

На правах рукописи

Рыбакова Мария Евгеньевна



**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА
ГЛУШЕНЫХ СТЕКОЛ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА
СВОЙСТВА ГОТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург - 2025

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Жукова Любовь Тимофеевна

Официальные оппоненты:

Черных Михаил Михайлович

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова», кафедра «Технология промышленной и художественной обработки материалов», профессор;

Фармаковский Борис Владимирович

кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горинына Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ведущий научный сотрудник НИО 35.

Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», г. Москва.

Защита диссертации состоится **25 сентября 2025 г. в 10:00** на заседании диссертационного совета ГУ.9 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1163**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 25 июля 2025 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ЕФИМОВ
Александр Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Стекло — уникальный материал, один из первых, полученный людьми более четырех тысячелетий назад. Его уникальные свойства, такие как прозрачность и пластичность дают возможность разработке разнообразных изделий по форме и размерам. Технологический путь развития стекла раскрыл множество граней этого материала.

В настоящее время в России наиболее востребованными являются стекла технического и бытового назначения. Технические стекла используются в строительстве, в машиностроении, в мебельной промышленности. Такие стекла должны обладать высокими физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Стекла бытового назначения используются для разнообразного применения. Тарные стекла используются в пищевой, медицинской и парфюмерной промышленности в огромных объемах, так как обладают высокой химической стойкостью. Декоративные стекла используются для создания предметов интерьера и искусства, начиная от статуэток, заканчивая репликами драгоценных камней.

В настоящее время в России ведутся разработки высокотехнологичных стекол для оборонной, военной и космической промышленности. Особый интерес вызывают новые составы стекол с высокими физико-химическими, физико-механическими, оптическими и с расширенным спектром колористических свойств.

Следует отметить недостаточность научной информации о физико-химических, физико-механических, оптических и колористических свойствах технических стекол, применяемых в настоящее время. Поэтому существует проблема разработки научно-методической основы, обеспечивающей возможность моделирования заданных свойств существующих стекол и новых составов синтезированных стекол.

Исследование взаимосвязи структуры и свойств стекол позволит увеличить диапазон колористических свойств, систематизировать дилатометрические, физико-химические, физико-

механические, оптические свойства и сформировать базу данных. Это обеспечит возможность более широкого использования синтезированных стекол при изготовлении изделий технического и бытового назначения, а также художественных изделий, что подтверждает актуальность данного научного направления.

Степень разработанности темы исследования

Большой вклад в решение проблем стекол внесли:

- об исследовании технологии глушения стекол: Павлушкин Н.М., Даувальтер А. Н., Швайко - Швайкова Т. П.;
- об исследовании физико-механических и оптических свойств: Бартенев Г. М., Кокорина В. Ф., Галахов Ф. Я., Варшал Б. Г., Бобкова Н. М., Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Шатинский В. Ф.;
- о колористической оценке цвета: Гуревич М.М., Кривошеев М.И., Кустарев А.К., М.Д. Фершильд, Джадд Д., Вышецки Г., Агюстон Ж.

В результате проведенного изучения работ вышеупомянутых ученых было выявлено недостаточно полное изучение механизма глушения стекол с введением в состав стекла нескольких глушителей одновременно, а также ограниченность информации по колористическим и оптическим свойствам стекол.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования является процесс синтеза стекла с различным содержанием глушащих элементов.

Предметом исследования являются качественные и количественные характеристики физико-химических, физико-механических, эксплуатационных, оптических и колористических свойств синтезированных стекол.

Цели исследования

Целью исследования является разработка новых составов и технологии получения глушеных стекол с заданными свойствами для изготовления изделий профильного технического назначения, а также для изготовления изделий бытового применения.

Идея заключается в установлении механизма взаимосвязи между химическим составом и функциональными свойствами исследуемых стекол, при введении в их состав нескольких глушителей одновременно.

