

# Международный год стекла в России



2022  
Санкт-Петербург

**УДК 66.0**  
**ББК 66.4(0).6**

**M43 Международный год стекла в России. Материалы  
научной конференции** — СПб.: АИР. 2022. 189 с., ил.

ISBN 978-5-906224-14-9

© Коллектив авторов, 2022  
© Агентство «Информационные ресурсы» (АИР), 2022

## Предыстория проекта

Международная комиссия по стеклу (МКС) вместе с Сообществом стекольных ассоциаций и Международным комитетом музеев стекла обратились в Организацию Объединённых наций с предложением объявить 2022 год Международным годом стекла.

Цель проекта — подчеркнуть техническую, научную и экономическую значимость стекла — материала, способствующего созданию новых технологий, которые позволят построить более справедливое и стабильное общество, способное противостоять вызовам глобализации.

Информация об этом предложении была доведена до научных обществ, производителей и поставщиков стекла, до университетов, научно-исследовательских центров и музеев. Национальные комиссии по стеклу получили письмо от Президента МКС профессора Алисии Дюран с предложением поддержать эту инициативу. На настоящий момент откликнулись 1500 организаций из 80 стран мира. Национальная комиссия по стеклу Российской Федерации также направила письмо поддержки в Международную комиссию по стеклу.

В связи с Международным годом стекла 2022 (под эгидой ООН) планируются широкомасштабные торжества, включающие церемонию открытия в Женеве, Международный конгресс по стеклу в Берлине (приуроченный к празднованию 100-летия Национальной комиссии по стеклу Германии, DGG), Всемирный конгресс по технологии стекла в Шанхае, Конгресс по художественному стеклу и истории стеклоделия. Закрытие Года стекла состоится на Международном конгрессе в декабре в Японии. Будут проведены и другие международные конференции: *Наука и технология стекла от золотой эры фараонов до стабильного будущего* (Египт), *Структура некристаллических материалов* (Великобритании), *Дни стекла* (США).

Предполагается, что в течение всего года в профильных журналах, таких как International Journal of Applied Glass Science (IJAGS), Journal of Non-Crystalline Solids (JNCS), Journal of Sol-gel Science and Technology (JSGST), Glass International и Glass Worldwide, будут публиковаться статьи, в музеях — проводиться выставки, в том числе из частных собраний, и знания о стекле будут распространяться через образовательные программы.

Мировая видео-презентации проекта состоялась 3 декабря 2020 г. Выйти на неё можно по ссылке:

<https://youtu.be/A6ZEaWvlz6k>



## General Assembly

Distr.: Limited  
11 May 2021

Original: English

---

**Seventy-fifth session**

Agenda item 136

**Impact of rapid technological change on the achievement of  
the Sustainable Development Goals and targets**

**Egypt, Guatemala, Spain, Turkey and Viet Nam: draft resolution**

**International Year of Glass, 2022**



*Торжественная церемония открытия  
Международного года стекла в России,  
НИИ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,  
г. Санкт-Петербург 17 марта 2022 г.*

## **Сергеев Александр Михайлович**

Президент Российской академии наук



Доктор физико-математических наук.

В 2003 г. был избран членом-корреспондентом, в 2016 г. – академиком Российской академии наук (РАН). Является членом Отделения физических наук РАН (секция общей физики и астрономии).

Область научных интересов: лазерная физика, фемтосекундная оптика (оптика сверхкоротких лазерных импульсов), теории нелинейных волновых явлений, физика плазмы и биофотоника (исследует взаимодействие света с биологической тканью).

Под его руководством в ИПФ РАН был создан самый мощный в России петаваттный ( $10^{15}$  в пятнадцатой степени ватт, или миллиард мегаватт) лазерный комплекс, разработаны новые способы применения фемтосекундного излучения в области медицины и сверхточной обработки материалов.

Является членом Совета при президенте РФ по стратегическому развитию и национальным проектам (с июля 2018 г.), Совета при президенте РФ по науке и образованию, Межведомственной комиссии Совета безопасности РФ по вопросам совершенствования государственной миграционной политики (с февраля 2022 г.).



Ленинский просп., 14, Москва, ГСП-1, 119991, Телетайп/Телекс 411095 ANS RU,  
Факс (495) 954-33-20 (Ленинский просп., 14), (495) 938-18-44 (Ленинский просп., 32а)  
Справочное бюро (495) 938-03-09, [http:// www.ras.ru](http://www.ras.ru)

## **Приветственная речь Президента Российской академии наук, академика А.М. Сергеева**

Уважаемые коллеги и дорогие друзья!

Приветствую организаторов, участников и гостей церемонии открытия Международного года стекла в России! Российская академия наук традиционно поддерживает международные проекты под эгидой ООН и активно участвует в организации и проведении мероприятий по популяризации науки. Сегодня особенно значимым является наше участие в развитии сотрудничества в таких проектах, которые обеспечивают укрепление международных научных и образовательных связей.

В 2019 году Россия задала новый уровень проведению подобных мероприятий в рамках Международного года Периодической таблицы химических элементов в честь 150-летия открытия нашего выдающегося ученого Дмитрия Ивановича Менделеева. Глобальный успех этого проекта стал во многом импульсом для продвижения новых инициатив. И потому мы рады, что в этом году сразу два проекта в области науки были поддержаны международным сообществом – Международный год стекла и Международный год фундаментальных наук. Уверены, что эти проекты, над которыми в течение длительного времени работали ученые и дипломаты, будут способствовать укоренению идеи защиты мира в сознании людей. Этой благородной миссии, несомненно, созвучны тема и цели Года стекла. Ведь стекло – вещество и материал, один из самых древних, в его истории можно проследить всю историю человечества. Развитие науки и практики стеклоделия в нашей стране также естественным образом составляет историю Российской академии наук. На пути к празднованию 300-летнего юбилея нашей академии важно отметить выдающийся вклад наших ученых в области наук о стекле, а также обратить внимание на состояние научного наследия в этой области.

Уверен, проведение в 2022 году Международного года стекла в России будет способствовать привлечению внимания общества к развитию фундаментальных наук в области стекла, к углублению и расширению методик исследования, вовлечению в научную среду молодых и талантливых специалистов.

Желаю успехов в проведении мероприятий, новых идей и всего самого доброго!

Президент РАН

академик РАН А.М. Сергеев

**Камболов Марат Аркадьевич**  
Директор НИЦ «Курчатовский институт»



**Глубокоуважаемый Аслан Юсупович!**

От имени Национального исследовательского центра  
«Курчатовский институт» приветствую Вас и всех участников  
торжественной церемонии открытия  
Международного года стекла ООН в России.

ООН объявила 2022 год Международным годом стекла.  
Впервые такой чести удостоивается не человек, не наука,  
не язык, не изобретение, а материал — стекло!

История стеклоделия насчитывает более 5 000 лет.  
Стекло — поистине уникальный материал, окружающий нас  
во всех сферах жизни. И проведение Года стекла подчеркнет  
техническую, научную и экономическую значимость стекла —  
материала, способствующего созданию новых технологий, которые  
позволят построить более справедливое и стабильное общество,  
способное противостоять вызовам глобализации, привлечь  
повышенное внимание человечества к технологическому, научному,  
экономическому, эстетическому и историческому значениям стекла.

Представленные на торжественной церемонии доклады  
отражают уникальные достижения российской науки, занимающей  
лидирующие позиции в мире в области материаловедения.

Разрешите пожелать успеха и плодотворности в проведении  
предстоящего мероприятия – церемонии открытия  
Международного года стекла ООН в России.

Директор  
НИЦ «Курчатовский институт»



М.А. Камболов

17 марта 2022 г.

## Цивадзе Аслан Юсупович

Академик РАН

Президент РХО им. Д.И. Менделеева.

Председатель Российского Оргкомитета международного года стекла.



Уважаемые и дорогие коллеги!

Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева поздравляет Вас со знаменательным событием – открытием в России Международного года стекла, объявленного Организацией объединённых наций в 2022 году. Для нашей страны и нашего общества проведение мероприятий года имеет большое значение.

Международный год стекла продолжает тематику годов ООН в области естественных наук вслед за Годом химии в 2011 году, кристаллографии – в 2014, света – в 2015. А в 2019 году наше общество выступило инициатором провозглашения Международного года Периодической таблицы химических

элементов в честь 150-летия великого открытия Дмитрия Ивановича Менделеева. В этом году мы также по приглашению Международной Комиссии по стеклу и Российской академии наук являемся организаторами Международного года стекла в России.

Развитие стекольной науки, стекольных технологий, стекольной промышленности во все времена имело важное общественное значение. Ведь стекло является одним из древнейших материалов, которое создал человек. Очевидно, что и история химии как науки развивалась вместе с представлениями о физико-химической природе стекла. И если первым учёным основоположником научного стеклодела в России является Михаил Васильевич Ломоносов, то уже спустя сто лет после его смерти продолжателем науки о стекле стал Дмитрий Иванович Менделеев. Он с детства живо интересовался вопросами образования стекла. В попытках разгадать тайны этого материала он вёл свои исследования в Петербурге и в 1856 году защитил диссертацию о строении кремнезёмистых соединений, которое позже опубликовал в книге под названием «Стеклопроизводство». Уверены, что тема Года привлечёт внимание широкого круга общественности, позволит рассказать об истории и новейших технологиях стекольного производства вместе с их воплощением в художественных произведениях. Это единство науки и искусства в стекле также рифмуется с великим гением Менделеева, который, как известно, был членом Академии художеств. Мероприятия Международного года стекла должны привлечь внимание международного сообщества к этому важному

направлению науки, промышленности и искусства, показать богатство и многогранность научного, технического и культурного наследия на основе стекла, того в какой значительной мере оно определяет современное состояние науки, техники и культуры.

Это уникальный шанс показать возможности российской науки в решении глобальных проблем. Желаю вам успехов в проведении Международного года стекла!

Президент РХО им. Д.И.Менделеева  
Председатель Российского Оргкомитета международного года стекла,  
академик РАН А.Ю. Цивадзе

## **Орыщенко Алексей Сергеевич**

Член-корреспондент РАН



Генеральный директор  
ФГУП «Центральный научно-  
исследовательский институт  
конструкционных материалов  
«Прометей» имени И.В. Горынина  
национального исследовательского  
центра «Курчатовский институт».

### **Глубокоуважаемые коллеги!**

Приветствую участников торжественной церемонии открытия Международного года стекла в России.

НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» является крупнейшим многопрофильным материаловедческим центром страны, лидером в области разработки перспективных конструкционных материалов различных классов и назначения.

Предприятие основано в 1939 году и за годы своей деятельности внесло значительный вклад в отечественную науку и промышленность. Имеет награды: орден Ленина (1945 г.), орден Трудового Красного Знамени (1981 г.).

Предприятие решает важнейшие задачи научно-технического развития, национальной безопасности и обороноспособности государства на основе разработок мирового и выше мирового уровня.

Материалы и технологии, разрабатываемые институтом, с успехом применяются во многих областях: в судостроении, энергетике, нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности, машиностроении. Крупнейшие заводы России производят высококачественную, конкурентоспособную продукцию благодаря разработанным

институтом материалам и технологиям. Стиль и методы работы, гармонично сочетающие теоретические разработки, лабораторные эксперименты, опыты в цехах, и авторский надзор, являются основополагающими принципами организации выполнения институтом крупных научных проектов.

Многопрофильная научная деятельность НИЦ «Курчатовский институт»– ЦНИИ КМ «Прометей» позволяет решать важнейшие для страны задачи за счет расширения и углубления знаний, а также технических и технологических возможностей в области физики строения вещества, материаловедения и процессов создания качественно новых материалов, обеспечивающих научно-технический прорыв по приоритетным направлениям технического и экономического развития страны. основой реализации институтом научно-технических и промышленных проектов любого уровня всегда были, есть и будут его высококвалифицированные научные кадры, надежно функционирующая экспериментальная база и устойчивые творческие связи с российскими и зарубежными академическими и материаловедческими центрами, институтами, проектно-конструкторскими организациями и промышленными предприятиями.

Добро пожаловать в наш институт, которому Академия наук доверила почетную миссию провести церемонию открытия Международного года стекла в Российской Федерации.

## **Пармон Валентин Николаевич**

Вице-президент РАН, Академик РАН



### **Приветствие участникам Церемонии открытия Международного года стекла в России**

От имени сотрудников Сибирского отделения РАН приветствую организаторов, участников и гостей церемонии открытия Международного года стекла в России!

Сегодня использование стекла настолько широко, что трудно себе представить, как можно было обходиться без него много лет тому назад. Стекло активно используется в промышленности, в строительстве, авиации, автомобильной промышленности, предметах бытового назначения,

медицинской технике, пищевой промышленности и других отраслях. Без технического стекла была бы невозможна научная деятельность, полностью остановился бы прогресс электротехники. Особое место занимает стекло в научных исследованиях, ведь большинство экспериментов, проводимых в лабораторных условиях, осуществляется на стеклянной аппаратуре.

Переход экономики на инновационный путь развития, современные вызовы, связанные с беспрецедентными санкционными мерами, принятыми коллективным западом в отношении нашей страны, все в большей степени требуют от нас новых научных разработок и скорейшего их внедрения в промышленное производство, более тесного сотрудничества научных организаций с промышленными предприятиями страны, поддержки на государственном уровне.

Выражаю надежду, что итогом этого года станут достижения российских ученых, инженеров, производственников, которые приведут к активному научно-техническому развитию в области получения стекол различного назначения, их применению в самых различных сферах, и обеспечат нашей стране устойчивое экономическое развитие и независимость.

Позвольте пожелать всем успешной и плодотворной работы!

Вице-президент Российской академии наук,  
Председатель Сибирского отделения РАН,  
Председатель Объединенного ученого совета  
по химическим наукам СО РАН,  
академик РАН



## Press Release: United Nations approves 2022 as the International Year of Glass

Alicia Durán, Research Professor CSIC, President of the ICG, Chair of IYOG2022.

Madrid, 19<sup>th</sup> May 2021. Contact: [manager@iyog2022.org](mailto:manager@iyog2022.org)

### **Алисия Дюран,**

президент Международной комиссии по стеклу, профессор



Здравствуйте!

Полагаю, что практически все меня знают, я Алисия Дюран – Председатель оргкомитета Международного года стекла. В своем послании я обращаюсь к вам со словами благодарности за организацию церемонии открытия Международного года стекла в России.

Вам всем известно, что мы также организовали и весьма успешно провели церемонию открытия в Женеве с 9 по 11 февраля, в которой приняли участие более тридцати приглашенных докладчиков и, что самое важное, общее количество участников церемонии превысило 4800 человек, которые следили за церемонией открытия в режиме онлайн, которая, на мой взгляд, имела большой успех. Со мной связалась Татьяна и профессор Шевченко для участия в организации сегодняшней церемонии открытия. Мне представили очень интересную и насыщенную программу, в которой примут участие хорошо известные ученые и наши очень хорошие друзья. Желаю всем участникам успешной и плодотворной работы, а также Татьяне, которая координирует работу в региональной организации. Смотрите церемонию открытия и наблюдайте за ходом работы всей конференции.

Мы остаемся с вами на связи и будем продолжать совместную работу в течение всего 2022 года, который объявлен международным годом стекла.

Большое спасибо!

## Стекло России, взгляд в будущее!



**Шевченко Владимир Ярославович**

Академик РАН

В 2001 г. коллективом ИХС РАН, которым я тогда руководил, была издана книга «Стекло и керамика XXI века», в которой делались прогнозы развития этих направлений в материаловедении. Мне хотелось бы привести несколько принципиальных положений из этой книги. Но сначала я хотел бы показать сводную таблицу.

### **Керамические и стекломатериалы в истории человечества**

Основные керамические технологии	Период создания (ориентировочно)	Области деятельности, изменившиеся под влиянием новой технологии
Египетская керамика (фаянс)	4000 лет до н.э.	Производство товаров повседневного пользования (посуда, украшения, декоративные детали, ювелирные изделия)
Огнеупоры древнего мира	3000 лет до н.э.	Металлургия цветных и чёрных металлов
Промышленная технология стекла	200 лет до н.э.	Строительство, производство посуды, украшений, мозаик, витражей

Технология цемента в Древнем Риме	100 г. н.э.	Строительство
Китайский фарфор	20–220 г. н.э.	Промышленное производство посуды повседневного пользования, художественных изделий и т. д.
Европейский фарфор	1708–1711 гг.	То же
Новые огнеупоры и возникновение индустрии стали	1850–1860 гг.	Металлургия качественных сталей
Автомобильные свечи зажигания из оксида алюминия	1860–1899 гг.	Энергомашиностроение, автомобилестроение
Технология карбида кремния	1890 г.	Металлургия специальных сплавов, машиностроение и металлообработка
Технология телевизионных трубок	1926 г.	Телевидение, электроника, вычислительная техника
Керамические сегнетоэлектрики и ферромагнетики. Функциональная керамика	1920–1930 гг.	Радиотехника и электроника
Технология ядерного топлива	1954 г.	Энергетика
Керамические подложки и активные элементы интегральных схем	1960 г.	Электроника
Детали двигателей внутреннего сгорания	1970–1975 гг.	Автомобилестроение
Керамические сверхпроводники	1986–1987 гг.	

В следующей таблице были приведены основные достоинства последних десятилетий прошлого века.

**Керамические и стекломатериалы (1970–1990 гг.)**

Принципиальные технологии	Области деятельности, изменившиеся под влиянием новой технологии
Развитие теоретических представлений и методов исследования строения стекла; технология оптического, технического стекла и стекломатериалов (80-е гг.)	Лазерная техника, оптическая обработка сигналов, волоконно-оптическая связь, нелинейная оптика
Развитие диссоциативной теории разрушения хрупких тел (керамики); создание технологии специальных бронеконструкций (80-е гг.)	Обеспечение безопасности военной техники, помещений, зданий и персонала; создание ударопрочных конструкций
Синтез и изучение строения гидроксиапатита; технология биосовместимых материалов; технология особо чистых материалов заданного состава (70-е гг.)	Биосовместимые остео- и дентопротезы; восстановительная хирургия
Кинетическая теория стеклования и фазообразования; технология ситаллов и неорганических волокон (70-е гг.)	Высокопрочные кварцевое, базальтовое, стекловолокно и ткани; ситаллы, сигран, пирокерам
Химия и физическая химия коллоидных оксидных систем; золь-гель-технология стеклообразных и керамических материалов (90-е гг.)	Нанодисперсные материалы; современные технические и бытовые изделия из стекла и керамики
Поверхностные явления в стеклообразных и керамических материалах. Технология многофункциональных покрытий (80-е гг.)	Абляционные и теплозащитные покрытия; облегченная стеклотара; антикоррозионные и химически стойкие покрытия и эмали
Явление трансформационного упрочнения в оксиде циркония; развитие физико-химических представлений о взаимосвязи состава, структуры, дисперсности, свойств; технология специальной керамики (70-е гг.)	Машиностроительная керамика, детали адиабатического керамического двигателя; носители катализаторов, фильтры и мембраны
Теория химической и радиационной стойкости аморфных сред; технология инженерных экологических конструкций (90-е гг.)	Материалы для утилизации химических, радиоактивных и биологических техногенных отходов

Глубокий анализ состояния фундаментальных и прикладных исследований был приведен ранее комиссией, образованной по постановлению ГКСМ СССР от 12 декабря 1968 г. Я хотел бы привести список членов этой комиссии.

Доклад-прогноз подготовлен в соответствии с постановлением Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике и Президиума Академии наук СССР от 12 декабря 1968 года № 405/0160/34 временной комиссией (распоряжение Президиума АН СССР от 5 мая 1969 г. № 33 – 619) в со ставе: акад. И.В. Тананаев (председатель), чл.-кор. АН СССР Ю.А. Буслаев, акад. Н.Н. Семёнов, акад. Н.В. Агеев, акад. Н.В. Белов, акад. С.В. Вонсовский, акад. Н.Д. Девятков, акад. М.М. Дубинин, акад. С.Т. Кишкин, акад. Г.В. Курдюмов, акад. П.А. Ребиндер, акад. Н.Н. Рыкалин, чл.-кор. АН СССР К.А. Большаков, чл.-кор. АН СССР Б.К. Вайнштейн, чл.-кор. АН СССР В.Е. Иванов, чл.-кор. АН СССР Е.М. Савицкий, акад. АН БССР Н.Н. Сирота, акад. АН УССР И.Н. Францевич, акад. АН ГССР Г.В. Цицишвили, чл.-кор. АН УССР А.С. Бережной, чл.-кор. АН УССР Г.В. Самсонов, д-р хим. наук А.А. Аппен, д-р хим. наук М.С. Асланова, д-р техн. наук С.М. Бреховских, д-р физ.-мат. наук В.Л. Инденбом, д-р техн. наук Э.К. Келер, канд. техн. наук Г.Г. Конради, д-р техн. наук В.А. Копейкин, д-р хим. наук И.И. Корнилов, д-р хим. наук Г.А. Меерсон, д-р хим. наук Н.С. Николаев, канд. хим. наук В.П. Орловский, д-р техн. наук Д.Н. Полубояринов, чл.-кор. АН СССР Б.А. Сахаров, проф. В.И. Семишин, д-р техн. наук М.М. Сычев, д-р техн. наук С.Г. Тресвятский, канд. техн. наук И.Д. Тыкачинский, канд. техн. наук Н.Ф. Фёдоров.

За каждой фамилией мы видим огромные достижения в области неорганического материаловедения. Именно эта блестящая плеяда учёных и производственников выдвинула затем целое поколение замечательных учёных — академиков И.В. Горынина, И.Н. Фридляндера, А.Ф. Белова и других, сделавших советское материаловедение самым передовым в мире.

К 90-м гг. прошлого века материаловедение в СССР было самостоятельным и, в частности, в области керамики и стекломатериалов.

### **Структура производства основных материалов в мире в 1995 г. (без стран СНГ) и темпы прироста новых материалов**

Параметр	Керамика	Древесина	Чёрные металлы	Цветные металлы	Полимеры
Масса, млн. т	4200	1600	810	80	110
%	62	23	12	1,2	1,8
Объём, млн. м <sup>3</sup>	2000	2300	104	1,8	100
%	44,9	49,8	2,5	0,4	2,4
Стоимость, %	17,3	6,4	50,8	7,9	17,6
Ежегодные темпы роста по массе, % 1946-60 гг.	6,5	12	11	14	16,2
1961-75 гг.	4,7	8,4	7,2	9,3	11,3
1976-90 гг.	1,2	1,6	1,1	3,7	6,1

В 1990 г. в Советском Союзе керамические традиционные материалы занимали 57,4 % от общего объёма производства всех материалов, или 16 % в стоимостном выражении. В таблице приведены оценочные параметры в стоимостном выражении производства керамических традиционных материалов и дан прогноз на 2005 г.

Подгруппа перспективных материалов включает наукоемкие, или высокотехнологичные, материалы, то есть материалы с редким сочетанием свойств, уровень которых обусловлен высокой точностью структурного состояния и химического состава, требующие тщательности в изготовлении и обработке и произведенных из синтетического сырья.

### **Оценка стоимости производства традиционных керамических и стекломатериалов и прогноз на 2005 г. (в млн. долл.) в России**

Материалы	Объём производства, млн. долл.	
	1990 г.	2005 г.
Огнеупоры	7700	2400
Фарфорофаянсовые	3200	2900
Радио- и электротехнический фарфор	3100	2200
Электроизоляционные	1600	800
Стекло и ситаллы	3400	2900
Эмалированные изделия	2800	1300
Стройматериалы и химические футеровки	6800	9200
Другие виды материалов	13000	6500

### **Стекломатериалы для решения экологических задач и пищевой промышленности**

1. Разработка стеклообразных матриц для фиксации РАО	Количество включаемых РАО, %	до 20	30
	Скорость выноса радионуклидов, г/(см <sup>2</sup> *сут.)	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-8</sup>
	Температура жидкой и твёрдой флюсовки, °С	1100	1000

2. Разработка технологии невозвратных контейнеров для хранения РАО на основе стеклокристаллических (камнелитых) материалов	Ёмкость контейнера с днищем, м <sup>3</sup>	Аналог отсутствует	0,3–0,9
3. Разработка технологии облегчённой стеклотары	Масса тары вместимостью 0,33 л/г	330	310
	Экономия стекломассы на 1 т изделий, кг		120

### Композиционные материалы и защитные покрытия в системе «карбид кремния-углерод»

Разработка композиционных материалов для создания защитных покрытий на основе карбида кремния	Прочность, МПа	400-600	до 1000
	Трещиностойкость, Мпа/м <sup>0,5</sup>	4-8	до 15
	Температура эксплуатации, °С	1300	до 1600-1700

### Температууроустойчивые стеклокерамические и стеклокристаллические покрытия для химической и пищевой промышленности

1. Разработка рецептуры и технологии нанесения гетерогенных покрытий для автоклавов и реакционных камер	Хим. устойчивость в 20%-ной соляной кислоте, мг/(см <sup>2</sup> *ч)	0,1	0,05-0,1
	Сопrotивление термошоку, °С	120	200
	Температура формирования на сталь, °С	780–800	до 780
2. Разработка рецептуры и технологии нанесения антикоррозионных покрытий на железо, титан, никель, хром и углеграфитовые материалы	Срок эксплуатации при 1250 °С, ч	1000	2000

### Многофункциональные высококремнеземистые волокна и материалы на их основе

Разработка технологии фильтровального материала для тонкой очистки металлов и носителей катализаторов	Температура эксплуатации, °С	900	1100–1200
	Теплопроводность, Вт/(м*К)	0,25	0,15

### Аморфнокристаллические материалы нового поколения, получаемые спеканием стекла

Разработка технологии биоимплантантов и костных остеопротезов, насадок параболических антенн спутниковой связи, детекторов теплового излучения	Плотность, г/м <sup>3</sup>	1,5	1,0–1,2
	Удельная пористость, %	45–50	<40
	Коэффициент термического расширения, К <sup>-1</sup>	140* 10 <sup>-7</sup>	(90–120)*10 <sup>-7</sup>
	Теплопроводность, Вт/(м*К)	1,0	0,60,8

### Ресурсосберегающие технологии стеклообразных материалов

Разработка тепло- и звукоизолирующего материала на основе пеностекла	Плотность, г/м <sup>3</sup>	0,25–0,30 (марка А)	0,2
	Прочность на изгиб (сжатие), МПа	50–100	100
	Коэффициент звукопоглощения для 250–400 Гц	0,25	0,45
	Теплопроводность, ккал/(м*ч*К)	0,2	0,1

### Стеклообразные и ситалловые оптически прозрачные материалы

Разработка технологии оптических материалов для медицины и новой техники на основе фосфатных, силикофосфатных и фторфосфатных стёкол			
Электрооптические стёкла	Величина управляющего поля, 10 В/мкм	12	10
Магнитооптические стёкла	Постоянная Верде	0,32	До 0,36

Лазерные стёкла	Порог оптического пробоя, Дж/см <sup>2</sup>	5–10	15
Стеклокристаллические материалы для термостойких цветных светофильтров	Интегральное светопропускание, %	90	90
	Термостойкость, °С	400	До 700
Стёкла градиентной оптики	Градиент показателя преломления	0,055	До 0,1
Стёкла волоконнооптических линий связи	Потери на рэлеевское рассеяние, %	30	10

### Состояние российского рынка традиционных материалов

Анализ состояния отечественного рынка сбыта традиционных материалов показывает, что, несмотря на значительную конкуренцию со стороны западных стран, отечественные товаропроизводители могут вполне успешно конкурировать с ними. В таблице на примере некоторых стекломатериалов, показаны наши возможности в этой области.

### Традиционные стекломатериалы, конкурентоспособные с аналогичными материалами западных фирм

Материал	Применение в новой технике
Особо чистое кварцевое стекло	Материалы для опорных труб и сердцевины волоконнооптических световодов
Многокомпонентные стёкла	
1. Оптические 2. Пористые 3. Экологические	Лазерная техника, использующая высокочастотные одномодовые оптические генераторы с практически подавленным спонтанным излучением Пористые стёкла с регулируемым размером пор Стёкла для фиксации РАО; гидропоника
Листовое стекло	Листовое стекло тонких и сверхтонких номиналов для теплиц
Пеностекло	Звуко- и теплоизоляция
Неорганические волокна	Высококремнеземистые волокна для конструкционных материалов, базальтовые волокна, теплоизоляция
Покрытия на основе стекла	Покрытия для антикоррозионной, электроизоляционной и химической защиты конструкционных материалов

Стеклокристаллические материалы	Биофункциональные стекла и биоситаллы
Стеклотара	Облегченная стеклотара, термостойкое стекло
Стекло медицинского назначения	Ампулы, грануляты

## **Прогноз развития науки в области стекломатериалов**

Силикатные материалы и их аналоги, в том числе и стекломатериалы, являются одним из важнейших классов перспективных материалов, нашедших применение в различных отраслях народного хозяйства.

Работы по изучению природы стеклообразного состояния, зависимостей свойств стекол от их состава и структуры, получению новых стёкол и композиционных материалов на их основе, по разработке конкретных видов стекломатериалов для их промышленного использования ведутся широким фронтом во всех экономически развитых странах.

Анализ направлений исследований в области стекломатериалов, проведенный на основании изучения литературных источников, позволяет предложить следующую их классификацию:

1. Общие теоретические вопросы строения стекла, явления стеклования, производство стекла.
2. Исследование процессов стеклообразования, кристаллизации и ликвации. Структура и свойства стекол.
3. Золь-гель метод получения стёкол.
4. Теоретические и технологические вопросы получения и исследования отдельных видов стёкол.
5. Получение и изучение композиционных материалов на основе стекла.
6. Модифицирование поверхности стекол. Стеклообразные плёночные покрытия.
7. Сырьевые материалы.
8. Технология стекломассы.
9. Технология производства стеклоизделии и стекловолокна.
10. Методы контроля процессов производства и качества готовой продукции.
11. Проблемы утилизации отходов стекольной промышленности и охраны окружающей среды.
12. Огнеупорные материалы для стекольной промышленности.

**Прогноз развития исследований и разработок  
в области керамических  
и стекломатериалов на начало XXI в.**

Новые технологии и открытия	Области промышленности	Социальный или промышленный эффект
Научные принципы конвергенции неорганических, органических и биологических материалов	Комбинированные (неметаллические) энергетические установки; экологические системы для утилизации всех видов отходов; производство сельскохозяйственной продукции; биофункциональные и «интеллектуальные» материалы	Безопасные энергетические установки (в том числе атомные) высокой эффективности; увеличение срока здоровой жизни; новые технологии сельскохозяйственного производства; экологически здоровая среда обитания человека
Научные принципы стандарта рО для расплавов оксидных систем (по аналогии с рН для водных растворов); мониторинг оксидных расплавов	Принципиально новые технологии производства цемента, стекла, металлов	Сокращение энергозатрат на единицу продукции, безопасное производство, резкое удешевление строительных материалов при их высоком качестве; новые типы стёкол и ситаллов; изменение условий жизни человека
Физико-химические процессы в системах с наноразмерами (с характерным размером частиц менее 1000 Å); теоретические представления, учитывающие размер как физико-химический фактор, и представления о «пятом» состоянии вещества	Новое поколение материалов и технологий их производства; новые машины и оборудование, использующие материалы с комплексом экстремальных свойств; многофункциональные микропроцессоры; технология синтеза белковых препаратов в промышленных масштабах	Промышленное производство дешёвых и долговечных бытовых предметов; развитие городской инфраструктуры; решение продовольственной проблемы

Принципы структурно-энергетического моделирования строения и свойств кристаллических и аморфных сред; программы компьютерного моделирования материалов, изделий и конструкций (для большинства конструкционных материалов)	Дизайн и конструирование новых машин и механизмов, их технология и испытания в виртуальном пространстве	Резкое изменение условий труда (и жизни) огромного числа материаловедов и конструкторов, сокращение числа работающих в неблагоприятных условиях; улучшение эффективности производства материалов и механизмов в автоматизированном процессе
--	---	---

Сегодня здесь собрались выдающиеся современные специалисты в докладах которых содержатся результаты, которые обеспечивают осуществление этих прогнозов и гарантируют получение новых выдающихся достижений.

В заключение хотелось бы привести высказывание академика В.И. Вернадского из его письма к Председателю Совета Народных Комиссаров в 1918 г.: «...как бы ни сложилось будущее России, государство наше стоит перед экономическими трудностями огромного масштаба и спасение государства и русской культуры лежит на широком подъёме народного труда, планомерно продуманном использовании природных богатств и бережном сохранении и охране работников свободной научной мысли и рассадников научного творчества русского народа. На науке и её завоеваниях должны основываться формы государственного строительства, общие мероприятия народной хозяйственной жизни, которые неизбежно являются жизнеспособными лишь постольку поскольку они опираются на незыблемые основы научных законов». Эти слова сохраняют своё значение и в наши дни.

**Высокоскоростной реакционный синтез  
минералоподобных керамических  
и стеклокерамических материалов на основе  
 $SrAl_2Si_2O_8$  для иммобилизации радионуклидов  
и производства радиоизотопной продукции**

**Сергиенко В.И.<sup>1</sup>, Папынов Е.К.<sup>2</sup>,  
Шичалин О.О.<sup>2</sup>, Белов А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Президиум Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
ул. Светланская, д. 50, г. Владивосток. 690090 Россия

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, д. 8,  
г. Владивосток, 690091 Россия

sergienkovi@yandex.ru, papynov@mail.ru



**Сергиенко Валентин Иванович**  
Академик РАН

### **Аннотация**

Перспектива развития атомной энергетики и современных радиационных технологий определяется их безопасностью, как на стадии генерации энергии радиоактивного распада, так и при обращении с радиоактивными отходами. В настоящем исследовании впервые реализован способ реакционного-искрового плазменного спекания минералоподобных керамических материалов на основе  $SrAl_2Si_2O_8$  каркасной структуры по типу полевого шпата, перспективных в качестве твёрдотельных матриц для надёжной иммобилизации высокоэнергетического  $^{90}Sr$ . Способ основан реакционным *“in situ”*

взаимодействии смеси оксидов  $\text{SrO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  при разогреве униполярным импульсным током под давлением прессования. Методами РФА, РЭМ, ЭДС изучен фазовый и элементный состав, структура, исследована динамика консолидации реакционной смеси оксидов и в диапазоне 900–1200 °С. Определена температура высокоскоростного (минуты) SPS-RS формирования керамики монофазного  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  состава в отсутствии промежуточных продуктов реакции с относительной плотностью до 99.2 % и прочностью при сжатии до 145 МПа и скоростью выщелачивания стронция  $10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·сутки.

## Введение

Высокоэнергетический радионуклид  $^{90}\text{Sr}$  с периодом полураспада 29.1 до  $^{90}\text{Y}$  и энергией 0.546 МэВ и последующим более быстрым 64 часа  $\beta$ -распадом до  $^{90}\text{Zr}$  с энергией 2.28 МэВ [1], требует обязательного селективного выделения и иммобилизации в твёрдотельные матрицы. Это осуществляется с целью перевода опасного радионуклида в безопасную форму для его длительного хранения при обращении с радиоактивными отходами (РАО), а также для его надёжного использования в радиационных технологиях. Последнее представляет не менее важное значение чем РАО с точки зрения экологической безопасности из-за активной и повседневной эксплуатации матриц-иммобилизаторов  $^{90}\text{Sr}$  в виде радиоизотопных изделий человеком во всех отраслях промышленности. Наиболее ярким примером являются недиспергируемые активные зоны для источников ионизирующего  $\beta$ -излучения, [1, 2] для радиоизотопных тепловых установок и радиоизотопных термоэлектрогенераторов, представляющих основу радиационных технологий актуальных внеземных миссий при освоении космоса [3].

В промышленности для иммобилизации  $^{90}\text{Sr}$  используют стекло, а в качестве альтернативы учёные активно изучают возможности кристаллической керамики и стеклокерамических композитов. Синтетические матрицы-иммобилизаторы кристаллического типа отличаются термодинамической стабильностью, а также возможным физико-химическим подобием природным минералам, например, в виде простых и сложных оксидов (со структурой флюорита, пирохлора, муратаита, цирконолита, перовскита, холландита, граната, крихтонита, фройденбергита), простых и каркасных силикатов (циркон/торит/кофинит, титанит (сфен), бритолит, цеолит, нефелин/лейцит, содалит, канкринит и др.), фосфатов (монацит, ксенотим, апатит, коснарит (NZP), лангбейнит струвит) и многое другое [4].

Одной из таких минералоподобных систем является синтетический полевой шпат стронция (Sr-feldspar)  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , по структуре относится к каркасным алюмосиликатам кальция  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит) [5]. Кристаллическая структура полевого шпата состоит из трёхмерного каркаса из общих угловых тетраэдров, центрированных  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , а нескомпенсированность зарядов данных ионов в междоузлиях уравнивают крупные щелочные ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) или щелочноземельные ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) ионы [6]. Sr-полевой шпат имеет ромбическую и гексагональную структуры, с возможным превращением по-

следней в моноклинную по типу цельзиана (Sr-цельзиан) [7]. Sr-цельзиан и цельзиан образуют твёрдые растворы  $(Ba,Sr)Al_2Si_2O_8$  во всём диапазоне составов бинарной фазовой диаграммы  $BaAl_2Si_2O_8 - SrAl_2Si_2O_8$  [8]. Следовательно, моноклинный Sr-полевой шпат изоструктурирен по цельзиану и вследствие подобного полиморфизма  $SrAl_2Si_2O_8$  во многих работах представлен как Sr-цельзиан [9]. Этот материал представляет большой технологический интерес из-за низкого коэффициента теплового расширения [7], низкой диэлектрической проницаемости, высокой механической прочности, химической инертности и высокой термической стабильности (температура плавления 1650 °C [8]) В этой связи моноклинный  $SrAl_2Si_2O_8$  является перспективным кандидатом для изготовления твёрдотельных керамических и стеклокерамических матриц для надёжной иммобилизации теплогенерирующего  $^{90}Sr$ , как показано в работах [10].

В качестве наиболее современной технологии получения новых и более безопасных форм твёрдотельных керамических и стеклокерамических матриц исследователи в мире выделяют искровое плазменное спекание (ИПС) (Spark Plasma Sintering (SPS)), физический принцип которой представлен в [11]. Технология обеспечивает высокоскоростную (минуты) консолидацию порошковой шихты в высококачественную керамику и стеклокерамику, пригодную для иммобилизации радионуклидов [14–15], в том числе содержащую стронций [16]. Также, известно первое оригинальное решение по применению технологии ИПС для изготовления матриц с цезием в виде активных зон в конструкции ИИИ-закрытого типа [17]. Однако получение Sr-полевого шпата ( $Ba_{0,74}Sr_{0,22}Na_{0,04}Al_2Si_2O_8$ ) с использованием ИПС представлено только в одной работе, основанной на термоконсолидации предварительно подготовленного цеолита-А [18]. Уникальность ИПС обоснована одностадийностью процесса, который реализуется за короткий цикл (минуты) при низких температурах, что является ключевым превосходством по сравнению с известными традиционными радиохимическими технологиями остекловывания или термоконсолидации (через стадию холодного/тёплого прессования).

В качестве перспективной модификации технологии ИПС следует выделить способ реакционного искрового плазменного спекания (Р-ИПС) (Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis (SPS-RS)). Этот способ основан на твёрдофазном реакционном *“in situ”* взаимодействии порошковых смесей в условиях искрового плазменного разогрева. Способ обеспечивает высокую скорость формирования требуемого соединения с его одновременной консолидацией в плотную керамику различного состава [19]. В качестве основного преимущества Р-ИПС выделяют высокую скорость инициирования реакционного взаимодействия компонентов за счёт быстрого локального межзеренного разогрева частиц порошков импульсным током, что позволяет снизить общую температуру процесса, а также достичь гомогенности состава формируемых фаз. В литературе представлено ограниченное число исследований по применению SPS-RS для получения керамик или композитов, в том числе минералоподобного состава и структуры, пригодных для иммобилизации радионуклидов, изучены только системы на основе шабазита, апатита  $Pb_{10}(VO_4)_6(1-x)(PO_4)_x$  [21](ii), цирконата

( $Gd_2Zr_2O_7$ ) [22], цирконолита [23] ( $CaZrTi_2O_7$  и  $Ca_{1-x}Ce_xZrTi_{2-2x}Cr_{2x}O_7$ ). Подобные исследования по получению Sr-полевого шпата ( $SrAl_2Si_2O_8$ ) отсутствуют полностью и представляют основную цель и новизну данной научной работы.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез матриц $SrAl_2Si_2O_8$

В качестве исходного сырья для получения матриц на основе полевого шпата использовали реакционную смесь (РС) оксидов SrO,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  purity 99.9 % (Sigma-Aldrich) в молярном соотношении 1:1, полученные механическим перемешиванием при 800 об./мин в течение 10 минут в один цикл на планетарной мельнице Pulverisette 5 "Fritch" (Германия).

Синтез  $SrAl_2Si_2O_8$  матриц проводили путём Р-ИПС на установке LABOX-625 (Sinter Land Incorporation LTD, Япония) по схеме: навеску РС помещали в графитовую пресс-форму цилиндрической формы (внешний диаметр 30 мм, внутренний диаметр 15.3 мм, высота 30 мм), подпрессовывали (20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (давление 6 Па), затем нагревали. Разогрев материала проводили импульсным током в режиме On/Off с периодичностью импульсы/пауза 12/2 (39.6/6.6 мс). Температура синтеза составила 900, 1000, 1100 и 1200 °С, скорость разогрева 100 °С/мин, время выдержки при максимальной температуре 5 мин, охлаждение 30 мин, давление прессования было постоянным 24.5 МПа. Температуру контролировали оптическим пирометром, сфокусированным на отверстие на внешней стенке пресс-формы глубиной 5.5 мм. Полученные образцы имели форму цилиндров диаметр 15.3 мм, высота 4–6 мм.

### 2.2. Методы исследования материалов

Гранулометрический состав определяли на анализаторе частиц Morphology G3-ID "Malvern Instruments Ltd." (Великобритания). Растровая электронная микроскопия (РЭМ) проведена на CrossBeam 1540 XB "Carl Zeiss" (Германия), с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС) "Bruker" (Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на ДРОН-3 (Россия):  $CuK\alpha$ -излучении, Ni-фильтр, средняя длина волны ( $\lambda$ ) 1.5418 Å, диапазон 10–80°, шаг 0,02°, скорость регистрации спектров — 5 °/мин. Микротвердость (HV) по Виккерсу определяли при нагрузке 0.2 N на микротвердомере HMV-G-FA-D "Shimadzu" (Япония). Механическую прочность при сжатии ( $\sigma_{сж.}$ ) для образцов цилиндрической формы определяли на разрывной машине Autograph AG-X plus 100 kN "Shimadzu" (Япония), со скоростью нагрузки 0.5 мм/мин. Экспериментальную плотность измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer™ "OHAUS Corporation" (США).

Гидролитическую устойчивость матриц оценивали по скорости выщелачивания цезия при длительном (30 суток) контакте с дистиллированной водой (pH 6.8) при комнатной температуре (25 °С) в статическом режиме по ГОСТ Р 52126-2003 с применением атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе SOLAAR M6 "Thermo" (США).

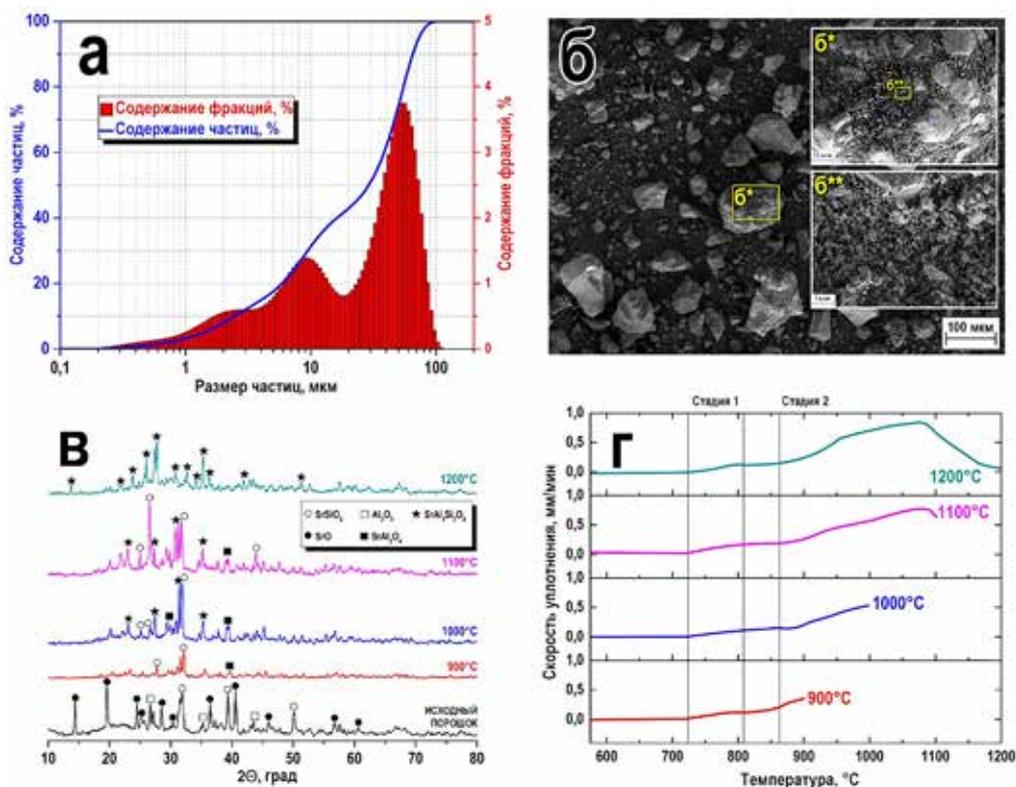
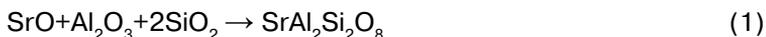


Рис. 1. Распределение частиц по размерам (а), СЭМ-изображение (б) исходной реакционной смеси оксидов, РФА (в) и динамика консолидации реакционной смеси (г) в зависимости от температуры Р-ИПС

### 3. Обсуждение результатов

Получение образцов керамических матриц на основе Sr-анортита реализовано за счет реакционного “in situ” взаимодействия смеси оксидов, инициированного искровым плазменным разогревом, по реакции:



По данным гранулометрического анализа состав реакционной смеси оксидов, полученной механическим перемешиванием, включал широкую фракцию частиц размером 0.5–100 мкм (рис. 1а). Основная фракция представлена крупными частицами размером в диапазоне 50–100 мкм, что также подтверждено РЭМ (рис. 1б).

Согласно данным РФА (рис. 1в), реакционное взаимодействие исходной смеси оксидов протекает через образование кристаллических фаз алюмината стронция  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и силиката стронция  $\text{SrSiO}_3$  при  $900^\circ\text{C}$ . Это согласуется с литературными данными [24], где отмечено, что процесс твердофазного взаимодействия используемой трёхкомпонентной системы является сложным из-за образования различных промежуточных продуктов реакции силикатов и алюминатов стронция. Глубина химического взаимодействия регулируется температурой процесса, в частности при  $1000^\circ\text{C}$  в смешанном составе алюми-

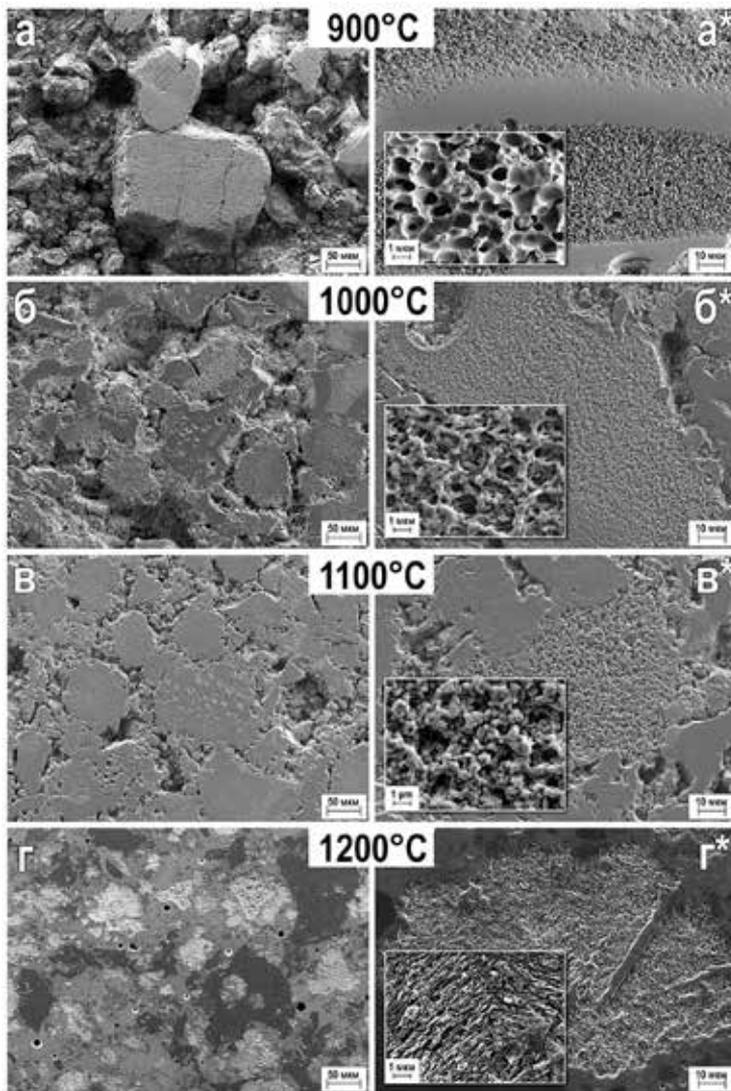


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов керамики  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , полученных методом РИПС при различных температурах

ната и силиката стронция образуется кристаллический  $SrAl_2Si_2O_8$ , а при 1100 °С присутствие промежуточной фазы алюмината исключается. Температура полного реакционного взаимодействия для формирования монофазы  $SrAl_2Si_2O_8$  в условиях ИПС разогрева составляет 1200 °С.

По результатам динамики консолидации (скорости уплотнения) реакционной смеси оксидов установлено, что уплотнение и, соответственно, спекание протекает в две стадии с различной скоростью в интервале температур (рис. 2г). Первая стадия (Стадия 1) 725–810 °С — начальная стадия реакционного взаимодействия оксидов с образованием вышеуказанных промежуточных фаз  $SrAl_2O_4$  и  $SrSiO_3$ . Вторая стадия (Стадия 2) 860–1200 °С, имеет максимальную скорость уплотнения с максимумом температуры 1025–1100 °С, характеризует, во-первых, образование фазы  $SrAl_2Si_2O_8$  по уравнению (1) и, во-вторых, при разогреве и прессовании активизируются необратимые деформационные процессы в твёрдой фазе образца, что приводит к значительному его уплотнению и спеканию, с изменением объёмной структуры, как показано далее.

Структура консолидированных образцов керамики видоизменяется в зависимости от температуры процесса (рис. 2). РЭМ изображение поверхности скола образца при 900 °С указывает на то, что частицы исходных оксидов химически реагирует и спекаются с образованием крупных агломератов, вокруг которых имеются области крупных пористых образований и частиц более мел-

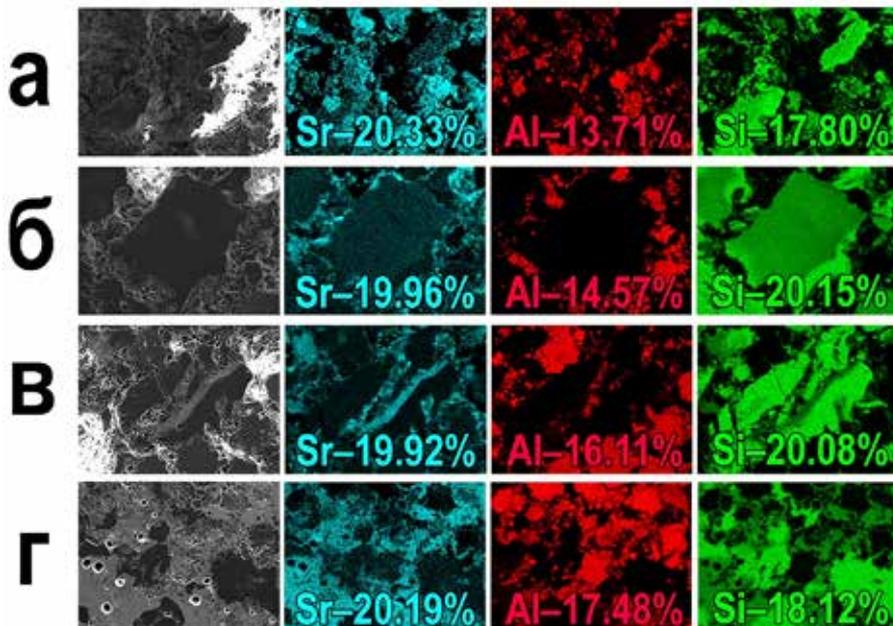


Рис. 3. ЭДС-анализ образцов керамики  $SrAl_2Si_2O_8$ , полученных методом Р-ИПС при различных температурах, °С: (а) — 900; (б) — 1000, (в) — 1100, (г) — 1200

кого размера (рис. 2а). При повышении температуры 1000-1200 °С площадь агломератов увеличивается за счет более активного протекания реакционного взаимодействия с образованием фазы  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и интенсификации твердофазных процессов спекания материала. Крупные поры, дефекты и частицы мелкой фракции отсутствуют (рис. 2 б-г). На врезках рисунка 2 а\*-в\* видно, что спеченные агломераты имеют области с пористым внутренним объёмом. Тип, размер и структура пор изменяется по мере увеличения температуры ИПС. Это связано с двумя факторами, во-первых, с интенсификацией процессов спекания, которые сопровождаются диффузией и приводят к деформации и деструкции пор. Во-вторых, как было показано выше (рис. 1в), при повышении температуры происходят фазовые превращения, что также сопровождается изменением структуры кристаллитов и их пространственной организацией. В частности, при повышении температуры от 1100 до 1200 °С структура кристаллитов образца смеси фаз ( $\text{SrSiO}_3$  и  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) изменяется от объёмной до слоистой (рис. 2 в\*, д\*) при формировании монофазы  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , как отмечено на РФА (рис. 1в).

