</b>  |     |
| <u>Храпко Н.Н., Мякин С.В., Патрушева Т.Н.</u> .....   | 145 |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПЕНЕННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>   |     |
| <u>Яценко Л.А., Новиков Ю.В., Гольцман Б.М.</u> .....  | 147 |
| <b>СЕКЦИЯ 5</b> .....  | 149 |
| <b>ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ С НЧ СЕРЕБРА БЕЛКОМ ТМВР ДЛЯ БИОСЕНСОРНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ</b>  |     |
| <u>Велюхова О.Ю., Лихачёв А.И., Поварова О.И., Нащёкин А.В.</u> .....  | 151 |
| <b>МОЗАИЧНОЕ СТЕКЛО НА ОСНОВЕ СТЕКОЛЬНОГО БОЯ</b>  |     |
| <u>Кунгурова А.А., Гаврикова А.И., Власова С.Г.</u> .....  | 153 |
| <b>ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТРУКТУР С ПОНИЖЕННЫМ СВЕТОРАССЕЯНИЕМ В ОБЪЕМЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА МАРКИ КУ-1</b>   |     |
| <u>Озерова А.И., Липатьев А.С., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.</u> .....  | 154 |
| <b>ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМОВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ РАВНОМЕРНО ЗАГЛУШЕННОГО МОЛОЧНОГО СТЕКЛА</b>  |     |
| <u>Тимошенко Д.С., Тагильцева Н.О., Данилович Д.П., Елюкова Н.В.</u> .....   | 156 |
| <b>ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ЦВЕТНАЯ МАРКИРОВКА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА</b>  |     |
| <u>Удинцева Я.Е., Липатьева Т.О., Липатьев А.С., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.</u> .....   | 157 |
| <b>ФРИТТА – ЭЛЕМЕНТ ДЕКОРИРОВАНИЯ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ</b>   |     |
| <u>Филатова Н.В., Ленивецова Е.А.</u> .....  | 158 |
| <b>КРУГЛЫЙ СТОЛ «Современный научный музей в России»</b> .....   | 163 |
| <b>КРУГЛЫЙ СТОЛ «Роль ДПО в повышении квалификации и подготовке кадров для стекольной отрасли. Новые формы взаимодействия профильных учреждений СПО, ВУЗов, научных организаций и предприятий отрасли»</b> ..... | 167 |
| <b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ</b> .....   | 173 |
| <b>СОДЕРЖАНИЕ</b> .....  | 176 |



**Сборник тезисов Научной школы-конференции  
с международным участием  
для молодых учёных  
«Функциональные стекла и стеклообразные материалы:  
Синтез. Структура. Свойства»  
GlasSPSchool**

Оригинал-макет подготовлен ИХС РАН  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2  
Верстка: Белоусова О.Л.  
Оформление: Тюрнина З.Г., Белоусова О.Л.

Подписано в печать 18.10.2022 г.  
Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 21,6. Тираж 250 экз.  
Заказ № 5823.

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](mailto:izd_lemma@mail.ru)  
<http://www.lemaprint.ru>