В соответствии с указанной целью были поставлены и решены следующие **задачи**:

- исследование механизма глушения стекол щелоче - силикатной системы с применением в качестве глушителей ионов фосфора и фтора;
- разработка экспериментальной установки для синтеза стекол;
- установление зависимости физико-химических, физико-механических, эксплуатационных, оптических и колористических свойств стекол от их химического состава;
- исследование влияния технологических параметров синтеза стекол на структуру синтезированных стекол.

Научная новизна

1. Определены механизмы глушения синтезированных стекол в щелоче - силикатной системе с введением в состав ионов фтора и фосфора.

2. Установлена зависимость влияния содержания глушащих ионов фтора и фосфора на физико-химические, физико-механические, эксплуатационные, оптические и колористические свойства стекол.

3. Разработаны новые составы стекол технического назначения, содержащие оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, ионы фосфора и фтора, обеспечивающие высокие функциональные свойства готовых изделий.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение по следующим пунктам:

1. Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и

долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной).

2. Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах.

3. Разработка научных основ выбора металлических, неметаллических и композиционных материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации деталей, изделий, машин и конструкций.

16. Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Сформулированы научные положения, позволяющие установить механизмы глушения синтезированных стекол в щелочесиликатной системе с введением в состав ионов фтора и фосфора, что дало возможность найти новые решения увеличения диапазона колористических, физико-химических, физико-механических, и оптических свойств технического стекла.

2. Разработаны составы глушенных стекол, за счет введения в них ионов фтора и фосфора, обладающие высокой твердостью и прочностью, что позволяет использовать данные стекла в роли облицовочных материалов различного назначения.

3. Сформирована база данных свойств глушенных стекол, которые могут быть использованы при проектировании изделий или продукции с заданными свойствами.

4. Разработанные составы стекол, с введением глушащих элементов в малых концентрациях, могут быть использованы в качестве светофильтров. Акт о внедрении на предприятии ОА «ЦНИИ «Электрон» от 15.04.2024 г.

5. Результаты диссертационной работы были приняты для использования в учебном процессе ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных

технологий и дизайна». Акт о внедрении в учебный процесс от 08.04.2024 г.

Методология и методы исследования

Анализ отечественных источников по теме введения в состав стекла глушащих элементов, синтезирование стекол с заданными свойствами.

Синтезирование стекол и их экспериментальные исследования коэффициента термического расширения, плотности молекулярной структуры, химической устойчивости, твердости, прочности при изгибе, кристаллизации, оптических показателей, колористических и дилатометрических свойств.

Положения, выносимые на защиту

1. Введение в составы стекол в качестве глушащих элементов ионов фосфора и фтора в количестве от 0 до 15 мас. %, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в количестве от 0 до 5 мас. % позволяет получить стекла, обладающие высокими физико-механическими, физико-химическими свойствами; введение в составы стекол оксида свинца в количестве от 0 до 20 мас. % позволяет получить высокие оптические и колористические свойства.

2. Установленные впервые зависимости между химическим составом синтезированных стекол и полученными показателями плотности, твердости, предела прочности, класса химической устойчивости, кристаллизации позволило найти новые решения увеличения диапазона колористических, физико-химических, физико-механических и оптических свойств технического стекла.

Степень достоверности результатов исследования и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы обеспечивается применением современных методов исследования, статистической обработкой экспериментальных данных, положительными результатами апробации в публикациях, докладах на международных и всероссийских конференциях, выставках, производственных испытаниях.

Апробация результатов работы была проведена на научных конференциях, где получила положительную оценку.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

- Региональная конференция – Научная школа молодых ученых для научно – исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития северо-западного региона России», Санкт – Петербург, 2015 г.;

- Всероссийская конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композитных материалов», Санкт – Петербург, 2016;

- Региональная конференция – Научная школа молодых ученых для научно – исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития северо-западного региона России», Санкт – Петербург, 2016 г.;

- Всероссийская научная конференция «Традиции и инновации», Санкт – Петербург, 2016г.;

- Всероссийская научно – практическая конференция «Технология художественной обработки материалов», Санкт – Петербург, 2022 г.;

международных:

- Научная конференция с международным участием «Неделя науки – 2016», Санкт – Петербург, 2016 г.;

- Международная конференция «Стекло: наука и практика», Санкт – Петербург, 2017 г.;

- Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти Гамова Евгения Степановича и 25-летию со дня основания кафедры дизайна и художественной обработки материалов «Перспективы развития современного дизайна в контексте художественно – эстетических проблем», Липецк, 28 – 30 ноября 2022 год.