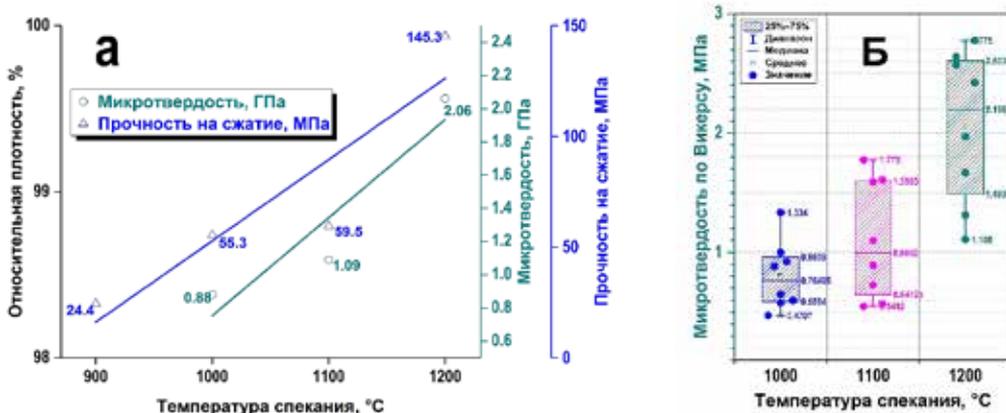


Рис. 4. Физико-механические характеристики керамических матриц Р-ИПС  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , полученных при различных температурах (900, 1000, 1100, 1200):

а – влияние температуры спекания Р-ИПС на относительную плотность (%), микротвёрдость  $\text{HVO}_2$  (значения, наиболее близкие к среднему) и предел прочности на сжатие (МПа);

б – диаграмма размаха со значениями микротвёрдости образцов и микрофотографиями отпечатков индентора микротвёрдомера (для средних значений).

Результаты ЭДС анализа подтверждают полифазный состав низкотемпературных образцов, что указывает на неполное реакционное взаимодействие оксидов. На картах распределения элементов по поверхности образцов, полученных Р-ИПС при 900–1100 °С, отчётливо видно неомогенное распределе-

ние стронция (рис. 3 а-в). Напротив, в высокотемпературных образцах данные элементы равномерно распределены по поверхности, за исключением областей дефектов, что подтверждает на отсутствие примесных фаз исходных оксидов после формирования  $SrAl_2Si_2O_8$  (рис. 3 г). Количественное содержание стронция в объёме матриц составляет в пределах 19.92–20.36 масс. % (разброс данных обусловлен ошибкой ЭДС-анализа, зависящей характера пробоподготовки поверхности образца).

Определено, что физико-механические характеристики  $SrAl_2Si_2O_8$  керамических матриц изменяются при повышении температуры ИПС в интервале 900–1200 °С (рис. 4а). Относительная плотность матриц варьируется от 98.6–99.2 %. Величина прочности при сжатии составляет в пределах 24.4–145.3 МПа и микротвёрдость по Виккерсу 90–210 HV, которые резко увеличивается при температуре спекания выше 1050 °С. Этот эффект, вероятно, обусловлен изменением фазового состава керамики в момент завершения химической реакции (1) и образования монофазы  $SrAl_2Si_2O_8$ , что согласуется данными РФА и динамикой консолидации (рис. 1).

Увеличение дисперсии и несимметричности распределения величин микротвёрдости относительно линии статистической медианы на диаграмме свидетельствует о росте структурной неоднородности монофазного  $SrAl_2Si_2O_8$  по мере увеличения температуры Р-ИПС (рис. 4в). Разброс значений микротвёрдости в статистической выборке обусловлен анизотропией свойств, формируемых в результате Р-ИПС конгломератов из наночастиц  $SrAl_2Si_2O_8$ .

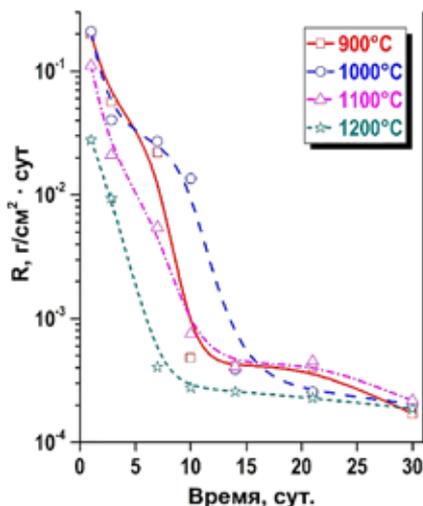


Рис. 5. Скорость выщелачивания стронция для керамических матриц  $SrAl_2Si_2O_8$ , полученных при различных температурах (900, 1000, 1100, 1200 °С) по технологии Р-ИПС

Проведена оценка гидролитической устойчивости полученных  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  керамических матриц и установлено, что скорость выщелачивания стронция для всех образцов составляет в пределах  $10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·сутки (рис. 5). Отмечена незначительная девиация данного показателя для образцов, полученных при 900 и 1000 °С, что обусловлено с полифазным составом матрицы и, соответственно, различной устойчивостью каждой конкретной фазы в присутствии водной среды. Образец керамики монофазного состава  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  имеет наиболее стабильные величины гидролитической устойчивости, что также указывает на полноту протекания реакции (1) при температуре от 1100 °С и выше.

## Выводы

В работе впервые реализован способ реакционного-искрового плазменного спекания (spark plasma sintering-reactive synthesis) минералоподобной  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  керамики со структурой полевого шпата, путём иницирования “*in situ*” взаимодействия смеси оксидов SrO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  при разогреве униполярным импульсным током под давлением прессования. По данным РФА, РЭМ, ЭДС и динамики консолидации установлено, что требуемая температура Р-ИПС для достижения полного “*in situ*” взаимодействия с образованием монофазного состава  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  керамики составляет в пределах 1100–1200 °С. Определено, что образцы обладают высокими значениями относительной плотности (98.6-99.2 %), прочности при сжатии (24.4-145.3 МПа), микротвердости (90-210HV). Наиболее высокие значения физико-механических характеристик имеют образцы керамики монофазного  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  состава, которые также характеризуются наименьшей скоростью выщелачивания стронция  $10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·сутки. Выявлена несимметричность распределения величин микротвёрдости образцов, что свидетельствует о росте структурной неоднородности монофазного  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  по мере увеличения температуры Р-ИПС ввиду анизотропии свойств образцов.

## Благодарность

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема №00657-2020-0006.

## Литература

- 1 V.S. Semenishchev, A.V. Voronina, Isotopes of strontium: Properties and applications, in: P. Pathak, D.K. Gupta (Eds.), Handb. Environ. Chem., Springer Nature, Switzerland, 2020: pp. 25–42. doi:10.1007/978-3-030-15314-4\_2.
- 2 Y. Sun, A.G. Chmielewski, eds., Applications of Ionizing Radiation, 2nd ed., Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, 2017.
- 3 R.C. O'Brien, R.M. Ambrosi, N.P. Bannister, S.D. Howe, H. V. Atkinson, Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications, J. Nucl. Mater. 377 (2008) 506–521. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.04.009.

- 4 A.I. Orlova, M.I. Ojovan, Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization, Materials (Basel). 12 (2019). doi:10.3390/ma12162638.
- 5 S. Kurama, E. Ozel, The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics, Ceram. Int. 35 (2009) 827–830. doi:10.1016/j.ceramint.2008.02.024.
- 6 P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, E. Bartoničková, J. Wasserbauer, The formation of feldspar strontian (SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) via ceramic route: Reaction mechanism, kinetics and thermodynamics of the process, Ceram. Int. 42 (2016) 8170–8178. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.024.
- 7 Y.P. Fu, C.C. Chang, C.H. Lin, T.S. Chin, Solid-state synthesis of ceramics in the BaO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system, Ceram. Int. 30 (2004) 41–45. doi:10.1016/S0272-8842(03)00059-2.
- 8 C. Ferone, B. Liguori, A. Marocco, S. Anaclerio, M. Pansini, C. Colella, Monoclinic (Ba, Sr)-celsian by thermal treatment of (Ba, Sr)-exchanged zeolite A, Microporous Mesoporous Mater. 134 (2010) 65–71. doi:10.1016/j.micromeso.2010.05.008.
- 9 Z. Luo, W. Lei, H. Liang, W. Xu, X. Liu, C. Qin, A. Lu, Improving sealing properties of CaO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass and glass-ceramics for solid oxide fuel cells: Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, Ceram. Int. 46 (2020) 17698–17706. doi:10.1016/j.ceramint.2020.04.074.
- 10 Z. Luo, W. Lei, H. Liang, W. Xu, X. Liu, C. Qin, A. Lu, Improving sealing properties of CaO–SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass and glass-ceramics for solid oxide fuel cells: Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, Ceram. Int. 46 (2020) 17698–17706. doi:10.1016/j.ceramint.2020.04.074.
- 11 Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, X.-W. Cheng, F.-C. Wang, Y.-F. Zhang, S.-L. Li, A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications, Mater. Des. 191 (2020) 108662. doi:10.1016/j.matdes.2020.108662.
- 12 E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.Y. Mayorov, E.B. Modin, A.S. Portnyagin, I.A. Tkachenko, A.A. Belov, E.A. Gridasova, I.G. Tananaev, V.A. Avramenko, Spark Plasma Sintering as a high-tech approach in a new generation of synthesis of nanostructured functional ceramics, Nanotechnologies Russ. 12 (2017) 49–61. doi:10.1134/S1995078017010086.
- 13 N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, Spark plasma sintering of nanopowders in the CeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate- temperature solid electrolytes, Ceram. Int. 44 (2018) 19879–19884. doi:10.1016/j.ceramint.2018.07.249.
- 14 A.I. Orlova, A.K. Koryttseva, A.E. Kanunov, V.N. Chuvil'deev, A. V. Moskvicheva, N. V. Sakharov, M.S. Boldin, A. V. Nokhrin, Fabrication of NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-type ceramic materials by spark plasma sintering, Inorg. Mater. 48 (2012) 313–317. doi:10.1134/S002016851202015X.
- 15 O.O. Shichalin, E.K. Papynov, V.Y. Mayorov, A.A. Belov, E.B. Modin, I.Y. Buravlev, Y.A. Azarova, A. V. Golub, E.A. Gridasova, A.E. Sukhorada, I.G. Tananaev, V.A. Avramenko, Spark Plasma Sintering of Aluminosilicate Ceramic Matrices for Immobilization of Cesium Radionuclides, Radiochemistry. 61 (2019) 185–191. doi:10.1134/S1066362219020097.

- 16 E.A. Potanina, A.I. Orlova, A. V. Nokhrin, D.A. Mikhailov, M.S. Boldin, N. V. Sakharov, O.A. Belkin, E.A. Lantsev, M.G. Tokarev, V.N. Chuvil'deev, Fine-grained tungstates  $\text{SrWO}_4$  and  $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$  with the scheelite structure prepared by spark Plasma Sintering, Russ. J. Inorg. Chem. 64 (2019) 296–302. doi:10.1134/S0036023619030161.
- 17 E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.Y. Mayorov, V.G. Kuryavyi, T.A. Kaidalova, SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core, J. Hazard. Mater. 369 (2019) 25–30. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.02.016.
- 18 M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, A. Marocco, G. Dell'Agli, V.M. Sglavo, M. Pansini, Sintering behavior of Ba/Sr celsian precursor obtained from zeolite-A by ion-exchange method, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 5433–5443. doi:10.1111/jace.15117.
- 19 D. V. Dudina, A.K. Mukherjee, Reactive spark plasma sintering: Successes and challenges of nanomaterial synthesis, J. Nanomater. 2013 (2013). doi:10.1155/2013/625218.
- 20 L.C. Harnett, L.J. Gardner, S.K. Sun, C. Mann, N.C. Hyatt, Reactive spark plasma sintering of Cs-exchanged chabazite: characterisation and durability assessment for Fukushima Daiichi NPP clean-up, J. Nucl. Sci. Technol. 56 (2019) 891–901. doi:10.1080/00223131.2019.1602484.
- 21 S. Le Gallet, L. Campayo, E. Courtois, S. Hoffmann, Y. Grin, F. Bernard, F. Bart, Spark plasma sintering of iodine-bearing apatite, J. Nucl. Mater. 400 (2010) 251–256. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.03.011.
- 22 L. Wang, X. Shu, X. Lu, Y. Wu, Y. Ding, S. Zhang, Rapid synthesis of high densified single phase ceramic  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  by spark plasma sintering, Mater. Lett. 196 (2017) 403–405. doi:10.1016/j.matlet.2017.03.061.
- 23 S.K. Sun, M.C. Stennett, C.L. Corkhill, N.C. Hyatt, Reactive spark plasma synthesis of  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  zirconolite ceramics for plutonium disposition, J. Nucl. Mater. 500 (2018) 11–14. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.12.021.
- 24 D. Long-González, J. López-Cuevas, C.A. Gutiérrez-Chavarría, P. Pena, C. Baudin, X. Turrillas, Synthesis of monoclinic Celsian from Coal Fly Ash by using a one-step solid-state reaction process, Ceram. Int. 36 (2010) 661–672. doi:10.1016/j.ceramint.2009.10.008.

## **Радиационно-термическая интенсификация стеклообразования и исследование среднего порядка аморфного состояния на пучках синхротронного излучения**

**Н.З.Ляхов, Б.П.Толочко, М.А.Михайленко, А.И.Анчаров,  
А.А.Брызгин**

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН  
Институт ядерной физики СО РАН



**Ляхов Николай Захарович**  
Академик РАН

### **Введение**

Использование интенсивных электронных пучков позволяет получить новые эффекты в высокотемпературной химии твердого тела. Стимулирующее влияние облучения при высоких температурах синтеза (600–1 000 С) может быть предметом технологического интереса, поскольку скорость реакции при этом увеличивается в несколько раз. Становится возможным создание новых условий для твердофазных реакций, когда нагрев сопровождается облучением частицами высокой энергии. В результате два образца, один из которых нагревается обычным способом, а другой электронным пучком, будут иметь различные концентрации дефектов при той же температуре и обладать различной реакционной способностью. Несмотря на интенсивный отжиг радиационных дефектов при высоких температурах, под воздействием интенсивного электронного облучения наблюдается интенсификация процессов массопереноса

в твердом теле [1; 2]. Величина эффекта зависит от характера системы, температуры и мощности дозы.

По общепринятым представлениям [3], проходя через материю, электронный пучок вызывает ионизацию и рождает каскад вторичных электронов с максимумом энергетического спектра в диапазоне 10–20 эВ. Эти вторичные электроны активно взаимодействуют с веществом, так как у них сечение взаимодействия намного выше, чем у электронов пучка (энергия которых намного выше 20 эВ). В результате воздействия вторичных электронов происходит возбуждение электронных оболочек атомов и молекул вещества, которое вызывает разнообразные эффекты: ионизацию, разрыв внутримолекулярных и межмолекулярных связей в кристаллической структуре. Затем происходят множественные переходы из одних возбужденных состояний в другие в соответствии с постоянными времени этих процессов, постепенно происходят трансформации дефектов в веществе и термализация энергии всех этих возбуждений, что в конечном счете приводит к нагреву облученного вещества.

Таким образом, облучение интенсивным электронным пучком создает крайне неравновесное состояние твердого тела, которое сопровождается отклонением функции распределения атомов по энергии колебаний от равновесной. В свою очередь, этот процесс приводит к явлению ускорения диффузии в твердых телах [4]. При облучении релятивистскими электронами с энергиями порядка нескольких мегаэлектронвольт энергия ионизирующего излучения, передаваемая электронной подсистеме, может переходить не только в тепловые колебания кристаллической решетки, но и в дефектообразование: смещения атомов из узлов в результате распада долгоживущих электронных возбуждений [5]. Электронное облучение (как и облучение фотонами), характеризуется сравнительно слабыми повреждениями решетки кристалла по сравнению с другими видами высокоэнергетических частиц, поскольку обладает относительно высокой проникающей способностью и малой массой покоя электрона. При этом концентрация индуцированных дефектных центров относительно мала и распределена с высокой однородностью по объему кристалла по сравнению с эффектами облучения тяжелыми частицами. При возбуждении электронной подсистемы и последующего распада этих возбуждений доминирующим путем дефектообразования является образование пар вакансия-междоузлие [6]. В то же время установлено [7–9], что ассоциаты точечных дефектов, а именно устойчивые дивакансии и неустойчивые короткоживущие пары, обеспечивают существенное усиление массопереноса в ионных кристаллах. Таким образом, для ионных кристаллов именно точечные дефекты ускоряют кинетику химических превращений, являясь центрами эффективного зародышеобразования, мобильности ионов и имея избыток энергии в процессах трансформации и аннигиляции дефектов, который локально способствует преодолению активационного барьера химической реакции.

## **Промышленные ускорители**

В последние десятилетия радиационная химия активно развивается. Использование ионизирующих излучений позволяет создавать более эффективные и экологически чистые технологии, а также уникальные технологии не имеющие аналогов в химическом производстве. Электронный пучок не вносит в технологический процесс никаких загрязнений, а энергия излучения поглощается в объеме материала и первоначально переходит в возбуждение электронных оболочек атомов и молекул, затем уже из этих возбуждённых состояний она может переходить в различные другие процессы, например, в ионизацию, разрыв химических связей, испускание квантов электромагнитного излучения, передачу энергии другим атомам или молекулам, и только после развития этих процессов происходит термализация возбуждённых состояний.

Исследования радиационных процессов в России до 60-х годов проводились на ядерных реакторах и изотопных источниках. В разработке и использовании мощных ускорителей электронов наша страна сильно отставала от США и европейских стран – у нас было всего несколько ускорителей, а только США произвели около 200 промышленных ускорителей типа «Динамитрон».

В начале 60-х годов в России начали преодолевать отставание в разработке и производстве промышленных ускорителей электронов.

Работы по созданию ускорителей для применения в народном хозяйстве были начаты в ИЯФе в 1963 году по инициативе его основателя и директора Г.И. Будкера.

Вначале в ИЯФе были разработаны высоковольтные ускорители прямого действия трансформаторного типа. Эти ускорители были поставлены в исследовательские организации России и других стран, в том числе и на опытный завод Всесоюзного Научно-Исследовательского Института Кабельной Промышленности (ВНИИ КП), где была подтверждена высокая эффективность электронно-лучевой модификации полимерной изоляции проводов и кабельных заготовок. По результатам этих работ в 1970 г. Министерство Электротехнической Промышленности обратилось в ИЯФ с просьбой наладить производство ускорителей для работы на кабельных предприятиях отрасли. Позже с просьбой изготовить 150 промышленных ускорителей обратилась промышленность КНР. Эта просьба была удовлетворена.

В настоящее время ведется разработка новых радиационных технологий

## **Радиационно-термическая интенсификация твердофазных химических реакций и стеклообразования**

Синтез исследуемых ферритов производили из реакционных смесей, состоявших из исходных оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ , класса х.ч. или ч.д.а. Ре-

акционную смесь получали методом механической активации и спекали в виде таблеток или порошка в высокотемпературной камере или в термостатированной ячейке под воздействием интенсивного электронного пучка, при температурах 600–1 000 С. Таблетки дополнительно подвергались горячему прессованию при давлении 500 бар и температуре 900 С.

Для облучения использовался ускоритель ИЛУ-6: энергия электронов  $E_e = 2,4$  МэВ; продолжительность единичного импульса  $= 5 \cdot 10^{-4}$  с; ток в пучке  $I = 400$  мА; площадь облучения:  $S = 4 \cdot 4 = 16$  см<sup>2</sup>.

Для исследования структуры и свойств полученных ферритов использовались экспериментальные станции новосибирского центра синхротронного излучения: прецизионная дифрактометрия, дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении, рентгеновская томография; дифрактометр Brucker D-8 Advance; растровый электронный микроскоп HITACHI S-3400N с приставкой-детектором дифракции обратно рассеянных электронов HCL Channel-5.



*Рис. 1. Химический реактор твердофазного синтеза и варки стекла, расположенный под раструбом вывода релятивистских электронов с  $E = 2$  МэВ ускорителя ИЛУ-6.*

Потоком электронов с энергией 2 МэВ воздействовали на реакционную смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,75\text{NiO} + 0,25\text{ZnO}$ . Расчетное значение дозы  $D \sim 1,6 \cdot 10^{14}$  МэВ/г.

В результате радиационно-термической обработки происходит реакция образования феррошпинели с молярной массой  $M = 236$  г/моль. Насыпная плотность порошка реакционной смеси оценочно равна  $\sim 1$  г/см<sup>3</sup>. Тогда на один кубический сантиметр вещества приходится  $N_s$  число атомов.

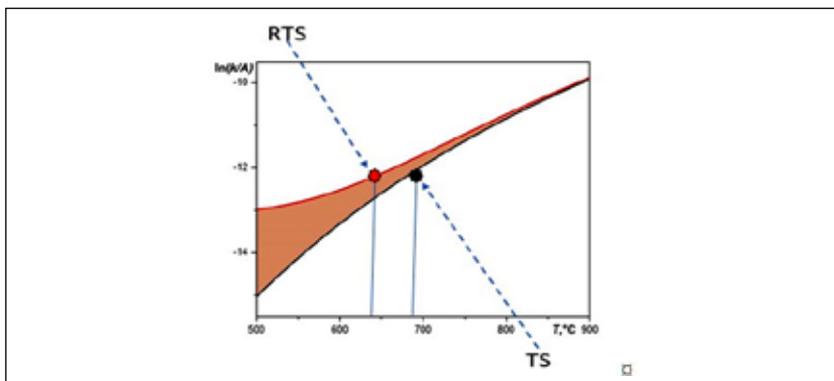


Рис. 2. Расчетная зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры для случаев термического (нижняя линия) и радиационно-термического (верхняя линия) синтеза. Радиационный эффект заштрихован.

Поглощенная энергия на первом этапе взаимодействия переходит в энергию вторичных электронов с энергией  $\sim 20$  эВ и после распределяется между несколькими классами дефектов: ионизация атомов  $\sim 10$ –  $20$  эВ, возникновение пары точечных дефектов Френкеля  $\sim 10$  эВ. Разрыв связей в случае ионных кристаллов не происходит, поскольку может наблюдаться только в ковалентных кристаллах. Возникновение дислокаций и переход в тепло являются вторичными эффектами, возникающими в процессе релаксации и рекомбинации первичных. Тогда из поглощенной дозы  $D$  может родиться максимум дефектов  $N \sim 10^{19}$  в грамме вещества. Таким образом, максимально возможная удельная концентрация радиационных дефектов за один импульс электронов  $\sim 10^3$ .

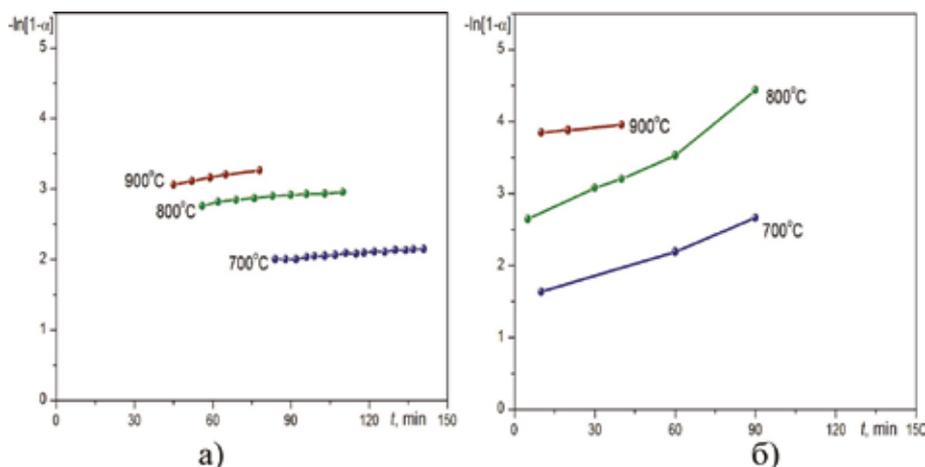


Рис. 3. Радиационно-термический синтез  $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ :  
 а) термический (in situ) синтез на пучке синхротронного излучения;  
 б) радиационно-термический синтез (ex situ). Четко наблюдается ускорение процесса при воздействии электронами с энергией 2 МэВ. Ускорение синтеза объясняется снижением энергии активации процесса.

В действительности вследствие высокотемпературной аннигиляции дефектов оценить реальную равновесную удельную концентрацию дефектов для заданной температуры возможно только экспериментально, проанализировав кинетические кривые зависимости количества продукта от времени и температуры реакции. Радиационный эффект (рис. 2, заштрихованная часть) можно представить себе как отличие между кинетикой термической и радиационно-термической реакции при условии равенства всех остальных параметров.

Рассмотрим процессы радиационно-термического синтеза в модели, исходящей из принципа независимости химических реакций. На кинетические характеристики радиационно - химической реакции определяющее воздействие оказывают точечные дефекты кристаллической решетки – активные центры. При повышении температуры происходит отжиг дефектов, но одновременно и накачка дефектов в процессе облучения. Положим, что для данной температуры и условий облучения равновесная удельная концентрация дефектов в системе будет равной  $c_{RT}$ .

Химические реакции, происходящие в системе, можно рассматривать как независимые: в подсистеме более активных атомов, получивших возбужденное состояние вследствие облучения и отдельно в подсистеме невозбужденных состояний. Кинетика радиационно-термической реакции будет протекать по закону

$$k = k_1 + k_2 = A \left( c_{RT} e^{-\frac{E_a}{RT_{эфф}}} + (1 - c_{RT}) e^{-\frac{E_a}{RT}} \right),$$

где первый член суммы отвечает за реакции, в которую вступают радиационные дефекты с  $RT_{эфф} \gg E_a$ , а второй член – за термические реакции ( $E_a$  – энергия активации химической реакции,  $k_1, k_2$  – константы скоростей двух независимых реакций). В зависимости от концентрации радиационных дефектов и температуры реакции, в системе будет наблюдаться различный радиационно-термический эффект ускорения синтеза.

На рис. 2 приведены расчетные кривые для различных значений  $c_{RT}$ . Кривая с  $c_{RT} = 0$  соответствует чисто термической кинетике процессов. Можно видеть, что при реакции будет происходить при любой температуре только под воздействием облучения, что наблюдалось экспериментально для некоторых материалов с ковалентным типом химической связи [3].

Для сравнения описанной модели кинетики радиационно-термической реакции с другими, можно рассмотреть кинетику процесса из модели, представляющей систему как целое, когда воздействие радиации на систему дает энергетическое возмущение для каждого элемента этой системы, вступаю-

щего в реакцию. Тогда радиационный эффект будет давать свой вклад в понижение энергии активации всей системы  $E_a^* < E_a$  и не зависеть в явном виде от удельной концентрации радиационных дефектов  $c_{RT}$ :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a^*}{RT}\right)$$

Значения энергий активации взяты из данных по радиационно-термическому синтезу литий-цинковых феррошпинелей [10].

Сравнивая кривые на рисунках, можно заметить, что характер кривых и влияние радиации в двух различных моделях сильно различаются. Для модели каталитического эффекта облучения радиационный эффект не так значительно меняется с температурой, как для модели независимых химических реакций с участием активных центров. Анализ опубликованных экспериментальных данных [1; 2; 9] показывает, что с увеличением температуры радиационный эффект значительно подавляется, а это значит, что модель активных центров лучше описывает наблюдаемые явления.

Для того чтобы разделить вклады радиационной дозы и нагрева, были осуществлены одновременно две независимые серии экспериментов по высокотемпературному синтезу феррошпинелей. С целью наблюдения радиационного эффекта при высокотемпературном синтезе никель-цинковых шпинелей были проведены серии экспериментов чисто термического и радиационно-термического синтеза феррошпинелей состава  $Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ .

В первом случае высокотемпературного синтеза без облучения реакционную смесь помещали в высокотемпературную камеру экспериментальной станции «дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении» и нагревали до температуры синтеза. Затем реакционную смесь выдерживали при этой температуре, одновременно снимая дифракционные картины плоским двухкоординатным детектором непрерывно с экспозицией 5–10 минут в течение нескольких часов. Полученные дифракционные картины преобразовывались в дифрактограммы и проводился полнопрофильный фазовый анализ с помощью пакета программ Powder Cell.

По соотношению фаз исходных реагентов и продукта (определялись с погрешностью до одного процента) строилась зависимость степени превращения от времени  $t$  при заданной температуре. Результаты экспериментов показывают (рис. 3), что в нашем случае наблюдается реакция первого порядка, поскольку зависимости  $-\ln(1 - )$  от  $t$  для каждой температуры синтеза хорошо укладываются на прямую.

Во втором случае радиационно-термический синтез состава  $Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$  проводился в термостатированной ячейке под облучением электронами на ускорителе ИЛУ-6 в импульсном режиме. Температура контролировалась термпарой, а регулировалась изменением среднего тока пучка электронов (изменением скважности импульсов при постоянном импульсном токе пучка). Полученную таким образом серию порошков с различающимся временем облучения затем подвергали рентгенофазовому ана-

лизу. По полученным дифракционным данным строили зависимость степени превращения от времени. На рис. 5 приведены кинетические кривые радиационно-термического синтеза ферритов при различных температурах. Таким образом, для обеих серий экспериментов синтез производился при одних и тех же значениях температуры, различие между двумя сериями заключалось в том, что во втором случае нагрев осуществлялся и был прямым следствием облучения реакционной смеси. По сравнению с чисто термическим экспериментом, радиационно-термический эффект заключается в значительном приросте скоростей реакции во всем диапазоне температур.

В дальнейшем планируется построить ряд кинетических кривых для большего количества значений температуры синтеза, чтобы по анализу зависимостей константы скорости реакции от температуры в условиях термического и радиационно-термического синтеза можно было определить наиболее подходящую модель для кинетики протекания радиационно-термических реакций синтеза феррошпинелей.

Дополнительный интерес для дальнейших исследований кинетики процесса представляет анализ влияния облучения на реакционную смесь, предварительно нагретую обычным термическим способом до значений температуры синтеза, чтобы, с одной стороны, снизить энергозатраты процесса синтеза, а с другой – определить влияние облучения на различных стадиях термохимического процесса.

Для того чтобы протестировать метод радиационно-термического синтеза феррошпинелей, имитирующий поточный, была осуществлена серия экспериментов по облучению реакционных смесей в условиях постоянного среднего тока пучка, который определялся постоянными: частотой, током в импульсе и шириной развертки пучка электронов. Высокая частота следования импульсов  $F = 25$  Гц обеспечивала условия наиболее эффективного протекания реакции [1], поскольку время рекомбинации короткоживущих пар дефектов значительно меньше периода повторения импульсов. Для всех условий облучения нагрев по возможности проводился до достижения температуры  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ , затем происходило остывание без облучения. Обработанные реакционные смеси были исследованы методом полно-профильного рентгенофазового анализа.

Результаты исследований полученных смесей показывают, что полученные при облучении в режиме вариации среднего тока пучка при медленном ( $20\ \text{C}/\text{мин}$ ) нагреве-охлаждении смеси до  $1\ 200\ \text{C}$ . Обнаружено, что в случае плотности тока  $2\ \text{мкА}/\text{см}^2$  не удается выйти на температуру синтеза, продукт облучения не содержит феррошпинели, во всех остальных режимах наблюдались дифрактограммы монофазной хорошо окристаллизованной структуры шпинели. Полученные результаты свидетельствуют о том, что поточный метод радиационно-термического облучения достаточно эффективен для синтеза никель-цинковых ферритов.

Термоаналитическое исследование смеси, подвергнутой охлаждению, в процессе облучения показало слабый экзотермический эффект в области температур  $400\text{--}450\ ^\circ\text{C}$ , которого нет в случае предварительного термиче-

ского отжига образца при 600 °С. По всей видимости, при температуре 400–450 °С активируются процессы релаксации дефектов в системе никель-цинковой феррошпинели, накопленные во время облучения. Эта температура гораздо ниже температуры синтеза, поэтому для избегания условий метастабильного состояния, способствующего вторичной рекристаллизации и нестабильности функциональных свойств керамики, после радиационно-термического синтеза изделий рекомендуется их отжечь при температуре 450 °С.

Для сравнения свойств ферритовой керамики, полученной радиационно-термическим, термическим и промышленным (никель-цинковые ферриты марки ВЧ100) способами, была проведена серия экспериментов по выявлению особенностей механических свойств ферритовой керамики идентичных составов –  $\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Результаты исследования размеров зерен методом картирования полированной поверхности по ориентации, полученные с помощью детектора дифракционных картин обратно рассеянных электронов на растровом электронном микроскопе, показали, что за счет улучшенной диффузии ионов под действием облучения однородность и средний размер зерен ферритовой керамики после радиационно-термической обработки значительно возрастает. Показательно, что промышленным способом при бо льших температурах и времени спекания, чем в радиационно-термическом эксперименте средний размер зерен в 2 раза меньше. В то же время пористость промышленного феррита больше, чем в эксперименте по горячему прессованию при 900 °С. По-видимому, это связано с тем, что в промышленном способе используются шихты менее тонкого помола, чем в случае механически активированных смесей, что ухудшает прессуемость смеси и уменьшает площадь контакта реагентов.

Таким образом, сочетание методов механической активации и радиационно-термического спекания, очевидно, дают значительный прирост скорости реакции и гомогенности полученных образцов ферритовой керамики, поскольку направление влияния обоих методов на структуру совпадают: предполагается ускорение процессов массопереноса в реакционной смеси и накачка дефектов в структуру, снижающих эффективную энергию активации для вступления реагентов в химическую реакцию.

### **Трековая полимеризация и получение сверхвысокомолекулярного полиметилметакрилата (оргстекло) с молекулярной массой $\text{MM}=15 \cdot 10^6$**

Методами радиационно-термической химии с использованием ускорителя электронов ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН) получен сверхвысокомолекулярный полиметилметакрилат (СВМ ПММА) с молекулярной массой  $\text{MM}=15 \cdot 10^6$ . Благодаря использованию облучения для инициализации полимеризации СВМ ПММА не содержит примесей инициализаторов и ингибиторов. По сравнению с обычным ПММА сверхвысокомолекулярный полимер характеризуется прочностными характеристиками (предел прочности - 120 МПа, предел текучести - 50 МПа), в несколько раз превышающими характеристики ПММА, приготовленного по традиционной технологии. СВМ ПММА обладает повышенной

химической стойкостью, не растворяется в большинстве известных растворителей. Может служить основой для композиционных материалов СВМ-ПММА/наночастицы с уникальными физико-химическими свойствами. Полученный материал является перспективным для изготовления прецизионной механики, а также оптических элементов с повышенной прочностью для глубоководных аппаратов и гиперзвуковых самолетов.

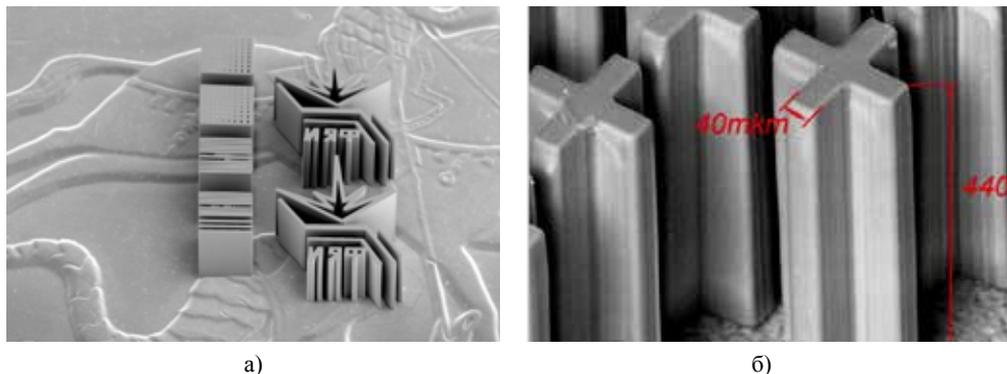


Рис. 4. Тестовые микрообъекты: а) микрообъекты из СВМ-ПММА на копеечной монете Гасзнака, полученные радиационно – химическим травлением после облучения через золотой шаблон синхротронным излучением; б) микрообъекты из никеля, полученные электрохимическим осаждением в порах микрообъектов из СВМ-ПММА. Атомарно - гладкие поверхности СВМ-ПММА позволяют получать атомарно - гладкие металлические поверхности.

### **Проектирование и изготовление экспериментальных станций синхротронного излучения на новом источнике СКИФ**

Станция «Экстремально высоких температур» предназначена для проведения исследования атомной структуры и фазовых переходов в тугоплавких материалах. Станция будет много функциональная. Получают изделия из карбидов, боридов и силицидов (эти группы соединений имеют самые высокие температуры плавления) методом порошковой металлургии. Так как порошки указанных материалов из-за своей высокой твердости, плохо прессуются, то получаемые при спекании изделия имеют высокую пористость. Более перспективным является способ, при котором, изделия получают путем синтеза из исходных материалов, с одновременным формированием методами аддитивных технологий. Источниками энергии являются сфокусированные пучки электронов и лазерного излучения. Реально, имеются структурные данные до начала воздействия концентрированных пучков энергии и после охлаждения образцов. Необходимые для получения изделий режимы приходится находить методом проб и ошибок.

Целью работы является разработка экспериментальной станции для проведения *in situ* дифракционных исследований при температурах до 5000°. Получение экстремальных условий возможно в ограниченном объеме образца. Это приводит к ограничению углов дифракции. Поэтому, наиболее удобным

является использование синхротронного излучения с энергиями квантов в диапазоне 30-60 кэВ. При уменьшении длины волны используемого рентгеновского излучения, происходит уменьшение углов дифракции, и все дифракционные максимумы смещаются в область малых углов. Поэтому появляется возможность, с помощью плоского двухкоординатного детектора зарегистрировать основной набор дифракционных максимумов. Таким образом, для проведения экспериментов, камера и держатель образца могут иметь небольшую входную и побольше выходную апертуру.

Станция предназначена для получения дифракционных данных об атомной структуре исследуемых образцов, при использовании очень яркого пучка излучения из сверхпроводящего виллера, чтобы провести дифракционные эксперименты в относительных высоких энергиях квантов, как на монокристаллах, так и на порошках и в экстремальных условиях высоких/низких температур, а также высокого давления и одновременных высоких/низких температур. Высокая яркость в сочетании с быстрыми двухкоординатными детекторами позволяет, кроме того, проводить дифракционные эксперименты с миллисекундным временным разрешением. Проектируемая станция будет многофункциональной и кроме проведения структурных исследований в экстремальных условиях будет способной проводить исследования:

- материалов имеющих в своем составе тяжелые атомы и поэтому сильно поглощающие обычное рентгеновское излучение ;
- смесей нескольких фаз и/или комплексы различающиеся по морфологии;
- фазы следа в присутствии сильной фазы;
- структура и предпочтенная ориентация;
- растягивающие/сжимающие эффекты напряжения;
- местный беспорядок средней кристаллической решетки;
- наноразмерные структуры и формы, например, наночастицы, нанотрубки;
- ближний порядок, например, в стеклах и других аморфных твердых частицах;
- отслеживание переходов фазы под не внешними условиями, например, теплового лечения;
- кинетика структурных изменений, например, кристаллизация, разложение;
- промежуточные звенья реакции и нестабильные фазы с коротким временем жизни;
- механизмы роста зерна и слоев;
- искажения, вызванные внешним электрическим полем, например, в пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических материалах.

## 1. Методы исследования.

1.1. Монохроматическое синхротронное излучение, попадая на образец рассеивается в пространстве. В зависимости от вида объекта (монокристалл, поликристалл, текстурированные материалы, неупорядоченные системы) можно использовать следующие структурные методы.

1.1.1 В случае монокристалла получать и интерпретировать дифрактограмму вращения монокристалла.

1.1.2. При поликристаллическом образце можно использовать метод Дебая-Шеррера.

1.1.3. При исследовании текстурированных материалов, возможно, выявить направление и степень деформации при прокатке, протяжки и других видов деформации материалов.

1.1.4. Метод исследования диффузного рассеяния позволяет исследовать дефектную структуру монокристаллов и путем Фурье-преобразования интерференционной функции, полученной из дифракционных данных, получить функцию радиального рассеяния неупорядоченных систем (аморфные и жидкие материалы)

## 2. Технические решения

2.1 Экспериментальную станцию предполагается установить на канале синхротронного излучения из сверхпроводящего вигглера мощностью порядка 100 кВт. Спектральный диапазон: 10 – 200 кэВ.

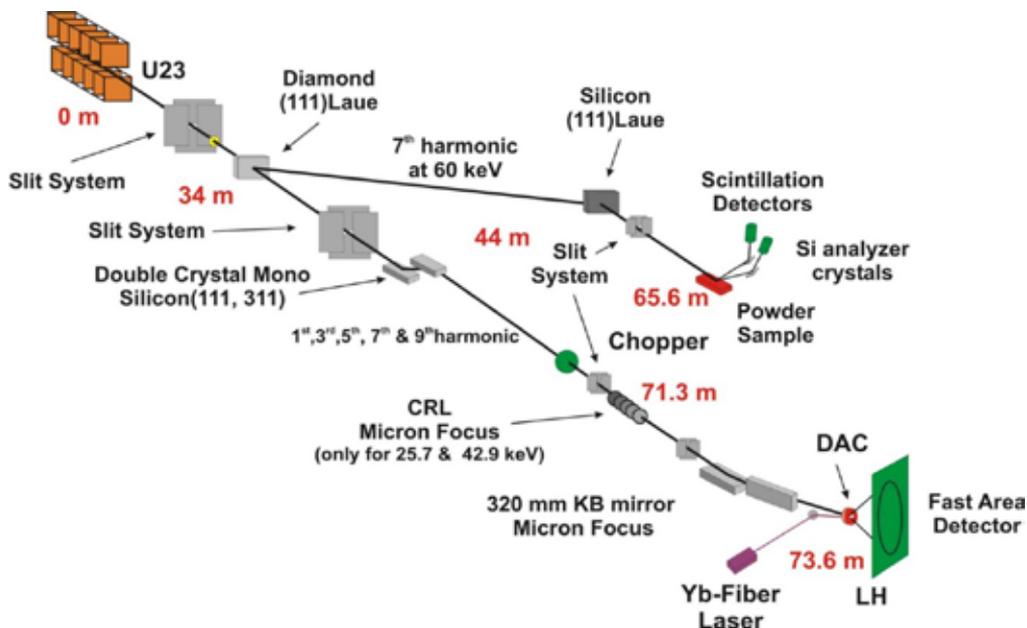
С целью наиболее эффективного использования СИ предполагается

Попеременное использование станциями канала пучка СИ, либо его нарезка на отдельные сектора, либо использование одним или двумя станциями канала алмазных монохроматоров расщепителей.

Прошедшая через алмазный монохроматор основная часть излучения падает на кремниевый монохроматор с нулевым смещением и используется другими станциями исследования вещества в экстремальных условиях.

Станция будет состоять из нескольких экспериментальных узлов располагающихся, возможно, в различных помещениях. Условно оборудование, устанавливаемое на канале синхротронного излучения можно разделить на несколько блоков: блок коллимации и монохроматизации, блок фокусировки, экспериментальный блок и блок детектирования. За основу можно принять рентгенооптическую схему, реализованную на канале синхротронного излучения P02.1 накопителя PETRA III. Первым элементом экспериментальной станции будет входной водоохлаждаемый коллиматор, формирующий пучок излучения. Для снижения тепловой нагрузки на монохроматор необходимо пропустить пучок через фильтр-аттенюатор. При попадании "белого" синхротронного излучения на кристалл-монохроматор происходит разогрев кристалла за счет поглощенного излучения. Поглощение излучения и разо-

грев кристалла происходит неравномерно по толщине. Сторона кристалла, обращенная к источнику излучения, разогревается сильнее, особенно за счет низкоэнергетического излучения. В результате образуется градиент температуры по толщине кристалла, что приводит к изгибу кристалла и смещению пучка монохроматизированного излучения. Для фильтрации низкоэнергетического излучения используется набор алюминиевых пластин различной толщины. Основная цель attenuатора пропустить 90% излучения с необходимой длиной волны и подавить большую часть низкоэнергетического излучения. Attenuатор должен охлаждаться водой по внутренним каналам.



*Рис. 5. Схема экспериментальной секции «Экстремально высокие температуры» станции синхротронного излучения № 1-5 СКИФ.*

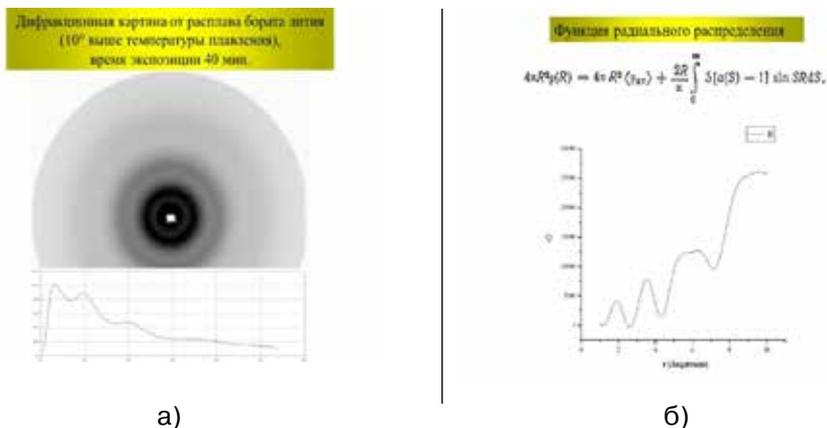


Рис. 6. Результаты экспериментов на пучке синхротронного излучения: а) дифракционная картина от расплава бората лития, полученная на пучке синхротронного излучения ВЭПП-3; б) функция радиального распределения полученная после обработки дифракционных данных.

Монохроматизация излучения может осуществляться двумя способами. Во-первых, с использованием алмазного монохроматора – расщепителя. Это дает возможность получать два пучка, прямой прошедший сквозь кристалл и второй отклоненный в горизонтальной плоскости. В дальнейшем монохроматизация излучения будет, осуществляется двух кристалльным монохроматором, способным выдавать синхротронное излучение в диапазоне энергий квантов 30-60 кэВ.

Для фокусировки излучения предполагается использовать рефракционные линзы, и/или систему Киркпатрика-Боеса. Вертикальный размер фокусного пятна определяется: 1) размером источника излучения (размер электронного сгустка) в СКИФе – 6 мкм; 2) соотношением плеч оптической схемы  $L_1=100$  м и  $L_2=0.1$  м. Соотношение плеч - 1000, поэтому вертикальный размер фокуса 6 нм. Такой фокус можно получить на каналах 1-3 и 1-5.

Камера образца будет представлять водо-охлаждаемый вакуумный объем с окнами для ввода и вывода синхротронного излучения, Ввода электронов, лазерного излучения другими, для различных целей. Нагрев образца будет проводиться печью сопротивления до 2000°C, при более высоких температурах и/или потоком электронов и лазерным излучением. Образец будет размещаться на водо-охлаждаемом держателе.



Рис. 7. Схема эксперимента по фокусировке рентгеновского синхротронного излучения до суб - нанометрового размера. Размер фокусного пятна определяется:  
 1) размером источника излучения (размер электронного сгустка) в СКИФе;  
 2) соотношением плеч оптической схемы  $L_1 L_2$ .

Для регистрации дифракционной картины будет использован двух-координатный детектор mar345s или Pilatus. Контроль температуры будет проводиться с помощью вольфрам-рениевой термопары при низких температурах и с помощью оптического пирометра при более высоких температурах.

## Литература

1. *Lyakhov N.Z., Boldyrev V.V., Voronin A.P., Gribkov O.S., Bochkarev L.G., Rusakov S.V., Auslender V.L.* Electron Beam Stimulated Chemical Reaction in Solids // J. of Thermal Analysis. 1995. Vol. 43. P. 21–31.
2. *Boldyrev V.V., Voronin A.P., Gribkov O.S., Tkachenko E.V., Karagedov G.R., Yakobson B. I., Auslender V. L.* Radiation-Thermal Synthesis. Current Achievement and Outlook // Solid State Ionics. 1989. Vol. 36. P. 1–6.
3. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия: Основные положения: экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 375 с.
4. *Степанов В.А.* Радиационно стимулированная диффузия в твердых телах // Журнал технической физики. 1998. Т. 68, № 8. С. 67–72.
5. *Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч.* Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
6. *Клингер М.И., Лущик Ч.Б., Машовец Т.В., Холодарь Г.А., Шейнкман М.К., Эланго М.А.* Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений // УФН. 1985. Т. 147, вып. 3. С. 523–558.
7. *Анненков Ю.М.* Природа высокотемпературной радиационно-ускоренной диффузии в щелочно-галогидных кристаллах // Изв. Томск. политехн. ин-та, 2006. Т. 309, № 3. С. 46–50.

8. *Инденбом В.Л.* Новая гипотеза о механизме радиационно стимулированных процессов // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5, № 8. С. 489–492.
9. *Dienes G. I., Damask A.* Radiation Enhanced Diffusion in Solids // J. Appl. Phys. 1958. Vol. 29. No. 12. P. 1713–1721.
10. *Суржиков А.П., Притулов А.М., Лысенко Е.Н., Власов В.А., Васендина Е.А.* Кинетический анализ радиационно-термического синтеза литий-цинковых ферритов // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 3. Физические науки. URL: <http://www.science-education.ru/103-6168>.

## **Локальная пластичность металлического «стекла» и её природа**

**Иевлев В.М.<sup>1,2</sup>, Канныкин С.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет



**Иевлев Валентин Михайлович**  
Академик РАН

### **Введение**

«Аморфные» металлические сплавы (стёкла), получаемые быстрым охлаждением расплава, используются в современных технологиях вследствие особенностей их физических свойств. В то же время полная характеристика их исходной структуры затруднена вследствие ограниченных возможностей дифракционных методов, успешно реализуемых применительно к кристаллическим веществам и материалам. Это отразилось и на определении этого класса веществ: от предельно расплывчатого «хаотическое расположение атомов и молекул» [1] или «полностью разупорядоченная структура» [2], до «состоят из осколков кристаллической структуры» [3]. Наиболее используемая характеристика их атомной структуры — «наличие ближнего и отсутствие дальнего порядка» [4, 5]. Если исходить из того, что реализуемая скорость охлаждения  $10^6$ – $10^5$  К·с<sup>-1</sup>, а элементарные процессы атомной перестройки  $10^{-14}$ – $10^{-12}$  с<sup>-1</sup>, нельзя исключать вероятность образования зародышей кристаллических фаз, ожидаемых для заданного элементного состава расплава; следует учитывать и немаловажную особенность классических аморфных веществ и материалов: в от-

личие от кристаллических материалов: их переход из твёрдого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств [4].

Ограничение метода рентгеновской дифрактометрии лежит в качественной характеристике структуры как «рентгеноаморфная» и даже «дифракционно аморфная» [6], исходя из дифрактограммы в виде гало.

В основе анализа ближнего порядка аморфных веществ методами рентгеновской дифрактометрии лежит сопоставление экспериментальной функции радиального распределения атомов и соответствующего набора межатомных расстояний в кристалле того же состава или с заданной моделью структурных единиц. Разработанные подходы обобщены в монографии [7] и подтверждают «ближний порядок» в пределах первых двух координационных сфер не только в твёрдой фазе, но и в соответствующих расплавах. Ограничения этого подхода должны проявляться в анализе многокомпонентных «аморфных» структур.

Для конкретизации и обоснования структуры ближнего порядка «аморфных» металлов и металлических сплавов используют разные варианты атомного моделирования в том числе и метод молекулярной динамики (например, в [8–11]). Для металлических аморфных систем развиваются представления о среднем порядке, характеризующемся икосаэдрической упаковкой кластеров [12–17]. Принципиальные ограничения метода, неучёт направленности связей, исключает применимость метода молекулярной динамики к многим практически важным системам.

В энциклопедическом представлении «аморфного состояния» [1] отмечается, что в «обычном стекле», в плавленном кварце содержатся фрагменты кристаллов размером  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  см. Там же высказана надежда, что «дальнейшие исследования должны сгладить резкую грань в наших представлениях аморфных стеклообразных веществ и обычных кристаллических твёрдых тел».

Определения «квазиаморфные тела» [18] или «состоящие из осколков кристаллической структуры» [3] вполне могут быть применимы к тому, чтобы «сгладить эту грань», если считать их состоящими из структурных элементов — зародышей кристаллических фаз, соответствующих элементному составу материала. Последнее согласуется с выводами работы [6] о структуре аморфного сплава Al-Ni-La где анализ проведён в рамках так называемой фрагментарной модели [19]. В ней представлено развитие подхода, базирующегося на сопоставлении экспериментальной функции радиального распределения атомов сплава с идеализированной структурой аморфного вещества, атомная структура которого представлена возможными для соответствующего элементного состава зародышами кристаллических фаз (без учёта граничной фазы).