- XV международная научно-практической конференция вузов России «Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов», Санкт-Петербург, 17–22 апреля 2023 год.

- XVI международная научно-практической конференция вузов России «Наука и образование в области технической эстетики,

дизайна и технологии художественной обработки материалов», Санкт-Петербург, 15–20 апреля 2024 год.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; проведении исследований, обработке и анализе результатов. Автору непосредственно принадлежит обобщение полученных данных, разработка методологических подходов и формулировка основных выводов.

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 15 печатных работах, в том числе в 4 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура диссертации

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 92 наименования и 3 приложений. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 33 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновываются актуальность работы, цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы, опубликованы положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Обзор по состоянию вопроса и задачи исследования» проведен анализ исторических сведений о стекле, с введением в состав оксидов фосфора и фтора как глушащего элемента, а так же введение оксидов фосфора и фтора до 5 мас.% как элемента, улучшающего оптические свойства стекол, изучены химические составы стекол, которые могут быть использованы как аналоги. Осуществлён анализ механизма глушения, кристаллизации, ликвации и окрашивания стекол.

Во второй главе представлены методы исследования, применяемые в работе материалы и оборудование. Теоретически

обоснован выбор составных компонентов и структуры материала. Описывается методика исследований опытных образцов.

В третьей главе приведены результаты зависимости физико-химических, физико-механических и оптических свойств стекол от введения в составы ионов фосфора и фтора. Определены колористические свойства стекол.

В четвертой главе приведены результаты зависимости физико-химических и физико-механических свойств стекол от введения в составы оксида синца. Определены колористические свойства стекол.

В заключении обобщены результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований.

Основные результаты диссертации отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Введение в составы стекол в качестве глушащих элементов ионов фосфора и фтора в количестве от 0 до 15 мас. %, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в количестве от 0 до 5 мас. % позволяет получить стекла, обладающие высокими физико-механическими, физико-химическими свойствами; введение в составы стекол оксида свинца в количестве от 0 до 20 мас. % позволяет получить высокие оптические и колористические свойства.

На основе литературных данных и ранее известных составов глушеного стекла, производимого в условиях предприятия ОАО «Русвуздизайн» и оптического стекла на предприятии АО «ЦНИИ «Электрон», был произведен корректирующий расчет состава стекла по методу А. А. Аппена.

Были синтезированы две группы составов:

- 1) введение фторида и фосфата одновременно от 0 до 15 мас.%;
- 2) введение фосфата как единственного глушителя от 0 до 15 мас.%.

Составы представлены в таблице 1.

Для исследования влияния состава на колористические свойства синтезируемых стекол в состав дополнительно вводили красители – оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов от 0 до 5 мас. %, содержание которых представлено в таблице 2.

Коэффициент термического расширения (ТКЛР) для синтезированных стекол составил $108 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$. Температура стеклова-

ния – 455 °С, а температура начала деформации – 540 °С. От ТКЛР стекла зависит его сопротивляемость резким изменениям температуры (термическая устойчивость). Исследование температурных характеристик синтезированных стекол позволило определить технологический режим отжига для синтезированных стекол.

Для определения цветовых координат в системе CIELab были выбраны 18 образцов с введением щелочных и щелочно-земельных металлов в качестве красителей. По полученным результатам была построена цветовая модель Lab, представленная на рисунке 1, по которой определили к какой части спектра относятся синтезированные образцы стекол.

Для исследования оптических характеристик были сняты спектры пропускания 5 образцов стекол с введением фосфорного ангидрида в состав до 5 мас. %.

Данные исследования проводились на базе АО «ЦНИИ «Электрон» для введения в дальнейшем исследуемых стекол в качестве светофильтров в опытное производство фотоприёмных устройств. Результаты регистрации спектров представлены на рисунке 2 *а, б*.