К такому предположению побуждают следующие факты: положение профиля гало на оси  $2\theta$  дифрактограммы в большинстве случаев соответствует положению совокупности наиболее интенсивных отражений для соответствующих кристаллических фаз (возможны гало с многоуровневым профилем распределения интенсивности, например, для аморфных металлических сплавов [20–22]); в работах [23, 24] расслоение гало таких сплавов объясняется как

следствие «двухфазной аморфной структуры» без конкретизации аморфных фаз; в исследовании реальной структуры «аморфных» объектов методами рентгеновской дифрактометрии (РД) и дифракции быстрых электронов не рассматривалась информативность гало с учётом размерного эффекта дифракции, проявляющегося в изменении пространственного распределения интенсивности, то есть в расширении узлов обратной решётки с ограничением размера или с сильно выраженной анизотропией формы области когерентного рассеяния [25, 26]. Целесообразность учёта размерного эффекта следует и из результатов работы [27], в которой был представлен подход к анализу ультрадисперсных систем, основанный на моделировании дифракционных картин от ансамбля наночастиц заданной структуры, размера и формы, с расчётом интенсивности по формуле Дебая в каждой точке профиля. Представление вариантов структурной организации «аморфных» сплавов кратко дано в монографии [28].

Цель настоящей работы — оценить информативность дифрактограмм в виде ГАЛО, наблюдаемых при исследовании «аморфных» металлических сплавов, и обосновать природу их высокой локальной пластичности.

## **Образцы и методы исследования**

Объекты анализа: полученные быстрым охлаждением расплава (спиннингование) «аморфные» сплавы составов  $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$  и  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{La}_5$  в виде лент толщиной 30–40 мкм.

Исследование фазового состава образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии проводили на приборе ARL X'TRA в геометрии Брэгга-Брентанно. Съёмку проводили в режиме  $\theta$ – $\theta$ , при этом образцы помещали на кремниевую пластину с «нулевым фоном». В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом ( $\text{CuK}_\alpha$ ), а дискриминацию неупруго рассеянного излучения осуществляли полупроводниковым энергодисперсионным детектором разрешением 250 эВ с охладителем на элементах Пельтье. Прибор откалиброван по стандартному образцу NIST SRM-1976a, средняя погрешность положения рефлексов на оси  $2\theta$  относительно эталона не превышала  $0.005^\circ$ . Модельные профили рентгеновских дифрактограмм рассчитывали по методу Ритвельда [29] в программе HighScore Plus 3.0. [30]. Инструментальная функция прибора была рассчитана в приближении фундаментальных параметров [31]. Кристаллографические данные фаз (\*.cif формат) были взяты из базы «Springer Materials» [32]. Исследование структуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на микроскопе FEI Titan 80-300.

Локальную пластичность образцов оценивали методом динамического наноиндентирования на приборе NanoHardnessTester (CSM Instruments). При наноиндентировании использовали линейный режим нагружения и разгрузки индентора; скорость нагружения составляла 0,02 Н/мин, выдержка при максимальной нагрузке 1 с, скорость разгрузки 0,03 Н/мин. Индентирование проводили с максимальной нагрузкой на индентор (P) 30 мН. Твёрдость по Мейру,

модуль упругости и долю пластической деформации в работе индентирования определяли по методу Оливера и Фарра [16]. Для каждой нагрузки их средние величины определяли по результатам не менее двадцати измерений. Случайные погрешности измерений не превышали  $\pm 0,5$  ГПа для твёрдости,  $\pm 5$  ГПа для модуля упругости и  $\pm 1,5\%$  для доли пластической деформации. Ранее [17] мы установили, что при нагрузке в 30 мН в зоне индентирования кристаллизация исследуемого АС не происходит.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1а приведены фрагменты дифрактограмм исходного образца (1) сплава  $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$  и после формирования областей множественной локальной деформации методом наноиндентирования (2), активирующей кристаллизацию [21]. Сопоставление гало со спектром отражений для возможных кристаллических фаз согласно диаграмме состояния показывает, что в интервале  $2\theta$  от  $36^\circ$  до  $55^\circ$  находится 11 отражений наибольшей интенсивности фазы  $\text{Fe}_3\text{P}$ , 6 отражений фазы  $\text{Fe}_2\text{P}$  и одно отражение  $\alpha\text{-Fe}$ . Асимметрия гало экспериментальной дифрактограммы 1 на рис. 1а соответствует угловому распределению интенсивности отражений; она более выражена для дифрактограммы 2 на рис. 1а, как следствие развития процесса кристаллизации, на вершине гало проявляются заметные флуктуации интенсивности в области, соответствующей отражениям (201)  $\text{Fe}_2\text{P}$ , (420)  $\text{Fe}_3\text{P}$  и (110) от  $\alpha\text{-Fe}$ .

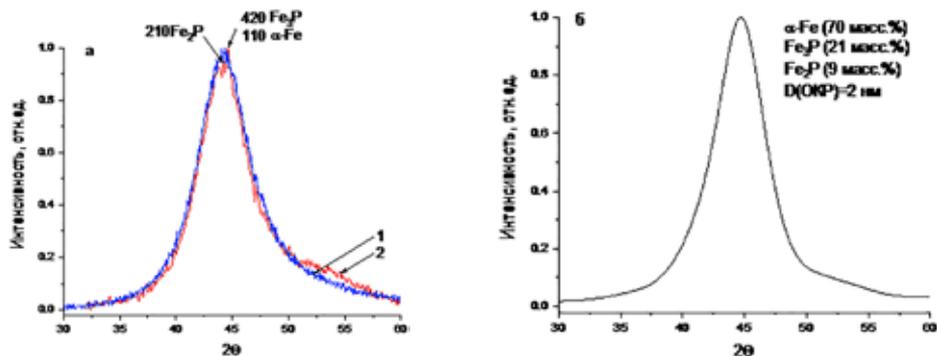


Рис. 1 Фрагменты дифрактограмм исходного образца сплава  $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ :  
 а) экспериментальные до (1) и после (2) формирования областей множественной локальной деформации методом наноиндентирования, активирующей кристаллизацию;  
 б) модельная дифрактограмма.

С учётом размерного эффекта дифракции, проявляющегося в расширении пространственного распределения интенсивности дифрагированной волны представляемого в [26] функцией

$$I \sim \frac{\sin^2(\pi t_1 s)}{(\pi s_1)^2} \times \frac{\sin^2(\pi t_2 s)}{(\pi s_2)^2} \times \frac{\sin^2(\pi t_3 s)}{(\pi s_3)^2},$$

где  $t_1, t_2, t_3$  — размеры трёхмерной области когерентного рассеяния;  $s_1, s_2, s_3$  — проекции вектора отклонения от точного выполнения условия Вульфа-Брэгга (текущие координаты в обратном пространстве). Таким образом, гало можно рассматривать как результат суммирования предельно размытых отражений кристаллических фаз.

Соответственно модель строения «аморфного» (квазиаморфного) материала, которая следует из учёта размерного эффекта дифракции, может быть представлена состоящей из нанокристаллических областей размером в несколько периодов кристаллической решётки, полученных «измельчением» макроскопических кристаллов, соответствующих ожидаемым кристаллическим фазам для данного элементного состава. В отличие от нанопорошков, нанозерна в данной модели разделены зернограничной фазой, то есть связаны химическими связями того же типа, что и в микрокристаллических поликристаллах. Следует отметить, что в таком материале сохраняется достаточный объём когерентно рассеивающего кристаллического пространства<sup>1</sup> для формирования достаточной интенсивности рассеяния при случайной ориентации нанозёрен (то есть для каждой заданной ориентации нанозёрен относительно первичного пучка есть множество других аналогично ориентированных нанозёрен).

Интервал  $2\theta$  экспериментального гало на рис.1 соответствует интервалу длин векторов возможных отражений  $|\vec{g}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$  для фаз системы  $Fe_{78}P_{20}Si_2$  от 4 до 6  $nm^{-1}$ . Для размера кристаллических зародышей фаз около 2 нм (даже для  $Fe_3P$  это 16 ячеек Бравэ) ширина соответствующего дифракционного пика

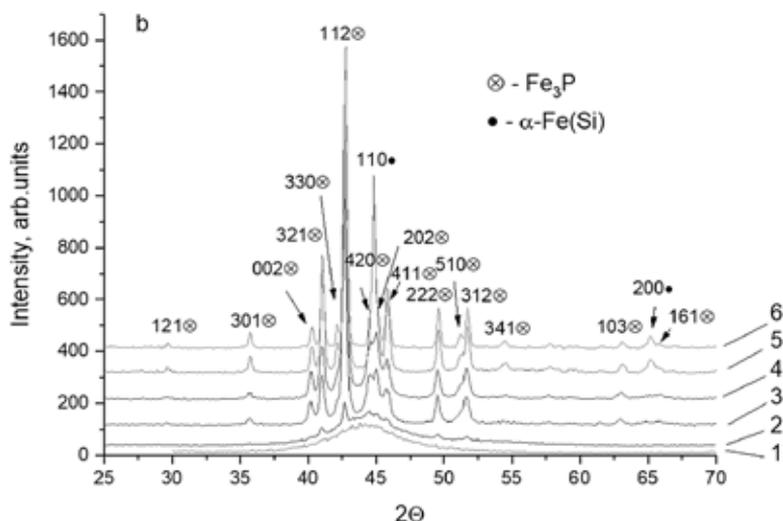


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы (а) исходного сплава (1), после ТО при  $T=300$  (2), 350 (3), 400 (4), 650 (5), 750 (6)  $^{\circ}C$  в течение 10 мин

<sup>1</sup> Примером такого суммирования предельно малых объёмов когерентно рассеивающего пространства могут служить эпитаксиальные плёнки на стадии дискретного зарождения.

на половине высоты составляет  $2.5 \text{ nm}^{-1}$ . При характерной для кристаллов  $\text{Fe}_2\text{P}$  и  $\text{Fe}_3\text{P}$  высокой плотности заселения отражениями рассматриваемого интервала углов их перекрытие должно приводить к образованию гало. Следует отметить, что форма наблюдаемого гало отражает интенсивность рефлексов каждой фазы, зависящую от её доли. В частности, доля фазы  $\text{Fe}_3\text{P}$  увеличивается в результате её продолжающегося синтеза, за счёт уменьшения доли метастабильной фазы  $\text{Fe}_2\text{P}$  и фазы  $\alpha\text{-Fe}$  [33].

В соответствии с составом сплава была построена модельная дифрактограмма (рис. 1б), исходя из полного расхода фосфора на синтез фаз  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ , остающейся доли  $\alpha\text{-Fe}$  и размера зародышей каждой фазы около 2 нм. Видно хорошее соответствие экспериментальной дифрактограмме (рис. 1а).

Рентгеновские дифрактограммы на рис. 2 характеризуют исходную атомную структуру и изменение фазового состава сплава на последовательных стадиях ТО. Исходная структура аморфная.

Положение максимума первого гало на электронограмме и на рентгеновской дифрактограмме для аморфной фазы соответствуют в пределах погрешности положению рефлексов 110  $\alpha$ -твёрдого раствора Fe и 420 кристаллического  $\text{Fe}_3\text{P}$ . Особенности кластерной организации структуры АС сказываются и на наблюдаемом контрасте изображения высокого разрешения.

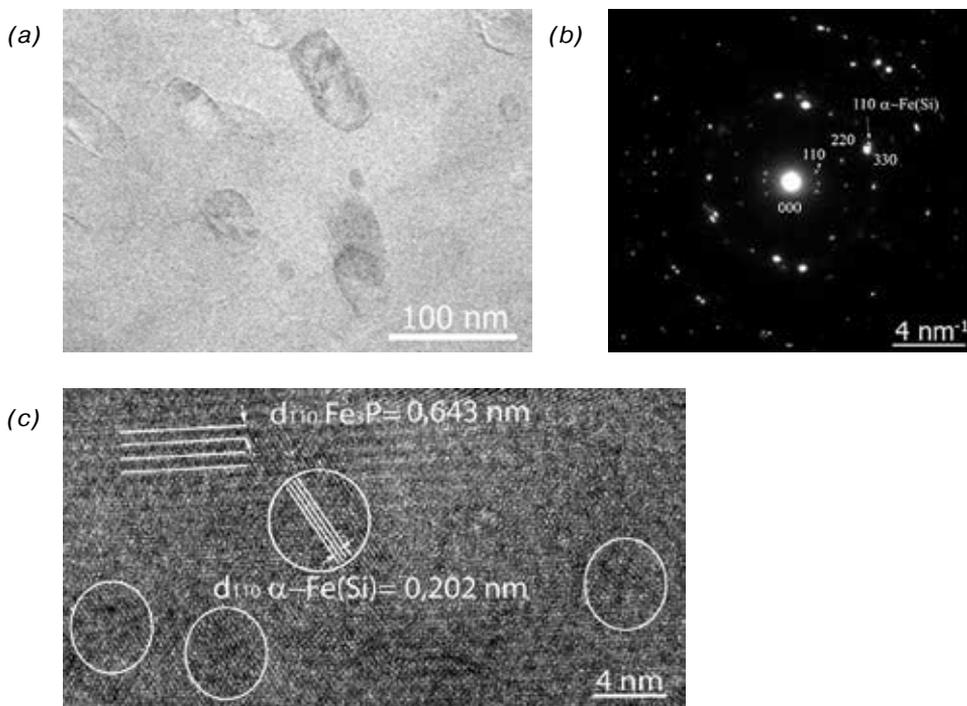


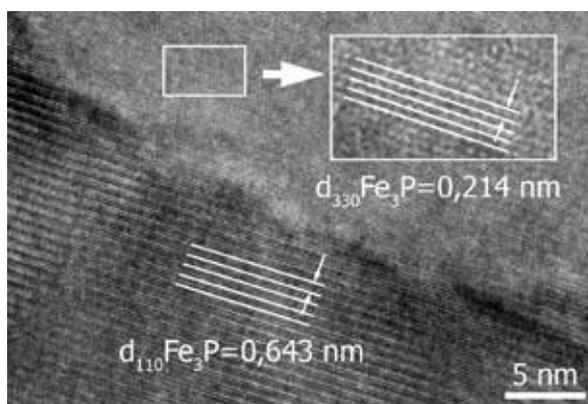
Рис.3. ПЭМ-изображение (а), микроэлектронограмма (b), ПЭМ-изображение высокого разрешения в отражении (110)  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  (с) образца, прошедшего ТО при  $T=650 \text{ }^\circ\text{C}$

Кристаллизация АС начинается с выделения основной кристаллической фазы (чёткое проявление рефлексов 112 и 321  $\text{Fe}_3\text{P}$  начиная с  $T = 300$  °С). С увеличением температуры дополнительно формируется и твёрдый раствор  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ . Практически полностью кристаллизация завершается при 600 °С.

ПЭМ изображение (рис. 3а) характеризует зёрненную структуру кристаллизованных в процессе ТО образцов: размер зёрен фазы  $\text{Fe}_3\text{P}$  и фазы твёрдого раствора субмикронный (от 10 до 100 нм). Микроэлектроннограмма (рис. 3б) области изображения содержит отражения, соответствующие обеим фазам, выделения малых частиц твёрдого раствора в пределах больших зёрен хорошо выявляются на изображениях высокого разрешения (рис. 3с) при действующем отражении 110  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  (выделены штриховкой).

Существенно более высокая амплитуда атомного рассеяния электронов по сравнению с рентгеновскими лучами позволяет наблюдать дифракцию на плоскостях наибольшего периода (плоскости (110)  $\text{Fe}_3\text{P}$  (рис. 3б, выделены вследствие предельного слабого контраста) несмотря на то, что интенсивность РД на них составляет всего 0,001 от максимальной (100 для (321)), и соответственно формировать периодический контраст на ПЭМ-изображении высокого разрешения (рис. 4) в пределах зёрен  $\text{Fe}_3\text{P}$  для действующих отражений 110 и им кратных (220 и 330 (рис. 4)).

В условиях разных действующих отражений не выявлены дислокации, что подтверждает основанное на особенностях атомной структуры кристалла исходное предположение о невозможности существования дислокаций деформационного происхождения в кристаллах  $\text{Fe}_3\text{P}$ .



*Рис. 4. ПЭМ-изображение высокого разрешения образца, прошедшего ТО при  $T=650$  °С*

**Механические свойства.** Из диаграмм нагрузка ( $P$ ) — глубина проникновения индентора ( $h$ ) следует, что деформация исходных и кристаллизованных АС при разных режимах ТО носит упругопластический характер (рис. 5). Твёрдость и модуль упругости (табл. 1) исходного сплава  $8 \pm 0.5$  и  $130 \pm 5$  ГПа соответственно. Немонотонное изменение твёрдости отражает последовательность структурных превращений, активируемых ТО. Изменение модуля

упругости есть следствие композиционного характера структуры. Большая доля (около 60%) пластической деформации в работе наноиндентирования сохраняется до 300°C с незначительным уменьшением как следствие завершения стадии релаксации структуры аморфной фазы.

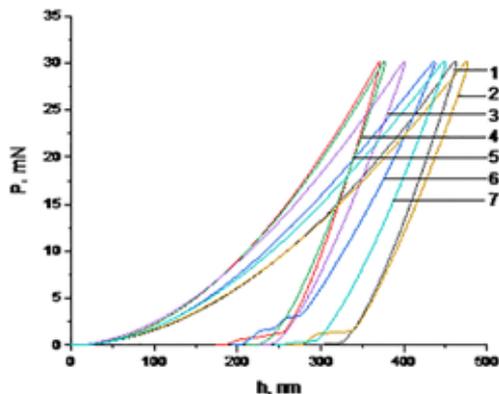


Рис.5. Диаграммы (P-h) образца исходного (1) и прошедших ТО при T=300 (2), 350 (3), 400 (4), 550 (5), 650 (6), 750 (7) °C в течение 10 мин

**Таблица 1 — Температура ТО, твёрдость, модуль упругости и доля пластической деформации в результате термообработки сплава Fe<sub>78</sub>P<sub>20</sub>Si<sub>2</sub>**

T, °C	Фазы	H, ГПа	E, ГПа	W <sub>pl</sub> /W, %
исходный	квазиаморфная (КА)	8.0	133	63
300	то же	7.6	109	62
350	КА+Fe <sub>3</sub> P	11.4	137	54
400	КА+Fe <sub>3</sub> P+Fe(Si)	12.1	161	53

I -4 [I -4] #82  
 a=9.100Å  
 b=9.100Å  
 c=4.459Å  
 α=90.000°  
 β=90.000°  
 γ=90.000°

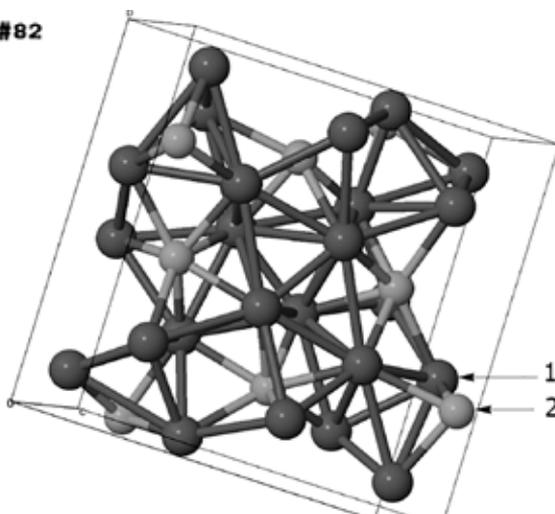


Рис.6. Элементарная ячейка фазы Fe<sub>3</sub>P (1-Fe, 2-P) [32]

550	Fe <sub>3</sub> P+Fe(Si)	12.3	164	50
650	то же	11.9	195	58
750	то же	8.7	117	59

Из таблицы 1 следует, что зарождение кристаллических фаз приводит к увеличению твёрдости и модуля Юнга, а также к уменьшению доли пластической деформации в работе индентирования.

Наибольшая величина твёрдости приходится на композитную структуру с большим содержанием нанокристаллических интерметаллидов (доля ~80%), ограничивающих области квазиаморфной фазы. Увеличение температуры приводит к снижению твёрдости и повышению доли пластической деформации практически до величин свойственных структуре исходного сплава. Эти закономерности согласуются с заключением авторов [28]. Несмотря на общеизвестное положение о том, что после полной кристаллизации пластичность становится близкой к нулевой, локальная пластичность в полностью кристаллизованном образце сопоставима с наблюдаемой в исходном образце. Исходя из структурной организации кристаллической фазы Fe<sub>3</sub>P (рис. 6) это отражает общность механизма пластической деформации при действии сосредоточенной нагрузки (наноиндентирование): межкластерное проскальзывание как аналог межнанозёрненного проскальзывания (отрицательный эффект Холла-Петча). Проскальзывание обеспечивает меньшая величина металлической связи (Fe-Fe) относительно ковалентной в тетраэдрическом кластере Fe<sub>3</sub>P. В системе Fe-P в результате коллективизации валентных электронов фосфора возбуждается р<sup>6</sup> оболочка, перекрытие их с 3d<sup>6</sup> оболочкой железа обеспечивает сильную связь атомов, что может способствовать зарождению структурных тетраэдрических единиц в процессе образования аморфной фазы, когда соответствующая большой скорости охлаждения кинетика ещё

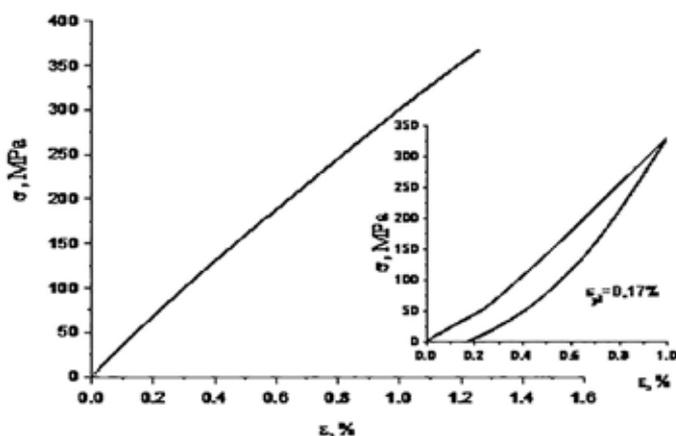


Рис. 7. Диаграмма зависимости напряжение-деформация при испытаниях на разрыв исходного сплава (на вставке показана диаграмма циклического растяжения с последующим снятием нагрузки)

не позволяет образоваться зародышам кристаллической фазы столь сложной структурной организации.

Из рис.7 следует, что при одноосном растяжении квазиаморфного сплава деформация имеет упругий характер. Её величина достигает  $\sim 1.25\%$ , при  $\sigma_{\text{в}} = 370$  МПа. Петля механического гистерезиса при циклическом нагружении-разгрузении (вставка к рис. 7) свидетельствует об остаточной пластической деформации образца, которая при деформации 1% составляла 0,17%. Отсюда следует, что малая пластичность сплава может отражать проявление микропластичности на каждом этапе нагружения как результат проскальзывания кластеров-зародышей кристаллических фаз. В основном упругая деформация квазиаморфных сплавов подтверждает тот факт, что им свойственна только высокая локальная пластичность, как следствие принципиального отличия механизма проскальзывания от дислокационного механизма, реализуемого в кристаллических телах. Дислокации в кристаллах движутся со скоростью звука, что невозможно для движения кластеров. Поэтому, в отличие от дислокационного механизма кооперативный эффект эстафетного перемещения кластеров проявляется в деформации медленно, что согласуется с представлениями о перемещении групп атомов в процессе деформации «аморфных» сплавов [6].

Приведённые в таблице 2 результаты исследования твёрдости, модуля упругости и доли пластической деформации при термообработке сплава  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{La}_5$  показывают, что для него характерны те же особенности изменения механических свойств в результате термообработки, что и для сплава  $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ . Это говорит об общем характере механического поведения «квазиаморфных» металлических сплавов вне зависимости от их состава.

**Таблица 2 — Температура ТО, твёрдость, модуль упругости и доля пластической деформации в результате термообработки сплава  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{La}_5$**

Т, °С	Фазы	Н, ГПа	Е, ГПа	$W_{\text{пл}}/W$ , %
исходный	квазиаморфная (КА)	4,6	88	69
100	то же	3,3	68	69
200	$\text{KA}+\text{Al}_3\text{Ni}+\text{La}_3\text{Al}_{11}+\text{Al}$	4,6	119	65
255	$\text{Al}_3\text{Ni}+\text{La}_3\text{Al}_{11}+\text{Al}$	5,1	85	68
275	то же	5,9	119	70
300	то же	5,7	94	65
320	то же	4,5	56	58
430	то же	3,6	96	75

## **Заключение**

1. Свойственная достаточно большим кристаллам когерентность упруго рассеянных волн в рассмотренных структурах утрачена вследствие произвольной взаимной ориентации кристаллических зародышей соответствующих фаз предельно малых размеров. Поэтому ограниченная предельно малыми размерами взаимно разориентированных областей когерентного рассеяния трансляционная симметрия – наиболее прозрачная характеристика природы таких (квазиаморфных структур) для систем с сильной межатомной связью.

При моделировании дифрактограмм квазиаморфных материалов возможен подход, при котором для соответствующих им по составу и структуре кристаллических фаз (прототипов) производится уменьшение размера области когерентного рассеяния до нескольких параметров кристаллической решётки.

Квазиаморфные структуры можно рассматривать как один из вариантов предельного наноструктурирования кристаллических веществ. Поэтому их «кристаллизацию» можно рассматривать как развитие процесса собирательной рекристаллизации, характерного, например, для наноструктурированных плёнок металлов. В квазиаморфных объектах, например, в соответствующих металлических сплавах, этот процесс проявляется формированием рекристаллизованных областей, разделённых относительно большими (протяжёнными) промежутками исходной структуры (распространённая характеристика таких металлических структур — «аморфно-кристаллические»). Развитие процесса собирательной рекристаллизации может тормозиться отторжением на его фронт атомов избыточных относительно стехиометрического состава фазы.

2. Установлена немонотонная зависимость твёрдости, модуля упругости и доли пластической деформации в работе индентирования в зависимости от температуры отжига или дозы поступающего на образец излучения, как следствие структурных изменений в сплавах. Исходя из особенностей кристаллической структуры фазы  $Fe_3P$ , показывающей невозможность дислокационного механизма пластической деформации в кристаллах (большая длина вектора трансляции) и в предположении об идентичности структурной единицы (тетраэдрический кластер  $Fe_3P$ ) кристаллизованного и исходно «аморфного» сплава, сформулирован вывод о кластерном механизме пластической деформации квазиаморфных сплавов.

## **Литература**

1. Большая советская энциклопедия. Изд. 2-е. Т.2. М.: Большая советская энциклопедия, 1952 г. С. 292.
2. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971. 113 с.
3. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников [Текст]: учебное пособие / Б. Ф. Ормонт. - М.: Высшая школа, 1968. 487 с.
4. Карапетьянц М.Х.; Дракин С.И. Строение вещества. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1970. 312 с.
5. Аморфные металлические сплавы /под ред. Ф.Е. Люборского. Пер. с.англ. М.: Металлургия, 1987. 584 с.

6. Алейникова К. Б., Зинченко Е. Н., Змейкин А. А. Атомное строение аморфного металлического сплава Al[83.5]Ni[9.5]Si[1.4]La[5.6] // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 361–372.
7. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1980. 327 с.
8. Alder B.J., Weinwright T.E. Phase transition for a hard sphere system // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 1208–1209.
9. Barker J.A. Hoare M.R. Finney J.L. Relaxation of the Bernal model // Nature. 1975. V. 257. P. 120–122.
10. Maeda K., Takeuchi S. A simple computer modeling of metallic amorphous structure // J.Phys.F: Metal Phys. 1978. V. 8. № 12. P. 283–288.
11. Евтеев А.В., Косилов А.Т. Закономерности самоорганизации структуры металлических стёкол Fe<sub>83</sub>M<sub>17</sub> (M: C, B, P) // Вестник ВГТУ сер. «Материаловедение». Вып. 1.5. 1999. с. 53–60.
12. Sheng H.W., Luo W.K., Alamgir F.M. et al. Atomic Packing and Short-to-Medium Range Order in Metallic Glasses // Nature. 2006. Vol. 439. P. 419–425.
13. Hui X., Gao R., Chen G. Short-to-Medium Range Order in Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Y<sub>10</sub> Metallic Glass // Phys.Lett.A. 2008. V. 372. № 17. P. 3078–3084.
14. Wang C.C., Wong C.H. Short-to-Medium Range Order of Al-Mg Metallic Glasses Studied by Molecular Dynamics Simulations // J.All.Comp. 2011. V. 509. № 42. P. 10222–10229.
15. Qi L., Liu M., Zhang S.L. Atomic Packing and Short-to-Medium Range Order Evolution of Zr-Pd Metallic Glass // Chinese Science Bulletin. 2011. Vol. 56. № 36. P. 3908–3911.
16. Sha Z.D., Zhang Y.W., Feng Y.P., Li Y. Molecular Dynamics Studies of Short to Medium Range Order in Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> Metallic Glass // J.All.Comp. 2011. V. 509. № 33. P. 8319–8322.
17. Zhang Y., Mattern N., Liang T.X. Atomic Packing Short-to-Medium Range Order in a U-Fe Metallic Glass // Appl.Phys.Lett. 2012. V. 101. № 2. P.021909-1 – 021909-4.
18. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. М.: Мир, 1966. С. 471
19. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н. Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционно-аморфных материалов // ЖСХ. 2009. Т. 50. № 7. С. 100–106.
20. Абросимова Г.Е. Эволюция структуры аморфных сплавов // УФН. 2011. Т. 181. С. 1256–1281.
21. Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физ. мат. лит. 2013. 452с.
22. Вавилова В.В., Иевлев В.М., Канькин С.В., Ильинова Т.Н., Заболотный В.Т., Корнеев В.П., Аносова М.О., Балдохин Ю.В. Нанокристаллизация и изменение свойств аморфного сплава Fe<sub>80,2</sub>P<sub>17,1</sub>Mo<sub>2,7</sub> при термической и фотонной обработках // Металлы. 2014. № 6. С. 43-50.
23. Inoue A., Yamamoto M., Kimura H. M., Masumoto T. Ductile aluminum-base amorphous alloys with two separate phases // J. Mater. Sci. 1987. V. 6. P. 194.
24. Yavari A. R. On the structure of metallic glasses with double diffraction halos // Acta Metall. 1988. V. 36. P. 1863
25. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. М.: АН СССР, 1956. 314с.

26. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574с.
27. Яценко Д. А., Цыбуля С. В. Dianna (Diffraction Analysis of Nanopowders) — программное обеспечение для структурного анализа ультрадисперсных систем рентгенографическими методами // Известия РАН. Серия физическая, 2012, т. 76, № 3, с. 433–436.
28. А.М. Глезер, И. Е. Пермякова/ Нанокристаллы закаленные из расплава // М.: Физматлит, 2012, 300с.
29. Rietveld H. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65–71.
30. Degen T., Sadki M., Bron E., Knig U., Nert G. The HighScore suite // Powder Diffraction. 2014. V. 29. S2. P. 13–18.
31. Cheary R. W., Coelho A. A., Cline J. P. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2004. V. 109. P. 1–25.
32. URL: <https://materials.springer.com/>
33. Антонова М. С., Белоногов Е. К., Боряк А. В., Вавилова В. В., Иевлев В. М., Канныкин С. В., Палий Н. А. Активируемая фотонной обработкой нанокристаллизация и твердость сплава  $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$  // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 333–337.
34. F. Spaepen. Acta Metall. V. 25, 407 (1977)

## **Энергоресурсоэффективные автоматизированные многостадийные производства высококачественного листового стекла с применением цифровых двойников**

**В.П.Мешалкин<sup>1,2</sup> , Д.Ю.Петров<sup>3,4</sup>**

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

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет),  
Россия, Санкт-Петербург, vpmeshalkin@gmail.com

<sup>3</sup> Институт проблем точной механики и управления РАН,  
Россия, Саратов, iac\_sstu@mail.ru

<sup>4</sup> Саратовский государственный  
технический университет имени Гагарина Ю.А.,  
Россия, Саратов, iac\_sstu@mail.ru



**Мешалкин Валерий Павлович**

Академик РАН

УДК 303.732.4:004.942

### **Аннотация**

Предложена методология автоматизированного управления энергоресурсоэффективных непрерывных многостадийных производств высококачественного листового стекла с применением цифровых двойников. Кратко описаны математические модели и методы повышения энергоресурсоэффективности автоматизированных многостадийных производств высококачественного ли-

стового стекла. Разработан комплекс программ идентификации точечных дефектов листового стекла с применением технологий цифрового двойника.

**Ключевые слова:** цифровой двойник, вычислительный интеллектуальный алгоритм, информационная система, дефекты стекла, декомпозиция, производство листового стекла .

Современный уровень развития концепции автоматизации производств стекольной промышленности основан на использовании инструментов промышленной революции «Industry 4.0». Реализация концепции Industry 4.0 на цифровизированных предприятиях основана на применении цифровых двойников (DT), которые позволяют в реальном времени моделировать производственные процессы и принимать обоснованные решения по управлению производством [1].

Разработка новых математических моделей и методов повышения энергоэффективности автоматизированных многостадийных производств высококачественного листового стекла является актуальной научно-технической проблемой.

Основные успехи в разработке и применении цифровых двойников достигнуты для дискретных производств. Цифровые двойники для дискретных производств более десяти лет успешно реализуются в рамках концепции управления жизненным циклом продукции PLM с использованием программных комплексов: Siemens PLM Software (компания Siemens AG, Германия), ThingWorx (компания PTC, США), 3DEXPERIENCE (компания Dassault Systèmes SE, Франция), Лоцман (компания «Аскон», Россия) и др. Развитый функционал для управления жизненным циклом непрерывных производств имеют программные комплексы COMOS (компания Siemens AG, Германия), DeltaV (компания Emerson, США), OmegaLand (компания Yokogawa Electric Corporation, Япония), Factorytalk Analytics (компания Rockwell Automation, США) и др. Однако функциональных возможностей этих программных комплексов не достаточно для создания полноценных цифровых двойников стекольных производств [2, 3].

Цифровой двойник (ЦД) производства позволяет до начала фактического производства изделий на основе комплекса математических моделей оценить качество производственного процесса для подразделения. Для повышения эффективности можно создать ЦД для всего производственного оборудования, однако это редко бывает экономически целесообразно. Анализ результатов моделирования производственных процессов позволяет сократить время простоя дорогостоящего оборудования и спрогнозировать оптимальные периоды его технического обслуживания.

## **Методология создания цифровых двойников производства**

В наибольшей степени ЦД производства востребованы для опасных производств, на которых протекают физико-химические реакции с выделением тепла, окислением и/или высоким давлением. Нарушение проектного

режима функционирования таких производств могут вызывать аварийные ситуации со значительным ущербом не только для оборудования, но также для персонала и окружающей среды.

Для управления непрерывными технологическими процессами (НПП) применяют автоматизированные системы управления технологическим процессом (АСУТП).

Для ЦД производства высококачественного листового стекла необходимо применять методику состоящую из следующих этапов:

1. Определение множества требований  $R$  к производству и их анализ на полноту и непротиворечивость.

2. Определение множества математических моделей  $M$  реализации требований  $R$ . Для определения характеристик оборудования и прогнозирования изменения количественных показателей технологических процессов разрабатывается комплекс взаимосвязанных сценариев, математических моделей производственных процессов. Основные подходы к моделированию НПП в химической промышленности рассмотрены в работах [4-9]. Результаты комплексного моделирования позволяют уточнить множество требований  $R$ .

3. Автоматизированное формирование документации технического задания на основе требований  $R$  и согласование его с заказчиком.

4. Определение оптимального множества структур оборудования  $E_{опт}$  и генерация документации эскизного проекта. Применение методов многокритериальной оптимизации [10] с учетом требований  $S$  обеспечивает выбор оптимального комплекта оборудования, определение функций и уровни безопасности системы управления НПП [11].

5. Определение множества состояний  $S$  единиц оборудования  $E_{опт}$ . Применение математического аппарата конечных автоматов, позволяет генерировать полное множество состояний  $E_n$  и выделять множества возможных состояний системы управления  $E_B$ .

6. Автоматизированное формирование на основе множества состояний  $E_B$  программного обеспечения на языке SFC [12, 13], его автоматизированная отладка и формирование рабочей документации на АСУ ТП и ее части.

Предложенная методика создания цифрового двойника производства позволяет разрабатывать структуры информационных систем (ИС) [14]. С учетом взаимодействия с внешними системами предложена структура ИС разработки ЦД рис.1.

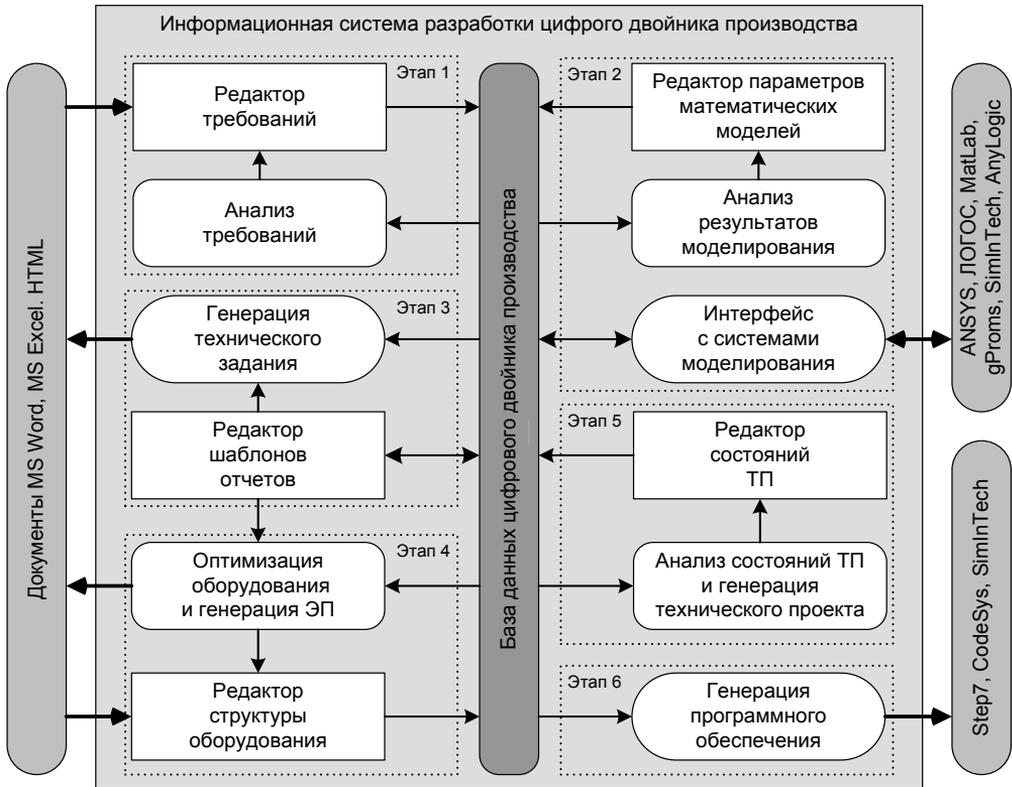


Рис. 1. Структура ИС автоматизированной разработки цифрового двойника производства высококачественного листового стекла

Основой архитектуры предлагаемой ИС является база данных (БД) о всех этапах жизненного цикла производства. Структура ИС состоит из:

1. Подсистема «Редактор требований», который должен обеспечивать описание требований по стандарту ISO 29148 и разработку диаграмм UML/SysML: требований, вариантов использования и последовательности. Требования могут быть загружены из структурированных файлов форматов: MS Word, MS Excel и HTML. Требования к НППП, разработанные в рамках комплексных проектов в программных комплексах управления требованиями IBM Doors, Team Center Synergy и д.р., могут быть загружены в редактор требований через структурированные файлы MS Word, MS Excel и HTML. Разработанные требования и диаграммы сохраняются в БД ИС.

2. Подсистема «Анализ требований», который должен обеспечивать анализ на полноту и непротиворечивость требований и диаграмм UML/SysML из БД ИС методами математической логики. На основе результатов анализа в подсистеме «Редактор требований» уточняются формулировки и связи требований.

3. Подсистема «Редактор параметров математических моделей», который должен обеспечивать описание параметров математических моделей (начальные значения, граничные условия и т.д.) с учетом особенностей систем моделирования: ANSYS, ЛОГОС, MatLab, gProms, SimInTech, AnyLogic и т.д. Разработанные параметры математических моделей сохраняются в БД ИС.

4. Подсистема «Анализ результатов моделирования», который должен обеспечивать анализ результатов моделирования и управление экспериментами для получения необходимых результатов. Результаты комплексного моделирования позволяют уточнить требования.

5. Подсистема «Интерфейс с системами моделирования», который должен обеспечивать учет особенностей информационного обмена с системами компьютерного моделирования: ANSYS, MatLab, gProms, SimInTech, AnyLogic.

6. Подсистема «Генерация технического задания» обеспечивает автоматизированное формирование документации технического задания на основе шаблонов и информации из ИС о требованиях к НППТ.

7. Подсистема «Редактор шаблонов отчетов», который должен обеспечивать разработку шаблонов документации технического задания, эскизного проекта (ЭП) и технического проекта с учетом пожеланий заказчика на основе информации из ИС.

8. Подсистема «Редактор структуры оборудования», который должен обеспечивать формирование структуры оборудования ТП на основе требований и описания ТП из ИС и загрузку из структурированных файлов форматов: MS Word, MS Excel и HTML технических и конструкционных характеристик оборудования в БД.

9. Подсистема «Оптимизация структуры оборудования», который должен обеспечивать многокритериальную оптимизацию структуры и выбор оптимального комплекта оборудования НППТ. Автоматизированное формирование документации эскизного проекта на основе шаблонов и информации из ИС о требованиях к НППТ и выбранной структуре оборудования.

10. Подсистема «Редактор состояний технологического процесса», который должен обеспечивать определение состояний технологического процесса их взаимосвязи и условия перехода из состояния в состояние. Разработанные состояния сохраняются в БД ИС. Состояния являются основой для разработки тренажеров обучения операторов ТП.

11. Подсистема «Анализ состояний технологического процесса», который должен обеспечивать генерацию полного множества состояний и выделение множества возможных состояний системы управления. По результатам анализа корректируется описание состояний технологического процесса. Автоматизированное формирование документации технического проекта на основе шаблонов и информации из ИС.

12. Подсистема «Генерация программного обеспечения» обеспечивает преобразование состояний технологического процесса из ИС в стандартный язык SFC для программирования программируемых логических контроллеров с учетом особенностей сред разработки Step7, CodeSys, SimInTech.

Реализация этапов методологии автоматизированной разработки ЦД непрерывного производства листового стекла на основе информационной системы позволит сократить время проектирования и уменьшить количество необоснованных проектных решений. Формальное описание объекта и системы управления дает возможность на стадии разработки технического задания провести анализ и оптимизировать цифровой двойник производства по показателям энергопотребления, времени производственного цикла, стабильности качества и безопасности.

## **Автоматическая вычислительно-интеллектуальная процедура диагностики точечных дефектов листового стекла**

Предложена процедура диагностики точечных дефектов листового стекла с применением ЦД непрерывного производства. Для автоматической диагностики причин возникновения точечных дефектов листового стекла разработана оптико-техническая система [15]. Которая устанавливается перпендикулярно направлению движения стела по конвейеру. Оборудование системы размещено в светозащищенном от внешнего освещения корпусе. Это оборудование состоит из группы линейных видеокамер, установленных над лентой стекла, и блока структурированной подсветки, расположенного под ней. Линейные видеокамеры DALSA Piranha2 4K с промышленной оптической системой располагаются последовательно по ширине ленты стекла.

Вокруг точечного включения в движущемся листовом стекле возникают сильные оптические искажения, вызванные изменением внутренней структуры и рельефа стекла (изменение плотности, состава и др.). Для выявления оптических искажений от точечных дефектов используются структурированная подсветка ленты стекла, которая формируется наложением маски в виде чередующихся черно-белых полос на источник равномерного освещения. Линейные видеокамеры сканируют ленту стекла. Компьютерный анализ изображений с каждой линейной видеокамеры на основе методики автоматической идентификации точечных дефектов листового стекла позволяет выявлять оптические искажения и определять положение и форму контура дефекта, а по ним идентифицировать тип дефекта.

Для компьютерного анализа изображений нами предложена комплексная вычислительно-интеллектуальная процедура автоматической диагностики точечных дефектов листового стекла, которая включает следующие этапы.

Этап 1. Оптико-техническое сканирование. Захват и фильтрация изображений с каждой из группы линейных видеокамер и формирование из этих изображений общего изображения исследуемого участка ленты стекла [15].

Этап 2. Локализация дефекта. Анализ полученного изображения с использованием вейвлет-преобразования с целью выявления наличия точечного дефекта и определения его координат в ленте стекла [15, 16].

Этап 3. Взаимодействие с базой данных (**БД**). Сохранение в БД полученной информации и передача координат точечного дефекта в систему автоматической раскроя и резки ленты стекла.

Этап 4. Определение типа контура точечного дефекта с использованием искусственной нейронной сети (**ИНС**) [17 18].

Этап 5. Классификация типа точечного дефекта с использованием эвристических правил [17, 19].

Этап 6. Диагностика причин возникновения дефекта листового стекла на основе применения экспертной системы [20, 21].

На основе данной комплексной процедуры разработаны алгоритм и программный комплекс автоматической диагностики причин возникновения точечных дефектов листового стекла.

### **Алгоритм диагностики точечных дефектов**

Алгоритм идентификации точечных дефектов листового стекла выполняется непрерывно в режиме реального времени (РВ) и взаимодействует с БД автоматизированной системы управления многостадийным производством листового стекла. Блок-схема алгоритма приведена на рис. 2.

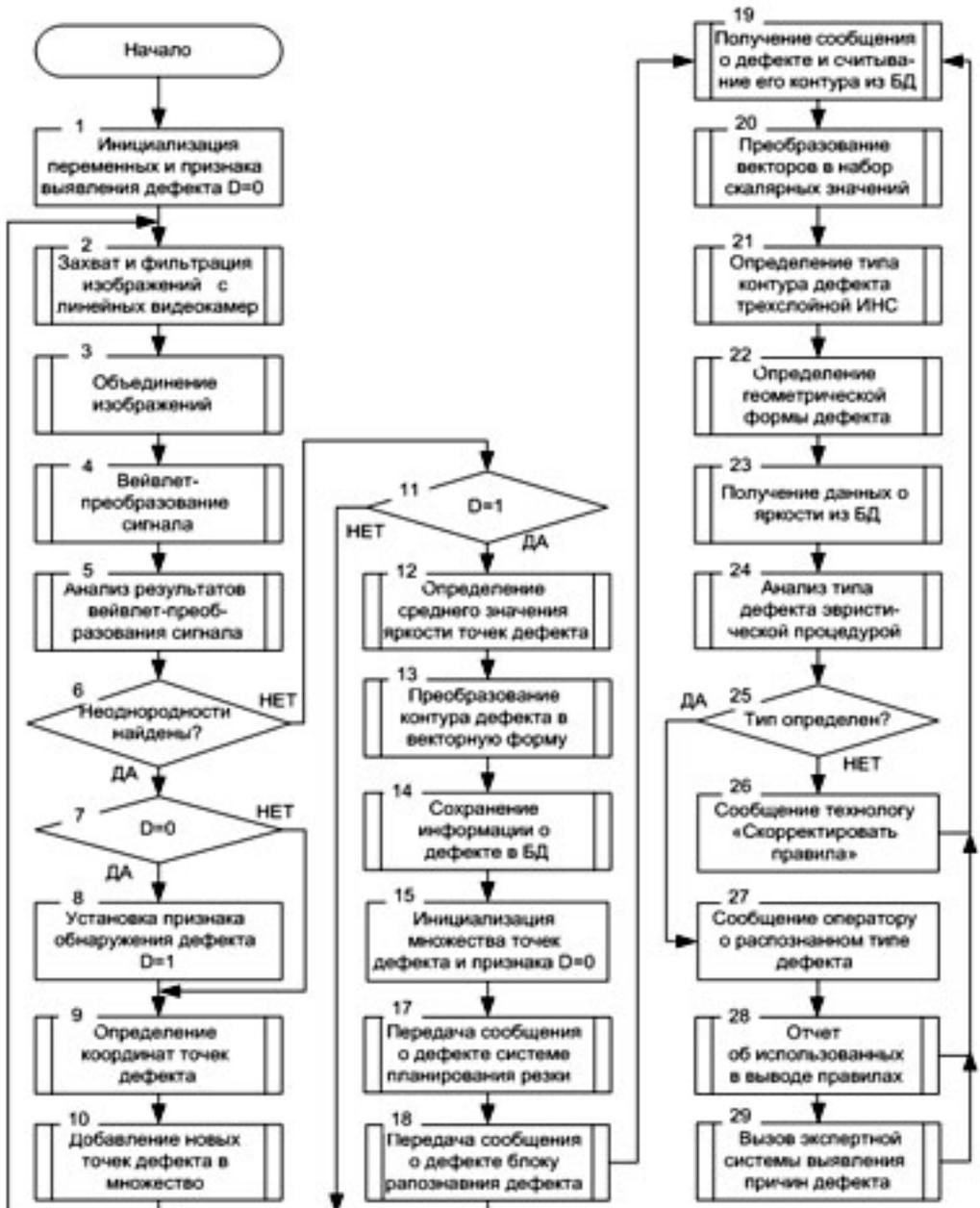


Рис.2. Блок-схема вычислительно-интеллектуального алгоритма диагностики точечных дефектов листового стекла

При включении автоматической системы идентификации точечных дефектов в блоке 1 выполняется инициализация глобальных переменных, динамических массивов. Признаку D наличия дефекта на изображении устанавливается значение 0 (дефект отсутствует).

Затем в цикле начинается компьютерная обработка изображений ленты стекла с периодичностью 250 - 1000 раз в секунду в зависимости от скорости движения ленты стекла. В блоке 2 выполняется захват сигнала с каждой из группы линейных видеокамер. Цифровой сигнальный процессор обеспечивает фильтрацию и преобразование сигнала в цифровую форму, которая представляет собой массив значений яркости пикселей изображения стекла, захваченных линейной видеокамерой. Блок 3 обеспечивает обработку краев изображений и формирование из них общего изображения исследуемого участка ленты стекла (этап 1).

Вейвлет-преобразование полученного обобщенного изображения (массив значений яркости) исследуемого участка ленты стекла выполняется в блоке 4. Блок 5, используя вейвлет-преобразование анализирует сигнал на наличие частотных искажений следования полос муара, формирует в случае их выявления признак о наличии неоднородностей в стекле.

Отрицательные выходы из условий блоков 6 и 11 соответствуют случаю отсутствия дефекта на рассматриваемом участке ленты стекла. Выполняется переход к блоку 2 для захвата изображения следующего участка ленты стекла.

При выявлении неоднородности (блок 6, условие «да») блок 7 проверяет относится ли она к новому дефекту (условие «да»,  $D=0$ ) или продолжением дефекта, обнаруженного на предыдущем шаге сканирования (условие «нет»,  $D=1$ ). Если неоднородность относится к новому дефекту, то в блоке 8 устанавливается признак наличия дефекта в стекле ( $D=1$ ). Затем в блоке 9 определяются значения координат точек дефекта. Выявленные точки добавляются в множество точек дефекта (блок 10). Затем выполняется переход к блоку 2 и продолжается заполнение множества точек контура дефекта, пока не будет описан весь контур. Блоки 4-10 реализуют 2 этап процедуры.

Если на текущей итерации не обнаружена неоднородность, а на предыдущей она имела место (блок 11, условие «да»), то полагается, что по дефекту получены все необходимые данные для дальнейшей его классификации (определения типа) (блок 18) и использовании при решении задачи рационального раскроя ленты стекла (блок 17). В блоке 12 определяется среднее значение яркости точек дефекта, которое необходимо блоку 23 для определения его типа. В блоке 13 точки контура дефекта преобразуются в вектора. Каждый вектор записывается в виде комплексного числа  $a+ib$  (элементарных векторов), где  $a$  – смещение точки по оси X, а  $b$  – смещение по оси Y. Смещение определяется относительно предыдущей точки контура. В результате получается множество:  $\Phi = \{\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_N\}$ , где  $\phi_i = a_k + b_k$  элементарный вектор. Полученное множество  $\phi_i$  и средние значения яркости точек дефекта, сохраняются в БД блоком 14. Блок 15 устанавливает признак отсутствия дефек-

## *Энергоресурсоэффективные автоматизированные многостадийные производства высококачественного листового стекла... 77*

та  $D=0$ , удаляет текущую информацию о параметрах точек контура дефекта и передает управление блоку 2.

При получении асинхронного сообщения о новом дефекте блок 19 считывает информацию о контуре дефекта из БД. В блоке 20 выполняется преобразование элементарных векторов контура дефекта в набор скалярных значения по числу нейронов входного слоя ИНС, реализованной в блоке 21. Элементарные векторы переводятся в скалярный вид  $\varphi_i = \sqrt{a_i^2 + b_i^2}$ .

Полученное множество скалярных значений  $R = \{\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_N\}$  подается на вход ИНС для классификации типа контура. Нейроны ИНС используют линейную функцию активации  $f(x) = x$ . ИНС обучается по алгоритму обратного распространения ошибки [17]. Она состоит из 2048 нейронов входного слоя, 655 – промежуточного слоя и двух – выходного слоя. Активация первого выхода соответствует дефекту с «гладким контуром», а второго - «контур с изломами».

Для определения типа дефекта необходима дополнительная информация о среднем значении яркости точек дефекта. Ее считывает из БД блок 23. На основе эвристических правил [17] в блоке 24 определяется тип дефекта. Набор эвристических правил может изменяться и дополняться. Если тип дефекта не определен (блок 25, условие «нет»), то блок 26 передает автоматизированному рабочему месту технолога сообщение о необходимости корректировки эвристических правил. Если тип дефекта определен, то эта информация сохраняется в БД и на автоматизированное место оператора производства листового стекла поступает сообщение с описанием дефекта (блок 27). Блок 28 обеспечивает формирование отчета для технолога, о примененных эвристических правилах для определения типа дефекта.

Блок 29 обеспечивает вызов экспертной системы для диагностики причин возникновения дефекта и поддержки принятия решений по корректирующим воздействиям и выработки мероприятий по увеличению объема выпуска стекла марки М0. Экспертная система использует дополнительные данные о значениях технологических параметров многостадийного производства листового стекла.

Компоненты программного обеспечения комплексной процедуры диагностики точечных дефектов листового стекла реализуются на нескольких вычислительных узлах (**ВУ**). В зависимости от оперативности решения задач к ВУ предъявляются различные требования по производительности. ВУ 1 выполняет блоки 1, 4 - 18 с периодичностью 250 - 1000 раз в секунду в зависимости от скорости движения ленты стекла, взаимодействуя с ВУ 2 (блок 2, 3). ВУ 3 обеспечивает функционирование БД MSSQL Server с использованием языка структурированных запросов SQL. ВУ 1 - 3 функционируют в реальном времени под управлением операционной системы Windows с расширением RTX компании Interval Zero. ВУ 4 выполняет блоки 19-28, а ВУ 5 - блок 29, обеспечивая определение причин возникновения дефекта.

Рассмотрим применение вычислительно-интеллектуальной процедуры реализацию методики по идентификации точечного дефекта листового стекла

типа «закрытый пузырь». На рис. 3 а показано изображение дефекта и его сканирование линейной видеокамерой в дискретные моменты времени  $t_i, i = \overline{1,5}$ .

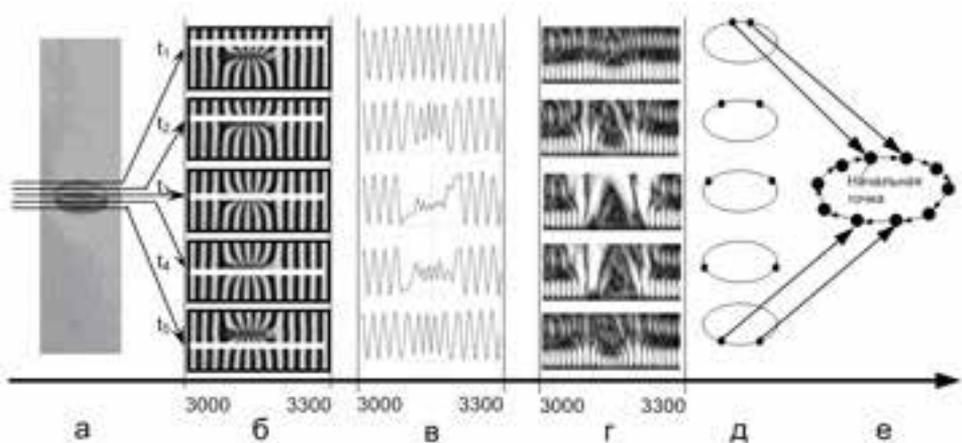


Рис.3. Локализация дефекта в стекле в моменты времени  $t_1 - t_5$

(а) изображение дефекта «закрытый пузырь», (б) оптическое изображение искаженной дефектом структурированной подсветки; (в) электрический сигнал с видеокамеры; (г) вейвлет-преобразование электрического сигнала; (д) выделенные точек контура дефекта, (е) – закодированный в векторной форме контур дефекта

Оптическое изображение искаженной дефектом структурированной подсветки в моменты времени представлено на рис. 3 б, где белая горизонтальная полоса обозначает участок сканирования. Результаты сканирования линейной видеокамерой в виде электрического сигнала представлены на рис. 3 в. Затем сигнал преобразуется в цифровой код (16-битное значение яркости для каждого пикселя) и выполняется его вейвлет-преобразование (рис. 3 г). Частотный анализ вейвлет-преобразования позволяет определить точки контура дефекта (рис. 3 д), которые характеризуются яркостью и номером пикселя, соответствующего расположению оптических искажений в листовом стекле. Результаты сканирования в момент времени характеризуются точками контура со значениями 3149 и 3156 пикселей, показаны на рис. 3 д. Из множества точек контура дефекта формируются элементарные вектора, в данном случае 10 векторов (рис. 3 е).

Для определения типа контура дефекта эти 10 векторов преобразуются в 2048 скалярных значений по числу входов ИНС. В данном случае выходом ИНС является значение , соответствующее «гладкому контуру».

Интеллектуальная эвристическая процедура выполняет анализ геометрических характеристик дефекта, типа его контура и яркости его точек на основе продукционных правил [19]. Для дефекта «Закрытый пузырь» продукционное правило будет иметь вид:

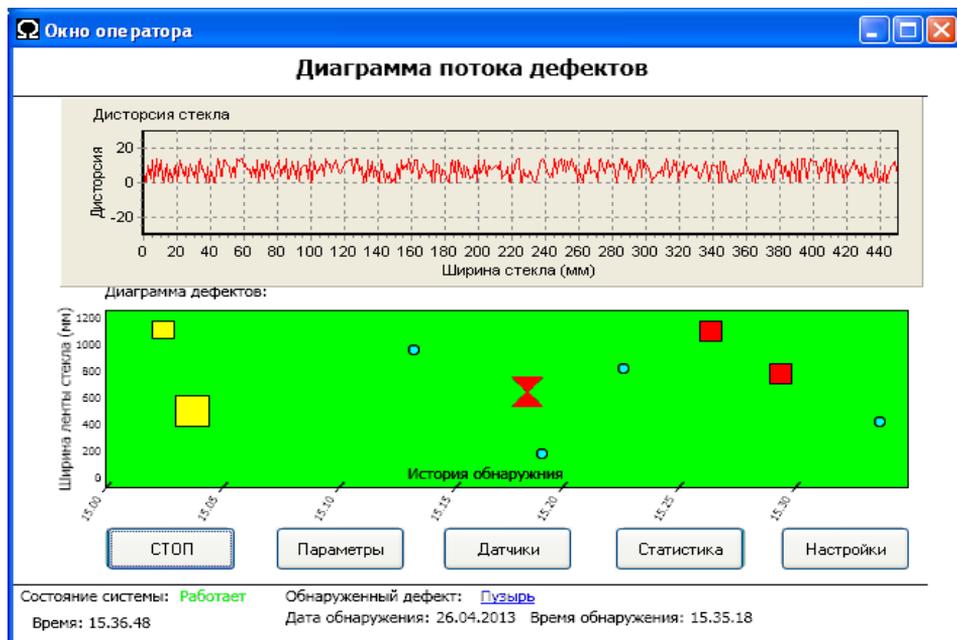
ЕСЛИ (форма ядра = «круг» ИЛИ форма ядра = «овал») И тип контура = «гладкий контур» И (интенсивность пропускания светового потока ядром дефекта  $> 90\%$  И интенсивность пропускания светового потока ядром дефекта  $< 100\%$ ) И длина ядра  $\geq$  ширины ядра И (наличие искажений вокруг ядра = true ИЛИ наличие искажений вокруг ядра = false), ТО дефект = «Закрытый пузырь».

К причинам его возникновения дефекта «Закрытый пузырь» относятся: случайные изменения химического и гранулометрического состава сырьевых материалов, использование загрязненного стеклобоя, ошибки при составлении рецепта шихты, нарушение температурного режима варочной печи. Для определения наиболее вероятной причины этого дефекта экспертная система определения причин дефектов листового стекла [20-22] анализирует технологические параметры из общезаводской БД.

Программный комплекс идентификации точечных дефектов листового стекла, обеспечивающий функционирование средств сбора информации с датчиков и видеокамер, автоматизированной системы управления резкой ленты стекла, автоматизированных рабочих мест технолога и оператора [23]. Взаимодействие указанных компонентов осуществляется через БД реального времени и общей производства. БД реального времени поддерживает синхронизацию, репликацию данных и их резервирование для обеспечения отказоустойчивости в реальном масштабе времени протекания технологических процессов. Автоматизированное рабочее место оператора является составной частью соответствующих автоматизированных систем управления ТП и обеспечивают решение задач оперативного операторского управления соответствующих ТП.

Изображение пользовательского интерфейса автоматизированного рабочего места технолога при анализе характеристик дефектов листового стекла приведен на рис. 4.

Время локализации дефекта составляет то 0,1 до 1 с в зависимости от длины области дефекта. Система идентификации точечных дефектов листового стекла расположена в 5 метрах от станции резки ленты стекла.



*Рис. 4. Окно пользовательского интерфейса автоматизированного рабочего места технолога*

При скорости ленты стекла 0,25 м/с при толщине ленты стекла 3 мм (при меньшей толщине стекла скорость увеличивается) для прохождения стеклом этого расстояния требуется не менее 20 с. На решение задачи оптимизации раскроя ленты стекла с учетом производственного задания и размещения на ленте стекла выявленных дефектов требуется не более 5 с.

## Заключение

Предложена методология автоматизированного управления энергоресурсоэффективных непрерывных многостадийных производств высококачественного листового стекла с применением цифровых двойников. Разработанная методология и программно-информационное обеспечение автоматизированной системы идентификации точечных дефектов листового стекла с применением ЦД производства на основе использования серийно производимых промышленностью аппаратных средств. Комплекс программ обеспечивает идентификацию наиболее часто встречающихся типов дефектов листового стекла. На основе полученных результатов формируется электронная карта дефектов, которая затем используется для автоматического раскроя ленты стекла.

Работа выполнена в ИПТМУ РАН по государственному заданию Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFNM-2022-0010 «Разработка интеллектуальных моделей и методов управления сложными человеко-машинными системами в условиях критических ситуаций»).

## **Литература**

1. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering, / *Valeriy P. Meshalkin, Vincenzo G. Dov, Vladimir I. Bobkov, Alexey V. Belyakov, Oleg B. Butusov, Alexander V. Garabadzhiu, Tatiana F. Burukhina, Svetlana M. Khodchenko*, // *Mendeleeev Communications*, Volume 31, Issue 5, 2021, Pages 593-604, ISSN 0959-9436, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.003>.
2. *Redelinghuys A.J.H.* A six-layer architecture for the digital twin: A manufacturing case study implementation. / *A.J.H.Redelinghuys; A.H.Basson; K.Kruger* // *J. Intell. Manuf.* 2020, 31, 1383–1402 [Электронный ресурс]: - URL: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10845-019-01516-6> (дата обращения 21.01.2021).
3. Maksim Dli Energy and Resource Efficiency in Apatite-Nepheline Ore Waste Processing Using the Digital Twin Approach / *Maksim Dli, Andrei Puchkov, Valery Meshalkin, Ildar Abdeev, Rail Saitov*. / *Energies* 2020, 13, 5829; [Электронный ресурс]: – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/21/5829/pdf> (дата обращения 25.01.2021).
4. *Мешалкин В.П.* Введение в инжиниринг энергоресурсосберегающих химико-технологических систем / *В.П.Мешалкин* – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2020. 212 с.
5. *Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов* [Электронный ресурс]: - URL: <https://e.lanbook.com/reader/book/37357/#20>. (дата обращения 21.01.2021).
6. *Холоднов В.А.* Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов. Практическое руководство / *В.А.Холоднов, В.П.Дьяконов* и др. СПб.:АНО НПО «Профессионал». 2003. 480 с.
7. *Кафаров В.В.* Принципы математического моделирования химико-технологических систем : введение в системотехнику химических производств. / *В.В. Кафаров, В.Л. Перов, В.П. Мешалкин*. Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1974. 344 с.
8. Organizational and technological modeling of chemical process systems / *В. В. Vogomolov, E.D. Vykov, V.V. Men'shikov, A.M. Zubarev* // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* volume 51, pages238–246 (2017)
9. *Ярославцев И.А.* Построение имитационной модели для поиска причин возникновения дефектов при варке листового стекла / *И.А. Ярославцев, Д.Ю. Петров* // *Естественные и технические науки*. 2019. № 5 (131). С. 216-222.
10. *Иващенко В.А.* Оптимизация структур роботизированных комплексов дуговой сварки / *В.А. Иващенко, Д.Ю. Петров, А.Ф. Резчиков* // *Проблемы машиностроения и надежности машин*. 1998. № 6. С. 60-65.
11. *Можаяев А.С.* Теория и практика автоматизированного моделирования надежности и безопасности структурно сложных систем / *А.С. Можаяев, А.А. Нозик* // *Территория НЕФТЕГАЗ*. № 5. 2012. С. 24-25.
12. *Vasquez Capacho J.W.* Techniques for alarm management with fault diagnostic system in startups and shutdowns for industrial processes / *Jhon William Vasquez Capacho*,

- Manuel Alejandro Mayorga, Alexander Cortez Alexander Cortez, Alvaro Bustos// *Tecsciencia* vol.9 no.16 Bogot Jan./June 2014 [Электронный ресурс]: - URL: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1909-366720140001000021/17](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-366720140001000021/17). (дата обращения 22.01.2021).
13. IEC 61131-3:2013 Programmable controllers - Part 3: Programming languages [Электронный ресурс]: - URL: <https://webstore.iec.ch/publication/4552>. (дата обращения 22.01.2021).
  14. *Петров Д.Ю.* Архитектура информационной системы управления жизненным циклом цифрового двойника для непрерывного производства // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2021. №57. С. 98-104.
  15. Аппаратурно-техническое и алгоритмическое обеспечение автоматизированной системы локализации точечных дефектов в листовом стекле/ *И.В. Ефимов, Д.Ю.Петров, В.А. Иващенко, В.П.Мешалкин* // *Химическая технология*. 2014. №2. С. 122-128.
  16. *P.D. Sarkisov, O.B. Butusov, V.P. Meshalkin, V.G. Sevast'yanov, A.B. Galaev*, Computer-aided method of analysis of nanocomposite structure on the basis of calculations of isolines of fractal dimensionality // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011, Vol. 45, No. 1, pp. 3–14. [*Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Севастьянов В.Г., Галаев А.Б.* Компьютерные инструментальные средства молекулярной инженерии и вейвлетно-морфометрический анализ текстуры наноматериалов // *Теорет. основы хим. технологии*. 2011. Т.45. №1. С.3-14.]
  17. Автоматизированная нейронно-эвристическая процедура распознавания точечных дефектов в листовом стекле / *И.В.Ефимов, Д.Ю.Петров, В.А.Иващенко, В.П.Мешалкин* // *Химическая технология*. 2014. Т. 15. № 8. С. 500-504.
  18. *P.D. Sarkisov, O.B. Butusov, V.P. Meshalkin*, Computer-aided tools for molecular systems engineering and wavelet-morphometric analysis of the texture of nanomaterials // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011, Vol. 45, No. 1, pp. 3–14. [*Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П.* Математические методы анализа фрактальных структур на микрофотографиях нанокompозитов // *Теорет. основы хим. технологии*. 2010. Т. 44, № 3 С. 17-19.]
  19. Экспертная система для идентификации точечных дефектов листового стекла / *И.В. Ефимов, Д.Ю. Петров, Т.В. Каплина* // *Материалы Всероссийская научная конференция с международным участием «Проблемы критических ситуаций в точной механике и управлении»*. – Саратов: ООО Изд. центр «Наука», 2013. С. 50-52.
  20. *Мешалкин В.П.* Экспертные системы в химической технологии Основы теории, опыт разработки и применения / Москва, 1995.
  21. Применение экспертных систем для повышения качества листового стекла/ *Д.Ю. Петров, Ю.С. Котерева* // *Проблемы и перспективы точной механики и управления в машиностроении: Мат. Межд. науч. конф.* – Саратов, 2007. С. 262-266.
  22. Алгоритмы и комплекс программ управления качеством стекольной шихты с использованием искусственных нейронных сетей /*В.П.Мешалкин, А.А.Большаков, Д.Ю. Петров, О.А. Крайнов* // *Теоретические основы химической технологии*, том 46, № 3, Май-Июнь 2012, С. 329-332.
  23. Комплекс программ идентификации точечных дефектов листового стекла / *В.П.Мешалкин, И.В.Ефимов, Д.Ю.Петров, В.А.Иващенко* // *Программные продукты и системы*. 2014. № 3. С. 147-152.

## **Нестехиометрические оксиды, реактанты и их применение в новых энергоэффективных технологиях**

Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург



**Кожевников Виктор Леонидович**

Академик РАН

Выделение азота из воздуха является одним из крупнейших промышленных процессов, потребляющим около 2% мировых энергетических ресурсов. Сопровождающие его выбросы углекислого газа достигают 0,7 гигатонны/год. Соответственно, совершенствование этого производства сопровождается масштабными экономическими результатами и даёт существенный вклад в общемировое продвижение к безуглеродной энергетике.

В настоящей работе предлагается новая технология производства высокочистого защитного азота, основанная на применении нестехиометрических оксидов переходных металлов (редокс геттеров) для поглощения основной массы кислорода из воздуха с последующей глубокой доочисткой отходящего азота от следовых примесей кислорода, углекислого газа и воды активными сплавами I–IIA металлов. В отличие от традиционных сорбентов, связывающих молекулярный кислород в результате поверхностных процессов, в редокс геттерах происходит перезарядка адсорбата, объёмный диффузионный перенос, сопровождающийся сменой зарядового состояния 3d катионов, и встраивание ионов кислорода в структуру геттера. Необходимые для организации высокоэффективных циклов кислородного обмена в области умеренных температур свойства, такие как протяжённая область гомогенности, то есть большая ёмкость по кислороду, благоприятная термодинамика и быстрая редокс кинетика, наблюдаются в широком круге перовскитоподобных оксидов переходных металлов с выраженными эффектами разупорядочения анионной подрешётки. В этом аспекте редокс геттеры могут рассматриваться, как анионные стёкла. Оценки на примере нестехиометрических ферритов показыва-

ют, что простейший реактор с неподвижным слоем целесообразно использовать для получения технического азота квалификации 3–4N.

Для последующей глубокой доочистки до категорий 6–7N рассматриваются возможности использования сплавов I–IIA металлов периодической системы (реактанты). При определённом сочетании компонентов поверхностные процессы глубокого, необратимого химического связывания газовых примесей сопровождаются развитием трещин, фрагментацией гранул реактанта и вовлечением всего объёма сплава в контакт с газовой фазой. Это обеспечивает исключительно высокую поглощающую способность реактантов, превышающую ёмкость традиционных сорбентов в сотни раз. Данная особенность позволяет значительно уменьшить массу используемого реактанта и резко упростить требования к узлам предварительной очистки входящего воздуха от паров воды и углекислого газа, то есть дополнительно упростить конструкцию, повысить компактность и снизить стоимость всей системы очистки. Применения технологии возможны в таких отраслях промышленности, как производство специальных сталей, сплавов и изделий из них, микроэлектроника, фармацевтика и др.

Реактанты имеют значительные перспективы самостоятельного применения, например, для инкапсуляции выделяющихся в ряде современных производств токсичных паров/газов, содержащих хлор, серу, селен, теллур, фосфор, оксиды азота, тяжёлые металлы и др. Особый интерес вызывают возможности организации с их помощью исключительно простых методик долговременного поддержания высокого вакуума в замкнутых системах, от научных установок до крупногабаритных промышленных конструкций, типа *Hyperloop*. Ещё более значительные ресурсные и экономические дивиденды в области энергосбережения могут быть связаны с применением реактантов в вакуумных стеклопанелях с исключительно высокими, многократно превышающими характеристики традиционных, газонаполненных стеклопакетов, теплоизолирующими свойствами.

## **Самораспространяющаяся кристаллизация стекла Ca-Mg-Al-Si состава**

**Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф.**

Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, Россия



**Шабанов Василий Филиппович**

Академик РАН

### **Аннотация**

Рассмотрен механизм процесса кристаллизации аморфных образцов керамики из вспененного стекла, полученного охлаждением силикатного расплава шихты на основе горной породы дунита и известняка после восстановительного плавления и удаления металлической части расплава, содержащего железо. Показаны особенности зарождения центров тепловой волны самораспространяющейся кристаллизации аморфных образцов и возможность их визуализации. Приведены значения выделяемого тепла кристаллизации, температуры фронта тепловой волны, определена скорость его распространения.

Показано, что в целом ряде аморфных веществ переход в кристаллическое состояние происходит в виде взрывной кристаллизации, явление характерно для материалов в виде тонких плёнок [1]. Фазовый переход из аморфного состояния в кристаллическое состояние массивных материалов сопровождается выделением тепла в виде фронта тепловой волны самоподдерживающейся кристаллизации [2]. Визуально распространение фронта тепловой волны аналогично СВС процессу [3]. Целью настоящей работы является исследование механизма кристаллизации образцов керамики на основе рентгеноаморфного вспененного стекла состава диопсида, определение физических параметров процесса.

## Методика эксперимента

Шихта на основе дунита Соловьёвогорского месторождения (Нижний Тагил) состава: 38.8 — MgO, 1.9 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 38.58 — SiO<sub>2</sub>, 0.26 — SO<sub>3</sub>, 0.59 — Cl, 0.5 — K<sub>2</sub>O, 1.7 — CaO, 0.74 — Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16.8 — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.13 — NiO и известняка подвергалась глубокому восстановительному плавлению с выделением и удалением металлической части на основе железа из расплава. Оставшаяся силикатная часть расплава состава, масс %: MgO — 19,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 4,1; SiO<sub>2</sub> — 50,3; K<sub>2</sub>O — 0,84; CaO — 24,5; TiO<sub>2</sub> — 0,13; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,23; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,4 охлаждалась в воде в режиме термоудара по способу аналогичному в работах [4–7] с получением рентгеноаморфного вспененного стекла. После сушки и измельчения до размера 80 мкм, из него формовались (при давлении 50 МПа) образцы цилиндрической формы диаметром 11 и высотой 22 мм для последующей термообработки в печи и получения стеклокерамики.

Изменение массы, изучение энергетических эффектов и газовый анализ производился на приборе NETSCH модель STA 449 Jupiter с масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Скорость нагревания печи при термоанализе 20°C/мин. Точность измерения теплового потока (DSC) платинородиевой термопарой (ТПР) 0,1°C. Фазовый и элементный состав исследуемых материалов контролировались методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов на приборах DRON 3 и S2 RANGER. Скорость нагрева печи при термообработке образцов 20°C/мин. Для измерения температуры внутри образца (в верхней части — T<sub>верх</sub>, в средней — T<sub>ср</sub>, в нижней — T<sub>нижн.</sub>), сбоку его высверливались три отверстия диаметром 0,5 мм, глубиной 5,5 мм, в которые помещались хромель-алюмелевые термопары на расстоянии 6 мм друг от друга. Образцы поочередно устанавливались в печь на керамической подставке. Температура в печи (T<sub>печи</sub>) контролировалась четвертой термопарой, расположенной над образцом, наибольшая допустимая погрешность измерения — 0,2 %. Сигналы с термопар поступали на цифроаналоговый преобразователь ТМ-5103. Полученные данные обрабатывались на компьютере. Распространение фронта тепловой волны кристаллизации записывалось на цифровую видеокамеру «Sony». Скорость его распространения рассчитывалась, исходя из расстояния между термопарами и времени прохождения его фронтом волны.

## Результаты исследования и их обсуждение

Ниже представлены температурные зависимости изменения массы (кривые TG), потока теплоты (кривые DSC) и результаты масс-спектропии (кривые потока ионов для массовых чисел m44, m32 и m18 молекул CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O соответственно) пеносиликата на основе дунита рис. 1. При нагревании образца протекают процессы дегидратации в области температур 100°C, окисления остаточного углерода и разложения вторичных карбонатов с выделением CO<sub>2</sub> (кривые «m44» с максимумами при 263, 456 и 648°C.

Изменение теплоёмкости C<sub>p</sub> на кривой DSC образца в интервале стеклования 716,6–753,9°C на 0,91 Дж/(г К) указывает на то, что стеклование со-

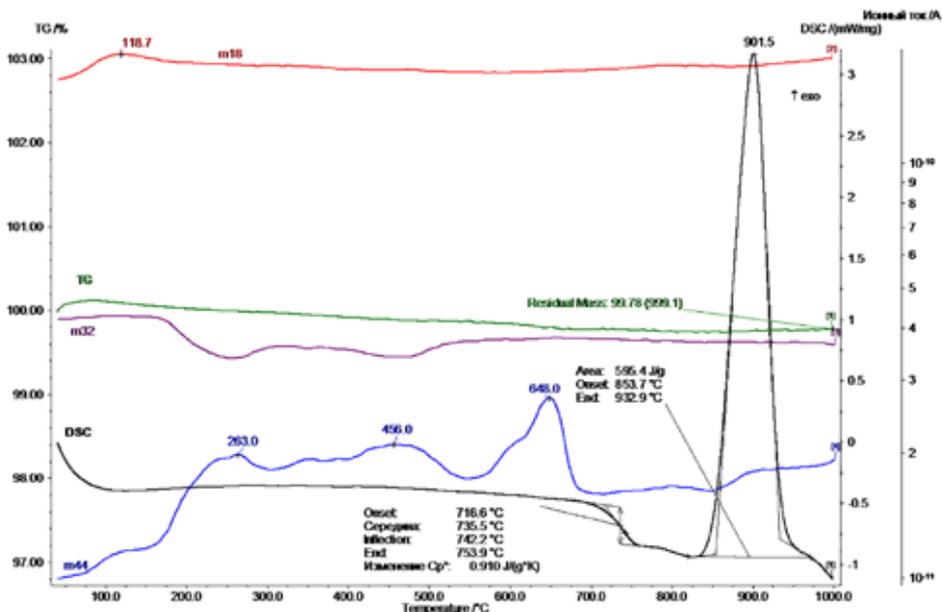


Рис. 1. Температурные зависимости изменения массы TG, потока теплоты DSC и результаты масс-спектрологии (потока ионов для массовых чисел 44, 32 и 18) пеносиликата на основе дунита

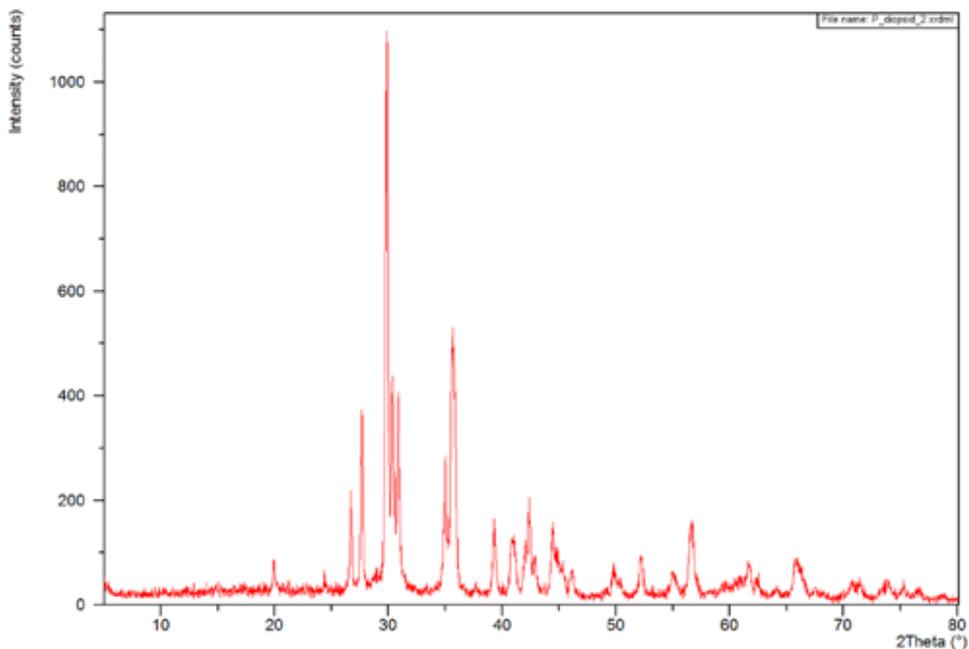
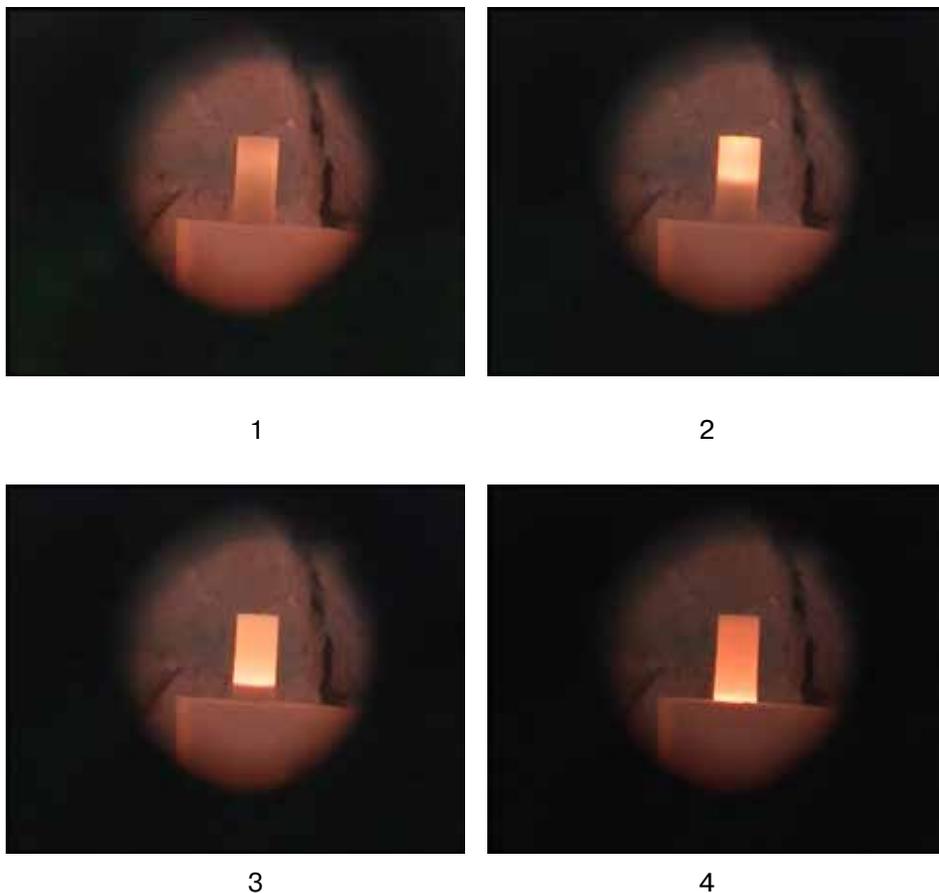


Рис. 2. Дифрактограммы стеклокерамики из пеносиликатов: на основе дунита

проводится эндоэффектом. В интервале 753,9–853,7°С скорость изменения структуры с увеличением температуры растёт, а высокотемпературная вязкость снижается вплоть до температуры начала кристаллизации [8–9]. Область температур 853,7–932,9°С характеризуется наличием ярко выраженного максимума тепловыделения 595,4 Дж/г (рис. 1). Экзотермический эффект фиксируется в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика, что указывает на большую скорость, «взрывной» характер превращения.

Результаты РФА стеклокерамики из пеносиликата на основе дунита, подшихтованного известняком (образец 1), свидетельствуют о кристаллизации фазы со структурой диопсида, искажённой примесями алюминия (рис. 2).



*Рис. 3. Фото стадий зарождения и распространения фронта тепловой волны самораспространяющейся кристаллизации аморфного образца*

Наблюдаемые пики образца вспененного стекла наиболее близко соответствуют кальций-магний-алюминиевому силикату  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,85}\text{Al}_{0,15})(\text{Si}_{1,85}\text{Al}_{0,15})\text{O}_6$ .

Алюминий, содержащийся в пеносиликате на основе дунита, замещает часть ионов кремния в тетраэдрических узлах и часть магния в октаэдрических узлах структуры диоксида, что приводит к искажению решетки примесями и к незначительному смещению дифракционных пиков по сравнению с углами дифракционных пиков стандартного диоксида.

Нагревание образцов в печи приводит к появлению в верхней их части зоны локального перегрева, обусловленной образованием зародышей кристаллизации (горячих центров), аналогично [10–12], с последующим её распространением и увеличением температуры во фронте тепловой волны (рис. 3, фото 1, 2). При выравнивании температур, регистрируемых в верхней части образца и в печи (то есть при  $T_{\text{верх}} = T_{\text{печи}}$ ), последняя отключалась.

Малый теплоотвод от зоны повышенной температуры обусловлен пористой структурой, формируемой в интервале размягчения выделяющимися газами  $\text{CO}_2$ . Движение фронта тепловой волны с выключенной печью свидетельствует о самораспространяющемся характере кристаллизации, заключающемся в том, что выделяемое тепло кристаллизации приводит к увеличению количества зародышей (рис. 3, фото 3, 4). Скорость распространения фронта составляет 0,12 см/с.

Увеличение температуры во фронте тепловой волны, наблюдаемое как при увеличении контрастности его цифрового изображения, так и фиксируемое термопарами характеризует лавинообразный процесс зародышеобразования при кристаллизации.

## **Заключение**

1. Кристаллизация вспененного стекла с образованием структуры диоксида характеризуется лавинообразным процессом зародышеобразования и сопровождается самораспространяющимся фронтом тепловой волны со скоростью 0,12 см/с.

2. Тепловыделение в процессе кристаллизации составляет 595,4 Дж/г.

## **Литература**

1. Шкловский В.А., Кузьменко В.М. Взрывная кристаллизация аморфных веществ // Успехи химических наук, 1989. Т.157, вып. 2. С. 311–336.
2. Павлов В.Ф., Шефер А.А., Шабанов В.Ф. Особенности кристаллизации волластонита // Физ. и хим. стекла, 2008. Т. 34. № 4. С. 610–615.
3. Мержанов А.Г. Твёрдопламенное горение. Монография. Издательство ИСМАН. 2000. 238 с.
4. Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭКа для получения энергии, синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами. (Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 3). // В.Ф. Шабанов, Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко, Т.Г. Волова, В.Ф. Павлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 219с.

5. Павлов В.Ф., Шабанов В.Ф. Комплексная пирометаллургическая переработка силикатного сырья и техногенных отходов в товарную продукцию. //Экология и промышленность России. 2018. Т.22. № 12. С. 14–18.
6. Павлов М.В., Павлов И. В., Павлов В.Ф., Шабанова О.В., Шабанов А.В. Особенности процессов пирометаллургической переработки полиметаллических руд Чуктуконского месторождения (Красноярский край). //Химия в интересах устойчивого развития. Т. 23. (2015). С. 1–9.
7. Павлов В.Ф., Шабанов В.Ф. Исследование процессов получения обезжелезненного сырья из золошлаковых отходов от сжигания бурых углей КАТЭКа. //Химия в интересах устойчивого развития. Т. 27. (2019). С. 381–386.
8. Мазурин О.В. Проблемы обеспечения совместимости значений температур стеклования, публикуемых в мировой литературе // Физ. и хим. стекла, 2007. Т. 33. № 1. С. 34–54.
9. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов: Учеб. пособие для вузов. — 2 изд., перераб. и доп. — М.: Стройиздат, 1979. — 360 с.
10. Коверда В.П., Скрипов В.П. «Горячие» центры кристаллизации в аморфных слоях. // Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 185–187.
11. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Зарождение кристаллов в жидких и аморфных твёрдых телах. М.: Изд-во «Наука». Главная редакция физико-математической литературы, 1984. 217с.
12. Коверда В.П., Скрипов В.П. Рост центров кристаллизации в аморфных слоях. // Журнал физической химии, 1984. Т. LVIII. № 10. С. 2538–2540.

## **Стёкла для волоконной оптики — актуальный объект химии высокочистых веществ и оптического материаловедения**

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН



**Чурбанов Михаил Федорович**

Академик РАН

Под флагом международного года стекла полезно взглянуть с общих позиций на взаимодействие фундаментальных и технических научных дисциплин при решении актуальных научно-технических проблем на примере создания волоконно-оптической связи, для которой стекло — базовый оптический материал.

В линиях волоконно-оптической связи информация в виде оптических сигналов передаётся по стеклянным волокнам на большие расстояния. Ключевыми физическими явлениями, на которых базируется эта связь, суть следующие: Полное внутреннее отражение света, открытое И. Кеплером в 1601 г., лазерная генерация излучения и создание лазеров (1964г. — Прохоров А.И., Басов Г.Н., Таунс Ч.Х.); разработка основ и реализация волоконно — оптического усилителя (Д. Пейн, 1957 г.). Вкладом химии, химической технологии и материаловедения является создание высокочистого кварцевого стекла и волоконных световодов из него. За «создание метода производства сверхчистого оптического волокна, передающего излучение без искажения на расстоянии до 100 км», исследователю из США Ч. Као была присуждена в 2009 г. Нобелевская премия. Совокупность этих научных и технологических достижений, отмеченных двумя Нобелевскими премиями, привела к созданию нового типа связи, нового вида промышленности, заметно изменивших современный мир.

Сегодня линии волоконно-оптической связи, трансконтинентальные и трансокеанские, локальные сети, реализованные во многих странах программы «световод в каждый дом», обеспечивают передачу гигантских объемов информации. Роль стекла, как материала передающей среды, очевидна. Производство кварцевых световодов превышает 100 млн. км в год. Эта работа в целом существенно продвинула развитие ряда разделов фундаментальных и технических дисциплин.

В нашей стране разработку волоконно-оптической проблемы начали Институт общей физики АН СССР, Институт радиотехники и электроники АН СССР и Институт химии АН СССР в 1974 г. Результаты и потенциал ИХАН СССР (с 1988 г. — Институт химии высокочистых веществ РАН) по особо чистым веществам и материалам оказались востребованными в работах по волоконной оптике.

В рамках сложившейся кооперации Институт химии развил методы получения и анализа до двух десятков веществ, процессы изготовления кварцевых световодов с оптическими потерями на уровне собственных. На кварцевых световодах, изготовленных в опытном производстве ИХВВ РАН в 1977–1978 гг., были проложены первые в стране линии оптической связи. По инициативе академиков Г.Г. Девятых и Е.М. Дианова были развернуты исследования по созданию ОСЧ стёкол других химических классов и световодов из них. Это стёкла из халькогенидов типа  $A^{\text{V}}B^{\text{VI}}$ ,  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ , из фторидов, на основе диоксида теллура. Для них были определены примеси, влияющие на оптическую прозрачность стёкол, и оценено допустимое содержание примесей. Были развиты методы получения и анализа особо чистых прекурсоров для этих стёкол. Были получены особо чистые халькогенидные и теллуритные стёкла и световоды из них.

Для химии высокочистых веществ участие в междисциплинарных разработках оказалось продуктивным с точки зрения научной новизны и сложности задач, расширения числа объектов и методов исследования. Были получены новые знания о свойствах особо чистых стёкол различных классов, о поведении примесей в процессах получения этих веществ. Новые сведения о стёклах получают при изучении оптических характеристик световодов. Спектр пропускания световодов более информативен из-за большей длины оптического пути по сравнению с массивными образцами стёкол. При этом в спектре появляются полосы слабо поглощающих примесей или присутствующие в малых количествах. Это существенно расширяет аналитические возможности абсорбционных методов спектроскопии.

Световод оказался уникальным источником сведений о стекле, из которого он изготовлен. Для химии высокочистых веществ интересными и практически важным результатом было установление высокой примесной чувствительности многих свойств стёкол. Из таблиц видно, что расширенные окна прозрачности стёкол сопровождается увеличением числа поглощающих примесей. Из найденных значений коэффициентов экстинкции отдельных примесей следует, что их допустимое содержание в стекле для световодов составляет единицы и доли ppb ( $10^{-7}$  мас.%). Примеси в форме гетерофазных

включений микро- и наноразмеров существенно влияют на лучевую прочность стекла. Из этого рисунка видно, что разрушения стекла  $As_2S_3$  импульсами YAG-Er лазера с энергией 1 дж, не происходит, если содержание микрочастиц в нём менее  $10^3 \text{ см}^{-3}$ . Увеличение содержания гетерофазных включений существенно уменьшает порог объёмного разрушения стекла.

Результаты исследований, существенные для химии и физики стеклообразного состояния:

- разработка методов получения особо чистых стёкол с содержанием примесей переходных металлов 1 ppb wt; газообразующих (С, Н, О)  $\sim 10$  ppb wt. Это открывает возможность более точно установить оптические, физико-химические, механические характеристики полученных стёкол, факторы, определяющие уровень ключевых свойств стёкол и световодов как функциональных материалов и изделий;
- способы изготовления и технология кварцевых, халькогенидных, теллуридных стёкол и волоконных световодов с малыми оптическими потерями 100в видимом, ближнем и среднем ИК-диапазоне, в том числе на уровне собственных в кварцевом стекле;
- разработка новых функциональных материалов.

Становление волоконной оптики — хорошее подтверждение общеизвестного положения о высокой эффективности междисциплинарного взаимодействия в рамках актуальной научной и прикладной проблемы. За последние десятилетия получены новые знания по физике и химии стеклообразного состояния веществ, о свойствах стёкол различной химической природы, о стекле как оптическом материале. Их дальнейшее развитие, практическая реализация — интересная и благодатная работа для научного сообщества.

## **Заключение**

Стеклообразное состояние как явление и стекла как материал — актуальные разделы фундаментальных исследований и материаловедческих разработок. Перспективные направления разработок:

- повышение химической и фазовой чистоты известных стёкол, высокоточное определение их свойств;
- поиск новых стеклообразующих систем;
- синтез и исследование свойств стёкол из моноизотопных веществ;
- создание новых функциональных устройств из стеклообразных материалов.

## Современное состояние и цели развития стекольной промышленности России

Президент Ассоциации «СтеклоСоюз» России



**Осипов Виктор Иванович**

### **1. Стекольная отрасль России в настоящее время**

Стекольная промышленность одна из немногих отраслей, успешно преодолевающих экономический кризис. Потери от падения спроса на внутреннем рынке удалось компенсировать за счёт наращивания объёмов экспорта листового стекла. За 20 лет мы больше, чем в два раза увеличили объёмы собственного производства практически по всем сегментам. На сегодняшний день мы закрыли отечественный

рынок, закрыли СНГ и экспортируем стекольную продукцию всех сегментов. Продукция стекольной отрасли востребована практически в каждой сфере экономики:

- ВПК;
- атомная;
- приборостроение;
- электронная промышленность;
- химическая промышленность;
- транспорт;
- сельское хозяйство;
- пищевая промышленность;
- производство мебели;
- фармацевтика;
- косметология;
- медицина;
- строительство и др.

К числу первоочередных целей, стоящих перед стекольной отраслью сегодня, «СтеклоСоюз» ставит:

- социальная стабильность и промышленное развитие субъектов России;
- гарантированное удовлетворение любых требований потребителей;
- гармоничное развитие потребления.

Мы активно работаем с Федеральными органами Власти по различным направлениям экономической жизни: по налоговой и бюджетной политике, по земельному законодательству, по тарифной политике естественных монополий, развитию экспорта, импортозамещения и многим другим вопросам.

Стекольные предприятия России участвуют в реализации всех Федеральных программ развития макроэкономики РФ.

В «СтеклоСоюз» России входят свыше 150 предприятий. Среди них крупнейшие российские стекольные заводы. На долю членов Союза приходится основная часть производства листового, контейнерного стекла, пеностекла, медицинского светотехнического и технического стекла, стекловолокна, отраслевого машиностроения, тепломонтажных строительных работ, производителей обогащённых кварцевых песков, огнеупорных заводов и др.

Сегодня можно твёрдо говорить, что мы объединяем практически весь спектр реального производства стекла. Союз представляет собой опорную конструкцию отечественной стекольной промышленности, является одним из самых динамично развивающихся Федеральных и общественных Отраслевых объединений промышленников и производителей, и это всеми признано.

Все неравнодушные к стекольной индустрии осознают, что для планомерного развития стекольной отрасли России необходимо всемерное содействие экономическому развитию стекольных заводов, дальнейшая модернизация производства. Поэтому наши усилия в сложный период развития экономики России 2011–2030 гг. направлены на:

- партнёрство с государством;
- разъяснение приоритетной задачи Правительства — развитие промышленности России и сохранение стекольной промышленности России от поглощения иностранным капиталом;
- регулирование совместно с властными структурами строительства новых стекольных заводов;
- создание высоких стандартов жизни для работников стекольной промышленности;
- увеличение потребления стекольной продукции на душу населения;
- укрепление финансового положения заводов и развитие их экономики;
- развитие сотрудничества с Отраслевыми Союдами-потребителями стекла и изделий из стекла.

Как сказано выше, стекольные предприятия производят продукцию для ВПК, атомной, газонефтяной энергетики, строительного и сельскохозяйственного комплексов, транспортной, мебельной, пищевой и медицинской про-

мышленности, приборостроения, электроники и др. отраслей.

Важно всем нам помнить и дорожить тем, что в соответствии с двумя отраслевыми десятилетними программами развития с 2000 по 2010 годы и с 2011 по 2020 годы стекольная отрасль смогла более чем в два раза увеличить собственное производство: листового стекла с 86 млн. м<sup>2</sup> до 246 млн. м<sup>2</sup>, стеклянной тары — соответственно с 5,6 млрд. шт. до 14,6 млрд. штук. По прогнозам специалистов «СтеклоСоюза» в ближайшей перспективе, начиная с 2020 года, уровень производства многих сегментов, например, листового стекла и стеклянной тары, превзойдет показатели СССР 1985 года, что в натуральных величинах составит 310 млн. м<sup>2</sup> листового стекла и 18,5 млрд. шт. стеклянной тары. Восстановлено производство отечественного пеностекла, стеклосетки, стеклоарматуры. Стекловолокно уверенно замещает импортную продукцию.

По прогнозам экспертов «СтеклоСоюза» в ближайшей перспективе начиная с 2025 года мощный рост производства листового стекла и промышленной переработки обусловлен в первую очередь возрастающим потребительским требованием к производителям различных прозрачных сложных конструкций из стекла. Доля российских изделий из стекла составляет приблизительно 95 %. За 2016–2021 годы стекольная промышленность произвела продукции на сумму, превышающую 28,1 млрд. долларов США. Одновременно отраслью куплены услуги более чем на 8,2 млрд. долларов США. Стекольная промышленность занимает одно из первых мест по инвестированию в государственный бюджет.

Конец 2021 года показал, что стекольная отрасль остро испытывает давление энергетического и финансового рынков, как результат не согласованных действий Правительства, монополий и банковского сектора экономики. Кризис распространился на базовые отрасли экономики, строительство, транспорт, сельское хозяйство. Сокращение платёжеспособного спроса, увеличение стоимости на энергоносители и снижение доступности кредитных ресурсов вынуждают компании реального сектора экономики сокращать объёмы выпуска продукции, сворачивать инвестиционные программы и уменьшать количество занятых в производстве персонала. Недостаточно прозрачные действия властных структур, приводят к требованию создать жёсткую систему государственного управления, в т. ч. и прямых затрат для поддержки реального сектора экономики. Высшим Властным структурам необходимо как можно скорее усилить административное влияние на Российские монополии, стремящихся к получению сверхприбылей, за счёт промышленного потенциала России. Без жёсткого регулирования, указанные образования способны погубить первые положительные тенденции к стабилизации и началу роста отечественного производства. Министерство финансов РФ ищет способы компенсировать вероятные потери консолидированного бюджета в условиях не стабильных мировых цен на энергоносители путём поиска альтернативных источников налоговых поступлений. Вместе с тем считаем, что принятие решений в данной сфере должны приниматься после тщательной проработки всех возможных последствий и мнения профессионального сообщества. От-

рицательную роль для развития отечественной промышленности играют непомерно высокие банковские проценты.

Взвешенные и взаимоприемлемые решения Федеральных органов исполнительной власти по указанным проблемным вопросам в интересах не сиюминутной выгоды, а в интересах развития всех производителей и Российской экономики в целом позволят ускорить процесс выхода из кризиса.

## **2. Развитие стекольной отрасли России, экспорт**

Стекольная промышленность России в настоящее время насчитывает около четырёх тысяч предприятий, в том числе более двухсот заводов стекловарения. Непрерывное производство, огромное потребление электроэнергии, более 1 млн специалистов занято в отрасли, несмотря на то, что идёт век искусственного интеллекта. 8 учебных учреждений России готовят специалистов стекольной отрасли.

Стекольная промышленность — это важное направление, укрепляющее экономику Российской Федерации. Её роль велика не только на внутреннем рынке, но и мировом. Стекольная отрасль относится к наиболее передовым отраслям в плане импортозамещения. Доля импорта по основным видам стекольной продукции у нас не более 5%. Построенные за последние 10 лет современные стекольные заводы мирового уровня позволили практически полностью заместить импорт стекла стекольной продукцией российского производства. В результате, строительное стекло является одним из немногих видов продукции российской промышленности строительных материалов, конкурентоспособных на мировых рынках и экспортируемых за рубеж.

Отечественные изделия из листового стекла строительного назначения отвечают всем международным требованиям качества и безопасности. Экспорт листового стекла увеличился примерно до 55,0 м<sup>2</sup>, составив порядка 40,0 % от годового объёма производимого стекла. Растёт экспорт прозрачных конструкций и изделий глубокой промышленной переработки. Кроме листового прозрачного стекла активно экспортируется стекло, окрашенное в массу (солнце и теплозащитное), а также высокотехнологичные стекла с покрытиями (низкоэмиссионные энергосберегающие и мультифункциональные). География поставок российского стекла очень широкая, начиная от стран ближнего зарубежья, европейских государств, Ближнего Востока, Африки, Азии.

## **3. Приоритетная работа «СтеклоСоюза» в решении острых вопросов стекольной отрасли России**

Планы «СтеклоСоюза» России базируются на государственных программах развития отраслей народного хозяйства. В структуре «СтеклоСоюза» имеются действующие департаменты развития: листового стекла и промышленной переработки стекла, стеклянной тары, медицинского стекла, свето-технического, технического, пеностекла и т. д. Учитывая высокие требования государства к экологии в 2021 году «СтеклоСоюзом» был создан комитет по экологии. Разработана программа, ведётся тесная работа с Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации, ППК Российский экологический

оператор (ППК «РЭО») и профильными надзорными ведомствами.

Ассоциация «СтеклоСоюз» России разрабатывает стратегию развития отрасли, изучая потребительский спрос на стекольном рынке. Обеспечивает стратегию информационной работой с федеральными отраслевыми Союзам и Ассоциациями на предмет роста потребления. Одной из главных задач является правовое обеспечение программ, здесь важную роль играет сотрудничество с Властными структурами: законодательными и исполнительными. СтеклоСоюз имеет свидетельство от государства на сертификацию 185 стандартов. Этот инструмент позволяет осуществлять системный контроль качества выпускаемой продукции. По мере технической подготовки стекольных заводов, мы ставим вопросы об ужесточении требований стандартов к стекольной продукции. Постоянный поиск внутренних резервов через независимый аудит на стекольных заводах позволяет находить новые возможности предприятий, внедрять их в производство. Иными словами, помогать заводам — быть конкурентоспособными и успешными. Например, девять лет назад в России отсутствовало производство пеностекла, а на 01.01.2022 года семь заводов производят стеклогранулят, два завода — стеклогравий. Работают два завода по производству листового пеностекла.

Ассоциация, хорошо понимая роль и значение международных Форумов, выставок, начиная с 2000 года принимает участие коллективным стендом в различных международных выставках Германии, Италии, Индии, Китая и др. стран. Международный стекольный Форум «Стекло и современные технологии — XXI» пользуется мировым авторитетом и является прекрасным инструментом для развития и экономического процветания наших партнёров: машиностроителей, производителей оборудования из многих развитых стран мира. Являясь организатором Форума, мы прекрасно осознаём, что через данные инструменты нам удалось сделать реконструкцию более тысячи стекольных заводов, в т.ч. двести стекловаренных. «СтеклоСоюз» России знают на мировом стекольном рынке, нам доверяют, с нами консультируются. Можно смело сказать: «СтеклоСоюз» является навигатором иностранных компаний в России для успешного развития совместного бизнеса.

Для успешной реализации поставленных задач в 2015 году Ассоциация вошла в Мировую Стекольную Ассоциацию и, являясь действительным членом указанной авторитетной структуры, проводит работу по развитию экспорта и кооперации стекольных заводов. Также представители Ассоциации «СтеклоСоюз» России входят в состав Технического комитета по стандартизации ТК 41 «Стекло» и Технического комитета 144 «Строительные материалы и изделия».

#### **4. Технологии в стекольной отрасли России.**

##### **Высокотехнологичное стекло**

Идёт век цифровых технологий, век искусственного интеллекта. Успешное развитие любой отрасли, в т. ч. стекольной, невозможно без применения новейших разработок повышения эффективности производства за счёт внутренних ресурсов. Понимая важность данного вопроса, на базе «СтеклоСоюза» России был создан департамент развития информационных технологий.

Комитеты по энергетике и экологии обеспечивают новыми технологиями заводы для роста конкурентоспособности и высокой рентабельности.

Современные разработки в сфере информационных технологий и цифровизации производственных процессов позволяют эффективно управлять ресурсами предприятия и решать указанные вопросы и проблемы. На настоящий момент мы вводим цифровое управление на одном из заводов — новосибирском заводе «Экран» и планируем применять данный вид управления на других заводах. Безусловно, на настоящем этапе, даже при цифровом управлении без человеческого ресурса не обойтись, и специалисты отрасли будут востребованы на своих рабочих местах. При изменении промышленной политики, при изменении роли ассоциации и поддержки на уровне государственного регулирования будет легко и быстро проводить в жизнь цифровые технологии — по отраслям и на уровне макроэкономики. Наиболее динамично развивающимися сегментами современных стёкол являются такие направления, как:

- противопожарное стекло;
- так называемые «умные» стёкла (в первую очередь — смарт-стекло);
- высокотехнологичные стёкла — например, электрообогреваемое стекло.