На рис. 2 представлены спектральные кривые стекол составов С.2.3, С.2.4, С.2.6, С.2.7, С.2.9. На рисунке 2: *а* – контур, выделяющий спектр от 450 до 700 нм, что соответствует относительной видимости человеческого глаза ГОСТ 8.332-2013. Принцип работы таких оптических фильтров заключается в том, что они не пропускают (блокируют) лучи с длиной волны от 0 до 450 нм и от 700 нм с интенсивностью - 90 %.

На рисунке 2: *б* – контур, отрезающий длинноволновый с граничной длиной волны 740 нм с интенсивностью 90 %. Отрезающие оптические фильтры используются в лазерных оптических системах для выделения определённой спектральной области и для удаления нерабочей части спектра. В данном случае рабочая зона фильтра – инфракрасная.

По результатам исследования синтезированные стекла, представленные на рисунке 3, могут использоваться в качестве фильтров диапроекторов и монохроматоров для корректировки выделяемого спектра при измерении чувствительности приемников. Синтезированные стекла требуют дальнейшего исследования.

Было исследовано влияние концентрации оксида свинца на физико - химические свойства стекол при введении свинцового сурика в количествах 5, 10, 15, 20 % сверх массы образца. Образцы синтезированных стекол представлены на рисунке 4.

Были определены характеристические температуры: температура стеклования (T_g) и температура начала деформации ($T_{нд}$) образцов, а также рассчитаны ТКЛР.

Исследование плотности глушеных стекол с введением оксида свинца показало, что показатели плотности увеличились в 2 раза и имеют среднее значение $2,7 \text{ г/см}^3$.

Проведенные исследования колористических свойств синтезированных стекол показали, что с введением в состав глушеных стекол оксида свинца от 0 до 20 мас. %, светлота увеличивается от 82,208 до 94,566, интенсивность окраски материала увеличивается. Чем выше содержание оксида свинца, тем выше коэффициент отражения света, как показано на рисунке 5.

Исследование блеска образцов проводили фотоэлектрическим методом. Оксид свинца придает блеск изделиям из глушеного стекла. При увеличении свинцового компонента, блеск стекла увеличивается с 38 до 80 %.

2. Установленные впервые зависимости между химическим составом синтезированных стекол и полученными показателями плотности, твердости, предела прочности, класса химической устойчивости, кристаллизации позволило найти новые решения увеличения диапазона колористических, физико-химических, физико-механических и оптических свойств технического стекла.

Исследование структуры синтезированных глушеных стекол проводилось методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Для всех рассматриваемых синтезированных глушеных стекол характерно наличие экзоэффектов, свидетельствующих о переходе из аморфного состояния в кристаллическое.

Для всех полученных диаграмм фосфатных стекол характерно, что температура начала образования центров кристаллизации лежит в пределах от 610 до 640°C , а интенсивный рост кристаллов в диапазоне от 680 до 720°C , как показано на рисунке 6.