Противопожарное стекло на первый взгляд не отличить от обычного. Однако его поверхность обладает большим сопротивлением к воздействию высоких температур. При производстве стекло подвергают специальной обработке, обеспечивающей жаропрочность, препятствие распространению дыма, пламени и ядовитых газов со стороны возникновения пожара к другой стороне стекла. Противопожарное стекло сохраняет все свои качества при температуре 1000 °С. Оно подходит для использования в дверях, окнах, перегородках жилых, коммерческих и производственных зданий. Однослойное противопожарное стекло обладает такой же прозрачностью, как обычное, практически таким же весом, декоративными свойствами и всё чаще применяется в современном строительстве. Многослойное стекло (его также называют — противопожарный триплекс) состоит из нескольких листов стекла, склеенных специальной плёнкой. Пространство между ними заполняется многокомпонентным гелем, затем конструкция герметизируется. Под воздействием пламени и увеличения температуры ламинирующий слой вспенивается и образует толстый противопожарный слой, который препятствует распространению пожара.

Стекло с переменной прозрачностью (смарт-стекло) — это инновационный материал с функцией переменной прозрачности, предназначенный для мгновенного создания конфиденциальности и зонирования пространства. Между двумя слоями стекла помещается жидкокристаллическая плёнка. В выключенном режиме жидкие кристаллы рассеивают свет, поверхность остаётся матовой, абсолютно непрозрачной. При подаче электропитания кристаллы меняют своё положение и смарт-стекло становится прозрачным. При этом в обоих режимах объём пропускаемого света остаётся практически неизменным. Матовая поверхность стекла с регулируемой прозрачностью не затемняет

ет пространство.

Использование смарт-стекла открывает большие возможности для воплощения самых удивительных и смелых дизайнерских, архитектурных и рекламных решений. Его можно использовать в панорамном остеклении зданий, домашнем и офисном интерьере, при создании индивидуальных выставочных и презентационных решений — сфера применения стекла с переменной прозрачностью расширяется с каждым днём. Уникальная функция смарт-стекла для решений в области рекламы — использование его в качестве экрана обратной проекции. При проецировании изображения на «умное» стекло с другой стороны поверхности отображается картинка высочайшего разрешения. Таким образом, смарт-стекло может активно использоваться в оформлении витрин магазинов, автосалонов, ресторанов, ночных клубов и прочих заведений. Днём стекло выполняет функцию прозрачной витрины, а в тёмное время суток превращается в эффектный экран, передающий любое изображение.

Электрообогреваемое стекло — ещё одна актуальная новинка, набирающая популярность. Для современной архитектуры характерно увеличение площади остекления, что помогает создать современный облик сооружений, но при этом влечет за собой целый ряд проблем: снижение энергоэффективности конструкций, усложнение обслуживания и эксплуатации таких зданий. Ответом на требования времени стали стеклопакеты с нагревом — так называемые «окна вместо батарей». Такое стекло позволяет уйти от внешних отопительных приборов и устройств, снизить теплопотери в помещении и создать комфорт в помещениях любого типа. Оно подключается напрямую к обычной электросети, без использования дополнительных приборов и узлов. Тепловые режимы можно легко менять в зависимости от погоды и условий эксплуатации.

«СтеклоСоюз» России совместно с научно-исследовательскими институтами ведут большую работу по применению в строительстве высокоэффективных изделий и конструкций на основе стекла. По инициативе «СтеклоСоюза» России была создана рабочая группа «Промпереработка. Безопасное и противопожарное стекло» в состав которой вошли руководители НИИ, предприятий стекольной промышленности и председатели технических комитета по стандартизации ТК 465, ТК 41 «Стекло», Ассоциации потребителей и смежных производств. Рабочая группа организована в целях совершенствования и развития отечественной промпереработки стекла и содействия более широкому применению светопрозрачных конструкций, безопасного и противопожарного стекла. Работа экспертной группы по отдельным направлениям организована в рамках специализированных подгрупп. В отдельное направление выделены вопросы производства и применения защитного и специального стекла. В первую очередь это многослойные стекла, закалённые стекла и противопожарное стекло. Работа подгруппы направлена, прежде всего, на расширение рынков сбыта и увеличение объёмов применения защитных стёкол, совершенствование нормативной базы по применению изделий и конструкций из защитного стекла.

## **5. Основные цели и задачи работы в 2022 году**

В настоящее время завершилась работа по созданию 3-й Программы развития стекольной промышленности России на период 2021–2030 гг., усилия направлены на:

- разъяснение приоритетной задачи Правительства РФ — развитие промышленности России и сохранение стекольной промышленности России от поглощения иностранным капиталом;
- совершенствование вертикально-интегрированных структур по обеспечению экономических интересов заводов (сбыт, обеспечение энергоресурсов, поставки сырья и др.);
- реализация пятилетней Отраслевой Энергетической программы: «Новые технологии энергосбережения в стекольной отрасли»;
- реконструкция предприятий отрасли и создание современных производств;
- обеспечение заводов высококачественными сырьевыми материалами, оборудованием и другими услугами (проектирование, СМР) через систему Отраслевой добровольной сертификации «СтеклоРегистр»;

Как было сказано: «Российская Ассоциация объединяет практически весь спектр реального производства стекла. Союз представляет собой опорную структуру отечественной стекольной промышленности, является одним из самых динамично развивающихся Федеральных и общественных Отраслевых объединений промышленников и производителей». Созданы и успешно работают два десятилетия необходимые инструменты: отраслевые СМИ; отраслевой портал «СтеклоСоюза» России; еженедельный новостной Бюллетень. Указанные средства позволяют быстро информировать производителей и потребителей о важных событиях российского и мирового стекольного рынка, достижениях и изменениях в «правовом поле». Отраслевой конкурс «Лидер стекольной промышленности» позволяет показать потребителям и предприятиям, кто лучший за истекший год.

В 2021 году в Санкт-Петербурге в период с 13 по 17 сентября был проведён Форум «Стекло и современные технологии – XXI» — неделя российского стекла. Учёные и практики вместе в открытой дискуссии обсудили промышленные вопросы, приняли резолюцию, обозначили пути для решения Программы десятилетнего развития отрасли. Итоговым результатом совместной деятельности стали возможности вхождения стекольной промышленности по экспорту в пятёрку экспортёров, где на первых ступеньках металлургическая, химическая и стекольная отрасли. Поэтому, усилия СтеклоСоюза в сложный период развития экономики России, как и прежде направлены на партнёрство с Государством, Ассоциациями всех стран и производителями технологий, изделий из стекла, машин, оборудования. Сотрудничество Ассоциации с профессиональными объединениями позволило обеспечить заводы высококачественными сырьевыми материалами, оборудованием и другими услугами (проектирование, СМР) через систему информационного международного пространства.

Мы добились главных целей:

- динамичного развития стекольной промышленности в соответствии с требованиями глобализации мировой стекольной отрасли;
- возможности проведения аналитической и маркетинговой работы;
- увеличение экспорта;
- профессиональной подготовки специалистов всех категорий.

Последовательное совместное развитие принципов Отраслевого Международного Партнёрства позволяет разработать:

- правовые приоритеты в осуществлении бизнеса;
- укрепление финансового положения заводов и развитие их экономики;
- развитие сотрудничества с Отраслевыми Союдами-потребителями стекла и изделий из стекла.

Профессионально поставленные Ассоциацией технологические и информационные задачи, позволят предприятиям успешно преодолевать экономические трудности и уверенно отстаивать свои позиции на мировом стекольном рынке. Ассоциация «СтеклоСоюз» России, совместно с Торгово-промышленной палатой Российской Федерации (ТПП РФ), членом которой является Ассоциация и Российской академией наук (РАН), проводит большую работу по достойному проведению профессионального праздника стеклоделов России и всего мира. Миллионная армия работников стекольной промышленности достойно встречает общий праздник.

## **Разработки стеклообразных материалов для применений в фотонике**

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия



**Никоноров Николай Валентинович**

д.ф.-м.н., профессор

### **Введение**

В докладе речь пойдёт не просто о стекле, а о специальных стёклах — оптических стёклах, которые решают задачи в оптике и фотонике. По сравнению с общим объёмом выпуска стекольной продукции, включающей тарное, листовое, сортовое, светотехническое, медицинское, химико-лабораторное, стекловолокно, направление оптических стёкол занимает небольшую часть ~1–2 %. Но это крайне важный и востребованный сектор на рынке фотоники. Так стоимость килограмма оптического стекла может превышать стоимость килограмма тарного, листового или сортового стекла в сотни раз. А ассортимент оптических стёкол в ~ 20 раз превышает ассортимент неоптических стёкол. Также оптические стёкла охватывают чрезвычайно широкое разнообразие составов и легирующих добавок. Так, если для тарного, листового, сортового, светотехнического, медицинского, химико-лабораторного стекла используются только силикатные стеклообразующие составы, то для оптических стёкол используются не только силикатные, но также и фосфатные, боратные, германатные, алюминатные, теллуридные, ванадатные и т.д. стеклообразующие составы. Оптические стёкла обладают чрезвычайно разнообразным функционалом, который позволяет проводить разнообразные операции со световыми потоками: передавать световые потоки, выделять заданные спектральные диапазоны, генерировать, усиливать и модулировать свет, преобразовывать длину волны света, вращать плоскость поляризации, записывать и хранить информацию и т.д. Для этих задач стекла легируются широким спек-

тром добавок: ионами редких земель, переходных и благородных металлов, молекулярными кластерами, квантовыми точками, наночастицами и нанокристаллами (диэлектрическими и полупроводниковыми).

## **О роли оптических стёкол в фотонике**

Прежде чем говорить о современных тенденциях развития фотоники, надо остановиться на роли оптических стекол в нашей жизни.

Основоположник отечественной оптической науки и промышленности, основатель Государственного оптического института (ГОИ), академик Рождественский Д.С. в начале XX века говорил, что «... Без оптического стекла нет ни познания природы, ни власти над ней...». То есть на стадии создания оптической науки и индустрии он отводил особую роль оптическим материалам и, прежде всего, оптическим стёклам.

Основоположник отечественного оптического материаловедения академик Петровский Г.Т. во второй половине XX века говорил, что «...Оптические материалы (и прежде всего стёкла) определяют развитие и прогресс в оптической промышленности... Именно оптические свойства стекла определяют характеристики оптического прибора...».

Во втором десятилетии XXI века в соответствии с новыми вызовами в оптике и фотонике эти формулировки можно расширить на другие отрасли: «Сегодня оптические материалы определяют развитие и прогресс не только в оптике и фотонике, но также в области телекоммуникационных, информационных и компьютерных технологий, биоинженерии, медицины, освещении, микроэлектроники, энергетики будущего».

Сегодня оптические технологии вытесняют традиционные технологии. Так, например, в области хранения данных (особенно больших) объёмом несколько десятков Терабайт магнитные носители начинают вытесняться оптическими носителями (оптическими дисками), которые, помимо сохранения большого объёма информации, более долговечны и не подвержены внешним электромагнитным воздействиям, то есть они могут применяться для архивной памяти.

Сенсорные устройства разного назначения, которые раньше были основаны на электрических принципах, сегодня начинают вытесняться более чувствительными сенсорами, построенными на оптических принципах с использованием электромагнитных волн или фотонов.

Если раньше использовались катодолюминесцентные трубки для телевизоров, кинескопов дисплеев, то сегодня они полностью вытеснены оптическими плоскими дисплеями.

Механическая обработка (прежде всего резка, сварка) материалов заменяется на более точную лазерную обработку, использующую непрерывное или импульсное (фемтосекундное) лазерное излучение.

Медный кабель, который использовался для проводной связи, заменяется на оптическое волокно, которое по объёму и скорости передачи информации,

а также по помехозащищенности, намного превосходит медный провод.

Такое вытеснение традиционных технологий оптическими невозможно было бы осуществить без разработки оптических материалов, и в первую очередь, стёкол. То есть именно оптические материалы определяют конкурентные преимущества оптических технологий перед классическими.

## Хронология развития оптических стёкол

Прежде чем говорить о завтрашнем дне в области развития оптических стёкол, то есть какие они будут в XXI веке, мы должны остановиться на хронологии развития оптических материалов. Для этого надо рассмотреть номенклатуру стёкол.

На рис. 1 приведены каталоги оптических бесцветных, цветных, лазерных и специальных стёкол разных разработчиков и производителей. В среднем общая номенклатура, если отбросить повторяющиеся составы и марки, составляет очень приблизительно 350–400 марок стёкол. Это некая оценка на конец XX века. Рассмотрим, как эта номенклатура хронологически развивалась, и насколько она будет трансформироваться в XXI веке.



Рис. 1. Каталоги оптических бесцветных, цветных, лазерных и специальных (магнито-оптических, фотохромных и др.) стёкол разных компаний

На рис. 2 показана хронология развития номенклатуры оптических стёкол (синяя кривая). На этой кривой можно выделить три наиболее важные точки.

Первая — это введение понятия оптического стекла. Несмотря на то, что стекло было известно 3–5 тысяч лет назад до нашей эры, несмотря на то, что уже из стекла в XVII–XVIII веке начали изготавливаться первые оптические приборы (микроскопы, телескопы), понятие оптического стекла было введено только в середине XIX века немецкими учёными. Именно в середине XIX века были сформулированы требования не только к оптическим приборам, но и к оптическому стеклу по свильности, пузырности, однородности, ходу дисперсии и т. д. Так немецкий учёный Эрнст Аббэ предложил диаграмму дисперсий стекла, названную его именем. Отто Шотт создал промышленные технологии получения оптических стёкол высокого качества. Именем этого ученого названа самая большая компания в мире по выпуску оптического стекла — SCHOTT. Карл Цейс наладил производство оптических приборов на основе этих стёкол. Компания по выпуску оптических приборов названа в честь этого учёного-предпринимателя — Zeiss. В конце XIX века Германия становится монополистом в области производства оптических стекол и оптических приборов. В России оптического стекольного производства не существовало. Вся оптика и оптические стёкла ввозились из Германии. В России были только мастерские по ремонту оптических приборов.



Рис. 2. Хронология развития оптического стекла в мире

Вторая точка — это начало XX века. 1914 г. — начало Первой мировой войны. Германия прекращает поставки оптических приборов в страны, с которыми она воевала (Россия, Англия, Франция), а это в первую очередь бинокли, перископы и прицелы, то есть «глаза армии». Сейчас мы знаем, как это прекращение поставок называется — санкции. Поэтому царское прави-

тельство начало ставить задачу об импортозамещении — создании собственного производства оптического стекла и оптических приборов, в первую очередь военного назначения. Но, к сожалению, эту задачу царское правительство не успело решить, так как в 1917 г. началась Октябрьская революция. Но перед молодым Советским правительством встала такая же задача по импортозамещению, то есть по созданию собственного производства оптического стекла и оптических приборов. Оперативность решения этой задачи поражает. Уже в декабре 1918 г. в Петрограде создаётся ГОИ под руководством академика Рождественского Д.С. Он приглашает известных учёных Качалова Н.Н. и Гребенщикова И.В. для решения этой задачи. И она была решена в кратчайшие сроки. Так в 1923 г. в Петрограде на Обуховских заводах был осуществлён не лабораторный, а промышленный выпуск собственного оптического стекла.

Мы видим, что номенклатура оптических стёкол стремительно растёт, поскольку разворачивался широкий спектр задач, которые решались с помощью оптического стекла. Были разработаны не только бесцветные оптические стёкла, но также и цветные, лазерные, магнитооптические, фотохромные, ионообменные, волоконные, радиационно-стойкие и т. д., при этом был задействован широкий спектр стеклообразных матриц как оксидных (силикатных, фосфатных, боратных, германатных), так и бескислородных (фторидных, халькогенидных). Во второй половине был разработан принципиально новый класс стеклообразных материалов, представляющих собой «смесь» кристаллов и стёкол — стеклокристаллические материалы (ситаллы). То есть, когда в стеклообразной матрице за счёт термо-индуцированной кристаллизации в стекле вырастают микро- или нанокристаллы. При этом в зависимости от состава стеклообразной матрицы активатор, например, редкоземельный ион, может оставаться в стеклообразной матрице или введен в кристаллическую фазу. К концу XX века для реализации широкого функционала в состав оптических стёкол стала входить большая часть элементов Периодической системы Менделеева Д.И.

Необходимо остановиться на третьей точке. Мы видим, что к концу XX века и к началу XXI века рост номенклатуры стёкол (синяя кривая) замедляется и выходит на насыщение. Рассмотрим причины такого замедления.

Следует отметить, что одновременно в конце XX века стали разрабатываться принципиально новые оптические материалы на новой идеологии (красная кривая): оптические керамики, гибриды, метаматериалы (Веселаго В., Яблонович Э.), квазикристаллы (Шехтман Д., Нобелевский лауреат), графены (Гейм А. и Новосёлов К., Нобелевские лауреаты). Несмотря на их большое разнообразие, доля этих материалов среди оптических материалов пока мала. На коммерческий рынок они ещё не вышли, и они никак не могли конкурировать и влиять на ход синей кривой. Причины замедления синей кривой более глобальны. И к ним можно отнести следующие:

1) *Технологии*: появились новые технологии формообразования, которые стали сокращать ассортимент стёкол. То есть, например, вместо несколько

линз и, соответственно, типов стёкол (крон, флинт) в оптическом приборе для получения качественного изображения можно использовать их меньшее количество за счёт совершенствования и внедрения принципиально новых технологий формообразования и методов обработки оптических элементов. К этим технологиям можно отнести магнитореологическую обработку, пресование, моллирование, электроэрозионную и термохимическую обработку, ионный обмен, плазменную, ионную и лазерную обработку, 3D печать.

2) *Экология*: проблемы защиты окружающей среды, связанные с производством и утилизацией стёкол, содержащих вредные и токсичные компоненты (Pb, Cd, Se, As, Tl, Th и т.д.). Ассортимент стёкол, содержащих вредные компоненты, резко сократился.

3) *Электроника*: появились матрицы фотодиодов и программное обеспечение, которые позволили корректировать аберрации и получать качественное изображение. То есть инновационная электроника стала коренным образом улучшать плохое оптическое изображение. Необходимость в дополнительных линзах и, соответственно, стёклах стала отсутствовать.

## **Тренды развития оптики и фотоники в XXI веке**

Чтобы ответить, какие будут оптические материалы в XXI веке, нужно определить ключевые тренды развития оптики и фотоники XXI века. Именно под эти тренды и должны быть «заточены» оптические материалы.

Можно выделить следующие основные направления развития оптики и фотоники в XXI веке:

- оптические элементы и устройства сверх больших размеров (использование: крупногабаритная оптика в астрономии, космосе, лазерном термоядерном синтезе, фотолитографии и т. д.);
- миниатюризация оптических элементов и устройств (использование: мини- и микрооптика и лазерные источники в летательных аппаратах, мобильных системах и камерах, 3D оцифровка пространства и т. д.);
- интеграция оптических элементов и устройств на единой платформе (использование: оптические интегральные схемы, лаборатории на чипе для биологии, медицины и т. д.);
- сверхтонкие, сверхпрочные и сверхгибкие оптические элементы (использование: гибкие дисплеи, рулонная оптика);
- квантовые технологии (использование: вычисления, коммуникации, сенсорика);
- гипер-характеристики и рекордная размерность (для скоростной передачи информации, памяти, мощности), например, сверхмалые: нано-, пико-, фемто-, атто-, зепто- (ns, ps, fs, as, nV, nW...) или сверхбольшие: гига-, тера-, пета-, экса- (Tb/s, TB, PB, TW, PW ...). Эти приставки начали встречаться только в конце XX века.

Современные оптические материалы ориентированы на перечисленные тренды. Следующие три примера иллюстрируют последний тренд, связанный со сверхбольшими размерностями.

### Пример 1: Тераватты

В конце XX века в мире стала активно раскручиваться идея новых видов энергии, которые альтернативны углеводородам. Одним из актуальных направлений — это высвобождение гигантской энергии в результате управляемого термоядерного синтеза. Одним из подходов для реализации этой задачи явился лазерный термоядерный синтез. И на рубеже XX–XXI века стали строиться большие лазерные установки. Установки были настолько уникальными и гигантскими, что их стали называть собственными именами: “Nova” (в LLNL, USA), “Omega” (в University of Rochester, USA), “NIF” (в LLNL, USA), “Gekko” (Osaka, Japan), “Febus” (France), “Искра” (в ВНИИЭФ, Саров, Россия). Такие установки состоят из десятков мощных усилительных каналов длиной до 300 м. В каждом канале для усиления используются несколько десятков лазерных усилителей. В каждом усилителе стоит по несколько элементов из неодимового стекла апертурой до 900 x 500 x 60 мм (Рис. 3). К этим стёклам предъявляются требования по свильности, пузырности, однородности, поглощающим примесям (ОН-группы, платина), которые гораздо жёстче, чем для обычных оптических стёкол. Общая мощность установок достигает сотни Тераватт и даже единицы Петаватт. Реализация таких гигантских мощностей была бы невозможна без создания специальных фосфатных стёкол, активированных неодимом.



Рис. 3. Сверхмощный лазер для лазерного термоядерного синтеза “NIF” (США)

**Пример 2: Терабиты**

В 1966 г. Као Ч. (Нобелевский лауреат) из STS Laboratory представил оптические нити (прообраз оптического волокна) из обычного стекла, которые имели затухание 1000 дБ/км из-за примесей, в то время как затухание в коаксиальном медном кабеле составляло всего 5–10 дБ/км. Существовало две глобальных проблемы при разработке оптических систем передачи данных: источник света и носитель сигнала. Первая разрешилась с изобретением лазеров в 1960 году, вторая — с появлением высококачественного оптического кварцевого волокна в 1970 году. Это была разработка Corning Inc. Затухание в таких оптических волокнах составляло около 20 дБ/км, что было вполне приемлемым для передачи сигнала в телекоммуникационных системах. Скорость передачи информации таких систем первого поколения составляла 45 Мбит/с на расстояние десятки километров. Сейчас, благодаря разработке современных технологий синтеза преформ (MCVD) и вытяжки волокна, оптические кварцевые волокна имеют рекордно малые потери, приближающиеся к теоретическому пределу (0.2 дБ/км), что позволяет прокладывать волоконные оптические кабели без усилителей и регенераторов на сотни километров. Сегодня современные технологии позволяют достигнуть высоких скоростей передачи информации в одном спектральном канале (более 140 Гбит/сек), а технологии спектрального мультиплексирования позволяют реализовывать сотни спектральных каналов в одном волокне. На сегодняшний день в оптическом волокне достигнут рекордный объём передаваемой информации 319 Тбит/сек на расстоянии до 3000 км (рис. 4). Реализация таких гигантских объёмов передаваемой информации в секунду по одному волокну была бы невозможна без создания высокочистых кварцевых волокон с особым ходом дисперсии и разработки архитектуры волокна со специальным профилем показателя преломления.



Рис. 4. Гигантские объёмы информации и с большой скоростью могут быть переданы с помощью оптического кварцевого волокна на большие расстояния (компания NICT, Япония)

### Пример 3: Терабайты

Сегодня оптические носители информации успешно конкурируют с магнитными носителями. Их основное преимущество — это защищённость от электромагнитных полей, воздействия температуры, влаги и других факторов. Следующий пример иллюстрирует использование кварцевого стекла для архивной памяти. Для записи информации в кварцевом стекле используется лазерное излучение фемтосекундной длительности. Воздействие лазерного излучения приводит к изменению плотности кварцевого стекла в наноразмерных объёмах. Температурная стабильность записанной информации составляет 1000 °С. На рис. 5 показана схема записи и оптический носитель для хранения огромного объёма информации в формате 5D. Эти работы активно ведутся в University of Southampton (UK) и в МХТУ им. Менделеева. Показано, что такая технология позволяет реализовывать архивную память гигантских объёмов (360 Терабайт). По оценкам учёных из University of Southampton на кварцевый диск размером несколько сантиметров можно записать практически «всю историю мира», при этом срок хранения информации практически не ограничен (миллиарды лет). Реализация такой архивной памяти гигантских объёмов была бы невозможна без создания высокочистых кварцевых стёкол.

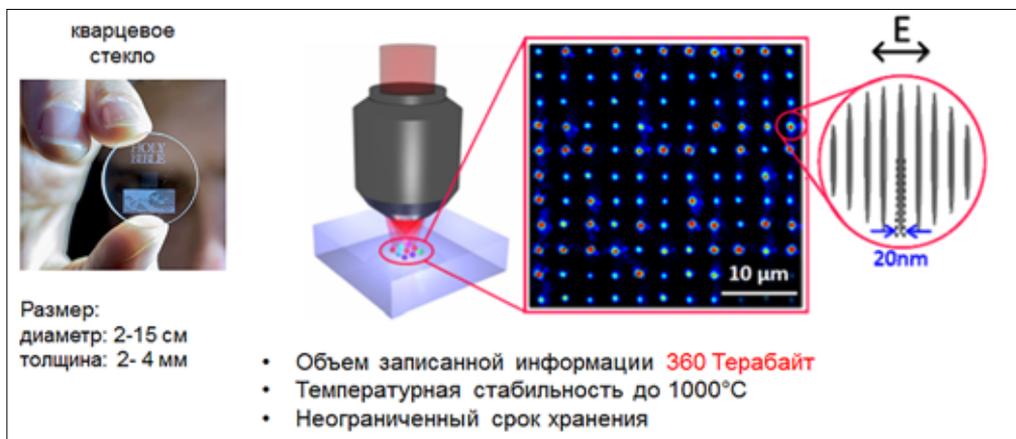


Рис. 5. Носитель на основе кварцевого стекла для вечного хранения (архивная память) огромного объёма информации в формате 5D, на который можно записать «всю историю мира». University of Southampton (UK)

### Стёкла для фотоники в XXI веке

Новые тренды в развитии оптики и фотоники XXI века, перечисленные выше, позволяют ответить на вопрос: «А какие стёкла будут в XXI веке, то есть какие стёкла будут обеспечивать эти тренды?». Можно выделить несколько ключевых направлений. Это:

1) разработка стёкол и стеклокерамик, способствующих миниатюризации оптических и фотонных элементов, приборов и систем с целью уменьшения их массогабаритных характеристик, энергопотребления и управляющих воздействий;

2) расширение функционального диапазона работы стёкол и стеклокерамик. На смену традиционным оптическим материалам должны прийти наноматериалы, обладающие уникальными квантово-размерными характеристиками, и метаматериалы, обладающие физическими свойствами, которые не встречаются в природе (отрицательной диэлектрической и магнитной проницаемостью). Должны быть созданы не только лабораторные образцы этих материалов, а разработаны их промышленные технологии.

3) разработка материалов, позволяющих проводить гибридную и монолитную интеграцию оптических и фотонных элементов, приборов и систем на единой подложке;

4) разработка материалов со сверхбыстрым (фс) переключением для создания полностью оптических устройств управления сигналом;

5) разработка материалов с низким уровнем энергии управляющих сигналов (ФДж);

6) разработка сверхчистых стёкол с рекордно низкими потерями и специальным ходом дисперсии для волоконных линий связи и фотолитографии;

7) разработка стёкол для микро-структурированных и фотонно-кристаллических оптических волокон, в том числе активированных для волоконных лазеров и сенсоров;

8) разработка стёкол и стеклокерамик, в том числе активированных, для получения крупногабаритных оптических элементов высокого оптического качества (лазерный термоядерный синтез, фотолитография, астрономическая оптика);

9) разработка гибридных материалов типа «стекло-полимер» для сверхлёгких оптических элементов (авионика, космос);

10) разработка сверхпрочных стёкол и стеклокерамик (авионика, глубоководные и космические аппараты);

11) разработка сверхтонких крупногабаритных стеклянных панелей (дисплеи, солнечные батареи, гибкая и рулонная оптика);

12) разработка стёкол с низкими температурами формования и молирования и особым ходом дисперсии (микрооптика);

13) разработка стёкол и стеклокерамик, работающих в среднем и дальнем ИК спектральном диапазоне, а также в ТГц диапазоне.

## **Разработки стёкол для фотоники в России**

Возникает вопрос о сегодняшнем состоянии индустрии оптического стекла в России. К вышеперечисленным трём общим причинам по уменьшению ассортимента оптических стекол у нас добавилась ещё одна — сильное ослаб-

ление оптической отрасли в России в 90-е годы и, соответственно, заметное сокращение номенклатуры оптических стёкол. Так, например, только в СССР силами ГОИ им. С.И. Вавилова, Лыткаринского завода оптического стекла и Изюмского приборостроительного завода к 1991 г. выпускалось 120 марок оптического бесцветного стекла и 155 марок оптического цветного и специального (фотохромного, магнитооптического, халькогенидного и т. д.) стекла. Сейчас в России флагман индустрии оптических стёкол, Лыткаринский завод оптического стекла, выпускает сильно сокращённую номенклатуру стёкол (несколько десятков). К ним относятся:

- оптические бесцветные стёкла (К, БК, ТК, КФ, Ф, ТФ, СТК);
- оптические цветные стёкла (ЖС, ИКС, НС, ОС, КС, БС);
- оптические ситаллы (СО-115М);
- радиационно-стойкие стёкла (К108, 208);
- лазерные стёкла.

Отличительной особенностью этого предприятия является крупнотоннажное производство лазерных стёкол, радиационно-стойких стёкол и оптических ситаллов. Более 30% мирового производства оптики для крупногабаритных телескопов сконцентрировано на этом предприятии.

Сегодня можно выделить несколько центров, которые не только сохранили свои компетенции в области оптического стекла, но и предлагают новые разработки на рынке оптической индустрии. К ним можно отнести:

- НПО ГОИ им. С.И. Вавилова, которое ведёт разработки в области кварцевых (в том числе крупногабаритных) и халькогенидных стёкол, стеклокристаллических материалов, волоконных световодов (ультрафиолетовых, анизотропных, радиационно-стойких, высокопрочных и микро-структурированных);
- Институт химии ДВО РАН, СПб политехнический университет, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН ведут разработки в области фторидных и халькогенидных стёкол и волоконных световодов на их основе;
- РХТУ им. Д.И. Менделеева, СПб ГТУ, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, университет ИТМО ведут разработки функциональных стёкол и стеклокерамик для задач фотоники.

## **Разработки оптических стёкол в университете ИТМО**

Рассмотрим новые разработки стёкол и стеклокерамик для фотоники примере университета ИТМО. Университет имеет современную базу для разработки стекол и стеклокерамик нового поколения. Это химико-технологическое оборудование для синтеза стёкол, оптико-физическое оборудование и методы исследования физико-химических свойств, включающих рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию, оптическую спектроскопию, волноводную спектроскопию,

ИК-Фурье спектроскопию, рамановскую спектроскопию, рефрактометрию, интерферометрию, микроскопию, поляриметрию, фотометрию, Z-сканирование, лазерно-индуцированную искровую спектроскопию и др.

В университете разработана широкая линейка стёкол нового поколения:

- лазерные высококонцентрированные стёкла и стеклокерамики, активированные редкоземельными ионами, для мини- и микролазеров ближнего ИК диапазона;
- стёкла с нанокристаллами рубина для лазеров красного диапазона спектра, используемых в медицине и косметологии;
- магнитооптические стёкла, реализующих эффект Фарадея, для оптических изоляторов и волоконных датчиков магнитных и электрических полей;
- нелинейно-оптические стёкла с нанокристаллами галогенидов и халькогенидов металлов для фильтров-лимитеров, защищающих органы зрения и фотоприёмники от действия импульсного лазерного излучения;
- плазмонные стёкла, легированные наночастицами серебра и меди, для химических и биологических сенсоров;
- люминесцентные стёкла, легированные ионами редких земель и переходных металлов, в том числе стёкла с нанокристаллами перовскитов, для люминофоров и маркеров;
- ионообменные и сверхпрочные стёкла для планарных волноводов и градиентных оптических элементов, а также сверхтонких дисплеев и защитных стёкол солнечных батарей;
- фото-структурируемые стёкла для «лабораторий на чипе» и микросистем полного анализа;
- фотохромные и мультихромные стёкла для архивной памяти, оптической записи монохромного и цветного изображения;
- фото-термо-рефрактивные стёкла для записи объёмных фазовых голограмм.

Отличительной особенностью разработок университета ИТМО является создание не только стёкол, но и оптических элементов и устройств на их основе, так как Заказчику надо продемонстрировать не сам оптический материал (стекло) и его характеристики, а как этот материал работает в конкретном устройстве, и какие конкурентные преимущества, по сравнению с известными аналогами, он даст Заказчику. Поэтому выходной продукцией университета ИТМО являются не только материалы, но и элементы и устройства на их основе. Так, например, на основе разработанного в университете фото-термо-рефрактивного стекла создана линейка голографических оптических элементов и устройств фотоники нового поколения:

- сверхузкополосные фильтры для повышения спектральной яркости излучения и температурной стабилизации длины волны лазеров, в том числе полупроводниковых;

- объёмные брэгговские решётки для одночастотных лазерных источников, применяемых в квантовых коммуникациях;
- голографические призмы для калибровки углоизмерительных и углозадающих приборов навигации;
- сумматоры мощных лазерных пучков;
- чирпированные решётки для компрессии световых импульсов и получения сверхкоротких лазерных импульсов фемтосекундной длительности;
- метки для голографических коллимационных лазерных прицелов;
- дисплеи и очки дополненной реальности и т. д.

Разработанные в университете ИТМО новые стёкла, элементы и устройства на их основе позволяют успешно конкурировать на мировом рынке фотоники.

## **Подготовка кадров**

Помимо трендов фотоники и направлений развития стекольной науки и индустрии необходимо остановиться на подготовке высококвалифицированных кадров по фотонике, которые должны обеспечивать и развивать эти тренды в XXI веке.

Сегодня в мире более 2000 университетов ведут подготовку специалистов по направлению Фотоника: В России эта цифра составляет примерно 40 вузов. Однако число университетов, которые ведут подготовку кадров по материалам для фотоники, включая стекольные направления, не более 20. Среди них можно выделить три ключевых университета (РХТУ им. Д.И. Менделеева, СПбТУ и Университет ИТМО), которые ведут подготовку специалистов по стеклу и стеклокерамикам для задач фотоники.

Рассмотрим подготовку кадров по стеклам и стеклокерамикам для фотоники на примере университета ИТМО. Университет имеет три ступени подготовки кадров высшей квалификации:

1) бакалавратура. Образовательная программа «Фотоника и оптоинформатика», специализация — «Материалы и технологии фотоники (выпуск ~10 чел. в год);

2) магистратура. Образовательная программа «Квантовые и фемто-технологии», две специализации: «Оптические материалы и технологии», «Advanced materials and technologies for photonics» (реализуется на английском языке) (выпуск ~10 чел. в год);

3) аспирантура. Специальности 1.3.6 — «Оптика» и 2.2.7 — «Фотоника».

Образовательная магистерская программа формируется совместно с Работодателями, когда Работодатели формулируют требования к компетенциям, которыми должны владеть выпускники университета ИТМО, то есть с какими компетенциями Работодатель хочет видеть у себя на предприятиях

выпускников. В соответствии с сформулированными компетенциями формируются учебные дисциплины. Следует отметить, что выпускники, прошедшие подготовку по перечисленным образовательным программам, хорошо знают не только физику и химию стекла, основы его синтеза и обработки, но также и оптику, фотонику, конструирование оптических элементов, приборов и устройств, а также информатику, программирование, менеджмент и иностранный язык. С такими широкими востребованными компетенциями выпускники находят работу не только на чисто стекольных предприятиях, но и предприятиях оптической индустрии широкого профиля, связанных с «железом» (конструированием, изготовлением, тестированием и т.д. оптических приборов и комплексов) и информационными технологиями.

Важным является вопрос, где работают выпускники, прошедшие подготовку по перечисленным направлениям, то есть какие компании в области фотоники предоставляют рабочие места. Прежде всего надо выделить компании малого и среднего бизнеса: ООО «Смартс-Кванттелеком», ООО «Тидекс», ООО «Элан», АО «ЛЛС» и др. (более 50 компаний).

Далее это крупные компании, институты РАН и отраслевые институты и университеты: НТО «ИРЭ-Полюс», «Авеста-Проект», ЛЗОС, НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», НИИ ОЭП, Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», Корпорация «Комета», ВНИИ автоматики им. Н.Л. Духова, ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, ФИАН им. П.Н. Лебедева, СПб политехнический университет, СПб технологический университет и др. (более 20).

Выпускники перечисленных образовательных программ работают в более чем 20 зарубежных университетах, например: Aalto University (Finland), ETH — Swiss Federal Institute of Technology in Zurich (Switzerland), University of Arizona (USA), Technical University of Delft, (The Netherland), Technical University of Eindhoven (The Netherland), University of Eastern Finland, University of Tampere (Finland), University of Southampton (UK), University of Central Florida (USA). Также выпускники работают в ведущих зарубежных компаниях: Thermo Fisher Scientific (Switzerland), Samsung (Korea), Corning (USA), IPG (USA), Microsoft (USA).

Таким образом, сегодня востребована в оптической индустрии не только университетская стекольная наука и её продукция, но и выпускники высокой квалификации с широким профилем компетенций.

## **Заключение**

В заключении можно привести тезис, высказанный в начале XXI века основоположником волоконной оптики в СССР и РФ, академиком Диановым Е.М. «... мы на пороге Тера-эры...». Сегодня этот тезис можно продолжить «... мы на пороге Тера- и Пета-эры СТЕКЛА...». Именно стекло лежит в основе развития оптики и фотоники, а также телекоммуникационных, информационных, компьютерных и квантовых технологий, биоинженерии, медицины, освещения, микроэлектроники и энергетики XXI века. То есть у СТЕКЛА есть будущее...

## **Пеностекло: путь в будущее**

ООО «КТБ НИИЖБ»



**Орлов Александр Дмитриевич**

Пеностекло — это не только материал, переживший не одну реинкарнацию, но и история его создателей и энтузиастов. После тридцати лет реформ и сокращений нашу прикладную науку спасает то, что она, по известному замечанию Ньютона, «стоит на плечах гигантов», создавших индустриальную технологию стекла в прошлом веке. Потери отраслевых научных кадров и организаций составили больше 90%, и только определенная избыточность советской науки позволила сохранить возвратный потенциал на базовых направлениях.

Поэтому позвольте начать доклад со ссылки на основателей — а именно на первую в нашей стране публикацию по пеностеклу Исаака Ильича Китайгородского в журнале «Стекольная промышленность» начала 1940 года. [1] В этой маленькой, на страницу, публикации, заложена комплексная программа по превращению пеностекла из лабораторного образца в массовую продукцию.

Создание пеностекла знаменательно тем, не было ни «научным подвигом», ни «гениальным открытием одиночки». Технология пеностекла была результатом профессионализма, причём профессионализма массового. Профессионализма всей отечественной научной школы стеклоделия. Здесь не нужно импортзамещения — поскольку не было импорта ни оборудования, ни технологий. И если истоки пеностекла ещё можно свести к определённому узкому кругу людей и организаций, то сегодня в известном списке редактора журнала «Стекло мира» В.Н. Болотина содержатся сотни имен и проектов. Этот список в несколько раз превышает объем этого доклада. Да, не все проекты вышли за пределы лаборатории, немногие дошли до опытно-промышленной стадии, но устойчивый интерес к пеностеклу — это больше, чем случайность или науч-

ная мода.

Итак, что в пеностекле главное? Вот определение Китайгородского 1940 года: «Пеностеклом называется стекловидная масса, в которую заключено множество закрытых пор определённого размера, отделённых друг от друга тонкими и тончайшими стенками».

Таким образом, первый атрибут пеностекла — это стеклофаза, состав и свойства которой определяют технологию и сырьевую базу. Вторым атрибутом — закрытоячеистая структура, состоящая из замкнутых пор (cellular glass), герметически изолированных друг от друга и внешней среды.

Как видим, самое ценное в пеностекле — его закрытопористая структура из герметичных ячеек, буквально запаянных, как ампулы.

И если другие теплоизоляторы — дисперсные системы с открытым и проницаемым для воздуха и влаги поровым пространством, склонные к накоплению сорбционной влаги, то пеностекло — полностью непроницаемая структура, исключая любой массообмен, и особенно эффективная во влажной среде, где большинство материалов, тот же цементный камень, работают скорее как сорбенты и капиллярные проводники влаги, увеличивая теплопроводность на десятки процентов. Иначе говоря, во влажных условиях эксплуатации, а это, по СП по тепловой защите зданий, большая часть нашей страны, эффективность пеностекла можно смело множить на два.

История пеностекла начиналась как триумф науки, но продолжилась как парадокс рынка. После дебюта пеностекла в американском военном судостроении в качестве влагостойкой теплоизоляции и огнезащиты, производства блочного пеностекла возникли во всех странах с развитым стекольным производством и прикладной наукой.

По сравнению с началом 50-х, когда вышла первая монография Китайгородского по пеностеклу [2], удалось снизить плотность почти вдвое — с 250–200 до 120–150 кг/м<sup>3</sup> и создать крупные производства с туннельными печами на десятки тысяч кубометров в год.

Но уже на рубеже 70-х годов построенные по всему миру производства пеностекла линии были остановлены, а пеностекло, с его уникальными свойствами, уступило рынок более дешёвым, хотя и менее долговечным материалам, стало «нишевым» продуктом, производство которого, впрочем, никогда не прекращалось.

Возможно ли возвращение пеностекла на рынок массового строительства, или нас ждёт нескончаемый «минватный век»?

В 70-е пеностекло со всем комплексом свойств оказалось «слишком идеальным» материалом, многие его свойства казались избыточными на фоне суррогатов и паллиативов.

В результате пеностекло вытеснили более дешёвые и технологичные материалы массового сборного строительства — керамзитобетоны и ячеистые бетоны, а также «эффективные теплоизоляторы» — пенопласты и штапельное стекловолокно. Но сегодня эти конкуренты пеностекла исчерпали свой потен-

циал роста: объёмы производства достигли максимума, стать дешевле и лучше они уже не могут.

Напротив, потенциал пеностекольных материалов далёк от исчерпания, и глобальные экономические тренды, такие, как борьба с углеродным следом, возврат от полимерной тары к стеклу, работают на пеностекло.

Если в 70-х годах для сборно-панельного строительства было достаточно однослойной стены из керамзитобетона, то повышение требований к теплозащите зданий породило проблему многослойных стен. Идущее в мире ужесточение КОМПЛЕКСА нормативных требований к теплофизике, долговечности, огнестойкости и биостойкости ограждений также повышает актуальность пеностекла и строительных материалов на его основе.

Таким образом, в контексте «зелёного строительства» пеностекло и пеностекольные материалы побеждают, спрос на пеностекольные материалы в строительстве ожидаемо растёт.

Одновременно уходят факторы, в своё время помешавшие пеностеклу удержать позиции в строительстве.

Прежде всего, уходит главное ограничение — узкая сырьевая база стеклобоя. Глобальный переход к полной централизованной переработке бытовых отходов создаёт громадные объёмы смешанного и загрязнённого стеклобоя. 1 тонна ТБО — это 100 кг стеклобоя. Подготовленная Ростехом переработка 20 млн тонн городского мусора в европейской части РФ — это 2 млн тонн практически бесплатного стеклобоя, то есть не менее 10 млн м<sup>3</sup> пеностекольных материалов в год. А это треть рынка пеноблоков — главного строительного суррогата нашего века.

Но сырьё для пеностекла — не только стеклобой, но широкий спектр местного минерального и техногенного сырья — вулканических стёкол (перлиты, обсидианы, пемзы, туфы), кремнистых пород, отходов обогащения рудных материалов [3].

Щелочная технология пеностекла из сырья с активным кремнеземом хорошо известна, в том числе и в опытно-промышленном варианте, но 12–15% щелочей через едкий натр — это дорого. Снижая содержание натрия, мы теряем главное преимущество пеностекла — лёгкость. Однако есть пути, позволяющие перейти от едкого натра к кальцинированной соде, а также сырьё — такое как вулканические породы, содержащие в себе 4–6% щелочных оксидов.

Таким образом, новое поколение технологий пеностекла из минерального сырья — это снижение расхода и удешевление щелочных компонентов, адаптация к местному сырью.

Второе звено пеностекольного ренессанса — масштабный фактор. Для входа на рынок материалов для массового строительства нужно преодолеть инвестиционный барьер — задействовать масштабный фактор, выйти на объёмы, соизмеримые с выпуском конкурирующих материалов. Дополнительная проблема заключается в консерватизме рынка стройматериалов и, соответственно, инвесторов.

При массовом производстве свыше 100 тыс. м<sup>3</sup> в год себестоимость пеностеклогранулята снижается до уровня керамзита, себестоимость блочного пеностекла при массовом производстве падает до 10–15 тысяч рублей за м<sup>3</sup>. Главное условие — преодолеть инвестиционный порог создания крупного производства.

Создание крупных типовых промышленных линий – проблема решаемая, так как технология состоит из типовых технологических операций и вполне реализуема на серийно производимом в РФ оборудовании.

Единственным нестандартным оборудованием остаются агрегаты обжига — барабанные печи косвенного нагрева для стеклогранул и туннельные печи для блочного материала. К сожалению, старые специалисты и коллективы ушли, и готовых решений «под ключ», о которых мечтают банки и инвесторы, тут нет.

Пока есть малотоннажные агрегаты образцы с крайне дорогим электронагревом, неспособные обеспечить потребности среднего домостроительного комбината. Создание энергоэффективного и производительного агрегата обжига на газе с учётом специфики пеностекла — задача неочевидная, так как выходит за рамки машиностроения и слишком тесно связана с технологией пеностекла. Благодаря непосредственному опыту работы на стекольном производстве, а также в уникальном коллективе Государственного Института Стекла в 80-е годы, опыт постройки и эксплуатации целого ряда вращающихся печей, мне удалось спроектировать печь обжига для гранулированного пеностекла на 50 тысяч кубометров пеностеклогранул в год, как основу для типовой промышленной линии.

Думаю, что выпуск отечественных туннельных печей для пеностеклощепня, а в перспективе — и по выпуску блочного пеностекла непрерывной лентой также вполне реален.

Третий фактор реванша пеностекла — встраивание (интеграция) пеностекла и пеностекольных продуктов в технологии индустриального строительства. Конечному потребителю нужны не отдельные материалы, а квадратные метры по минимальной цене и в минимальный срок.

Магистральный путь интеграции пеностекла в массовое строительство — лёгкие синтактные бетоны на пеностеклогрануляте. Бетон класса В2,5–3,5 плотностью 500–600 кг/м<sup>3</sup> — это идеально технологичная однослойная стена толщиной всего 0,4 м. [4]

Но блочное пеностекло создает для строителя и архитектора не меньшие возможности. 120 мм блочного пеностекла втрое повышают тепловое сопротивление стены в старом жилищном фонде, а стоимость монтажа ненамного превысит цену капремонта фасада.

Как видим, сегодня в пользу возвращения пеностекла в строительство играют факторы экологии, сырьевой базы, масштаба выпуска. Но главная гарантия успеха — фактор накопленного задела по НИР и НИОКР, изученность сырьевой базы, высокая готовность ряда пеностекольных технологий к внедрению и масштабированию.

Пеностекло возвращается.

## **Литература**

1. *Китайгородский И.И.* Пеностекло. Стекольная промышленность № 1, 1940, с.22. М.: Гизлегпром, 1940, 80 с.
2. *Китайгородский И. И., Кешищян Т.Н.* Пеностекло. Москва, Промстройиздат, 1953, 80 с.
3. *Орлов А.Д.* Оптимизированная одностадийная технология гранулированного пеностекла на основе низкотемпературного синтеза стеклофазы. — Строительные материалы, 2015, № 1 (721), С. 24–27.
4. *Орлов А.Д.* Пеностеклокерамические заполнители бетонов, как сырьевая база индустриального домостроения — пленарный доклад на межд. конф. CPI-WORLDWIDE The Leading Trade Journals for the Concrete Industry International Concrete Conferences & Exhibitions ICCX Russia (St. Petersburg), Декабрь 7–10, 2021.

## **Стёкла специального назначения: от исследований и разработок до практического применения**



### **Арбузов Валерий Иванович**

д.ф.-м.н., профессор

Санкт-Петербургский государственный университет  
гражданской авиации, Санкт-Петербург

АО «НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»,  
Санкт-Петербург

*«Без оптического стекла нет ни познания  
природы, ни власти над ней».*

Академик Д.С. Рождественский

УДК 666.22

### **Аннотация**

Представлен краткий обзор исследований ГОИ им. С.И. Вавилова по разработке сцинтилляционного церийсодержащего стекла для высокоскоростного детектирования нейтронов, бесцветного тяжёлого фосфатного лучезащитного стекла с повышенной радиационно-оптической устойчивостью, новой промышленной технологии производства высококачественного неодимового лазерного стекла для крупногабаритных активных элементов мощных многоканальных высокоэнергетических импульсных усилителей излучения. Описаны полученные результаты и охарактеризованы области применения стёкол трёх видов.

**Ключевые слова:** сцинтиллирующее стекло; световыход сцинтилляций; детектирование нейтронов; смотровые радиационно-защитные окна; лучезащитные стёкла; радиационностойкие тяжёлые фосфатные флинты; лазерное неодимовое стекло; эффективность люминесценции; лучевая стойкость; крупногабаритные активные элементы; многоканальные высокоэнергетические импульсные усилители излучения.

## Введение

На рубеже 20 и 21 веков в атомной и ядерной областях России возникли задачи, требовавшие решения в области оптического материаловедения. В частности, у специалистов в указанных областях сформировалась устойчивая нужда в:

1. Отечественном сцинтиллирующем стекле с высоким световыходом для высокоскоростных детекторов нейтронов.

2. Бесцветном многосвинцовом лучезащитном стекле с повышенной радиационно-оптической устойчивостью (РОУ) для смотровых радиационно-защитных окон (СРЗО) «горячих» камер.

3. Новой технологии получения высококачественного лазерного неодимового стекла для крупногабаритных активных элементов (КАЭ) мощных многоканальных высокоэнергетических импульсных усилителей излучения (ММВИУИ).

Статья представляет собой краткий обзор научно-исследовательских и технологических работ, которыми руководил автор и которые благодаря использованию не только общепринятых, но и нетрадиционных подходов к решению научно-технических проблем привели к положительным результатам и их использованию на практике.

## 1. Отечественное сцинтиллирующее стекло [1–12]

В России стёкла для высокоскоростных детекторов нейтронов практически не производились, поэтому их приходилось покупать за рубежом. Однако зарубежные стёкла были дороги, а их световыход варьировался от варки к варке. Было ясно, что требуется своё стекло, и что оно должно быть активировано ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , поскольку время жизни их люминесценции минимально среди всех возможных активаторов.

Приступая к разработке состава сцинтиллирующего церийсодержащего стекла, мы принимали в расчёт две особенности церия как активатора сцинтиллирующего стекла. Во-первых, люминесценция  $\text{Ce}^{3+}$  может быть сильно подвержена температурному тушению, поскольку она обусловлена межконфигурационными переходами электронов **4d** – **5f**. Поэтому требовалось опробовать разные модифицирующие добавки сетки стекла, без которых невозможно ввести редкоземельный активатор в жёсткую структуру  $\text{SiO}_2$ , и выбрать ту из них, стекло с которой будет характеризоваться минимальным тушением люминесценции при комнатной температуре. Во-вторых, в силикатных

стёклах церий при варке в нейтральных условиях реализуется в своих обоих зарядовых состояниях  $\text{Ce}^3$  и  $\text{Ce}^{4+}$ . Было установлено, что в зарубежном стекле NE-905 распределение церия по зарядовым состояниям близко к 50 : 50. Поэтому даже слабое смещение равновесия в ту или иную сторону может приводить к вариациям световыхода сцинтилляций от варки к варке, что, по-видимому, и было характерно для стекла NE-905. В связи с этим стёкла варились нами в жёстких восстановительных условиях, для чего в шихту добавлялся сахар или порошок алюминия в таком количестве, чтобы до (95–98)% церия реализовывалось в стекле в виде ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

На рис. 1 показано, как тушится люминесценция  $\text{Ce}^{3+}$  в стёклах разных составов. Видно, что при комнатной температуре квантовый выход люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в стекле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  едва достигает 5 %, в алюмосиликатном стекле  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  он равен 90 %, а в  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  — близок к 95 %. По этой причине именно литиевосиликатное стекло было выбрано в качестве базового при разработке отечественного сцинтиллирующего стекла.

Для улучшения технологичности варки в стеклообразный трисиликат лития было добавлено около 3 мол. %  $\text{MgO}$ . Стёкла варились из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CeO}_2$  по традиционной тигельной технологии с использованием электропечи с силитовыми нагревателями и кварцевых тиглей. Полученное стекло позволяет детектировать альфа-частицы, электроны. Они при попадании в стекло вызывают короткую вспышку синей люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (длительность люминесценции 60 нс, длина волны максимума спектра при 390 нм). А тот факт, что эффективность температурного тушения люминесценции церия оказалась минимальной именно в литиевосиликатном стекле, сыграло важную роль в разработке стекла для детектирования нейтронов. Дело в том, что, если вместо природного лития использовать его изотоп  ${}^6\text{Li}_3$ , то при облучении нейтронами в таком стекле протекает ядерная реакция  ${}^6\text{Li}_3(n, \alpha){}^3\text{T}_1$ . Появляющаяся в результате этой реакции альфа-частица вызывает сцинтилляцию  $\text{Ce}^{3+}$ , а изотоп лития  ${}^6\text{Li}_3$  превращается в изотоп водорода  ${}^3\text{T}_1$ . Это, однако, означает, что эффективность регистрации нейтронов с помощью такого стекла постепенно снижается, что может вызвать необходимость замены старых сцинтиблоков на новые.