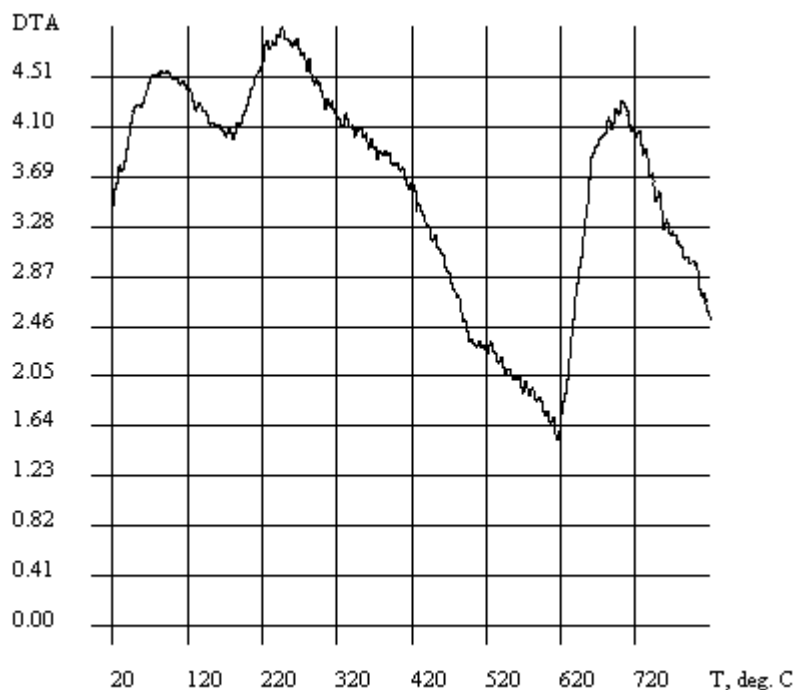


Рисунок 6 – ДТА стекла первого состава

Кристаллизационная способность полученных стекол была оценена визуально с помощью политермического метода.

В интервале температур от 620 до 720 °C происходит оплавление синтезируемого стекла с одновременным усилением степени закристаллизованности. При дальнейшем повышении температуры выше 720 °C происходит начало растекания стекла и при 800 °C можно говорить о его полном растекании, при этом заглуженность остается без изменений. Поверхность становится ровной, имеет стеклянный блеск. Данные хорошо согласуются с результатами дифференциально-термического анализа.

Для определения фазового состава глушенных стекол был использован метод рентгенофазового анализа. Так в результате исследования было установлено, что рост кристаллов соответствует тем-

пературным диапазонам: для составов первой группы – 680 – 740 °С; для составов второй группы 680 – 720 °С. Было установлено, что основной фазой в глушенных стеклах является аморфная фаза, о чем свидетельствует наличие аморфного гало в области $2\theta = 26 - 30^\circ$. Было выявлено, что во всех композициях стекол в качестве кристаллической фазы присутствуют лишь фториды и фосфаты, как показано на дифрактограмме на рисунке 7.

Данные по кристаллообразованию для составов С.1.1 – С.1.9 приведены в таблице 3, данные по составам С.2.1 – С.2.9 приведены в таблице 4.

Анализ результатов исследования показал, что переход из аморфного состояния в кристаллическое сопровождался увеличением значений плотности. Результаты исследования для составов С.1.1 – С.1.9 показали увеличение плотности от 1,162 до 1,623 г/см³, для составов С.2.1 – 2.9 - от 1,235 до 1,635 г/см³.

Плотная микрокристаллическая структура глушенных стекол обеспечивает повышенную твердость, поэтому синтезированные стекла обладают сопротивлением к деформации или разрушению поверхностного слоя. Высокая механическая прочность является одним из основных требований для практического применения стекла, способствует выдерживать без разрушения внезапные термоудары. Твердость синтезированных стекол зависит от прочности химических связей синтезированных стекол. Фосфатные глушенные стекла по твердости сравнимы с высокоглиноземистой керамикой. Объемная твердость составляет $H_v \sim 4 - 6$ ГПа.

Исследование химической устойчивости стекла показало, что у синтезированных стекол с введением иона фосфора и фтора I класс гидролитической стойкости и кислотоустойчивости. Поэтому синтезированные стекла могут быть использованы для производства изделий технического назначения, для изделий пищевой промышленности, а также для изготовления облицовочных материалов и изделий декоративно-прикладного искусства.

Влияние введения оксида свинца на структуру стекол было установлено при помощи метода рентгенофазового анализа.

На рисунке 8 показана зависимость размера частиц фазы от состава образца. В фазе кварца с увеличением в образцах содержание оксида свинца, уменьшается размер частиц самой фазы. С воз-

растанием содержания оксида свинца в составе образцов, размер частиц также растёт.

Частицы, которые выделяются в стекле при охлаждении или дополнительной тепловой обработке из-за ограниченной растворимости веществ в стекломассе, оказывают важную роль для глушения стекла. Размер этих частиц значительно больше, чем при коллоидном окрашивании, поэтому рассеивание света значительно преобладает над пропусканием и поглощением. Были выявлены образовавшиеся фазы: криолит (Na_3AlF_6), муллит ($\text{Al}_3[(\text{O}, \text{OH}, \text{F})/(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_2$), виллиомит (NaF), кварц (SiO_2).

Большое количество выделившихся частиц будет способствовать более равномерному рассеиванию света. В зависимости от размеров и количества выделившихся частиц эффект глушения получается от слабого – опалового стекла, до интенсивного – молочного стекла. Сами частицы могут давать окрас стеклу как белый, так и цветной.

По результатам исследования химической устойчивости видно, что введение оксида свинца в состав фосфатных стекол снижает устойчивость стекол к воздействию внешних факторов. Поэтому для внедрения стекол с введением оксида свинца в производство изготовления облицовочных материалов или материалов технической направленности, можно использовать состав с минимальным введением оксида свинца – до 5 мас. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация содержит новые научные решения по разработке состава стекол на основе щелочно-силикатной системы с добавлением глушащих элементов в различных концентрациях, а также с добавлением оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов в качестве красителей, позволившие добиться значительного увеличения диапазона колористических, физико-химических, физико-механических, и оптических свойств технического стекла, что имеет существенное значение для развития различных отраслей промышленности страны.

Предложен комплексный подход к исследованию синтезированного стекла, включающий разработку химического

состава, технологию производства, исследование физико-химических, механических, технологических и колористических свойств стекол. В материаловедческой практике ранее такие исследования синтезированных стекол практически не проводились.

Исследован механизм глушения (кристаллизации) стекол, его переход из аморфного состояния в кристаллическое. Результаты исследований позволили значительно расширить область функциональных и эксплуатационных возможностей синтезированных стекол в различных отраслях, в частности, для производства фильтров диапроекторов и монохроматоров для корректировки выделяемого спектра при измерении чувствительности приемников и для производства облицовочных материалов и др.

Также исследованы стекла с добавлением в состав оксида фосфора как элемента, улучшающего оптические характеристики стекол, что позволяет использовать стекла в качестве светофильтров.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Разработана технология синтеза стекол и систематизированы механизмы глушения стекол на основе щелочно-силикатной системы с добавлением ионов фосфора и фтора.

2. Разработаны новые составы глушенных стекол с введением ионов фосфора и фтора от 0 до 5 мас. %, оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов от 0 до 5 мас. %, обладающие высокими физико-механическими, физико-химическими свойствами; с введением оксида свинца от 0 до 20 мас. %, что позволило получить стекла с высокими колористическими свойствам.

3. Исследованы стекла с добавлением в состав до 5 мас.% оксида фосфора как элемента, улучшающего оптические характеристики стекол, что позволяет использовать стекла в качестве фильтров монохроматоров для корректировки выделяемого спектра при измерении чувствительности приемников и диапроекторов.

4. Сконструирована экспериментальная шамотная газопламенная печь, отвечающая параметрам синтеза стекол заданных составов.

5. По результатам исследования физико-химических, физико-механических свойств глушеных стекол была установлена зависимость изменения физико-механических свойств стекол от химического состава. С увеличением содержания глушителя в составе стекла от 0 до 5 мас. % плотность молекулярной структуры повышается от 1,2 до 1,6 г/см³. Плотная микрокристаллическая структура глушеных стекол обеспечивает повышенную твердость, поэтому синтезированные стекла обладают сопротивлением к деформации поверхностного слоя. Фосфатные глушеные стекла по твердости сравнимы с высокоглиноземистой керамикой, твердость составляет HV~ 4–6 ГПа. Синтезированные стекла имеют высокие показатели предела прочности при изгибе. Их значения лежат в диапазоне от 120 до 152 МПа. Высокая механическая прочность способствует выдерживать без разрушения внезапные термоудары. Составы всех исследованных стекол имеют I класс химической устойчивости.