Состав стекла был оптимизирован по световыходу сцинтилляций путём варьирования концентрации активатора и/или  ${}^6\text{Li}_2\text{O}$ . За счёт перевода почти всего вводимого церия в люминесцирующее зарядовое состояние  $\text{Ce}^{3+}$  в стекле оптимизированного состава с 22.5 мол. %  ${}^6\text{Li}_2\text{O}$  световыход разработанного нами сцинтиллирующего стекла оказался практически в 2 раза выше, чем у стекла NE-905. Квадратными или круглыми пластинами, или жгутами волокон из сцинтиллирующего стекла ГОИ им. С.И. Вавилова оснащены нейтронные детекторы в Объединённом институте ядерных исследований (Дубна), Петербургском Институте ядерных исследований (Гатчина, Ленинградской области), Радиовом институте (Санкт-Петербург), сцинтилляционные детекторы ВМФ и погружные детекторы буровой аппаратуры для обнаружения и геологической разведки делящихся материалов.

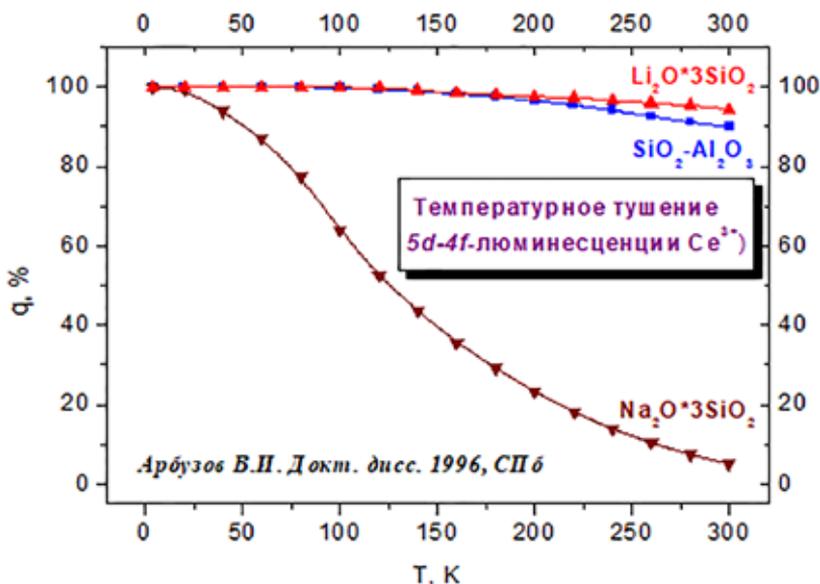


Рис. 1. Температурное тушение люминесценции Ce<sup>3+</sup> в силикатных стёклах с разными модифицирующими добавками

## 2. Бесцветное лучезащитное стекло с высокой радиационно-оптической устойчивостью [13–19]

Смотровые радиационно-защитные окна (СРЗО) являются важными элементами инфраструктуры «горячих» камер, в которых производятся манипуляции с отработанным ядерным топливом или с другими высокоактивными объектами. СРЗО защищает оператора «горячей» камеры от действия ионизирующего излучения (ИИ) и даёт ему возможность наблюдать за объектами в камере и/или производить над ними определённые действия с помощью манипуляторов. Требуемая кратность ослабления ИИ при этом может достигать  $10^{10}$ . Традиционные представляют собой набор пластин из стёкол типа тяжёлых флинтгов (ТФ5, ТФ105, ТФ200) и кронов (К208, К108). Поскольку свинецсодержащие стёкла отличаются повышенным коэффициентом ослабления ИИ, казалось бы, именно из них и должны были строиться СРЗО. Однако стёкла типа ТФ обладают, по крайней мере, двумя недостатками: они исходно имеют желтоватую окраску и сильно окрашиваются под действием ИИ из-за низкой РОУ. По этой причине перед пластинами из стёкол типа ТФ в СРЗО приходится ставить пластины из стёкол К208 (К108), которые обладают более высокой РОУ (но окрашиваются слабее, чем флинтовые стёкла) и ослабляют излучение до такой степени, при которой радиационная окраска стёкол типа ТФ снижается до приемлемого уровня. При необходимости обеспечить очень высокие кратности ослабления ИИ это обстоятельство доводит суммарную толщину СРЗО до 1 м и даже более, что, конечно, уменьшает угол обзора оператором

объектов в «горячей» камере, который уменьшается ещё и из-за того, что в СРЗО используются низкорепрафрактивные стёкла К208 (К108). Кроме того, из-за наличия воздушных зазоров между пластинами стекла исходная пропускающая способность классических СРЗО мала (до 20 %), поскольку на каждой границе раздела сред «воздух — стекло» и «стекло — воздух» френелевские потери света на отражение могут составлять от 4 % до почти 7 % в зависимости от значений показателей преломления стёкол.

Поиск составов лучезащитных стёкол с требуемыми свойствами велся нами не в традиционной силикатной системе, а области многосвинцовых стёкол фосфатной системы. Это было обусловлено следующими причинами. Во-первых, граница фундаментального поглощения фосфатных стёкол сдвинута в коротковолновую сторону по сравнению с таковой у силикатных стёкол. Во-вторых, в фосфатных стёклах в ту же сторону смещены и полосы поглощения Pb (обеспечивает лучезащитные свойства стекла) и Ce (снижает эффективность радиационного окрашивания стекла). В-третьих, церий как протекторная добавка, повышающая РОУ стекла, в фосфатных стёклах реализуется в форме ионов  $Ce^{3+}$ , которые ответственны за подавление образования радиационных центров окраски (ЦО), поглощающих свет в видимой области спектра. В-четвёртых, в фосфатных стёклах примеси ионов  $Fe^{3+}$  технологического происхождения, которые всегда присутствуют в реактивах и в воздухе помещения, в которых расположена варочная печь, а стало быть, и входят в состав стекла при его варке, не способствуют накоплению ЦО, как в силикатных стеклах.

В качестве исходного состава был выбран метафосфат свинца  $Pb(PO_3)_2 = PbO \cdot P_2O_5$ . Он разбавлялся метафосфатами металлов I, II, III и V групп таблицы Д.И. Менделеева для оптимизации функциональных свойств стекла. Наконец, в стекло вводились протекторные добавки ( $Nb_2O_5 - Sb_2O_3 - CeO_2$ ) с целью

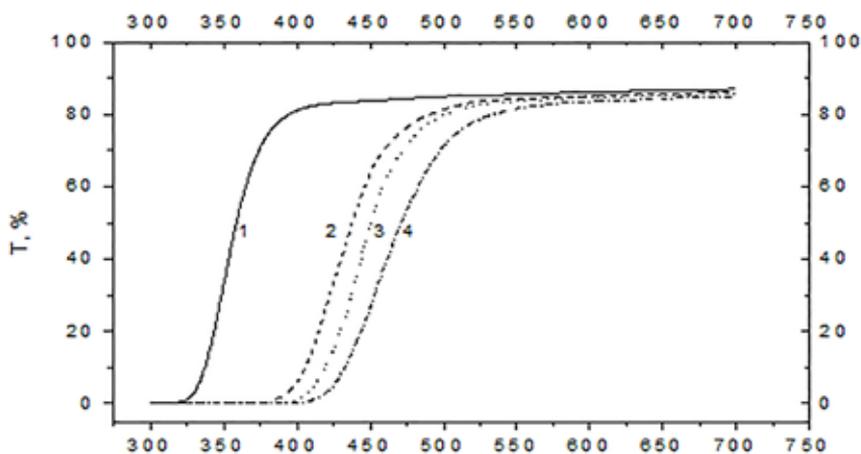


Рис. 2. Спектры пропускания тяжёлых флинт-стёкол: фосфатных ТФФ201/ТФФ202 (кривая 1) и силикатных ТФ103 (2), ТФ105 (3) и ТФ110 (4)]

повышения РОУ. В результате оптимизации были получены два состава (стёкла были обозначены как ТФФ201 и ТФФ202 или 697382 (показатель преломления 1,697, коэффициент дисперсии 38,2) и 686389 (1,686 и 38,9, соответственно):

(697382) **ТФФ201**:  $P_2O_5 - PbO - Al_2O_3 - K_2O - ZnO$  + протект. добавки;

(686389) **ТФФ202**:  $P_2O_5 - B_2O_3 - PbO - Al_2O_3 - K_2O - BaO$  + протект. добавки.

Как следует из рис. 2, граница полупропускания стёкол типа ТФФ (40,0 мол. % PbO) находится примерно при 350 нм, а у силикатных стёкол ТФ103 (30,76 % PbO), ТФ105 (35,02 % PbO) и ТФ110 (40,05 % PbO) — при 425, 440 и 460 нм, соответственно. Иными словами, при одинаковой концентрации оксида свинца граница полупропускания стёкол ТФФ сдвинута в коротковолновую сторону на 110 нм по сравнению с таковой у стекла ТФ110.

Стёкла типа ТФФ характеризуются и более высокой РОУ. В таблице 1 представлены значения приращения оптической плотности ( $\Delta d$ ) и пропускания в видимой области спектра ( $T_{во}$ ) (или изменение цвета визуальной окраски) стёкол толщиной 1 см после облучения  $\gamma$ -квантами радионуклида  $Co^{60}$  с разными экспозиционными дозами.

Данные этой таблицы убедительно свидетельствуют о более высокой, чем у силикатных тяжёлых флинтов, РОУ стёкол типа ТФФ при дозах облучения до  $5 \cdot 10^7$  Р. Более того, при очень высоких дозах облучения [превышающих ( $5 \cdot 10^6 - 10^7$ ) Р], при которых силикатные стёкла получают интенсивную окраску от жёлто-коричневой до тёмно-коричневой, тяжёлые фосфатные флинты, особенно стекло марки ТФФ202, демонстрируют радиационный отжиг ЦО, о чём свидетельствуют уменьшение  $\Delta d$  и увеличение  $T_{во}$ .

**Таблица 1. — Радиационно-оптическая устойчивость тяжёлых фосфатных и силикатных флинтов**

Доза, Р	$\Delta d / T_{во}$ для слоя стёкол толщиной 1 см				
	ТФФ201	ТФФ202	ТФ103	ТФ105	ТФ110
$10^5$	0,010 / 97,7	0,009 / 97,9	0,069 / 85,3	0,088 / 81,7	0,058 / 87,5
$10^6$	0,057 / 87,7	0,043 / 90,6	0,187 / 65,0	0,285 / 51,9	0,147 / 71,2
$5 \cdot 10^6$	0,091 / 81,1	0,061 / 86,9	Жёлто-коричн.	Жёлто-коричн.	Жёлто-коричн.
$10^7$	0,094 / 80,5	0,059 / 87,3	Коричневая	Коричневая	Коричневая
$5 \cdot 10^7$	0,093 / 80,7	0,055 / 88,1	Тёмно-коричн.	Тёмно-коричн.	Тёмно-коричн.

Благодаря своей очень высокой РОУ стёкла типа ТФФ были условно отнесены к стёклам серии 200, получив обозначение марок ТФФ201 и ТФФ202. На диаграмме Аббе они попадают в область тяжёлых баритовых флинтов, поэтому их можно использовать не только в качестве лучезащитных, но и как оптические радиационностойкие стёкла.

Был рассмотрен вариант замены 7 пластин толщиной 100 мм каждая, выполненных из стекол марок К208, ТФ200, ТФ5, в СРЗО ОСП-1200 (кратность ослабления  $2 \cdot 10^5$ , угол обзора около  $100^\circ$ , начальная  $T_{во} = 18\%$ ) пластинами стекла ТФФ202. В этом случае требуемая кратность ослабления обеспечивается при суммарной толщине пластин в 51 см. Угол обзора возрастает до  $170^\circ$ , а начальная  $T_{во}$  — до 28 %. Чтобы её увеличить, была разработана иммерсионно-защитная жидкость для снижения френелевских потерь путём её заливки в зазоры между пластинами стекла. Эта жидкость представляла собой бесцветную смесь диметилсульфоксида  $(CH_3)_2SO$  и кристаллогидрата нитрата свинца  $Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ .

Рис. 3 демонстрирует, как может быть повышена пропускающая способность,  $T$ , сборки из пластин стекла ТФФ (модель СРЗО) при заливке воздушных зазоров между ними иммерсионно-защитной жидкостью.

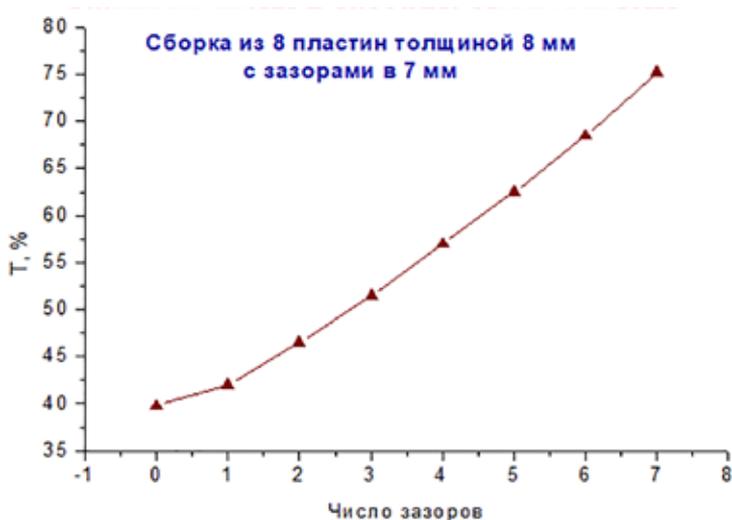


Рис. 3. Пропускающая способность сборки из 8 пластин стекла ТФФ в зависимости от числа зазоров между пластинами, заполненных иммерсионно-защитной жидкостью

Измерения показали, что, если исходное значение  $T$  сборки было равно 40%, то по мере заполнения названной жидкостью одного зазора между пластинами стекла за другим её пропускающая способность была доведена до 70 %. Этот эксперимент показывает эффективный способ повышения пропускающей способности разрабатываемых конструкций СРЗО.

### 3. Новая технология получения высококачественного лазерного неодимового стекла [20–28]

Для исследований в области управляемого лазерного термоядерного синтеза, физики плазмы, физики высоких плотностей энергии, взаимодействия лазерного излучения с веществом нужны мощные многоканальные импульсные высокоэнергетические установки. На рубеже 20 и 21 веков такие установки строились в США (NIF) и Франции (LMJ) на основе крупногабаритных активных элементов (КАЭ) из стекол фирм Schott и Hoya. В 1999 г. в Росатоме было принято решение построить в Российском федеральном ядерном центре «Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики», г. Саров, российский прообраз таких установок – четырёхканальную импульсную усилительную установку «Луч», чтобы на ней отработать физические и технические принципы построения в дальнейшем более мощной 192-канальной установки УФЛ-2М. Было также принято решение, что установка, во-первых, будет строиться на основе неодимового фосфатного стекла КГСС 0180/35 (концентрация неодима  $3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) разработки ГОИ им. С.И. Вавилова, а во-вторых, его варка должна проводиться на опытном производстве института. Его состав был близок к составам стёкол фирм Schott и Hoya (таблица 2), концентрация неодима в которых была близка к таковой в стекле КГСС 0180/35. Это не удивительно, поскольку оптимизация составов стёкол производилась разработчиками стёкол по одним и тем же функционально важным параметрам.

**Таблица 2. — Составы неодимовых лазерных стёкол для ММВИУИ**

Компонент, мас. %	КГСС 0180/35 (ГОИ, РФ)	LHG-8 (Hoya, Japan)	LG-750 (Schott, USA)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	57–63	56–60	55–60
SiO <sub>2</sub>	1.8–2.5	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5–3.4	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6–10	8–12	8–12
K <sub>2</sub> O	10–13	13–17	13–17
BaO	10–13	10–15	10–15
MgO	—	—	5–10

По крайней мере, 2 стекла (КГСС 0180/35 и LHG-8) из трёх — это стёкла калиевобариевоалюмофосфатной системы, шихтой для которых может быть сухая смесь метафосфатов калия, бария и алюминиевая либо полужидкая смесь ортофосфорной кислоты и солей или гидроксидов металлов (K, Ba, Al). Состав стекла LG-750 дополнительно содержит оксид магния, а в состав стекла КГСС 0180/35 в небольших количествах были введены оксиды кремния и бора для снижения кристаллизационной способности его охлаждаемого расплава.

Перед институтом была поставлена задача разработать новую технологию промышленного производства лазерного стекла КГСС 0180/35 для КАЭ мощ-

ных высокоэнергетических импульсных установок, потому что старая технология не обеспечивала ни одно из большого числа функциональных свойств, предписанных техническим заданием (ТЗ) на работу. Приведём несколько примеров, подтверждающих этот тезис, указав требования ТЗ к стеклу по его наиболее важным свойствам и их значения, которые позволяла получать старая классическая тигельная технология варки неодимового стекла (табл. 3).

**Таблица 3. — Функционально важные свойства стекла КГСС 0180/35**

№ пп	Свойство (параметр)	По требованиям ТЗ	Реализуемые по старой технологии
1	Квантовый выход люминесценции, %	>70	до 63
2	Длительность люминесценции, мкс	300	до 260
3	Десятичный коэффициент неактивного поглощения стеклом усиленного излучения, $a_{1,053}$ , $\text{см}^{-1}$	0,0009	0,0022
4	Лучевая прочность (3.0–3.5 нс), Дж/см <sup>2</sup>	до 33	2–3
5	Площадь (мм <sup>2</sup> ), перекрываемая пузырями в 400 см <sup>3</sup> стекла	0,22	2.4

Из этой таблицы следует, что, если значения квантового выхода и длительности люминесценции (позиции 1 и 2) в двух правых столбцах отличаются друг от друга примерно на 10 %, то коэффициент неактивного поглощения — уже более чем в 2 раза (позиция 3), а лучевая прочность и параметр пузырьности стекла — даже на порядок и более (позиции 4 и 5). Это означало, что классическая технология, по которой варились лазерные стёкла, например, для цилиндрических активных элементов дальномеров не может быть использована для варки неодимового стекла для ММВИУИ.

За рубежом для получения неодимовых стёкол для КАЭ установок NIF и LMJ использовалась технология непрерывной варки. Расплав стекла перетекал из одной зоны варочного комплекта в другую, которые были выполнены из платины, поскольку варка именно в платине даёт возможность получать сверходнородное стекло. Понятно, что такая технология была неприемлема для нас из-за огромной стоимости всего варочного комплекса.

Наша новая технология, как и старая, была одно- или двухстадийной. Стекло варилось по одностадийной технологии в платиновом тигле при использовании сухих метафосфатов в качестве исходных реактивов. На первой стадии двухстадийной технологии происходила варка фритты (сырьевого стекла) из полужидкой смеси ортофосфорной кислоты и солей или гидроксидов металлов (K, Ba, Al). Варка проводилась в кварцевых сосудах или в сосудах из кварцевой керамики, получаемой методом шликерного литья. Для этого использовалась электрическая печь с силитовыми нагревателями. Полученная фритта дробилась, промывалась дистиллированной водой и переплавлялась в индукционной печи с использованием платинового тигля. Выбор исход-

ных реактивов определялся и их стоимостью (полужидкая шихта дешевле, и их чистой (об этом ниже).

Понятно, что в технологию получения высококачественного стекла на каждом этапе её развития пришлось вносить много нового, чтобы получаемое стекло могло удовлетворить требованиям ТЗ. Рассмотрим, как это делалось, по позициям таблицы 2.

**Эффективность люминесценции.** Одним из самых важных параметров лазерного стекла является квантовый выход люминесценции, который пропорционален длительности люминесценции. Достаточно низкое значение квантового выхода люминесценции (63 %) в стекле, получаемом по старой технологии, было обусловлено несколькими причинами. Хорошо известно, что люминесценция ионов  $Nd^{3+}$  в стёклах сильно тушится за счёт размена энергии излучательных переходов электронов на возбуждение колебаний гидроксильных групп. Особенностью фосфатных стёкол является то, что их расплав усваивает воду даже из воздуха варочного помещения. Обычно структурную воду удаляют из расплава стекла путём пропускания через него сухого газа. В нашем случае использовался кислород. Процесс обезвоживания сопровождается увеличением длительности люминесценции, а значит, и квантового выхода люминесценции до требуемого предела. Как следует из рис. 4, в ходе обезвоживания расплава квантовый выход увеличился с 32 до 73 %, а длительность люминесценции возросла со 130 (расплавленная фритта) до 300 мкс, соответственно. В стёклах некоторых варок эти параметры достигали значений 75 % и 310 мкс.

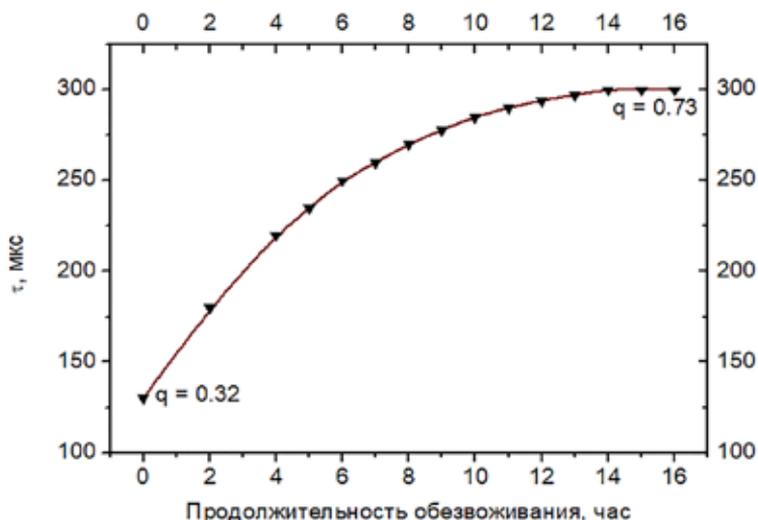


Рис. 4. Динамика обезвоживания расплава стекла КГСС 0180/35

Для получения такого результата пришлось опробовать кислород разных поставщиков и выбрать тот, который содержит меньше всего паров воды. Кроме того, кислород подавался в расплав стекла не через трубку с открытым

концом, а примерно через сотню маленьких отверстий диаметром менее миллиметра в трубке с закрытым концом, расположенных на её боковой поверхности, вследствие чего суммарная площадь взаимодействия пузырьков газа с расплавом стекла заметно возрастала по сравнению со случаем подачи кислорода через трубку с открытым концом.

В ходе исследований было установлено, что на эффективность люминесценции неодима благотворно действуют:

- предотвращение контакта зеркала расплава стекла с влагой воздуха, что обеспечивается использованием крышек тиглей.
- сокращение длительности стадий осветления и гомогенизации расплава после его обезвоживания.
- размещение индукционной установки в помещении с кондиционированием влажности.

Именно эти приёмы и позволили довести эффективность люминесценции неодима в стекле КГСС 0180/35 до требуемого ТЗ значения.

**Коэффициент неактивного поглощения излучения на длине волны генерации.** Если генерируемое или усиливаемое излучение поглощается самим лазерным стеклом, то это приводит к уменьшению коэффициента усиления излучения активным элементом. По этой причине сначала нужно было установить иерархию примесей технологического происхождения с точки зрения их количественных характеристик поглощения излучения на длине волны генерации (1,053 мкм для стекла КГСС 0180/35). Было установлено,

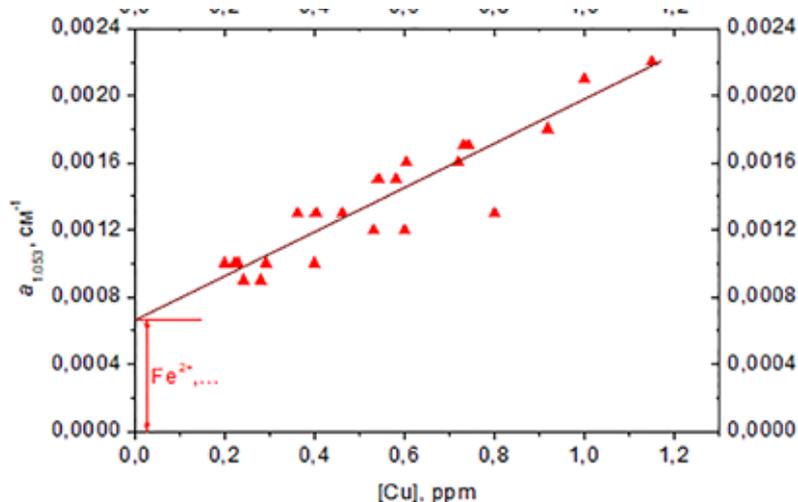


Рис 5. Вклад ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в коэффициент неактивного поглощения на длине волны генерации от концентрации введённой в стекло КГСС 0180/35 меди

что в названном стекле неактивное поглощение может быть обусловлено, как примесями ионов переходных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ), так и самими ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . При этом основную опасность представляют ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , а на втором месте — ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Их предельная концентрация в стекле не должна превышать 0,2 ppm ( $2 \cdot 10^{-5}$  мас. %) и 8 ppm ( $8 \cdot 10^{-4}$  мас. %), соответственно.

Поставщикам реактивов была поставлена задача усовершенствовать технологию их очистки и предоставлять небольшие партии для варки стекла в особо чистых условиях и определения коэффициента поглощения на длине волны 1,053 мкм. Рисунок 5 демонстрирует значения  $a_{1,053}$  в стёклах по мере развития технологии очистки.

В самом начале этой совместной работы  $a_{1,053}$  был на уровне 0,0022  $\text{см}^{-1}$  (самая верхняя правая экспериментальная точка на графике), постепенно он уменьшался, пока не достиг приемлемого уровня в (0,0009–0,0010)  $\text{см}^{-1}$  (самые нижние левые экспериментальные точки). Аппроксимация графика на нулевой уровень примесей меди в стекле показывает вклад ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и других переходных металлов в суммарный коэффициент поглощения  $a_{1,053}$ . Понятно, что при ужесточении требований по этому параметру придётся совершенствовать технологию очистки исходных реактивов и от примесей  $\text{Fe}^{2+}$ , а дальше, возможно, и от примесей остальных переходных элементов.

**Лучевая прочность стекла КГСС 0180/35.** В установке «Луч» излучение четырежды проходит через все 18 КАЭ в каждом канале. Понятно, что лучевые нагрузки, действующие на четвертом проходе излучения на оконечные КАЭ установки, значительно превосходят те нагрузки, которые характерны для активных элементов обычных лазерных систем. Пиковая плотность энергии, действующей на стекло в мощных высокоэнергетических установках, достигает 18–20 Дж/см<sup>2</sup> при пиковой мощности до 5.0 ГВт/см<sup>2</sup>.

Из стекла каждой производственной варки изготавливались «тестовые» образцы сопровождения размерами 100\*100\*40 мм с полированными большими гранями. На них в НИИКИ ОЭП, г. Сосновый Бор, были выполнены эксперименты по определению порога разрушения (лучевой прочности) лазерного стекла КГСС 0180/35 под действием лазерных импульсов ( $\lambda = 1.06$  мкм, длительность импульса на полувывсоте,  $\tau_{0.5} = 4$  нс).

Как оказалось, лучевая прочность названного стекла достаточно велика, она достигает  $(31 \pm 6)$  Дж/см<sup>2</sup>. Вместе с тем при наличии в образцах стекла КГСС 0180/35 включений металлической платины лучевая прочность стекла понижается более чем на порядок: до (2–3) Дж/см<sup>2</sup>. Это означает, что проблема наличия платиновых включений в стекле для мощных высокоэнергетических лазеров является одной из самых важных в технологии его производства. Одним из способов борьбы с ними является глубокое окисление расплава стекла продуваемым через него кислородом. Для снижения вероятности образования микрокристаллов платины в расплаве стекла необходимо уменьшать время его контакта с платиной. Поэтому гомогенизация расплава производилась не платиновой, а керамической мешалкой. Крышка



*Рис. 6. Стеклитовый стеклоприпас,  
используемый для нава́ра стекла КГСС 0180/35.*

платинового тигля, как и трубка для подачи кислорода, а также тигель для варки фритты также были керамическими (рис. 6).

**Оптическая однородность стекла.** На начальном этапе работы получить полностью однородные отливки стекла не удавалось. В стёклах встречались свили, включения, пузыри. Поскольку все эти дефекты приводили к рассеянию усиливаемого излучения, требовалось свести их к приемлемому минимуму. Чтобы стекло в отливках было максимально однородным, было найдено оптимальное соотношение между диаметром тигля и размахом лопастей мешалки, а также была подобрана такая форма лопастей и их количество, при которых гомогенизация расплава оказалась максимально эффективной. Помимо этого, тщательно отрабатывались температурно-временные режимы варки на стадиях обезвоживания, осветления расплава (удаления пузырей), его гомогенизации и выработки расплава в подогретые формы. Подбором температур для каждой стадии, а также скоростей изменения температуры при переходе от одной стадии к другой удалось решить и главную проблему — пузырность стекла. Площадь, перекрываемая пузырями в контрольных образцах от каждой производственной варки объёмом  $400 \text{ см}^3$  не превышала  $0.25 \text{ мм}^2$ . При этом пузыри диаметром 5 мм и более не допускались.

## **Заключение**

В ходе исследований коллектив учёных и технологов под руководством автора применял нетрадиционные подходы к разработке новых стёкол и технологий их получения. Это позволило разработать:

- ❖ высокоэффективное сцинтиллирующее стекло для высокоскоростной регистрации нейтронов, существенно превосходящее зарубежный аналог по эффективности сцинтилляций; сцинтиблоками из разработанного стекла оснащены высокоскоростные детекторы нейтронов во многих юридических лицах;

❖ рецептура и технология производства бесцветных многосвинцовых стёкол с повышенной радиационно-оптической устойчивостью, на основе которых можно строить СРЗО с меньшей суммарной толщиной, с повышенными пропускающей способностью в видимой области спектра и углом обзора;

❖ технология промышленного производства неодимового фосфатного лазерного стекла КГСС 0180/35 для крупногабаритных активных элементов мощных многоканальных импульсных усилителей излучения. Такими элементами оснащена эксплуатируемая в РФЯЦ — ВНИИИФ, г. Саров, четырёхканальная установка «Луч». Особенности технологии являются:

➤ жёсткий входной контроль закупаемых реактивов на наличие примесей меди и железа;

➤ использование наряду с платиной стеклокерамики на основе  $\text{SiO}_2$  для изготовления варочного комплекта;

➤ глубокое окисление расплава стекла сухим кислородом.

Таким образом, результаты комплекса проведённых работ позволили решить материаловедческие научно-технические проблемы установок и устройств специального назначения в атомной и ядерной отраслях России.

## Литература

1. *Andreeva N.Z., Arbuzov V. I., Vitenko V.A., Milovidov M. A.* Neutron detectors on the base of lithium scintillation glasses // *Radiation Measurements*, 1995, V. 25
2. *Арбузов В.И.* Фотоперенос электрона в активированных стёклах // Докт. Дис-ция. 1996. СПб, ГОИ им. С. И. Вавилова. —559 стр.
3. *Шульгин Б.В., Райков Д.В., Арбузов В.И., Ивановских К.В., Викторов Л.В., Черепанов А.Н. и др.* Сцинтилляционный детектор быстрых и тепловых нейтронов. Патент на изобретение № 2259573. Заявка № 2004108645. Зарегистрирован 27.08.2005 г.
4. *Шульгин Б.В., Петров В.Л., Пустоваров В.А., Арбузов В.И., Райков Д.В., Ивановских К.В., Ищенко А.В.* Сцинтилляционные детекторы нейтронов на базе  $^6\text{Li}$ -силикатного стекла, активированного церием // *Физика твёрдого тела*. 2005. Т. 47, № 8. С. 1364–1367.
5. *Райков Д.В., Шульгин Б.В., Арбузов В.И., Кружалов А.В., Черепанов А.Н., Петров В.Л., Райков П.В., Ищенко А.В.* Сцинтилляционный детектор нейтронов. Патент на изобретение № 2272301. Заявка № 2004133470. Зарегистрирован 20.03.2006 г.
6. *Арбузов В.И., Дукельский К.В., Кружалов А.В., Петров В.Л., Райков Д.В., Черепанов А.Н., Шульгин Б.В.* Патент на изобретение 2300782 «Сцинтилляционный детектор нейтронов». Заявка № 2005125151. Приоритет изобретения 08 августа 2005 г. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 10 июня 2007 г.
7. *Шульгин Б.В., Черепанов А.Н., Хохлов К.О., Иванов В.Ю., Кружалов А.В., Петров В.Л., Арбузов В.И., Дукельский К.В., Педрины К., Фурмиге Ж.-М.* Патент на изобретение № 2323453 «Световолоконный сцинтилляционный детектор». Заявка № 2006138947, приоритет от 3 ноября 2006 г. Зарегистрировано 27 апреля 2008 г.

8. Седунова И.Н., Иванов В.Ю., Чурманов В.Н., Витовский И.Л., Шульгин Б.В., Викторов Л.В., Арбузов В.И., Pedrini C., Lebbou K., Королёва Т. С., Кидибаев М. М. Исследование люминесцентных свойств сцинтилляционных волоконных детекторов нейтронного излучения // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвузовский сборник научных трудов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2010. Вып. 26. С. 142–151.
9. Ищенко А.В., Шульгин Б.В., Петров В.Л., Черепанов А.Н., Арбузов В.И., Иванов В.Ю., Дерстуганов А. Ю. Патент РФ на изобретение № 98826 «Сцинтилляционный детектор». Заявка № 2010112386. Зарегистрировано в Гос. Реестре изобретений Российской Федерации 27 октября 2010 г.
10. Седунова И. Н., Иванов В.Ю., Чурманов В.Н., Витовский И.Л., Шульгин Б.В., Викторов Л.В., Арбузов В.И., Дукельский К.В., Pedrini C., Lebbou K., Королева Т.С., Кидибаев М.М. Люминесцентные свойства сцинтилляционных волоконных детекторов нейтронов // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54. №1/3. С. 212 – 216.
11. Шульгин Б.В., Ищенко А.В., Гадельшин В.М., Шутов О.Н., Благовещенский М.Н., Арбузов В.И. и др. Сцинтилляционный детектор // Патент № 119129 на полезную модель. Заявка № 2012107934 от 01.03.12. Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей РФ 10.08.2012 г.
12. Арбузов В.И., Дукельский К.В., Иванов В.Ю., Мильман И.И., Хохлов А.В., Черепанов А.Н., Шевандин В.С., Шульгин Б.В. Сцинтилляционный детектор для регистрации нейтронов // Патент № 123544 на полезную модель. Заявка № 2012109198 от 11.03.12. Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей РФ 27.12.2012 г.
13. Арбузов В.И., Андреева НЗ., Лео Н.А., Никитина С.И. и др. Оптические, спектральные и защитные свойства многосвинцовых фосфатных стёкол // Физика и Химия Стекла. 2005. Т. 31, № 5. С. 797–808.
14. Арбузов В.И., Ворошилова М.В., Никитина С.И., Фёдоров Ю.К. Влияние состава многосвинцовых фосфатных стёкол на положение границы УФ пропускания и технологическое качество // Физика и Химия Стекла. 2006. Т. 32, №6. С. 819 – 829.
15. Arbuzov V. I., Fyodorov Yu. K., Nikitina S. I., Voroshilova M.V. Radiation shielding glasses of a new generation // Physics and Chemistry of Glasses. Europ. Journ. Glass Sci. and Technology B. 2007. V. 48, № 4. P. 302–303.
16. Arbuzov V.I., Fyodorov Yu.K. Spectral, radiation-optical and shielding properties of phosphate glasses with high lead content // Advanced Material Research. 2008. Vols. 39–40. P. 213–218.
17. Арбузов В.И., Божов А.Г., Волюнкин В.М., Косьяненко В.А., Кузнецов С.Ю., Трохов Н.Н., Фёдоров Ю.К. Патент на изобретение № 2352007. Смотровое радиационно-защитное окно. Заявка № 2007135306. Приоритет изобретения 25 сентября 2007 г. Зарегистрировано в Гос. Реестре изобретений Российской Федерации 10 апреля 2009 г.
18. Арбузов В.И., Волюнкин В.М., Гусев П.Е., Крамарев С.И., Фёдоров Ю.К. Свинец-содержащие оптические материалы для смотровых радиационно-защитных окон нового поколения // Международная конференция «Прикладная оптика — 2008». Санкт-Петербург. 2008.
19. Арбузов В.И., Волюнкин В.М. Иммерсионная жидкость для смотровых радиационно-защитных окон // Сборник трудов XI Междунар. конф-ции «Прикладная оптика — 2014». Том 3. С. 56–59.

20. *V. I. Arbuzov, Yu. K. Fyodorov, S.G. Lunter, S. I. Nikitina, V. S. Shashkin, A. V. Shashkin, A. V. Charukhchev, V.S. Sirazetdinov.* Neodymium phosphatе glasses for high-energy and high-pick-power lasers // *Glastechnische Berichte — Glass Science and Technology* 75C2 (2002) p. 209–214.
21. *V. I. Arbuzov, N.V. Garibina, V.S. Shashkin, A.V. Shashkin.* Quartz ceramics for manufacturing Nd doped phosphate glasses for active elements of high-power lasers // *Abstracts of the 10<sup>th</sup> International Ceramics Congress and 3<sup>rd</sup> Forum on New Materials, 2002, Florence, Italy*, p. 111.
22. *В.И. Арбузов, В.М. Волынкин, С.Г. Лунтер, С.И. Никитина, Г.Т. Петровский, В.Я. Пономарев, А.Д. Семёнов, В.С. Сиразетдинов, Ю. К. Фёдоров, А.В. Чарухчев, В.С. Шашкин, А. В. Шашкин.* Крупногабаритные дисковые активные элементы из неодимового фосфатного стекла для мощных высокоэнергетических лазеров // *Оптический журнал* 70 № 5 (2003) с. 68–78.
23. *Гусев П.Е., Арбузов В.И., Ворошилова М.В., Никитина С.И., Семёнов А.Д., Фёдоров Ю.К.* Влияние красящих примесей на поглощение лазерного неодимового фосфатного стекла на длине волны генерации // *Физика и химия стекла.* 2006. Т. 32, № 2. С. 201–210.
24. *Арбузов В.И., Гусев П.Е., Семёнов А.Д.* Влияние условий варки на равновесие валентных форм ионов меди в алюмо-калиево-бариевофосфатном стекле // *Оптический журнал.* 2007. Т. 74, № 6. С. 55–59.
25. *Арбузов В.И., Ворошилова М.В., Гусев П.Е., Никитина С.И., Фёдоров Ю.К.* Влияние окислительно-восстановительных условий варки на соотношение ионов  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  в алюмокалиевобариевофосфатном стекле // *Физика и Химия Стекла.* 2007. Т. 33, № 6. С. 769–776.
26. *Арбузов В.И., Гусев П.Е.* Влияние температуры варки и скорости охлаждения расплава до температуры выработки на окислительно-восстановительные равновесия систем  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  и  $Cu^{+}/Cu^{2+}$  в алюмокалиевобариевофосфатном стекле // *Физика и химия стекла.* 2009. Т. 35, № 5. С. 612–618.
27. *Arbuzov V.I., Fyodorov Yu.K., Nikitina S.I., Smirnov R.V., Volynkin V.M., Voroshilova M.V.* Melting conditions impact on the properties of copper containing phosphate glasses for high power and high energy amplifiers // *Phys. Chem. Glasses: Eur. Glass Sci. Technol.* B. 2015. V. 56, № 2.
28. *Арбузов В.И., Гарибина Н.В., Шашкин А.В., Соколова С.Е.* Устройство барботирования для обезвоживания стекломассы // Патент на изобретение № 2596836. Заявка № 2015131387. Зарегистрирован в Госреестре изобретений РФ 15.08.2016.

## **Краткий обзор основных этапов развития художественного стеклоделия в Европе и России**

Государственный Эрмитаж



**Анисимова Елена Анатольевна**

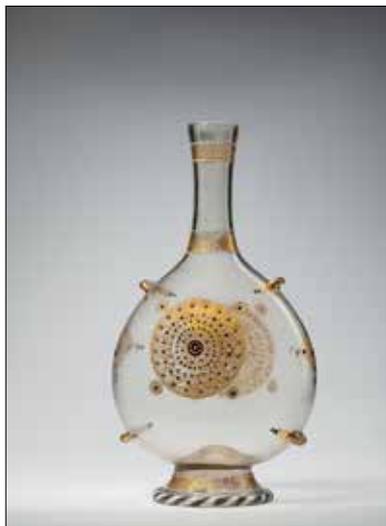
Старший научный сотрудник

В повседневной жизни нас окружают изделия из стекла. Строительство, медицина, кораблестроение — сложно назвать отрасль, где бы не использовался этот удивительный материал. Однако в древности из стекла в первую очередь создавались предметы роскоши, подчёркивавшие статус своего владельца.

Производство изделий из стекла на протяжении истории своего существования знало периоды расцвета и упадка. Мы коротко рассмотрим ход его развития в Новое время.

С 14 века нашей эры стеклоделие развивается по двум направлениям — массовая, недорогая продукция соседствует с эксклюзивными, богато декорированными предметами, нередко создающимися в единственном экземпляре. Мастера, выполняющие уникальные изделия, всегда высоко ценились. В Европе, где бы они ни работали, власти старались создать для них максимально удобные условия, уравнивая в правах с родовым дворянством и предоставляя значительные политические и экономические привилегии.

Одним из важнейших этапов в развитии стеклоделия стало изобре-



Илл. 1.

Бутылка в виде фляги пилигрима.  
Венеция. Конец 15 — перв. треть 16 в.  
Обесцвеченное стекло; свободное  
выдувание, роспись цветными эмалями,  
позолота. Высота 35,4 см.  
Инв. № Ф-471 а



Илл. 3

Кубок с крышкой  
Богемия, конец 17 в.  
Стекло; частичное выдувание в форму  
(а *mezzastampa*), гравировка.  
Высота с крышкой 34,0 см  
Инв. № Кр-2069 а, б



Илл. 2

Чаша-тацца  
Венеция, конец 16 в.  
Стекло; вплавленные молочные нити  
в технике филигрании (*vetro a retortoli*).  
Высота 10,2 см; диаметр 17,1 см  
Инв. № Ф 495

ние во второй половине 15 века в Венеции тонкого содового бесцветного стекла — “la cristallo”. (Илл. 1) Размер доходов, приносимых этим производством, поражает своей грандиозностью: в это время перепродажа венецианского стекла в Константинополе позволяла получить 300-процентную прибыль. Как писал современник о венецианцах: «...нигде вы не найдёте мастеров, умеющих из столь хрупкого материала изготовлять вазы такой поразительной красоты форм, которая их ставит значительно выше золотых и серебряных сосудов и даже тех, которые украшены драгоцен-

ные во второй половине 15 века в Венеции тонкого содового бесцветного стекла — “la cristallo”. (Илл. 1) Размер доходов, приносимых этим производством, поражает своей грандиозностью: в это время перепродажа венецианского стекла в Константинополе позволяла получить 300-процентную прибыль. Как писал современник о венецианцах: «...нигде вы не найдёте мастеров, умеющих из столь хрупкого материала изготовлять вазы такой поразительной красоты форм, которая их ставит значительно выше золотых и серебряных сосудов и даже тех, которые украшены драгоцен-

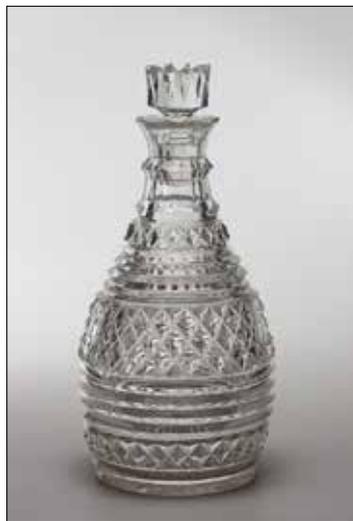
ными камнями». (Илл. 2)<sup>1</sup>

В 17 веке в моду вошли изделия немецких мастеров. Наиболее качественное стекло в это время изготавливалось в Богемии. Именно в Праге, при дворе императора Рудольфа II, была создана техника гравировки, до сих пор используемая при декорировании стекла. С середины столетия в Европе складывается новый этикет сервировки стола, предполагавший непременно наличие разнообразной стеклянной посуды. Рост спроса, безусловно, способствовал дальнейшему развитию отрасли. (Илл. 3)

В 1674 г. в Англии Джордж Равенскрофт запатентовал хрусталь — стекло, отличавшееся пластичностью, высокой прозрачностью и блеском благодаря содержанию оксида свинца (20–35 %)². Появлению этого изобретения отчасти способствовал введённый в Англии в 1612 году запрет на использование древесины в стеклоплавильных печах. Применявшийся с этого времени уголь при высоких температурах загрязнял стеклянную массу пеплом, а хрусталь Равенскрофта можно было получить при меньшей температуре. (Илл. 4)

В России, вплоть до эпохи преобразований Петра I, в силу иных культурных традиций, изделия из стекла были мало востребованы — во дворцах и теремах использовались серебряные, золочёные сосуды, а в крестьянском быту глиняная и деревянная утварь, произведённая на местах. Существовавшие небольшие кустарные мастерские по производству стекла, изготавливали в это время ограниченный ассортимент изделий. Спрос на высококачественные стеклянные сосуды удовлетворялся за счёт экспорта из Европы. О значимости привозимых из заграницы предметов косвенно свидетельствуют изделия венецианских мастеров, найденные при археологических раскопках в великокняжеских захоронениях в Московском кремле.

Первый завод, обслуживающий нужды двора, был основан в царствование Алексея Михайловича в 1668 году в дворцовом селе Измайлово под Москвой. Здесь, судя по именам, работали приглашённые голландские мастера,



*Илл. 4.*

*Графин с пробкой из сервиза хрустального гранного. Ирландия, Уотерфорд, 1801 г. Бесцветное хрустальное стекло, выдувание в форму, резьба, полировка. Высота с пробкой 21,9 см. Инв. № 3Ф 26767 а,б*

<sup>1</sup> Кубе А.Н. Венецианское стекло. Петербург, 1923, с. 21.

<sup>2</sup> В настоящее время хрусталём называется стекло, содержащее 24% оксида свинца (PbO). Однако в различные периоды на разных заводах его содержание могло достигать 40%.



**Илл. 5**

*Бокал с вензелем “WD”*

*Россия, Санкт-Петербургская губерния, Потёмкинский стеклянный завод.*

*Вторая половина XVIII в.*

*Кобальтовое стекло;  
роспись золотом.*

*Высота 17,5 см*

*Инв.№ ЭРС-2419 а,б*



**Илл. 6**

*Ваза-чаша с ручками в виде змей.*

*Россия, Санкт-Петербург, Императорский завод. По проекту К.И. Росси (?).*

*1810–1820-е гг.*

*Бесцветный хрусталь, бронза; резьба,  
шлифовка, полировка.*

*47 x 70 x 55 см*

*Инв.№ ЭРС-2697*

кадочки, ведёрки, мухоловки, лампадки и др.

Реформы Петра I способствовали распространению в России европейской культуры и, в том числе, европейского этикета, предполагавшего сервировку стола стеклянной посудой. Основание новой столицы — Петербурга — потребовало в значительных количествах оконное стекло и зеркала для строящихся дворцов. Несмотря на активно осуществлявшийся экспорт стеклянных изделий, возникла необходимость в строительстве собственных заводов. В 1705–1710 г. основывается завод в Ямбурге (современный Кингисепп), а также его филиал в деревне Жабино.

В 1738 году Ямбургский казённый завод был продан английскому купцу Эльмзелю, частично перенёсшему его в Петербург. В 1777 г. Екатерина II даровала находившийся в упадке Петербургский стекольный завод князю Г.А. Потёмкину. Благодаря его умелому управлению на предприятии вскоре удалось наладить выпуск продукции, не уступавшей по своему качеству европейским образцам. (Илл. 5) В 1792 г., после смерти князя, завод перешёл в казну и стал именоваться Императорским стеклянным заводом. В 18 веке здесь, среди прочего, производили цветное стекло, а в 19 столетии органи-

зовали изготовление изделий из свинцового хрустала по английскому образцу. (ИЛЛ. 6)

Важным этапом в развитии стеклоделия в России стала деятельность Михаила Васильевича Ломоносова. Великий русский учёный посвятил этому удивительному материалу «Письмо о пользе стекла», начинавшееся словами «Неправо о вещах те думают, Шувалов, // которые Стекло чтут ниже Минералов...»<sup>3</sup>. На своей фабрике в Усть-Рудице Ломоносов разработал оригинальные рецепты цветного стекла. Ярким воплощением его экспериментов стали около 40 мозаичных картин, из которых до наших дней дошли всего 23. К сожалению, Ломоносов не оставил наследников, способных продолжить его дело, и в 1768 году его фабрика закрылась за долги.

Высококачественное стекло производилось также на частных заводах, расположенных в разных регионах европейской части России. В середине 19 века их было более 150, а к концу столетия уже около 300. Среди них крупнейшими по праву считаются Мальцовский и Бахметьевский. Их продукция соответствовала актуальными мировым художественным тенденциям. Одной из отличительных черт отечественного стеклоделия стал интерес к использованию ярко окрашенных цветных стёкол.

С 1829 года российские стекольные заводы принимали участие во Всероссийских выставках мануфактурных изделий, организованных попеременно в Москве и Петербурге раз в два года. С 1851 года они начинают участвовать в проходивших в разных городах Европы Всемирных промышленных выставках. (ИЛЛ. 7)

Таким образом отечественное стеклоделие развивалось в едином художественном направлении с Европой. Именно в этой отрасли нашли своё наиболее яркое выражение достижения Промышленной революции 19 века, способствовавшей появлению новых технологий и материалов.

В середине 19 столетия появляются учебные заведения, в которых готовят будущих промышленных художников. В нашей стране важная роль в подготовке специалистов для стекольного производства принадлежит основан-



*ИЛЛ. 7.*

*Двойной свадебный кубок  
Польша, Стекло: Шклярска-Поремба,  
Стекольный завод графа Шафготча  
«Жозефина». Роспись: Петерсдорф,  
ФритцХекерт. 1880–1885 гг.  
Бесцветное стекло, бронза;  
роспись цветными эмалями, чеканка,  
гравировка, золочение.  
Высота 27, 6 см  
Инв.№ 3Ф-27808*

<sup>3</sup>Ломоносов М.В. Письмо о пользе Стекла // М.В. Ломоносов. Избранные произведения. М.-Л., 1965. С. 251.

ному в Петербурге в 1876 году Училищу технического рисования барона Штиглица (в настоящее время Академия имени Александра Людвиговича Штиглица).

В 19 в. в России успешное развитие стекольной промышленности позволило обеспечить внутренний рынок как предметами роскоши, так и техническими изделиями. Из Европы в это время ввозят в основном эксклюзивные образы, создававшиеся на крупнейших заводах, а также сувенирную продукцию. Например, на рубеже 19 и 20 веков император Николай II и его супруга Александра Фёдоровна обставляли свои комнаты в Зимнем дворце работами Эмиля Галле — выдающегося французского мастера эпохи Арт Нуво. При этом в покоях эти изделия соседствовали с вазами производства Императорского стеклянного завода, успешно освоившего производство ваз в «жанре Галле». (Илл. 8)

К 1910 г. в европейском стеклоделии наметились новые тенденции. Художники стремились в первую очередь обыграть богатство палитры стекла, такие исконные качества этого материала как пластичность и прозрачность.

В 1920-е годы пути западноевропейских мастеров стекла и их русских коллег на несколько десятилетий разошлись. Новое революционное правительство России национализировало крупные предприятия и, среди них, стекольные заводы.

Императорский стеклянный завод просуществовал лишь до 1919 г., после чего был закрыт. Национализированные частные заводы ждало более светлое будущее. Бывшие мануфактуры стеклозаводчиков Мальцовых, Бахметевых, Болотинных и др. были сохранены. Они продолжили выпуск своей продукции. Однако до середины 1930-х годов в Советском союзе производилась посуда, в основном, выполнялась из «полубелого», то есть недостаточно обесцвеченного, и зелёного стекла.

Перелом произошёл в 1934 году, после специального Постановления Совнаркома по стекольной промышленности, где отмечалось, что «на стекольных заводах хозяйство организовано совершенно неудовлетворительно, простои достигают огромных размеров, механизированный способ производства оконного стекла и бутылок плохо освоен, бой и брак доходят по отдельным



*Илл. 8.*

*Ваза «Тюльпан»*

*Россия, Санкт-Петербург,  
Императорские фарфоровый  
и стеклянный заводы.*

*По рисунку К.Н. Красовского (?).  
1898 г.*

*Многослойное стекло; резьба,  
гравировка, шлифовка, полировка.  
Высота 30,5 см.  
Инв. № ЭРС-2430*

заводам до 30—40%, значительно ухудшилось качество стекла и изделий, а производство высококачественной и художественной посуды сведено к ничтожным размерам»<sup>4</sup>.

Тот же документ ввёл новую систему планирования по видам изделий, а не как раньше, по весу. Он запрещал выпуск изделий из зелёного стекла на хрустальных заводах Гусевском и Дятковском, а также на Красном Гиганте. Заводы, находившиеся в ведении местной промышленности, перешли в подчинение Наркомпрома, где было создано Главное управление стекольной промышленности («Главстекло»).

Большая роль в становлении советского стеклопроизводства принадлежит скульптору Вере Игнатьевне Мухиной<sup>5</sup>, создательнице знаменитых «Рабочего и колхозницы». Она также с успехом проявила себя в разных видах декоративно-прикладного искусства, ратуя за открытие новых стекольных, керамических, ювелирных фабрик. Вере Ивановне принадлежит высказывание, актуальное во все времена: «Первоклассная чашка обязана быть белоснежной и обведённой золотом. Никаких скидок на "объективные причины", не делать дряни ни при каких обстоятельствах. Лучше мало, но высококачественно»<sup>6</sup>.

В 1940 г., совместно с химиком-технологом Николаем Николаевичем Качаловым она обратилась в правительство с предложением создать на основе зеркальной фабрики в Ленинграде экспериментальную мастерскую, где предполагалось проектировать и производить изделия из стекла для серийного производства. Одним из результатов её работы уже в послевоенные годы стала разработка изделий из сульфидно-цинкового стекла для организованного в 1948 г. Ленинградского завода художественного стекла. Во многом благодаря деятельности Веры Игнатьевны российское художественное стекло в 50-60-е годы достойно конкурировало с европейской продукцией.

В то же время в Америке и Европе началась масштабная реорганизация производства художественных изделий из стекла. 1962 год считается годом рождения так называемого «Студийного движения», когда преподаватель из Висконсинского университета Харви Литтлтон, организовал в небольшой мастерской при Музее искусств Толидо, штат Огайо, мастер-классы по работе со стеклом. Это движение утвердило ведущую роль художника в создании произведения, но потребовало от него профессиональных навыков в работе с материалом. Студийным стеклом принято называть декоративные композиции и скульптуры, предназначенные для оформления интерьеров общественных и частных зданий. Для воплощения своих замыслов художники используют самые разнообразные техники. Это и традиционные выдувание и литье, пред-

---

<sup>4</sup> Постановление СНК СССР от 02.04.1934 № 730 «О стекольной промышленности Народного комиссариата лёгкой промышленности», с. 1.

<sup>5</sup> Вера Игнатьевна Мухина (1889–1953) — советский, российский скульптор-монументалист, педагог. Академик АХ СССР (1947). Народный художник СССР (1943). Лауреат пяти Сталинских премий (1941, 1943, 1946, 1951, 1952).

<sup>6</sup> О.П. Воронова. В.И. Мухина. Серия «Жизнь в искусстве». Издательство «Искусство». М, 1976, с. 49.

полагающие наличие энергоёмкой стекловаренной печи, и не столь затратная работа на пламени горелки. Работа с холодным стеклом не требует наличия источника тепла. Для создания произведения стекло может быть разрезано, выточено, склеено или подвергнуто пескоструйной обработке. Готовое изделие может быть декорировано в технике травления или гравировки.

В 70-х годах к мировому студийному движению присоединилась и Россия. На 1970–1980-е гг. пришлось начало активной выставочной деятельности в СССР. Выставки стимулировали развитие авторского стекла, создавали продуктивную конкуренцию между коллективами разных заводов. (Илл. 9)

Перестроечное время 1990-х гг. негативно сказалось на деятельности



*Илл. 9. Декоративная композиция «Стеклодувы»  
Россия, Санкт-Петербург. Художник Б.А. Смирнов. 1961 г.  
Бесцветное стекло; выдувание, гутная техника, пескоструйная обработка,  
гравировка матовая. Высота 23 см, 33,9 см, 34,2 см  
Инв. № ЭРСс-144/1–3*



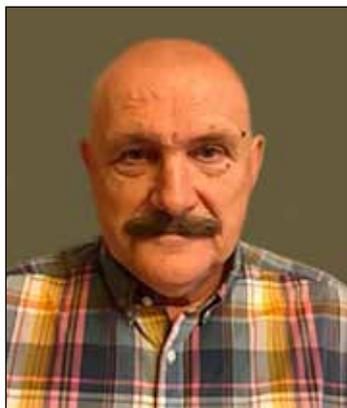
*Илл. 10.  
Скульптурная композиция «Путь к цели»  
Швеция, Коста Бода. Художник Б. Валлин. 2004 г.  
Стекло; техника литья в песок. 18 x 52,5 см  
Инв. № ЗФ 28023*

крупных стекольных предприятий. Оказавшись без государственной поддержки, многие из них вынуждены были закрыться. Изменение условий работы стимулировало художников на поиски новых приёмов в обработке стекла. Российские мастера регулярно участвуют во всероссийских и международных творческих акциях, симпозиумах, выставках. Созданные за период 1990–2000-х гг. произведения, отличаются нестандартным подходом в постановке композиций, организации пластических объёмов, цветовых решений.

В последнее время промышленное стеклоделие вновь возрождается. Возобновили свою работу: Гусевской, Бахметьевский, Дятьковский хрустальные заводы. На этих предприятиях производится массовая продукция, а также создаются уникальные произведения по авторским проектам. Промышленные предприятия привлекают к работе и свободных художников, предоставляя им для работы свои ресурсы.

Сегодня художественное стекло как вид декоративного искусства, привлекает к себе всё больше внимания. (Илл. 10) Выполненные из стекла арт-объекты используются в оформлении интерьеров, из стекла делаются инсталляции, создаются архитектурные сооружения, стекло широко применяется в ландшафтном дизайне. Музеи не остались в стороне от процесса становления новой эстетики стекла. Всё чаще работы современных художников представляются широкой публике, озвучиваются новые имена, производится критическая оценка их деятельности.

## **Некоторые идеи в химии и физике халькогенидных стекол**



**Тверьянович Юрий Станиславович**

д.х.н., к.ф.-м.н., профессор

Халькогенидные стекла известны давно. Так в 1903 году будущим радиохимиком В.А. Бородавским под руководством известного исследователя стеклообразных материалов Густава Таммана в Юрьевском университете была защищена магистерская диссертация, посвященная системе As-S. Однако пристальное внимание ученых эти материалы привлекли после того, как в конце 50-х годов 20-го века Б.Т. Коломеец и Н.А. Горюнова обнаружили у них полупроводниковые свойства. В Ленинграде исследования халькогенидных стекол в основном велись в трех организациях. Прикладные исследования велись в ГОИ им. С.И. Вавилова. Исследования, проводимые в ФТИ им. А.Ф. Иоффе были в первую очередь ориентированы на изучение их электрофизических свойств. Общие фундаментальные исследования халькогенидных стекол проводились в ЛГУ им. А.А. Жданова, точнее, в проблемной лаборатории химии полупроводников, организованной Р.Л. Мюллером на рубеже 50-х и 60-х годов.

Естественно, главной задачей изучения любых материалов является их практическое применение. Действительно, перечень областей практического использования халькогенидных стекол обширен. В частности: разработаны и производятся различные марки оптических стекол ИК диапазона; созданы технологии изготовления из них элементов инфракрасной оптики, включая инфракрасные оптические волокна с рекордно низкими оптическими потерями; широко используются устройства энергонезависимой памяти, основанной на индуцируемых лазером фазовых переходах стекло-кристалл. Пленки халькогенидных стекол, демонстрирующие фотоструктурные превращения и фотоиндуцированные изменения скорости растворения, нашли практическое применение при создании дифракционных решеток и голограмм. Разработаны



*Рис. 1. Сотрудники, стоявшие у истоков лаборатории химии полупроводников. Слева направо: С.В. Немиллов, З.У. Борисова, Г.М. Орлова, Н.А. Горюнова, Р.Л. Мюллер, А.А. Горюнов, Т.П. Маркова, А.В. Данилов.*

образцы устройств, основанных на люминесцентных свойствах халькогенидных стекол, активированных лантаноидами. На основе халькогенидных стекол созданы эффективные твердые электролиты и ион-селективные электроды. Внимание исследователей привлекали чрезвычайно высокая акустооптическая добротность и большая оптическая нелинейность этих материалов.

Но не следует забывать и о фундаментальных исследованиях халькогенидных стекол. Список их направлений не менее обширен. Однако остановимся лишь на некоторых из них.

### **Проблема примесной проводимости**

После открытия полупроводниковых свойств халькогенидных стекол естественным желанием исследователей было использование этих новых, более дешевых и просто получаемых полупроводников хотя бы в некоторых электронных приборах. Для этого было необходимо найти возможность управления электрическими свойствами стеклообразных полупроводников таким же способом, как и в кристаллических полупроводниках: путем введения в их состав электроактивных примесей. Однако было показано, что допирование стеклообразных полупроводников реализовать невозможно, а уровень Ферми в этих материалах привязан к середине запрещенной зоны [1]. Этому факту было дано и теоретическое обоснование [2-4]. Позднее возникла идея создания примесной проводимости путем введения в состав халькогенидных стекол примесей переходных металлов. Предполагалось, что это приведет к дополнительному механизму переноса электронных носителей, основанному на обмене электронами между атомами переходного металла, находящимися в различных степенях окисления. Действительно, в ряде случаев при увеличении содержания переходных металлов, начиная с некоторого критического

значения их концентрации, на экспериментальных зависимостях логарифма проводимости от обратной температуры обнаруживались типичные «примесные изломы».

В лаборатории химии полупроводников ЛГУ были проведены тщательные исследования магнитных свойств халькогенидных стекол, допированных переходными металлами. Были развиты модельные представления, позволившие не только обнаруживать ранние стадии появления кристаллических включений соединений переходных металлов, но и изучать процесс формирования неоднородностей стекла, обогащенных атомами переходного металла [5,6]. Для этого проводилось сравнение экспериментальных значений параметров температурных зависимостей магнитной восприимчивости стекол с ожидаемыми, исходя из статистического распределения структурных единиц соединения переходного металла по объему стекла, значениями (рис. 2). Из рисунка видно, что в реальных стеклах по сравнению с идеальным стеклом (со статистическим распределением различных структурных единиц по его объему) наблюдается тенденция к образованию скоплений структурных единиц, содержащих атомы переходного металла.

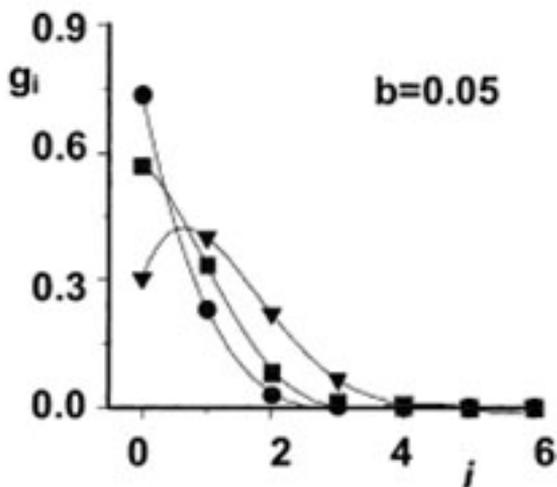


Рис. 2. Доля атомов переходного металла, имеющих во второй координационной сфере  $i$  атомов того же металла, для: ● – идеального стекла со статистическим распределением структурных единиц по его объему (результат модельного расчета); ■ – стекла системы Ga-Ge-Mn-S; ▼ – стекла системы Ge-Sb-Fe-Se. Две последние зависимости рассчитаны из экспериментальных температурных зависимостей магнитной восприимчивости в области гелиевых температур. Во всех случаях стекла содержат 0.05 мольной доли атомов переходного металла среди всех металлических (не халькогенидных) атомов стекла. [5,6]

Эти исследования показали, что «примесные изломы» появляются при тех же концентрациях переходных металлов, при которых появляются кристалли-

ческие включения их соединений. Сказанное позволило предложить модель псевдопримесной проводимости [7]. Суть ее состоит в следующем. На границе раздела между матрицей стекла и кристаллическим включением формируется область пространственного заряда. Причем ее толщина в стекле намного больше, чем в кристаллическом включении. Это обусловлено тем, что концентрация подвижных носителей в стеклообразных полупроводниках на несколько порядков меньше, чем в халькогенидных соединениях переходных металлов, которые зачастую являются вырожденными полупроводниками. Поэтому объем областей пространственного заряда, окружающих кристаллические включения, на несколько порядков больше объема самих включений. В областях пространственного заряда уровень Ферми смещен от центра запрещенной зоны, а сами области пространственного заряда перекрываются, образуя бесконечный кластер. В результате реализуется своего рода примесная (псевдопримесная) проводимость. При повышении температуры концентрация подвижных носителей в матрице стекла растет, размер областей пространственного заряда уменьшается. При некоторой температуре бесконечный кластер областей пространственного заряда размыкается, и стекло возвращается к собственной проводимости.

Таким образом, и этот механизм примесной проводимости в халькогенидных стеклообразных полупроводниках трудно считать эффективным.

### **Переход полупроводник - металл в халькогенидных стеклообразующих расплавах**

В отличие от кристаллических полупроводников расплавы халькогенидных стекол сохраняют полупроводниковые свойства. Однако при дальнейшем увеличении температуры идет процесс их металлизации. Электрические свойства стеклообразующих расплавов при переходе к металлической проводимости изучались сотрудником ФТИ им. А.Ф. Иоффе А.А. Андреевым [8]. Теория перехода полупроводник-металл, как известно, была создана Н.Ф. Моттом [9]. Но микроскопические представления о механизме перехода полупроводник-металл в халькогенидных расплавах оставались предметом дискуссии. Н.Ф. Мотт считал [10], что при повышении температуры происходит плавное увеличение степени делокализации валентных электронов. Дж. Джортнер и М. Коэн придерживались другой точки зрения [11]. Они считали, что в расплаве сосуществуют ковалентноувязанные и металлические нанообласти. При изменении температуры меняется соотношение между ними. Следует отметить, что задолго до этого подобную точку зрения сформулировал В.М. Глазов [12]. Этот спор удалось разрешить благодаря тому, что проводимые в лаборатории химии полупроводников ЛГУ исследования перехода полупроводник-металл в халькогенидных расплавах основывались на физико-химическом подходе [13]. Было показано, что при температуре перехода имеет место минимум коэффициента термического расширения (расплав сжимается, а среднее координационное число возрастает примерно в два раза), максимум теплоемкости, максимум производной магнитной восприимчивости по температуре, максимум сжимаемости, коэффициента акустических потерь и минимум скорости ультразвука (рис. 3). Указанные изменения происходят в температурном интервале порядка полутора - двухсот градусов. Все перечислен-

ное позволило охарактеризовать это явление, как размытый фазовый переход первого рода [14, 15]. Из сопоставления энергии активации этого перехода и его теплоты было оценено количество атомов, вовлеченных в элементарный акт перехода. Оно составляет величину порядка  $10^2$ . Факт удивительный. Он указывает на то, что представление о среднем порядке в стекле имеет гораздо более глубокие корни и гораздо более фундаментальное значение для природы материала, чем было принято считать. Средний порядок является неотъемлемой частью самого процесса формирования стеклообразующего, полупроводникового состояния расплава из металлического.

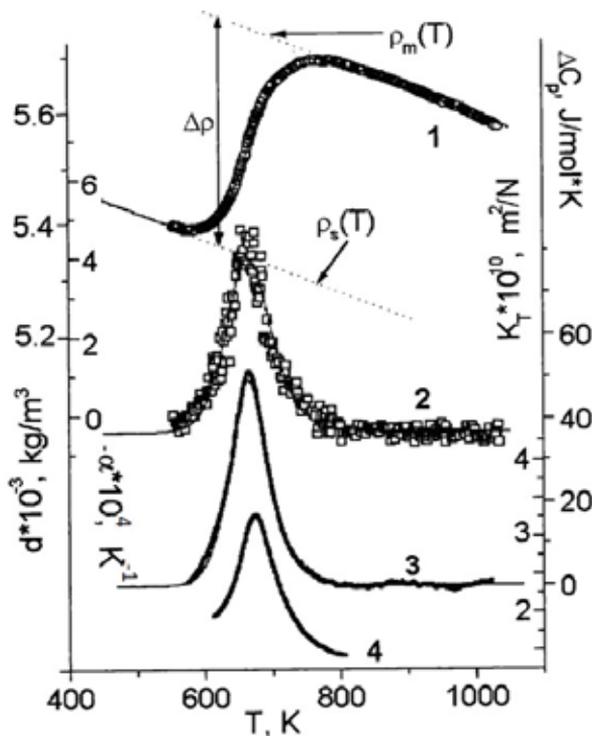


Рис. 3. Температурные зависимости свойств расплава  $Ge_{15}Te_{85}$ : плотность (1) при этом  $\rho_s$  и  $\rho_m$  – линейные температурные зависимости плотности полупроводникового и металлического состояния расплава соответственно; коэффициент термического расширения (2); теплоемкость (3); сжимаемость (4). [15]

Интересно, что спустя более 20 лет вновь возник интерес к переходу полупроводник-металл в халькогенидных расплавах. Его исследованием занялись О. Ангел и П. Лукас [16]. Их интерес был связан с развитием представлений о хрупких и прочных стеклах, а также с разработкой методов поиска составов стекол для энергонезависимой памяти на фазовых переходах стекло – кристалл. Действительно, связь перехода полупроводник-металл и стеклообразующей способности расплавов наглядно демонстрирует рис. 4.

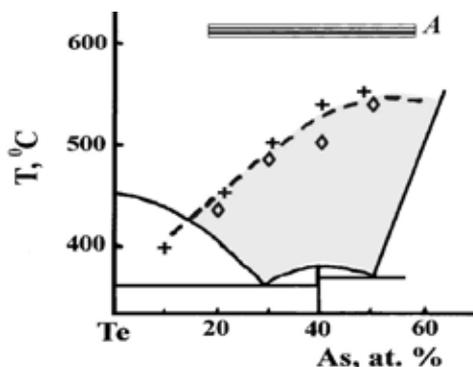


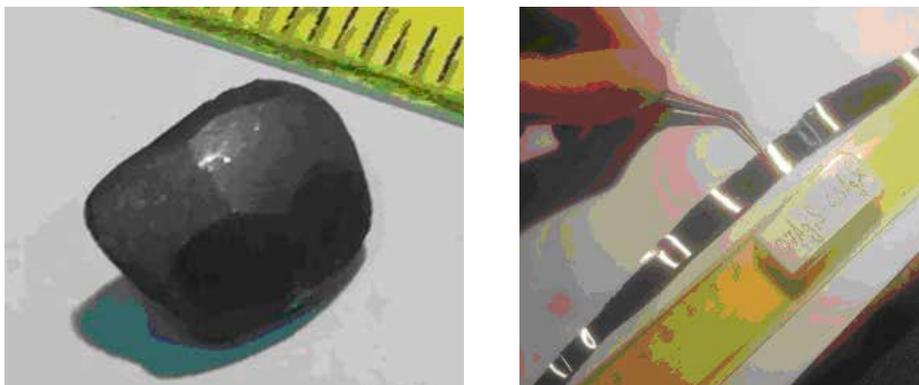
Рис. 4. Сопоставление диаграммы состояния системы As-Te и концентрационной зависимости температуры перехода полупроводник-металл, определенной из температурных зависимостей плотности (+) и теплоемкости ( $\diamond$ ).

Голубым цветом выделена область существования полупроводниковых расплавов. Заштрихованная горизонтальная полоса А обозначает область стеклообразования. [15]

Видно, что стеклообразующей способностью обладают только полупроводниковые расплавы. Переход полупроводник-металл ограничивает стеклообразование не только по концентрации компонентов, но и по структурной температуре: невозможно получить стекло со структурной температурой выше температуры перехода полупроводник-металл. А температурный интервал между ликвидусом и температурой перехода может служить мерой стеклообразующей способности, по крайней мере, для легко металлизующихся расплавов.

### **Сосуществование ковалентных и металлофильных связей в халькогенидных стеклах**

Все полупроводниковые материалы кристаллические и стеклообразные (халькогенидные стекла) образованы ковалентными связями. Ковалентные связи являются направленными и короткодействующими. Поэтому все полупроводниковые материалы являются хрупкими и практически полностью лишены пластичности. Сказанное является настолько очевидным, что воспринимается как аксиома. И вдруг выясняется, что твердые растворы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$  на основе  $\text{Ag}_2\text{S}$ , имеющие ширину запрещенной зоны не меньше ширины запрещенной зоны германия, обладают столь высокой пластичностью, что из крупноблочного кристалла путем холодного вальцевания может быть получена фольга толщиной несколько десятков микрон (см. рис. 5).



*Рис. 5. Крупноблочный поликристалл твердого раствора  $Ag_2S-Ag_2Se$  (слева) и фольга, полученная из него методом холодного вальцевания (справа).*

Этот удивительный факт в основном объясняется сосуществованием направленных ковалентных связей серебро-халькоген и ненаправленных металлофильных связей [17,18]. Результаты численного определения величины пластичности халькогенидов серебра показали, что они обладают пластичностью, эквивалентной пластичности элементарных металлов [17]. Если пластичность этих материалов в основном определяется характером химических связей, а ближний химический порядок при переходе из кристаллического состояния в стеклообразное сохраняется, то это означает, что стекла на основе халькогенидов серебра также должны обладать повышенной пластичностью.

Эксперимент подтверждает сказанное. Полученная лазерной абляцией аморфная пленка  $Ag_2Se$  была разрезана на две части. Одна из них в результате отжига приобрела ориентированную, орторомбическую, кристаллическую структуру. Ее рентгенограмма кроме двух основных рефлексов не содержит никаких посторонних пиков, что свидетельствует о ее стехиометрии. Эксперименты по наноиндентированию в режиме нагрузка-разгрузка, проведенные для обеих частей пленки позволили сравнить их пластичности. Оказалось, что пластичность аморфной пленки даже выше пластичности кристаллической (рис. 6).

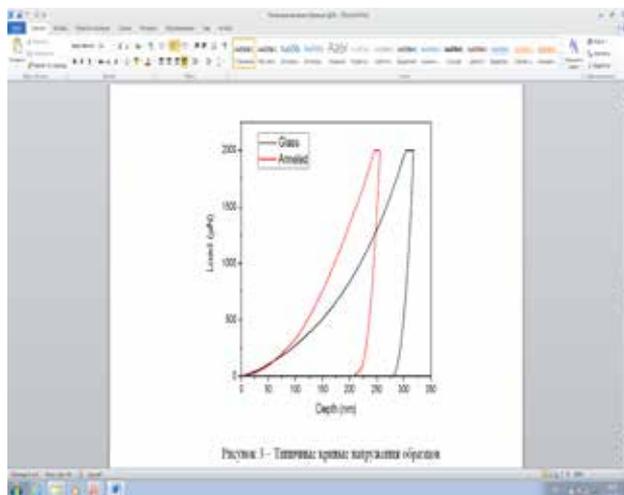


Рис. 6. Сравнение кривых нагрузка-разгрузка полученных методом наноиндентирования для стеклообразной и закристаллизованной пленок  $Ag_2Se$ . [19]

Учитывая сказанное нет ничего удивительного в том, что введение  $Ag_2Se$  в стекло ( $0.27Sb_2Se_3-0.73GeSe_2$ ) приводит к кратному увеличению пластичности (рис. 7) [19].

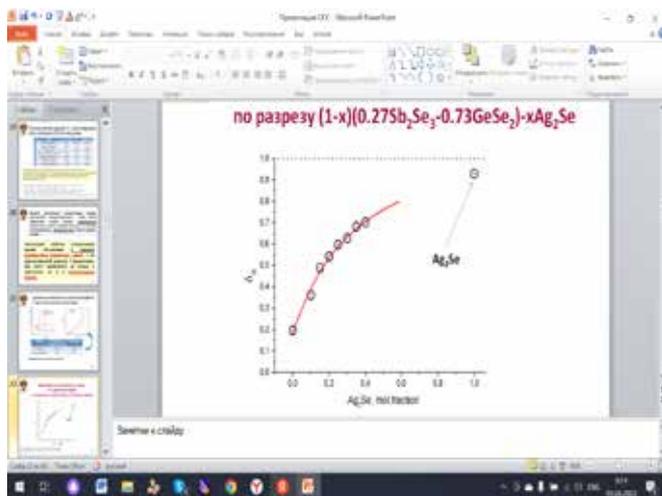


Рис. 7. Концентрационная зависимость пластичности по Мильману для стекла  $(1-x)(0.27Sb_2Se_3-0.73GeSe_2)-xAg_2Se$ . [19]

Известно, что введение в состав халькогенидных стекол одновалентных элементов ведет к быстрому падению температуры размягчения. Причиной является уменьшение среднего координационного числа атомов в стекле (снижение степени связности сетки стекла). Как показали экспериментальные исследования, сказанное не относится к халькогенидам серебра. Атомы

серебра помимо положенной ковалентной связи с халькогеном формируют согласно прямым структурным исследованиям<sup>1</sup> несколько металлофильных связей, что препятствует снижению степени связности сетки стекла. Все эти особенности халькогенидных стекол, содержащих халькогениды серебра, могут найти свое применение в различных областях. Приведем лишь два, возможно, наиболее наглядных примера. В последнее время развивается новое направление технологии формовки оптических изделий из размягченного стекла [20]. Традиционная технология предусматривает использование для этих целей разогретых форм и последующее медленное охлаждение сформованных изделий для предотвращения возникновения механических напряжений. Новая технология предполагает использование холодных форм. Это не только позволяет минимизировать энергетические потери на разогрев и охлаждение форм, но и существенно ускорить технологический процесс. Такое изменение технологии предъявляет дополнительные требования к оптическим стеклам. Они должны быть устойчивы к перепаду температур. Именно такую особенность демонстрируют стекла, содержащие халькогениды серебра. Они обладают повышенной пластичностью и способностью к релаксации механических напряжений. Способность к релаксации механических напряжений востребована и в ряде других случаев. В тех же устройствах энергонезависимой памяти, основанной на фазовых переходах стекло-кристалл, существуют проблемы, связанные с накоплением механических напряжений в результате многочисленных циклов перезаписи информации [21]. Использование стекол с повышенной пластичностью способно решить эту проблему.

Из всего сказанного следует, что фундаментальные исследования стеклообразных материалов позволяют глубже понять их природу. Это наглядно демонстрируют изучение и перехода полупроводник-металл в стеклообразующих расплавах, и магнитных свойств стекол, допированных переходными металлами, и сосуществования разных типов химической связи в сетке стекла. Эти же фундаментальные исследования позволили внести коррективы в поиск механизмов реализации примесной проводимости в стеклообразных халькогенидных полупроводниках, наметить новые направления практического применения стекол с повышенной пластичностью, получить дополнительную информацию для оптимизации составов стекол, используемых в энергонезависимой памяти.

**Литература**

- 1 *Koloniets B. T.* // Phys. St. Sol., 1964, v. 7, N 3, p. 713-731.
- 2 *Anderson P.W.* Model for electronic structure of amorphous semiconductors // Physical Review Letters. 1975. 34. 953-955.
- 3 *Street R.A., Mott N.F.* States in the gap in glassy semiconductors // Physical Review Letters. 1975. 35. 1293-1296.
- 4 *Kastner M., Adler D., Fritzsche H.* Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors // Physical Review Letters 1976. 37. 1504-1506.
- 5 *Yu.S. Tver'yanovich.* Low Temperature Paramagnetic Susceptibility of Glasses and Distribution of Transition Metals along Their Volume.// Solid State Phenomena, (1998) Vols. 61-62 pp 1-8; doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.61-62.1
- 6 *Yu.S. Tver'yanovich \*, I.V. Murin.* Magnetochemical investigation of the second coordination sphere of transition metals in glasses.// Journal of Non-Crystalline Solids, 256&257 (1999) pp.100-104; [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00453-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00453-6)
- 7 *Yu.S. Tveryanovich, Z.U. Borisova.* On the Dopping of Chalcogenide Glassy Semiconductors. // J. N-Cr.Sol. 90 (1987) 405-412
- 8 *В.А. Алексеев, А.А. Андреев, М.В. Садовский.* Переход полупроводник - металл в жидких полупроводниках. // Успехи физических наук (1980) Т.132, N1, 47-90
- 9 *N.F. Mott.* Conduction in Non-crystalline Systems IX. The Minimum Metallic Conductivity. // Philosophical Magazine, (1972) V.26, N4, 1015-1026
- 10 *N.F. Mott.* Continuous and discontinuous metal-insulator transitions. Phil. Mag. B, (1978) V. 37, -N 3, 377-386.
- 11 *M.H. Cohen, J. Jortner.* Inhomogeneous Transport Regime in Disordered Materials. Phys. Rev. Lett. (1973) V.30, N 15, 699-702.
- 12 *Глазов В.М., Чижевская С.Г., Глаголева.* Жидкие полупроводники.— М.: Наука, 1967.
- 13 *Tver'yanovich Yu.S., Ushakov V.M., Tverjanovich A.S.* The Heat of Structural Transformation at the Semiconductor-Metal Transition in As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Melt. J.N-C.S.1996,v.197,N2-3, pp235-237.
- 14 *Tver'yanovich Yu.S., Ugolcov V.L, Il'chenko O.V.* Smeared first-order phase transition in chalcogenide melts. J. of Non-Cryst. Sol. 1999. V.256-257. P.78-82.
- 15 *Tver'yanovich Yu.S., Ugolkov V.L.* Smeared First-Order Phase Transition in Melts. in "New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances", pp.209-222, Kluwer Academic Publishers, 2002, Printed in the Netherlands.
- 16 *S. Wei, G.J. Coleman, P. Lucas, C.A. Angell,* Glass transitions, semiconductor-metal transitions, and fragilities in Ge-V-Te (V = As, Sb) liquid alloys: the difference one element can make, Phys. Rev. Appl. 7 (2017) 034035.
- 17 *Yu.S. Tveryanovich, T.R. Fazletdinov, A.S. Tverjanovich, Yu.A. Fadin, A.B. Nikolskii.* Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Causing Their High Plasticity.// Russian Journal of General Chemistry.(2020) V.90, N11, pp. 2203–2204
- 18 *Evarestov R.A, Panin A.I, Tverjanovich Y.S.* Argentophillic interactions in argentum chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density. Journal of Computational Chemistry. V. 42, Issue 4, 2021, Pages 242-247.
- 19 *Yury S. Tveryanovich, Timur R. Fazletdinov, Andrey S. Tverjanovich, Dmitrii V. Pankin, Egor V. Smirnov, Oleg V. Tolochko, Maxim S. Panov, Mikhail F. Churbanov, Igor V. Skripachev, Mikhail M. Shevelko.* Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System Ag<sub>2</sub>Se–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–GeSe<sub>2</sub>//Chem. Mater. 2022, 34, 6, 2743–2751

- 20 *H. Kreilkamp, T. Grunwald, O. Dambon, F. Klocke*, "Analysis of form deviation in non-isothermal glass molding," Proc. SPIE 10528, Optical Components and Materials XV, 105280Q (2018); doi: 10.1117/12.2289591
- 21 *Zhou, X.; Dong, W.; Zhang, H.; Simpson, R. E.* A Zero Density Change Phase Change Memory Material: GeTe-O Structural Characteristics upon Crystallisation. Sci. Rep. 2015, 5, 1–8.

## Новые функциональные материалы на основе стекла

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



**Сигаев Владимир Николаевич**  
д.х.н., профессор

Формирование представлений о структуре стекла, его физико-химических свойствах, а во-многом и о соотношениях «состав-структура-свойства», сложившихся во времена золотого века науки о стекле, в период, охватывающий примерно 1930-1980 годы, в огромной, а часто в определяющей степени связано с именами наших соотечественников – А.А. Лебедева, Е.А. Порай-Кошица, Н.С. Андреева, О.В. Мазурина, М.М. Шульца, В.Н. Филиповича, И.И. Кийгородского, Г.Т. Петровского и многих других выдающихся ученых.

Эти представления формировались в эпоху весьма ограниченных экспериментальных возможностей физических методов. Тем не менее, по кривым рассеяния рентгеновских лучей, записанным в очень узком интервале изменений вектора рассеяния ( $Q_{\max} = 4\pi \sin \theta / \lambda \sim 5 \cdot 10^{-1}$ ) Захариасену, Уоррену, Порай-Кошицу и др. (см., например, [1] удалось создать схематические картины атомной структуры стекла (Рис. 1,а), которые мало изменились за последние полвека. Это наглядно продемонстрировано в работе [2] для стекла простейшего состава –  $\text{SiO}_2$  (Рис. 1,б).

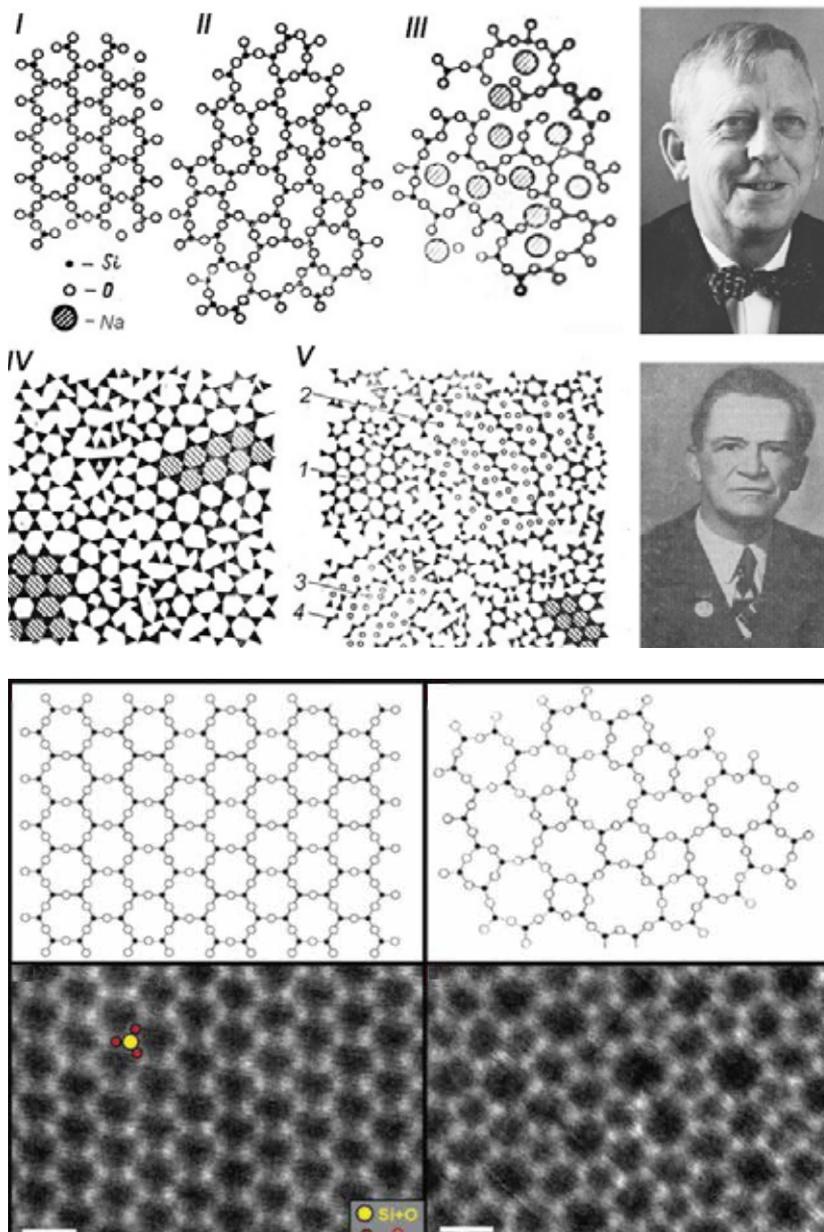


Рис. 1. Схематическое изображение структуры кварцевого и щелочносиликатного стекол (а) по У. Захариасену (I, II, III) и Е.А. Порай-Кошицу (IV, V). На рис. 1, V выделены фрагменты структуры, приближающиеся к структуре кварца (1) и силиката натрия (2), катионы  $\text{Na}^+$  - (3), тетраэдры  $\text{SiO}_4$  - (4). Электронно-микроскопические изображения (б) двумерной структуры кварца (слева) и кварцевого стекла (справа) в сравнении с моделями по данным [2].

В то же время возможности методов дифракции рентгеновских лучей, синхротронного излучения, тепловых нейтронов неизмеримо возросли ( $Q_{\max} = 4\pi \sin \theta / \lambda \sim 30^{-1}$  и более) (Рис. 2), а методики XANES и EXAFS позволили получать информацию о парных атомных корреляциях. Эти новые возможности способствовали заметному повышению точности определения межатомных расстояний в стеклообразующем полиэдре (например, «увидеть» короткую связь P=O в фосфатном стекле [3], определить расстояния Ti-O в ситаллообразующих многокомпонентных стеклах [4]), но интерпретация функций радиального распределения (ФРП) электронной и ядерной плотности за пределами двух-трех первых координационных сфер и полвека назад, и сегодня носит, и не может не носить, весьма условный характер, поскольку число структурных моделей, которые способны воспроизвести дифракционные данные, как правило, очень велико и разнообразно.

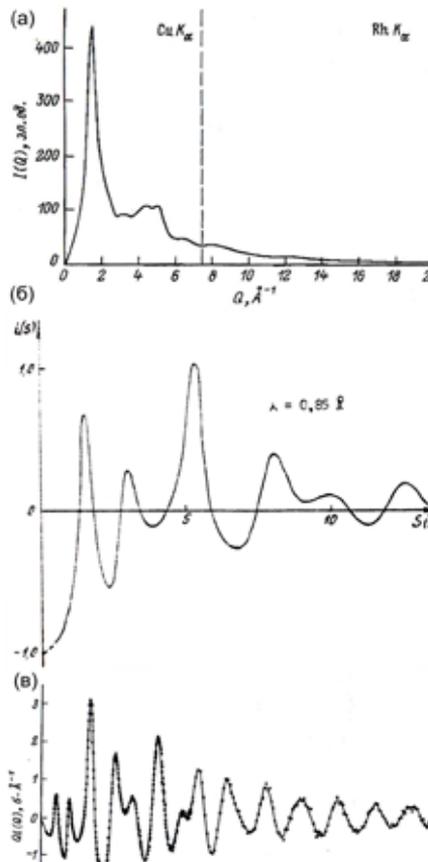


Рис. 2. Кривые рассеяния рентгеновских лучей (а) [1] и нейтронов (б) [5] и (в) [6] на кварцевом стекле, полученные на рентгеновском дифрактометре (а), атомном реакторе мощностью 5 МВ (б) и атомном реакторе ILL (в) по методике дифракции нейтронов по времени пролёта.

Для получения представлений о ближнем порядке в стеклах часто пользуются так называемым «принципом кристаллохимического подобия» и описывают структуру стекла, исходя из ближнего локального окружения атомов в кристалле близкого стеклу состава, полагая, что в масштабе ближнего порядка структура стекла повторяет структуру соответствующего кристалла. При этом с течением времени принцип «кристаллохимического подобия» был расширен от масштаба ближнего порядка (для расстояний до ~ 0,5 нм, описывающих основную структурную единицу и ближайшие связи между ними) до масштаба среднего порядка (порядка 0,5-2 нм).

В то же время, для многокомпонентных стекол, содержащих катионы, способные формировать кислородные полиэдры различного типа – от треугольников до октаэдров ( $\text{BO}_3$ - $\text{BO}_4$ ,  $\text{GeO}_4$ - $\text{GeO}_6$ ,  $\text{AlO}_4$ - $\text{AlO}_6$ ,  $\text{TiO}_4$ - $\text{TiO}_5$ - $\text{TiO}_6$ ,  $\text{PbO}_3$ - $\text{PbO}_6$  и др.), применение понятия «кристаллохимического подобия» представляется спорным, так как ближний порядок в кристаллах и стеклах одинакового химического состава может существенно различаться. К примеру, в кристаллах стилвелитоподобного  $\text{LaBGeO}_5$  все атомы бора занимают тетраэдрическую позицию, а при оплавлении этого кристалла в образовавшемся стекле того же состава по данным ядерного магнитного резонанса [7] и ИК спектроскопии [8] реализуется переход примерно половины борокислородных структурных единиц в трехкоординированное состояние, что не позволяет говорить о структурном подобии стекла и кристалла того же состава. Аналогичная (но инверсионная) ситуация наблюдается при сопоставлении структуры хантитоподобного  $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , в котором все атомы бора располагаются в треугольниках  $\text{BO}_3$ , и стекл близкого ему состава, для которых характерно столь же смешанное координационное состояние бора, как и в стилвелитовых составах. Именно в подобных случаях несоответствия структуры стекол ближнему порядку родственных кристаллов наиболее востребованы прямые структурные методы, поскольку эти несоответствия касаются нескольких первых межатомных корреляций, а значит, могут быть однозначно идентифицированы. Поэтому на данном этапе структурных исследований стекол весьма важно определить границы применимости принципа «кристаллохимического подобия», уточнить понятие о «среднем порядке», до сих пор остающееся «мутным», и определить роль ближнего и среднего порядка в формировании свойств стекол, выявить возможности модифицирования ближнего и среднего порядка стекол под действием физических воздействий, особенно на самых начальных стадиях фазового разделения.

Открытие ситаллов в пятидесятые годы прошлого века профессором Д. Стуки и независимо профессором И.И. Китайгородским, в заметной степени переориентировало усилия ученых на исследования начальных стадий фазового разделения в стеклах, а в последствие и на изучение процессов объемного и поверхностного микро- и наномодифицирования структуры, что стало возможно благодаря развитию, с одной стороны, методов локального анализа структуры и химического состава, а с другой, широкому распространению лазерных технологий, в том числе с использованием ультракоротких импульсов. Именно новые возможности физических методов определили

стремительный рост числа наукоемких «стекольных» технологий и обеспечили плавный переход из золотого века науки о стекле к золотому веку приложений.

В качестве иллюстрации подобных приложений рассмотрим некоторые новые материалы на основе стекла и новые подходы к их функционализации, развиваемые на кафедре химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Хорошо известно, что в классе ситаллов можно получать материалы с весьма разнообразными сочетаниями свойств. К достижениям последнего десятилетия стоит отнести как быстрый прогресс в технологиях получения прозрачных ситаллов с повышенными механическими свойствами и с прецизионно регулируемым вблизи нулевых значений температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), так и порошковых технологий, позволяющих получать материалы, состоящие до 80% из отходов металлургических производств, но обладающие уникальными механическими свойствами, приближаясь к прочности гранита.

Для надежной защиты экранов мобильных устройств нового поколения требуется использование прозрачных и более прочных по сравнению со стеклом материалов. Подавляющее большинство экранов мобильных устройств оснащается защитным покрытием из ионно-упрочненного стекла, обладающего сравнительно низкой твердостью (не более ~650 HV). Поэтому при контакте с металлическими предметами на его поверхности возникают дефекты, которые приводят к полному разрушению материала под нагрузкой. Альтернативой для защиты экранов являются прозрачные пластины синтетического сапфира, обладающие высокой твердостью (до 2500 HV). Однако высокая сложность и стоимость производства изделий из сапфира ограничивает его применение в этой области. Поэтому весьма актуально создание нового прозрачного материала, заметно более твердого, чем стекло, и при этом не уступающего ему в технологичности, т.е. ситалла [9].

На Рис. 3 приведены данные из работы [10], свидетельствующие о возможности получения высококачественных прозрачных ситалловых пластин на основе системы  $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (ZMAS), которые по своим механическим характеристикам существенно превосходят стекло Gorilla Glass, широко используемое в гаджетах. Его микротвердость в полтора раза выше (рис. 3г), в отличие от стекла он не покрывается царапинами под воздействием металлических предметов (рис.3а) и обеспечивает долговечность мобильным устройствам. После разработки технологии вытягивания ситалловой ленты, ZMAS ситалл может возглавить новое поколение защитных экранов.

В дополнение к использованию ZMAS ситалла в бытовой технике, оказалось, что допирая этот ситалл золотом, можно осуществлять тонкую настройку локализации поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота за счет образования и плавного развития зародышей кристаллизации путем прецизионных термообработок [11].

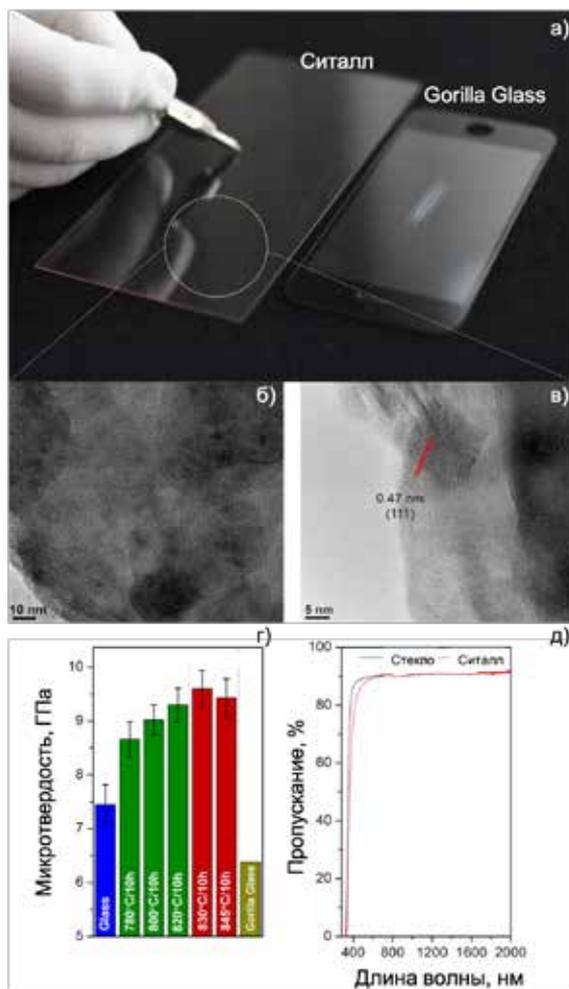


Рис. 3. Прозрачный ситалл на основе системы  $ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , как альтернатива покровному стеклу гаджетов Gorilla Glass: а) фотографии образца прозрачного ситалла и стекла Gorilla Glass в процессе скретч-теста; б и в) ПЭМ-изображения структуры ситалла (красными чертами обозначено межплоскостное расстояние в нанокристалле ганита); г) значения микротвердости по Виккерсу для ситаллового стекла, серии ситаллов, полученных при разных температурах ситаллизации и для стекла Gorilla Glass; д) Спектры оптического пропускания ситаллового стекла и ситалла.

Для стеклокристаллических материалов строительного назначения (в том числе на основе отходов металлургической промышленности, топливно-энергетического комплекса, отходов строительства и сноса и пр.) в последнее десятилетие показаны новые возможности достижения принципиально более высокого уровня свойств (Рис. 4).

Строительные материалы	Т синтеза, °С	Прочность, МПа		Водопоглощение, %
		сжатие	изгиб	
Силикатный кирпич	165-185	12,5 – 30	2,4 – 4	6 – 14
Керамический кирпич	950-1000	12,5 – 30	2,4 – 4	6 – 14
Разработанные материалы на основе шлаков (до 80 % в составе)				
Щелочеактивированный	85-95	95 – 140	20 – 40	1,5 – 4
Стеклокристаллический	1150	200 – 230	75 – 80	0,3 – 1,5

Рис. 4. Примеры изделий из разработанных в РХТУ им. Д.И. Менделеева стеклокристаллических материалов на основе щелочеактивированных металлургических шлаков, полученные путем низко- и высокотемпературной обработки, и их сравнительные характеристики [12].

Для масштабной утилизации отходов металлургической промышленности, топливно-энергетического комплекса, отходов строительства и сноса и пр., наиболее перспективным в экологическом и экономическом плане представляется процесс щелочной активации, позволяющий получать высокоэффективные строительные материалы. К тому же его использование позволяет снижать выбросы углекислого газа в атмосферу. Главным фактором, способствующим развитию щелочеактивированных материалов, является возможность масштабной утилизации металлургических отходов, что с учетом энергоэффективности используемой технологии значительно сокращает себестоимость продукции. За последнее десятилетие убедительно показано, что щелочеактивированные материалы обладают превосходными физическими и механическими свойствами, коррозионной стойкостью, морозостойкостью, долговечностью.

Нами разработаны новые высокопрочные и функциональные строительные материалы на основе отходов металлургической и топливной промышленности, свойства которых приведены на Рис. 4 [12].

Преимущественно аморфная природа, химический состав и гидравлическая активность предопределили использование гранулированного доменного шлака в качестве вяжущего компонента. Подбор дисперсности шлака, значения рН и концентрации щелочного активатора, а также тепловлажностных условий отверждения с учетом кинетики процесса твердения шлакощелочной системы позволили оказывать значительное влияние на механизм щелочной активации и продукты реакции, регулировать микроструктуру и свойства щелочеактивированных материалов. Управляя химической реакцией между тонкомолотым шлаком и водным раствором щелочного активатора с целью полу-

чения в качестве основного продукта C–S–H-гель с низким соотношением Ca/Si, благодаря которому обеспечивается стабилизация щелочных ионов в микроструктуре, удалось достигнуть повышенной плотности, прочности, химической стойкости и долговечности шлакощелочных материалов. Оптимизация условий тепловлажностной обработки позволила добиться кристаллизации гелевых фаз с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, таких как тобермотит, ксонотлит и др., что обеспечило выдающиеся значения прочности (95 – 140 МПа) для разработанных щелочеактивированных материалов без высокотемпературной обработки.

Существенное улучшение эксплуатационных свойств при отсутствии необходимости в высокотемпературной обработке щелочеактивированных материалов обеспечивает им огромные преимущества по сравнению с традиционными материалами, а в случае применения так называемой обжиговой технологии эти свойства (прочность на сжатие и на изгиб, водостойкость) достигают чрезвычайно высоких значений, приближаясь к прочностным характеристикам гранита (Рис. 4).

Следует подчеркнуть, что во всех трех случаях упомянутых ситалловых технологий их успешная реализация, достижение воспроизводимости структуры и свойств, возможность прецизионного варьирования этих свойств вблизи заданных значений – все это достигается за счет возможности слежения за изменениями структуры в наномасштабе физическими методами, которые по существу встраиваются в технологический процесс.

Еще более ярко «встраивание» физических методов проявляется в новейших попытках функционализации стекол с помощью лазерного излучения.

С распространением фемтосекундных лазеров в арсенале исследователей в последние два десятилетия получили большое развитие методы прецизионного микромодифицирования материалов сверхкороткими лазерными импульсами. Чрезвычайно высокая пиковая мощность сверхкоротких лазерных импульсов позволяет реализовать поглощение лазерного излучения по нелинейному механизму в прозрачном на длине волны генерации лазера материале. Такой механизм дает возможность локализовать область поглощения лазерного излучения в области вблизи перетяжки сфокусированного лазерного пучка и модифицировать материал в глубине его объема с разрешением вплоть до микронного или в некоторых случаях даже субмикронного [13]. Возможность плавно и в широких диапазонах варьировать длительность, энергию и частоту следования фемтосекундных импульсов и обеспечивать как в тепловой, так и нетепловой режим воздействия дает большое разнообразие типов модифицирования материалов. Большое число исследований в данной области посвящено лазерному модифицированию структуры оксидных стекол благодаря разнообразию их составов и соответственно разнообразию свойств, их сравнительно высоким прочностным характеристикам и высокой прозрачности в видимом и ближнем ИК диапазоне. Воздействие фемтосекундного лазерного пучка позволяет локально управлять многими свойствами стекол, в том числе формируя функционализирующие особенности: уменьшать или увеличивать в них показатель преломления, что используется, в

частности, для записи канальных волноводов, изменять структуру и химический состав, изменять спектрально-люминесцентные свойства, инициировать фазовые превращения, формировать двулучепреломляющие структуры (нанопериодические нанорешетки или полости), нанопузыри, одиночные направленные нанотрещины, выделять плазмонные наночастицы, люминесцирующие нанокластеры, квантовые точки [13]. Зачастую лазерная обработка, обеспечивающая локальное изменение состава и свойств стекла, комбинируется с термообработкой или химическим травлением, позволяющими использовать эти изменения, например, вытравить микроканальные структуры в обработанных лазером участках объема стекла с понизившейся химической стойкостью [14].

Вместе с тем значительная часть таких работ выполняется на ограниченном наборе стекол промышленных марок, что во многих случаях затрудняет описание процессов, протекающих в стеклах под действием лазерного излучения, в связи с большим количеством компонентов, характерным для промышленных стекол, и не всегда известным химическим составом. С другой стороны, эксперименты показывают, что при модифицировании объема материала лазерным пучком одним из критически важных факторов для качества образующихся структур и воспроизводимости результатов становится однородность материала, которая обеспечивает как однородность отклика среды на лазерное воздействие, так и отсутствие случайных искажений в сфокусированном в глубине материала пучке, возникших на неоднородностях стекла между поверхностью и точкой фокусировки. В связи с этим, хотя фундаментальные эффекты взаимодействия лазерного излучения со средой и особенности отклика стекол различных составов на воздействие фемтосекундных импульсов могут успешно изучаться на небольших образцах, полученных путем лабораторных варок с массой стекла от единиц граммов на выходе, прикладное значение имеют практически только результаты, полученные на стеклах с высокой однородностью. Образцы такого качества могут быть получены не только из стекол промышленного изготовления, но и получены в лабораториях при использовании в минимасштабе принципов оптического материаловедения (варки в платиновых тиглях объемом в сотни миллилитров и более с механическим перемешиванием и бурлением расплава и пр.).

В некоторых случаях для работ по лазерной модификации важна не только оптическая однородность, но и постоянство химического состава и свойств исходного стекла. Так, большую роль играет степень однородности исходного натриевоборосиликатного стекла, использующегося для изготовления нанопористого высококремненемистого стекла (НПС). В данном случае она влияет на однородность ликвационной структуры, которая наводится в натриевоборосиликатном стекле термообработкой для дальнейшего селективного химического травления и определяет качество НПС, которое рассматривается нами как перспективный материал носителя для высокостабильной оптической памяти с многоуровневым кодированием и повышенной скоростью записи.