6. По результатам исследования состава синтезированных глушеных стекол политермическим и дифференциально-термическим анализом было выявлено, что основной фазой в стекле является аморфная. Образование центров кристаллизации и рост кристаллов осуществляется за счет введения в состав стекла ионов фосфора и фтора. Процесс кристаллизации наблюдается при температурах 620 и 720 °С. Методом рентгенофазового анализа были исследованы и выявлены конфигурации и составы кристаллов, образовавшихся в кристаллической фазе в синтезированном стекле.

7. Установлено, что введение в состав стекла оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов до 5 мас. % не оказывают влияние на физико-химические и физико-механические свойства, однако способствует расширению диапазона колористических свойств.

8. Установлено, что введение фосфатного иона в концентрации до 5 мас. % совместно с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов дает возможность применения стекол в качестве выделяющего видимой области спектра светофильтр с длинной волны от 450 до 700 нм и отсекающего инфракрасного светофильтра с длинной волны от 750 нм.

9. Создана база данных по физико-химическим, колористическим и физико-механическим свойствам, что способствует прогнозированию заданного цвета в зависимости от химического состава стекла и эксплуатационных характеристик.

10. Установлено, что введение в состав глушенных стекол оксида свинца до 20 мас.% от общей массы влияет на физико-механические, физико-химические и колористические свойства следующим образом: показатель химической устойчивости снижается до II и III класса; плотность увеличивается в 2 раза по сравнению со стеклами в отсутствие оксида свинца и составляет 2,6–2,9 г/см³. Результаты рентгенофазового анализа выявили увеличение интенсивности глушения стекла, что будет способствовать более интенсивному рассеиванию света и увеличению светлоты и белизны. При этом блеск увеличился на 20% и белизна на 40%.

11. Определены температурные интервалы термической обработки синтезированных стекол в диапазоне 455 – 540 °С, в котором стекла полностью кристаллизуются. При температуре выше 540 °С имеет место начало деформации стекла.

12. Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает проведение испытаний синтезированных стекол, подразумевающих проведение исследований в условиях агрессивных сред и воздействия различного рода излучения.

13. Результаты диссертационного исследования рекомендуются к применению при изготовлении облицовочных материалов, используемых при повышенных температурах и агрессивной среде; при изготовлении приборов спектральной чувствительности и при изготовлении декоративных изделий, художественного и бытового назначения.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Рыбакова, М. Е. Исследование образцов накладного опалового стекла / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2023. – № 1(69). – С. 128-133.

2. Рыбакова, М. Е. Исследование свойств экспериментальных синтезированных опаловых стёкол в зависимости от концентрации красителей / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. – № 1(73). – С. 148-154.

3. Рыбакова, М. Е. Исследование структуры глушеных стекол / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. – № 2(74). – С. 180-183.

4. Рыбакова, М. Е. Исследование влияния химического состава на свойства фосфатных стекол / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. – № 4(74). – С. 150-154.

Свидетельство на объект интеллектуальной собственности:

5. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2024621549. Исследования свойств глушеных стекол / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО СПбГУПТД. — Заявка № 2024621162, дата поступления 27.03.2024; дата гос. регистрации в Реестре баз данных 09.04.2024.

Таблица 1 – Составы синтезируемых глушенных стекол

Состав, №	Химический состав, мол. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ SiF ₆	ZnO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
C.1.0	62,2	1,0	3,5	15, 3	6,1	0,5	5,1	3,4	2,9
C.2.0	59,7	1,0	3,4	14,7	6,1	0	4,9	3,2	2,7

Таблица 2 – Содержание красителей

Состав, №	Химический состав, мол. %							
	CdS	Se	ВКА	MnO ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	CuO	CoO	Nd ₂ O ₃
C.1.2	0,4	0,3	0,2	-	-	-	-	
C.1.3	0,7	-	-	-	-	-	-	
C.1.4	-	-	-	0,3	0,1	0,5	-	
C.1.5	-	-	-	-	-	-	0,1	
C.1.6	0,1	0,04	0,04	1,1	-	-	-	
C.1.7	0,3	0,1	0,1	-	-	-	-	
C.1.8	-	-	-	1,1	-	-	-	
C.1.9	-	-	-	0,8	0,03	-	0,02	
C.2.1	-	-	-	-	-	-	-	
C.2.2	-	-	-	-	-	-	-	0,4
C.2.3	-	-	-	-	0,05	1,2	-	-
C.2.4	-	-	-	-	0,2	0,3	-	-
C.2.5	-	-	-	1,1	-	-	-	-
C.2.6	-	-	-	0,08	0,03	-	0,02	-
C.2.7	0,4	0,3	0,2					
C.2.8	0,9							