Наибольшую сложность, по всей видимости, представляет реализация в стеклах процессов локального формирования функциональных кристаллических структур. Схема этого процесса приведена на Рис. 5. Как показали про-

веденные нами эксперименты на примере лантаноборогерманатного стекла, качество стекла резко влияет на качество записанного трека. Однако даже ограниченное повышение однородности, достигнутое при переходе от выработки прессованием к выработке литьем при объеме отливки всего порядка 100 г, может оказаться достаточным, чтобы получить возможность формировать в стекле монокристаллические треки из сегнетоэлектрической фазы  $\text{LaBGeO}_5$ , достаточно однородные, чтобы функционировать в качестве канальных волноводов [15].

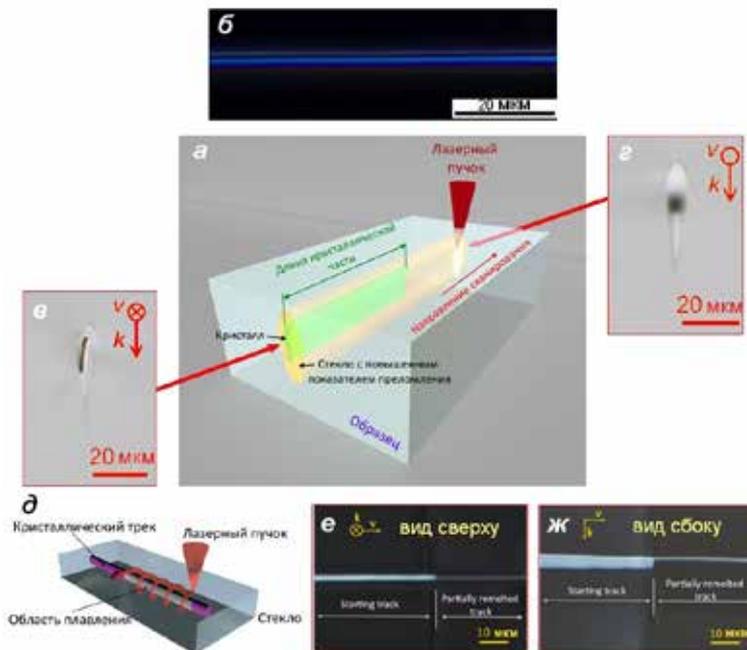


Рис. 5. Схема лазерной записи кристаллических и аморфных волноводов в стекле (а); вид кристаллического волновода  $\text{LaBGeO}_5$ , записанного в лантаноборогерманатном стекле (б), в скрещенных поляризаторах поперечные сечения кристаллического (в) и аморфного (г) волноводов; схема лазерного «стирания» кристаллического волновода в стекле (д); вид сверху (е) и сбоку (з) исходного кристаллического волновода и его частичного «стертого» участка с сечением, приближенным к круглому.

Однако понижение потерь на распространение в таких волноводах, необходимое для практического применения в качестве активных компонентов устройств интегральной оптики, требует в том числе поиска путей дальнейшего повышения однородности стекол, в которых они выращиваются.

Одним из наиболее ярких приложений, развиваемых в последние годы, являются попытки создания сверхстабильной («вечной»), не требующей перезаписи оптической памяти на кварцевом стекле. Актуальность этих попыток обусловлена прежде всего отсутствием на мировом рынке катастрофоустойчивых носителей информации. Ни один из существующих ныне носителей информации не гарантирует защиты данных сразу от всех основных агрессивных

внешних воздействий. Вместе с тем аварии и пожары в дата-центрах и архивах происходят регулярно и часто сопровождаются полной потерей данных. Достаточно вспомнить о пожарах в ИНИОН в 2015 г. (утрачено 5,42 млн. экз. изданий), в архиве Нью-Йорка в том же 2015 г. (утрачено 85 тыс. коробок хранения), в дата-центре Страсбурга в 2021 г., о наводнении в дата-центре ФИС ГИБДД-М в декабре 2021 г. и т.п.

Принцип сверхстабильной оптической памяти с многоуровневым кодированием (до 5 бит на воксел) на основе нанорешеток в кварцевом стекле, которые записываются серией фемтосекундных лазерных импульсов, впервые был предложен в 2014 году [16].

В РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках проекта Фонда перспективных исследований (2014-2017 гг.) впервые созданы демонстраторы-макеты систем записи, считывания и носителей информации на основе кварцевого стекла – ключевых составных частей для систем «вечного» архивного хранения данных (Рис. 5). В настоящее время аналогичные системы разрабатываются корпорацией Microsoft [17].

Нами показано, что на диске из кварцевого стекла КУ-1 и нанопористого высококремнеземного стекла (НПС) фемтосекундным лазерным пучком может быть многослойно записана и считана информация емкостью 25 ГБ со скоростью записи и считывания до 10 и 100 Мбит/с соответственно, что уже обеспечивает конкурентоспособность данного подхода и его широкую применимость, в том числе в страховых фондах документации. В случае реализации сверхзадачи – достижения плотности записи порядка 250 ГБ в форм-факторе CD диска на кварцевом стекле (теоретические оценки указывают на плотность до 100 ТБ), скорости записи ~100 Мбит/с и скорости считывания до 100 Мбит/с – человечество сможет решить проблему сохранения на вечные времена не только свидетельства о своем существовании, сохранения всех накопленных достижений в мире искусства, науки, технологий, но и решить ближайшие задачи перевода всех существующих архивов на хранение данных в цифровой форме (Минцифры России и Росархив создают в настоящее время государственную информационную систему централизованного, постоянного хранения электронных архивных документов федеральными органами власти). Уникальные свойства кварцевого стекла позволяют считать его идеальным носителем данных, поскольку он не подвержен естественному старению, допускает неограниченное количество циклов считывания, не имеет специальных требований к условиям хранения, устойчив к экстремальным климатическим условиям, электромагнитному полю, статическим зарядам, свету, а кроме того, обладает высокой устойчивостью к механическим воздействиям, агрессивным химическим средам, радиации, повышенной температуре, включая открытое пламя и включая термоудары в перепадом температуры до 1000°C.

В кварцевом стекле под действием фемтосекундного лазерного пучка формируются поляризационно-зависимые двулучепреломляющие нанорешетки, а в НПС - поляризационно-зависимые двулучепреломляющие микрополости (Рис. 6), причем скорость записи данных фемтосекундными импуль-

сами на НПС на один-полтора порядка выше, чем в случае кварцевого стекла. Запись данных фемтосекундными импульсами, объединенными в «гребенки» субнаносекундной длительности, позволяет создать двулучепреломляющие воксели одной гребенкой [18-26].

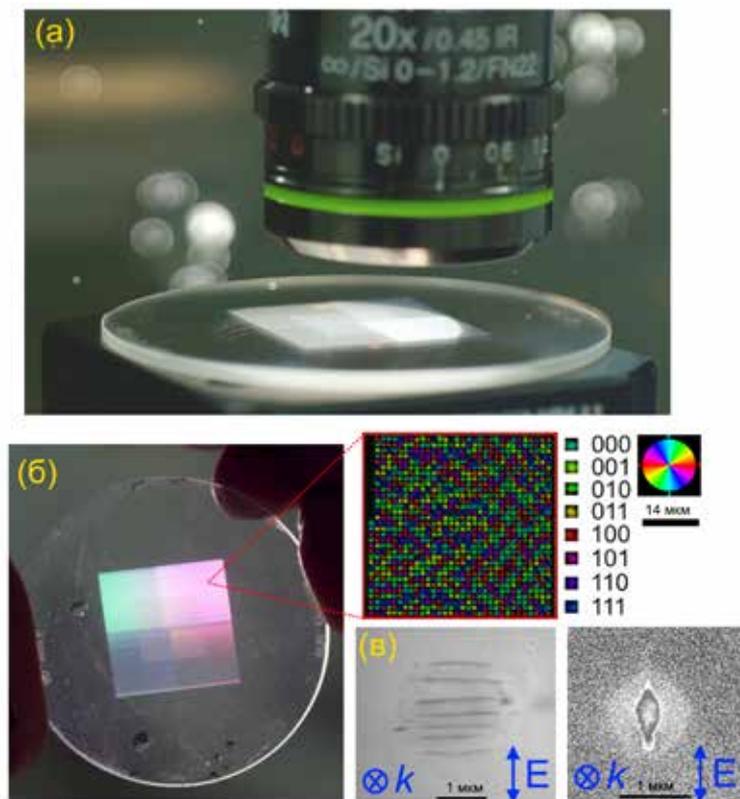


Рис. 6. (а) Процесс фемтосекундной лазерной записи информации в стекло; (б) Оптический носитель информации после испытаний на термоудар (1000-20°C), на вставке показано псевдоцветовое изображение медленной оси двулучепреломления записанных (и не поврежденных термоударом) пиитов; (в) СЭМ изображения двулучепреломляющих пиитов, записанных в кварцевом стекле (слева) и в НПС (справа). Векторы  $k$  и  $E$  показывают направления распространения и поляризации лазерного пучка соответственно.

В связи с объявленным ЮНЕСКО текущего года Международным годом стекла, уместно напомнить в заключение, что из приведенных выше примеров с очевидностью следует: многотысячелетняя история стекла не только не исчерпана, но продолжает удивлять все новыми и новыми открывающимися возможностями и неожиданностями при всей относительной простоте его структуры, отраженной на Рис. 1. При этом кремнезему, силикатам и кварцевому стеклу Провидением отводится некая мистическая роль в сохранении рода человеческого - блуждающего по литосфере, более чем на 80%

состоящей из кремнезема и силикатов, смотрящего на мир (и все в большей и большей степени) через стекло окон, очков, телевизоров, бутылок, компьютеров, смартфонов, микроскопов, научившегося почти мгновенно перекачивать по волоконно-оптическим линиям связи, т.е. по кварцевому стеклу, терабайты данных, и теперь пытающегося в том же кварцевом стекле записать и сохранить всю историю рода человеческого!

## Литература

1. *Mozzi R.L., Warren B.E.* The structure of vitreous silica. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2, 164-172.
2. *P.Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A.V. Krashenninnikov, R. Hovden, Q. Mao, J.C. Meyer, J. Smet, D.A. Muller, and U. Kaiser.* Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. *Nano letters.* 2012, 12, 1081-1086.
3. U. Hoppe et. al. *Solis State Comm.* 2000, 115,559.
4. *В.Н. Сигаев* и др. Строение титаносиликатных стекол по данным нейтронной дифракции. *Физика и химия стекла*, 1975, т.1, № 5, С.403-406.
5. *В.Н. Сигаев, И.И. Ямзин, В.А. Асадчиков.* Строение кварцевого стекла по данным нейтронной дифракции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Влияние на ближний порядок облучения быстрыми нейтронами. *Физика и химия стекла*, 1977, Т.3, № 2, С.97-101.
6. *D. I. Grimley, A. C. Wright, R. N Sinclair.* Neutron scattering from vitreous silica IV. Time-of-flight diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1990. 119. №. 1. 49-64.
7. P. Gupta et. al. Structural evolution of  $\text{LaBGeO}_5$  transparent ferroelectric nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 349, 291–298.
8. *С.В. Лотарев* и др. Строение лантаноборогерманатных стекол по данным колебательной спектроскопии. *Стекло и керамика*. 2010. № 4, 4-7.
9. *A. R. Molla, A. M. Rodrigues, S. P. Singh* et al. Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society.* 2017. 100, 5. 1963–1975.
10. *G. Y. Shakhgildyan* et al. Effect of Sitalization Conditions on the Hardness of Transparent Sitalls in the System  $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Glass and Ceramics.* 2021. 77. №. 11. 426-428.
11. *G. Shakhgildyan* et al. Tuning the plasmon resonance of gold nanoparticles in phase-separated glass via the local refractive index change // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2021. 566. 120893.
12. *N.N. Klimenko, I. Yu. Kolokol'chikov, N.Yu. Mikhailenko, L.A. Orlova, V.N. Sigaev.* New high-strength building materials based on metallurgy wastes. *Glass and Ceramics (English translation of Steklo I Keramika)*, Volume 75, Issue 5–6, pp 206–210.
13. *Tan D., K.N. Sharafudeen, Y. Yue, J. Que.* Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications. *Prog. Mater. Sci.* 2016, V. 76, P. 154-228.
14. *Ya Cheng.* Internal Laser Writing of High-Aspect-Ratio Microfluidic Structures in Silicate Glasses for Lab-on-a-Chip Applications. *Micromachines.* 2017, V. 8, P. 59(1-15).

15. A.S. Lipatiev, T.O. Lipateva, S.V. Lotarev, A.G. Okhrimchuk, A.S. Larkin, M.Yu. Presnyakov, V.N. Sigaev. Direct Laser Writing of LaBGeO<sub>5</sub> Crystal-in-Glass Waveguide Enabling Frequency Conversion. *Cryst. Growth Des.* 2017, V. 17, P. 4670-4675.
16. J. Zhang, M. Gecevicius, M. Beresna, P.G. Kazansky. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass. *Phys. Rev. Lett.* 112, 003901, 2014.
17. <https://www.microsoft.com/en-us/research/project/project-silica/news-and-awards/>
18. A. Okhrimchuk, S. Fedotov, I. Glebov, V. Sigaev, and P. Kazansky. Single shot laser writing with sub-nanosecond and nanosecond bursts of femtosecond pulses. *Sci. Rep.* 7, 16563 (2017).
19. Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., et al. Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses. *Appl. Opt.* 2018. V. 57, P. 978-982.
20. Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., Lipatiev A.S et al. 3-bit writing of information in nanoporous glass by a single sub-microsecond burst of femtosecond pulses. *Opt. Lett.* 2018, V.43, P. 851-854. 21. M. Sakakura, Y. Lei, Yu, Y. H. Wang, P. G. Kazansky. Ultra low-loss geometric phase and polarization shaping by ultrafast laser writing in silica glass. *Light: Science & Applications*, 2020, V.9, P.1-10.
22. Y. Lei, M. Sakakura, and P. G. Kazansky. High speed ultrafast laser anisotropic nanostructuring by energy deposition control via near-field enhancement. *Optica.* 2021, 8, 1365-1371 (2021).
23. Патент РФ № 2713044 "Оптический носитель информации на основе оксидных стекол".
24. Патент РФ № 2710389 "Способ записи информации в нанопористом кварцовидном стекле".
25. Патент РФ № 2710387 "Способ записи информации в кварцевом стекле".
26. Патент РФ № 2710388 "Способ и устройство считывания данных с носителя из стекла".

## **Академик И.В. Гребенщиков – основоположник отечественной технологии оптического стекла**

**Бубнова Римма Сергеевна**

д.х.н.

Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург

В международный год стекла мы вспоминаем великих ученых, внесших решающий вклад в развитие стеклоделия в России. И в одном ряду стоят имена М.В. Ломоносова, Д.С. Рождественского, И.В. Гребенщикова, Н.Н. Качалова и др. По словам академика Г.Т. Петровского, Илья Васильевич «является одним из основных представителей плеяды лучших химиков России, стараниями которых в нашей стране были созданы отечественная оптико-механическая промышленность и собственная научная школа. Начало этой титанической работы приходилось на тяжелейшее время первой мировой войны, революции, гражданской войны, послевоенные годы разрухи» (торжественное заседание, посвященное 90-летию со дня рождения академика Ильи Васильевича Гребенщикова [1] и см. также в [2]).

Его основные достижения – создание отечественной технологии производства оптического стекла, создание химической теории поверхностных свойств стекла и металлов, которая легла в основу технологии полирования и шлифования стекла и металлов, метода поверхностной обработки оптических деталей – просветления оптики, основание отечественной школы химии силикатных и несиликатных систем, основание Института химии силикатов РАН. Важнейшей чертой деятельности И.В. Гребенщикова была неразрывная связь фундаментальных научных исследований с потребностями экономического развития производства.

В годы Первой мировой войны, оставшись без цейссовских оптических приборов, правительство России поручило ученым и технологам создать в срочном порядке собственное производство оптического стекла. Для решения этой государственной задачи были выделены крупные средства и созданы научно-технические основы оптической промышленности: Завод оптического стекла на базе Императорских фарфорового и стеклянного заводов; Российское акционерное общество оптического и механического производств (1914), известное как Ленинградское оптико-механическое объединение (ЛОМО); и позже в Советской России – Государственный Оптический Институт (ГОИ).

На острие оптического научно-технического коллектива оказался молодой талантливый выпускник Петербургского государственного университета, химик Илья Гребенщиков. «Илье Васильевичу было 26 лет, ... и обстоятельства сложились так, что именно он изучил это дело с самых основ и умом, и руками», из воспоминаний А.И. Стожарова [1]. Значимость создания отечествен-

ного производства оптического стекла оказалась настолько судьбоносным для нашей страны, что его создатель, как Ломоносов, стал в один ряд с великими россиянами.



**Фото 1 и 2.** Родители И. В. Гребенщикова: отец – Василий Ильич Гребенщиков, мать – Елена Сергеевна Карасева-Гребенщикова (семейный архив Н.И. Гребенщиконой)

Биография, научные и производственные заслуги великого ученого кратко изложены по воспоминаниям его учеников, коллег и внучки Натальи Ильиничны Гребенщиконой, знавшей Илью Васильевича и сохранившей в семейном архиве фотографии, а также по документам, хранящимся в Научном архиве ИХС РАН и Санкт-Петербургском филиале архива РАН (СПбФ АРАН).

Илья Васильевич Гребенщиков родился 25 (12) июня 1887 г. в Санкт-Петербурге в семье известного в России санитарного врача Василия Ильича Гребенщикова (фото 1), занимавшегося медицинской статистикой. Василий Ильич был дворянского происхождения, хотя И. В. в личном листке личного дела [3] указал – «служащий». После окончания Императорской Военно-хирургической Академии (ныне Военно-медицинской) служил в Медицинском департаменте в статистическом отделе Петербургской городской управы, которым позже заведовал и читал лекции на Высших статистических курсах, будучи профессором демографической статистики и автором прогрессивных санитарно-демографических трудов.

Мать Ильи Васильевича, Елена Сергеевна Гребенщиконой (урожденная Карасева) (фото 2), родилась в семье титулярного советника в Смоленской

губернии, где было имение ее родителей; по матери она из рода Иванчиных-Писаревых. Закончила женские педагогические курсы «ведомства учреждений императрицы Марии», преподавала математику в Женской Профессиональной школе, позже была директором школы.

Родители работали, и семья жила на заработок отца и матери, 200–250 рублей в месяц, старшие дети с 6 класса гимназии давали частные уроки и репетировали учеников младших классов, по автобиографии 1929 г. [4], опубликована в [5], прил. 3. В семье было пятеро детей – четыре брата и сестра.

Последние 15 лет жизни Елена Сергеевна прожила в семье сына И.В. Гребенщикова, жили они дружно, дом был открытый, гостеприимный. Когда Илья Васильевич преподавал в Электротехническом институте, Елена Сергеевна нередко переписывала конспекты его лекций [6].

Образование. Среднее образование И.В. получил в 10-й Классической гимназии ([3], «Жизнеописание» 1948 г., см. также в [5], прил. 1). «Работать начал с 4 класса гимназии, репетируя учеников младших классов, либо производя статистическую работу», [3], см. также [5], прил. 1. Образование в гимназии было превосходным: И. В. в личном листке [3] указал знание английского, немецкого, французского языков —пригодились во время командировок в Англию (1916) и Германию (1921 и 1925).

В 1905 г. И.В. поступил в Университет на Естественное Отделение (по химии) Физико-Математического факультета (фото 3). В этом же году умер его отец, и он стал жить самостоятельно. Деньги от матери, воспитывавшей троих младших детей, он брать не мог. Илья Васильевич еще до окончания университета поступил на работу лаборантом в Лабораторию Охтенского порохового завода [3, 4], см. также [5], прил. 1 и 3.

В университете его учителями были знаменитые химики: курсы технической и аналитической химии читал проф. В.Е. Тищенко (академик с 1935), органическую химию преподавал проф. А.Е. Фаворский (академик с 1929), физическую химию проф. Е.В. Бирон, неорганическую химию проф. А.А. Яковкин (чл.-корр. АН СССР с 1925). Рано проявилась склонность к научной работе: в 1908 на лабораторном практикуме выполнил под руководством талантливого органика Ж.И. Йоича работу «Получение иодкальцийфенилацетилена и синтеза при помощи его», опубликованную в журнале Русского



**Фото 3.** И.В. Гребенщикова в студенческие годы (семейный архив Н.И. Гребенщиковой).

Химического Общества в 1909, см. библиографию трудов И.В. Гребенщикова [7].

В 1909 И.В. сдал выпускные экзамены и стал выполнять дипломную работу «Влияние давления на условия равновесия жидко-кристаллической фазы параазооксианизола» под руководством проф. Н.А. Пушина, ученика акад. Н.С. Курнакова, вечерами в Санкт-Петербургском Электротехническом Институте (ЭТИ). В 1910 блестяще защитил эту работу и получил диплом I степени. Научную работу проводил преимущественно здесь же, где имелась отсутствующая в Университете физико-химическая лаборатория. Курс физической химии читал основатель физико-химического анализа акад. Н.С. Курнаков. И. В. находился под большим влиянием идей, выдвинутых Н.С. Курнаковым. Они «легли в основу первых работ И.В. и в дальнейшем, в значительной степени определили его научные интересы» вспоминала С.К. Дуброво [1], см. также [5], прил. 5. По-видимому, они, стали единомышленниками и соратниками, акад. Н.С. Курнаков рекомендовал И.В. Гребенщикова в действительные члены АН СССР в 1932 г. Эта научная дружба великих ученых разных поколений сохранилась до конца жизни Н.С. Курнакова.

В 1907 И.В. Гребенщиков женился на Екатерине Поликарповне Тарасовой, учительнице Женской профессиональной школы (прогимназии) Поспеловой-Гатцук [4], см. также [5], прил. 3. Годы учебы И.В. в университете были для молодой семьи с материальной точки зрения тяжелыми, И.В. много работал: «днем лекции и лаборатория в Университете, вечером до 11–12 ч. частные уроки или секретарство, или статистическая работа – таков распорядок дня в эти годы» [4] (см. также [5], прил. 3). После окончания университета И.В. в 1912 стал работать помощником пробирера, с 1913 – помощником заведующего Лабораторией разделения золота, иридия и серебра Монетного Двора в Петропавловской крепости. Эта работа, по словам И.В., освобождала время



**Фото 4.** Илья Васильевич с семьей, 1940 г. – с женой (слева), дочерью Верой (справа) и внуком Георгием Алхазовым, сыном Веры (научный архив ИХС РАН).

для научной работы, так как поездки на Пороховые требовали много времени. Работу в Монетном Дворе И. В. совмещал с преподаванием химии в существующей и сегодня гимназии Карла Мая (1912 – 1915) и работой в должности старшего лаборанта химических лабораторий женских Естественно-научных курсов М.А. Лохвицкой-Скалон (1914–1915) [3].

У Ильи Васильевича и Екатерины Поликарповны было трое детей (фото4) – старшая дочь Вера (1908), сын Илья (1912) и младший сын Сергей. Вера Ильинична – лауреат Ленинской премии, профессор, д.х.н., радиохимик (2 детей, 3 внуков, 4 правнуков), Илья Ильич – д.ф.-м.н., полковник (5 детей, 9 внуков, 5 правнуков), Сергей Ильич умер перед эвакуацией в 1941 г.

Преподавательская деятельность И.В. Гребенщикова началась в 1912 в ЭТИ, где он занимал должности ассистента, преподавателя и профессора (с 1923) по кафедре теоретической электрохимии и физической химии (1912–1932). Учебник И. В. по электрохимии, изданный в 1930, стал одним из первых учебников в России по теоретической электрохимии [8], «по строгости изложения и краткости может считаться образцом точного курса» (чл.-корр. АН СССР Н.Н. Качалова [9]). И.В. читал также курс лекций по физической химии в Политехническом институте, электрохимии в Технологическом институте, технологии оптического стекла на физическом факультете Ленинградского государственного университета.

Важной составляющей педагогической деятельности И.В. была подготовка кадров: всю жизнь он был окружен учениками, со временем они становились его коллегами или работали в других местах, но они приходили к нему за советами по воспоминаниям Е.Н. Егоровой [1], см. также [5], прил. 5.

Создание технологии отечественного оптического стекла. Первая мировая война привела И.В. к главному делу его жизни – основанию производства отечественного оптического стекла. Это достижение Ильи Васильевича Гребенщикова стало судьбоносным для двух России – императорской и советской.

До первой мировой войны технология варки оптического стекла была монополией нескольких фирм в мире: Карл Цейсс и Отто Шотта в Германии, Парра-Мантуа во Франции и завод братьев Ченс в Англии. Технологии производства и рецепты хранились в секрете. 1914 г. поставил Россию и, прежде всего Артиллерийский комитет, перед необходимостью основания отечественного производства оптического стекла..

Императорскому фарфоровому и стеклянному заводам «были выделены 20 тысяч рублей – по тем временам очень большая сумма, однако зима 1914–1915 прошла безрезультатно». На 1915 десятикратно были увеличены ассигнования, создан специальный отдел и научная коллегия – акад. Н.С. Курнаков, профессора Д.С. Рождественский, В.Е. Тищенко, Н.А. Пушкин, В.Е. Грум-Гржимайло. Проф. Пушкин предложил кандидатуру своего ученика и химика, молодого ассистента кафедры химии в ЭТИ, Ильи Васильевича, для ведения опытов по производству оптического стекла, а затем заведования отделом оптического стекловарения, не оставляя своей работы по ЭТИ [3].

В 1916 фирма братьев Ченс (Бирмингем, Англия) продала России лицензию за 600 тысяч золотых рублей на технологическую документацию, чертежи и инструкции для производства оптического стекла. По воспоминаниям А.И. Стожарова [1] «секрет заключался в мшке стекольного расплава во время варки стекла». Илья Васильевич с тремя рабочими поехал в Англию (май – август) обучаться секретам стекловарения, где профессионально освоился с технологией стекловарения, требованиями к качеству материалов шихты, глины для огнеупоров, постройкой печей; проследил весь процесс стекловарения, выработки и отжига стекла, всю организацию работ, вплоть до "конторской части" и сбыта.

После возвращения в России И.В. стал руководителем опытного стекловаренного цеха фарфорового завода, построенного по английскому проекту. «В 1916 под его наблюдением и при его непосредственном участии был отстроен и пущен в ход завод Плавки Оптического Стекла со всеми вспомогательными мастерскими, была оборудована обширная лаборатория для исследования стекла, фарфора и вообще силикатов. На заводе были разработаны и изготовлены необходимые в то время оптические стекла для военных приборов и получены экспериментальные материалы о влиянии различных окислов на оптические свойства стекла» [3]. Осенью же 1916 были выпущены первые семь марок оптического стекла общим весом 3 тонны. Но из-за разрухи в начале 1918 завод был законсервирован.

После разрухи Гражданской войны Россия стала энергично возрождать народное хозяйство. 15 декабря 1918 декретом Совнаркома был учрежден Государственный Оптический институт, и академик Д.С. Рождественский, первый директор ГОИ, собирает специалистов-оптиков: И.В. возвращается из орловской деревни. «Завод стоит, и Д.С. Рождественский предлагает И.В. Гребенщикову организовать в ГОИ опытные работы по поискам составов оптических стекол. Так начал существовать отдел оптического стекла – основной отдел нашего ГОИ» ([1] по воспоминаниям А.И. Стожарова). В ГОИ И.В. основал химическую лабораторию, где соединяется специальная химическая часть по силикатной химии и физическая часть по исследованию физических свойств стекла, в этой лаборатории И.В. Гребенщиков стал заведующим. Со временем из химической лаборатории в ГОИ ... выделилось несколько самостоятельных лабораторий (горячей обработки стекла, холодной обработки стекла, физических свойств стекла, покрытий на металлах), которые возглавили те, кто когда-то начинал работать под его руководством, «все они в той или иной степени его ученики» [10].

В конце 1923 законсервированный цех был возрожден как ЛенЗОС, в феврале 1924 производство было восстановлено. ЛенЗОС работал при техническом руководстве ГОИ, образуя научно-производственный центр. «Органическая связь науки и производства – в этом их общий успех – таков был основной лозунг инициативы Д.С. Рождественского» [1]. Д.С. Рождественский, А.А. Лебедев и И.В. Гребенщиков были первыми официальными научными консультантами завода, И.В. как «исчерпывающий специалист по технологии варки оптического стекла и как руководитель поисковых работ в области новых составов оптических стекол в ГОИ».

Однако традиционный способ варки не давал качественного стекла, и летом 1925 решили разработать метод скоростной варки с непрерывным перемешиванием стекломассы, в технологию были внесены изменения по методике Т.Г. Мореля – размешивание массы в начале процесса. После нескольких опытов и доработок методики, первое стекло высокого качества было получено в ночь с 5 на 6 июня 1926. Метод обеспечил высокое качество стекла и сокращение времени варки в 3 раза – со 100 до 25–30 ч. «Стекловаренное производство ЛЕНЗОСа фактически являлось тогда технологической лабораторией И.В. Гребенщикова» ([1], воспоминания Стожарова).

В результате к 1927 отечественное оптическое стекловарение состоялось, масштабный импорт оптического стекла был прекращен и был создан первый советский каталог из 17 марок отечественного стекла. Достаточно назвать имена тех, кто в этом участвовал (фото 5) – будущие академики И.В. Гребенщиков, А.А. Лебедев, В.П. Линник, И.В. Обреимов, А.Н. Теренин, В.А. Фок, чл.-корр. АН СССР Н.Н. Качалов, Т.П. Кравец, Д.Д. Максутов, А.И. Тудоровский, П.П. Феофилов, С.Э. Фриш. С 1932 в ГОИ работал акад. С.И. Вавилов. Как сказал академик Д.С. Рождественский: «Энергии Н. Качалова и И. Гребенщикова мы главным образом обязаны тем, что оптическое стекло в России теперь умеем варить» [11].



Фото 5. 1930-е годы, ЛенЗОС.

Слева направо: 1-й ряд – А.А. Лебедев, И.В. Гребенщиков, Т.П. Кравец, 5-й – Ф.З. Евтеев, 7-й – Н.Н. Качалов, В.П. Линник и К.К. Баумгарт [12].

Просветление оптики. Производство оптического стекла поставило перед И.В. Гребенщиковым и его сотрудниками новые проблемы, направленные на шлифовку, полировку и исследования структуры и свойств стекла. Внимание уделялось разработке научных основ производственных процессов, выявлению структурной природы и физической химии стекла. И.В. Гребенщиковым были предложены теоретические положения о влиянии водных растворов и различных химических соединений на состояние поверхностного нарушенного слоя стекла. На этой основе разработан метод просветления оптики, светоделительных и высокоотражающих покрытий. Уже в 1934 г. был внедрен метод уменьшения отражения света поверхностью стекла травлением водными растворами кислот. В результате удалось разработать новый оригинальный метод получения тонких прозрачных пленок. Параллельно разрабатывалась технология получения просветляющих покрытий на оптических деталях в производственных условиях. Монография «Просветление оптики» была издана только в 1946 [13].

Изучение поверхностных свойств стекла и его строения привело к разработке химической теории полирования и шлифования стекла – выявлению химических реакций, идущих во время полирования и шлифования, которые позволяют воздействовать на их скорость при помощи химических реагентов. Были также разработаны и внедрены пасты ГОИ, их стали применять и для обработки поверхности металлов; изучен процесс серебрения зеркал – были выявлены факторы, влияющие на качество серебряных покрытий, разработана и нормализована до сих пор существующая технология.

Научно-организационная деятельность в АН СССР. В 1932 г. И.В. Гребенщиков был избран действительным членом АН СССР по Отделению математических и естественных наук (ОМЕН). «Акад. Н.С. Курнаков характеризовал его как выдающегося специалиста по стеклу, в особенности по оптическому стеклу» [14].

Вехи научно-организационной деятельности И.В. Гребенщикова: академик-секретарь технической группы ОМЕН, заместитель академика-секретаря Отделения технических наук (ОТН) и председатель группы химии и металлургии ОТН, основатель и заведующий Лаборатории химии кремния АН СССР (впоследствии Лаборатории химии силикатов ИОНХ АН СССР), член бюро ОХН, и. о. директора ИОНХ АН СССР (1941), член Президиума АН СССР, уполномоченный Президиума по Ленинграду, директор ИХС АН СССР – с 1948 до 1953 г.

Общественная деятельность: депутат Верховного Совета СССР III созыва.

В 1941 во время тяжелой болезни директор ИОНХ акад. Н.С. Курнаков направил в Президиум АН СССР письмо «...прошу назначить временно исполняющим обязанности директора Ин-та общей и неорганической химии АН СССР академика И.В. Гребенщикова с 12 марта 1941 г.», и исполняющим обязанности директора ИОНХа назначается акад. И.В. Гребенщиков [15].

Но начинается Великая Отечественная война, у И. В. появляются новые обязанности перед оборонной промышленностью, и 24 июня 1941 он направляет вице-президенту АН СССР акад. О.Ю. Шмидту письмо: «В связи с расши-

рением и срочностью выполнения работ по Государственному Оптическому институту Нар. Ком. Вооруж.<sup>1</sup> для меня ... становится весьма затруднительным приехать в Москву по делам А.Н. ..., прошу, возможно, скорее освободить меня от должности исполняющего обязанности директора Института общей и неорганической химии АН». 24 июня 1941 г. приказом Президиума АН СССР он был освобожден от исполнения обязанностей директора [15].

Годы Великой Отечественной войны. Жизнь Лаборатории химии силикатов в годы войны описана в буклете, изданном ИХС РАН к 70-летию со дня Победы [16]. И. В. с первых дней войны был призван налаживать производство на Востоке страны, куда эвакуировали оборонное производство: уже на второй день войны он принимается за поиск сырьевых ресурсов и изучение восточной стекловаренной промышленности, чтобы найти место, «где легче всего и быстрее всего можно было бы создать ещё один завод оптического стекла. И такая точка была им найдена. Выбор явился удачным: были готовые горшковые стекловаренные печи, работавшие на местном топливе, и хороший песок; вблизи проходила железная дорога. Предложение акад. Гребенщикова было принято» [10]. Этим местом оказался завод хрустальной посуды в Ночке, его реконструировали в минимально короткие сроки. Ночка стала основным производителем оптического стекла в годы Отечественной войны, Ночка – небольшая железнодорожная станция на севере Пензенской области. От Ночки на завод была проложена узкоколейка, по которой и завозили оборудование, кварцевый песок, глину, дрова.

«Из воспоминаний одного из заводов наркомвооружения Д.Ф. Устинова, В.Н. Новикова: ... производством самого главного элемента оптических приборов — оптического стекла — занимался вначале всего один завод. И в последующем этот завод оставался основным поставщиком специального стекла. Он ... возник из эвакуированных сюда двух заводов оптического стекла — из Ленинграда и Изюма. ... Как будто неплохо, что заводы попали туда, где делали художественное стекло. Но художественное и оптическое стекло сильно разнятся как по варке, так и по обработке. Завод пришлось переоборудовать полностью, приспособив его к новому производству. ... Оптическое стекло тогда варили только из двух глин — одно месторождение находилось в нашей стране, другое — в Германии. Месторождение, что было на Украине, захватил враг. Где взять новую глину? Ее нашли на Урале. Это была, безусловно, не та глина, но приготовить из нее оптическое стекло было можно. Поставку стекла необходимо было возобновить на новом месте через два месяца, иначе кончатся все запасы и останутся оптико-механические заводы» [16].

В августе 1941 Лаборатория химии силикатов была эвакуирована на Восток в Казань, эвакуация кратко описана в воспоминаниях С.К. Дуброво [1]. У И.В. большое горе – перед эвакуацией умер сын Сергей, «но личное горе не должно мешать работе» [10]. Первоочередная задача для налаживания стекольных производств оборонного значения в Татарстане – изыскания местного сырья для стекольной и керамической промышленности, в частности, мест-

1 Народный комиссариат вооружения СССР (примечание).

ных кварцевых песков и огнеупорных глин. И. В. поехал с сотрудниками ГОИ в Йошкар-Олу налаживать производство оптического стекла в Марийской автономной республике.

К концу 1942 в республике завершилась перестройка промышленности для обеспечения нужд фронта. Несмотря на множество трудностей, ... выпуск оптического стекла в отведенные сроки было налажен. Производство оптических прицелов, перископов и других необходимых армии и флоту устройств не остановилось.

Создание Института химии силикатов АН СССР. По воспоминаниям современников [1, 10, 17] идея основания Института возникла у И.В. еще до войны, первым шагом можно считать образование Лаборатории кремния АН СССР. Впервые этот вопрос И.В. поднял в 1940, позже «идеей основания Института И.В. поделился с молодыми сотрудниками С.К. Дуброво и В.П. Барзаковским в 1943 в Йошкар-Оле, на юбилее ГОИ; тогда же (или позднее в Москве) зародилась идея создать журнал, отражающий исследования в наиболее близкой для Ильи Васильевича области науки – физики и химии стекла. Однако журнал был образован только в 1975 благодаря усилиям акад. М.М. Шульца и Е.А. Порай-Кошица. В 1945 из эвакуации возвратилось около 10 сотрудников» – ядро будущего ИХС РАН (Е.А. Порай-Кошиц [1, 17]).

В 1946–1947 гг. И.В. выступил организатором нового Института АН СССР: велась переписка с членами Президиума АН СССР, собирались совещания специалистов в Москве и Ленинграде, по результатам обсуждений Илья Васильевич составил Докладную записку [18] и Проект профиля и структуры нового Института [19]. Из Докладной записки следует, что Илья Васильевич настаивал на академическом – по разделам науки – профиле и структуре Института, писал, что «...назрела необходимость создания мощного научного центра, координирующего ведущиеся в Советском Союзе работы по химии кремния. ... Институт, призванный к разрешению самых общих, теоретических вопросов в области силикатов, обладающий высококвалифицированными кадрами, оснащенный новейшими приборами, может быть создан только в системе Академии Наук СССР». В Проекте структуры Института [19] говорилось, что «основной задачей Института является получение кремневых соединений и исследование их состава и свойств, изучение кинетики и термодинамики химических реакций при взаимодействии кремнезема, кремнекислых и кремнеорганических соединений с различными химическими соединениями, а также изыскание новых методов их исследования. ... Кроме изучения химии кремния и его соединений, Институт будет интересоваться другими веществами, близкими к кремнию по своей природе и назначению».

В Объяснительной записке [20] обсуждалось «широкое изучение взаимодействия кремния и его соединений с разными веществами: водородом, ... Особо выделяется исследование кремнеорганических соединений, приобретающих в настоящее время большое практическое и творческое значение. Уже сейчас намечаются исследования боросиликатов и алюмосиликатов. ... Бескислородные соединения кремния менее изучены ... и в будущей тематике Института займут соответствующее место. ... При изучении свойств кремния,

как химического элемента, создаются предпосылки для получения новых материалов с новыми свойствами».

На заседании Президиума АН СССР (13 марта 1948) на основании распоряжения Совета Министров СССР (№ 19520-р от 31 декабря 1947) было принято Постановление Президиума АН СССР об организации Института в г. Ленинграде [21]. Институту передавалась лаборатория химии кремния Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР, исполняющим обязанности директора Института, был утвержден акад. И.В. Гребенщиков. Общее Собрание Академии Наук Союза ССР, на котором акад. И.В. Гребенщиков был избран Первым директором Института химии силикатов АН СССР, состоялось 10 июня 1948, постановление Собрания подписано Президентом АН СССР, акад. С.И. Вавиловым и акад.-секретарем Н.Г. Бруевичем.



*Фото 6. Первые сотрудники ИХС АН СССР (слева направо): Е.А. Порай-Кошиц, В.Г. Воано, В.П. Барзаковский, И.В. Гребенщиков, С.К. Дуброво, А.А. Аппен (научный архив ИХС РАН).*

Благодаря усилиям И.В. Гребенщикова, его кипучей энергии и неутомимости в достижении поставленной цели, Лаборатория химии силикатов ИОНХ был реорганизована в Институт химии силикатов АН СССР. Великолепно описывает начальные этапы этой реорганизации Е.А. Порай-Кошиц [1, 17]: «Над созданием физической, химической и других исследовательских лабораторий, их оснащением и оборудованием – сразу же, еще до юридического оформления института, до штампа в паспорте, до первой институтской зарплаты, – под руководством Ильи Васильевича трудились все сотрудники ЛХС, т.е. вместе с И.В. 8 человек... есть фотографии того времени. Не всех можно узнать, но... мы были такими! ... Никогда не забывая о научных задачах лаборатории, Илья Васильевич интересовался, буквально всеми деталями, заражал всех своей энергией, и мы все работали в то время с энтузиазмом пионеров... Создавая новый Институт, он ... старался, чтобы все сотрудники чувствовали себя его строителями. ... Институт химии силикатов был его младшим любимым детищем, и коллектив Института любил и глубоко уважал Илью Васильевича».

Со дня основания предполагалось, что Институт возглавит научную работу по «химии силикатов и других соединений кремния». Основные научные направления Института, выдвинутые акад. И.В. Гребенщиковым: исследование гетерогенных равновесий и физико-химический анализ силикатных и несиликатных систем; структура стекол и жидкостей; электрохимические исследования; изучение процессов спекания и реакций в твердом состоянии; поверхностные свойства стекол и металлов; работы над кремнеорганическими соединениями и прозрачными пластмассами. Одно из ведущих научных направлений Института было связано с физико-химическими и структурными исследованиями стеклообразных веществ. В этих исследованиях получили развитие важнейшие работы, выполняемые И.В. Гребенщиковым и его сотрудниками. Свои последние годы жизни Илья Васильевич отдал становлению и развитию своего основного детища – Института химии силикатов АН СССР.



Фото 7. Академик Илья Васильевич Гребенщиков (1887–1953).

Воспоминания ближайших коллег и учеников И.В. Гребенщикова (чл.-корр. АН СССР Н.Н. Качалова, В.П. Барзаковского, С.К. Дуброво, Л.Ю. Куртца, К.С. Евстропьева, О.С. Молчановой, В.С. Молчанова, Е.А. Порай-Кошица и др.) рисуют «портрет» И.В. Гребенщикова (фото 7) – человека, ученого, руководителя, учителя [1, 2, 6, 9, 10, 14, 17, 22, 23].



Медаль И.В. Гребенщикова. Медальер Архипов.

Признанием заслуг И.В. Гребенщикова являются его награды: дважды лауреат Государственной (Сталинской) премии (1942, 1952), орден Красной Звезды (1942), два ордена Ленина (1943, 1952), орден Отечественной войны I степени (1946), орден Трудового Красного Знамени (1947). Знаком глубокого уважения к заслугам и памяти ученого стало присвоение Институту в 1962 его имени. Российская академия наук с 1991 присуждает премию имени И.В. Гребенщикова «за выдающиеся работы в области химии, физикохимии и технологии стекла».

Память о заслугах великого ученого перед отечеством – основателя производства оптического стекла увековечена на мемориальных досках, установленных в его родном городе Петрограде—Ленинграде—Санкт-Петербурге, на здании основанного им Института – ИХС РАН и ГОИ, в котором он проработал практически всю жизнь.

В 2001 Оптическим обществом им. Д.С. Рождественского была учреждена медаль в честь выдающегося химика, академика И.В. Гребенщикова, которой награждаются члены Оптического общества, коллективы и учреждения за выдающиеся достижения в области прикладной физической оптики, оптического материаловедения и оптических технологий. В 2004 медалью был награжден Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Реализация идей И.В. Гребенщикова – ИХС РАН сегодня. Научные идеи, заложенные И.В. Гребенщиковым при основании Лаборатории химии кремния, ставшей ядром ИХС АН СССР, и их развитие до наших дней, изложены в многочисленных публикациях [1, 2, 5, 10, 24-27 и др.]. Почти за 90 лет существования Института изменилась структура Института – трансформировались названия лабораторий, расширились и появились новые фундаментальные и прикладные направления. Главенствующей в Институте остается фундаментальная наука, как когда-то это обосновал И.В. Гребенщиков в своих записках [18-20]. Примечательно, что каждый период развития Института ознаменовывался развитием и реализацией идей И.В. Гребенщикова. Так, под руководством чл.-корр. Н.А. Торопова в Институте развилось направление исследования фазовых равновесий и построения диаграмм состояния силикатных и несиликатных, преимущественно тугоплавких, систем, завершившееся публикацией серией всемирно известных справочников фазовых диаграмм систем (1965–1994), наиболее известно второе издание справочника [28].

Когда Институт возглавил академик М.М. Шульц, развиваемая им концепция кислотно-основных взаимодействий, была применена к стеклообразующим расплавам – изучали химическое строение стекла. Вспомним, какое значение придавал И.В. Гребенщиков химическим взаимодействиям и, что его исследования были направлены на исследование свойств расплавов экспериментальными методами, чтобы понять структуру расплава (стекла). Исследования химической и структурной неоднородности стекол (стеклообразного состояния) были начаты в Институте в структурно-физической лаборатории при жизни И.В. Гребенщикова и развиваются сейчас в лабораториях строения и свойств стекол и физической химии стекла. Идея И.В. Гребенщикова о химической неоднородности аморфной фазы – стекла нашла подтверждение в

результатах экспериментальных исследований строения стекол. Выдвинутые им идеи химической неоднородности аморфной фазы – стекла, исследования строения и свойств стекла и жидкостей привели с развитием экспериментальных методов к пониманию атомно-молекулярной природы строения стекол и расплавов, ликвации, строения двухфазных и пористых стекол.

Принципиально новым направлением, когда Институт возглавил академик В.Я. Шевченко стала структурная химия наномира – разработка основных принципов образования химического вещества в наноразмерном состоянии – формирование нанокластеров, наночастиц, моделирование; разработка физико-химических основ создания новых композиционных и гибридных наноматериалов для энергетики, медицины, экологии, микроэлектроники, оптики и т.п.; результаты этого подхода обобщены в книге [29].

Работа выполнена в рамках госзадания ИХС РАН (0081-2022-0002).

## **ЛИТЕРАТУРА**

- 1 Материалы стенографического отчета «Торжественное заседание, посвященное 90-летию со дня рождения академика Ильи Васильевича ГРЕБЕНЩИКОВА». Ленинград, 1977. Научный архив ИХС РАН.
- 2 Академик Г.Т. Петровский. Избранные труды. СПб. 2008. С. 276–282.
- 3 Личное дело И.В. Гребенщикова. Научный архив ИХС РАН, инв. № 869.
- 4 Материалы из личного архива академика И.В. Гребенщикова. Санкт-Петербургский филиал архива РАН: фонд 826, опись 1, дело 40, листы 4-7.
- 5 Бубнова Р.С. И.В. Гребенщиков – основатель и первый директор Института химии силикатов РАН. СПб. 2016.
- 6 Молчанова О.С., Молчанов В.С. Илья Васильевич Гребенщиков. Л.: Машиностроение. 1968.
- 7 Илья Васильевич Гребенщиков // Материалы к библиографии ученых СССР. Серия химич. наук, в. 7. М.–Л: Изд-во АН СССР. 1947. 40 с.
- 8 Гребенщиков И.В. Теоретическая электрохимия. Курс лекций по специализации электролиз. Л.: Издательская Комиссия электротехнического института им. В.И. Ленина. 1930. 167 с.
- 9 Качалов Н.Н. Илья Васильевич Гребенщиков // Санкт-Петербург. журнал прикладной химии. 1953. Т. XXVI, № 4. С. 345—347.
- 10 Куртц, Л.Ю. К шестидесятилетию академика И. В. Гребенщикова // Природа. 1947, № 8. С. 73—76.
- 11 Рождественский Д.С. Записка об оптическом стекле // Труды ГОИ. 1932. Т. 8, вып. 84. С. 14.
- 12 Юдовкина Т.С. Николай Николаевич Качалов. СПб. НИУ ИТМО. 2013.
- 13 Гребенщиков И.В., Власов А.Г., Непорент Б.С., Суйковская Н.В. Просветление оптики. Уменьшение отражения света поверхностью стекла. Под ред. акад. И. В. Гребенщикова. М.-Л. ОГИЗ. 1946. 212 с.
- 14 Морачевский А.Г. Илья Васильевич Гребенщиков. К 110-летию со дня рождения //

- Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70, Вып. 6. С. 1045—1046.
- 15 *Соловьев Ю.И.* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук. М.: Наука, 1993.
  - 16 К 70-летию Победы. Институт химии силикатов РАН для обороны страны. Под ред. акад. В.Я. Шевченко. 2015.
  - 17 Порай-Кошиц Е. А. Академик Илья Васильевич Гребенщиков. К 100-летию со дня рождения // Вестник АН СССР. 1987. Т. 10. С. 106—111.
  - 18 Докладная записка: фонд № ИХС, опись № 1, листы 44—47.
  - 19 Проект структуры Института Химии Кремния АН СССР: фонд № ИХС, опись № 1, листы 48—49.
  - 20 Объяснительная записка к профилю Института химии силикатов от 12 апреля 1948 г.: фонд № ИХС, опись № 1, листы 87—89.
  - 21 Постановление Президиума АН СССР от 13 марта 1948 г.: фонд № ИХС, опись № 1, листы 2—3.
  - 22 *Дуброво С.К.* Памяти академика Ильи Васильевича Гребенщикова // Изв. АН СССР, Отд. Хим. наук. 1953. №4. С. 581—586.
  - 23 *Евстропьев К.С.* Труды, посвященные памяти академика Ильи Васильевича Гребенщикова // Труды ГОИ. Москва. Изд. Государственное издательство оборонной промышленности 1956. XXIV, вып. 145. С. 3—13.
  - 24 *Уразов Г.Г., Барзаковский В.П.* Работы академика И.В. Гребенщикова в области физико-химии силикатных систем и стекол // Успехи химии 1954. Т. XXIII, вып. 3. С. 273—293.
  - 25 *Торопов Н.А., Барзаковский В.П.* Институт химии силикатов. Л.: ПМЛ Гипрошахта, 1958. 184 с.
  - 26 *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.
  - 27 *Шевченко В.Я.* Основатель и первый директор Института химии силикатов РАН. К 25-летию со дня рождения академика И.В. Гребенщикова // Вестник Российской академии наук. 2012. Т 82, № 8. С. 749-761.
  - 28 *Барзаковский В.П., Курцева Н.Н., Лапин В.В., Торопов Н.А.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Под ред. Н.А. Торопова. Наука: Ленинград. 1969.
  - 29 *Shevchenko V.Ya.* Search in Chemistry, Biology and Physics of the Nanostate // СПб.: ООО «Издательство «Лемма»», 2011, Усл.-печ.л. 26, 324 с.

## Содержание

Резолюция Генеральной ассамблеи ООН

<b>Сергеев Александр Михайлович</b> Президент Российской академии наук.	6
<b>Камболов Марат Аркадьевич</b> Директор НИЦ «Курчатовский институт»	8
<b>Цивадзе Аслан Юсупович</b> Академик РАН	10
<b>Орыщенко Алексей Сергеевич</b> Чл.-корр. РАН	12
<b>Пармон Валентин Николаевич</b> Вице-президент РАН, Академик РАН	14
<b>Алисия Дюран</b> Обращение к научной общественности в связи с принятием Резолюции ГА ООН о проведении Международного года стекла	15
<b>Шевченко В.Я.</b> Стекло России, взгляд в будущее!	16
<b>Сергиенко В.И., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Белов А.А.</b> Высокоскоростной реакционный синтез минералоподобных керамических и стеклокерамических материалов на основе $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ для иммобилизации радионуклидов и производства радиоизотопной продукции	27
<b>Ляхов Н.З., Толочко Б.П., Михайленко М.А., Анчаров А.И, Брызгин А.А.</b> Радиационно-термическая интенсификация стеклообразования и исследование среднего порядка аморфного состояния на пучках синхротронного излучения	39
<b>Иевлев В.М., Канныкин С.В.</b> Локальная пластичность металлического «стекла» и её природа	55
<b>Мешалкин В.П., Петров Д.Ю.</b> Энергоресурсоэффективные автоматизированные многостадийные производства высоко- качественного листового стекла с применением цифровых двойников	68
<b>Кожевников В.Л.</b> Нестехиометрические оксиды, реагенты и их применение в новых энергоэффективных технологиях	83

<b>Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф.</b> Самораспространяющаяся кристаллизация стекла Ca-Mg-Al-Si состава	85
<b>Чурбанов М. Ф.</b> Стёкла для волоконной оптики — актуальный объект химии высокочистых веществ и оптического материаловедения	91
<b>Осипов В.И.</b> Современное состояние и цели развития стекольной промышленности	94
<b>Никоноров Н.В.</b> Разработки стеклообразных материалов для применений в фотонике	103
<b>Орлов А.Д.</b> Пеностекло: путь в будущее	117
<b>Арбузов В. И.</b> Стёкла специального назначения: от исследований и разработок до практического применения	122
<b>Анисимова Е. А.</b> Краткий обзор основных этапов развития художественного стеклоделия в Европе и России	138
<b>Тверьянович Ю.С.</b> Некоторые идеи в химии и физике халькогенидных стекол	147
<b>Сигаев В.Н.</b> Новые функциональные материалы на основе стекла	158
<b>Бубнова Р.С.</b> Академик И.В. Гребенщиков – основоположник отечественной технологии оптического стекла	172

## **Международный год стекла в России**

Редактор: С.Ю. Иванов

Издательство «АИР»  
199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, д. 24  
тел.: (812) 967-30-31  
e-mail: 9673031@mail.ru

+ 12

Отпечатано в типографии Издательства «Арт. Экспресс»  
Санкт-Петербург, ул. Уральская, 17, корп. 3.  
Подписано к печати 12.05.2022.  
Формат 70 x 100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Объем 7 печ. л. Печать цифровая.  
Тираж 100 экз.