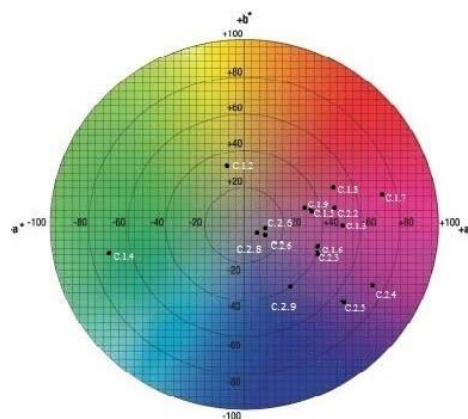


Рисунок 1 — Цветовая модель синтезированных стекол

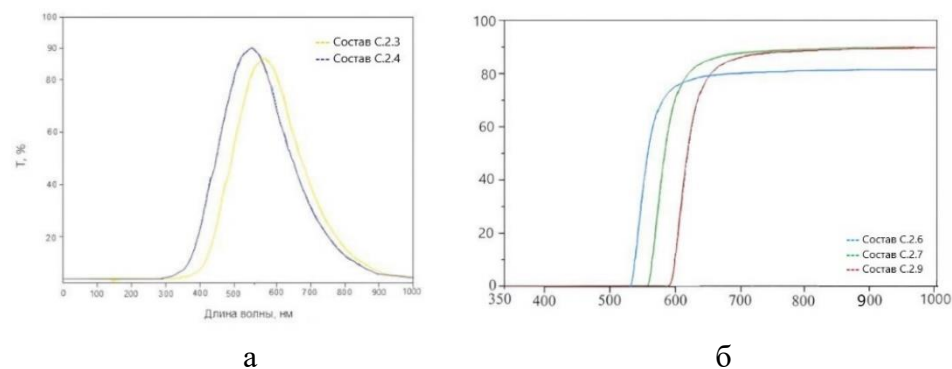


Рисунок 2 - Спектры пропускания, измеренные на спектрофотометре АО «ЦНИИ «Электрон» СФ-256 УВИи на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201:
а) видимая область спектра, б) инфракрасная область спектра



Рисунок 3 – Стекла, используемые в качестве светофильтров

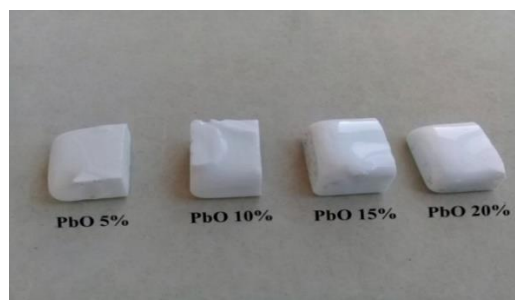


Рисунок 4 – Экспериментальные образцы синтезированных стекол

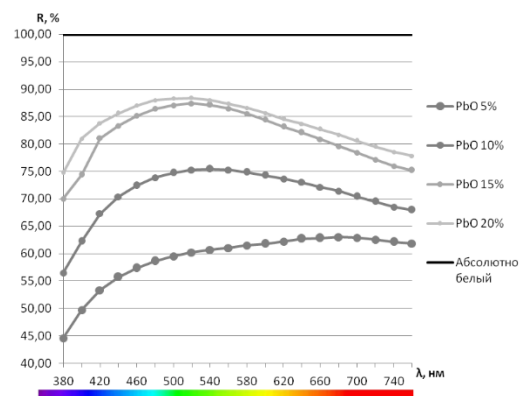


Рисунок 5 – График зависимости коэффициента отражения (R) в разных частях спектра от концентрации оксида свинца

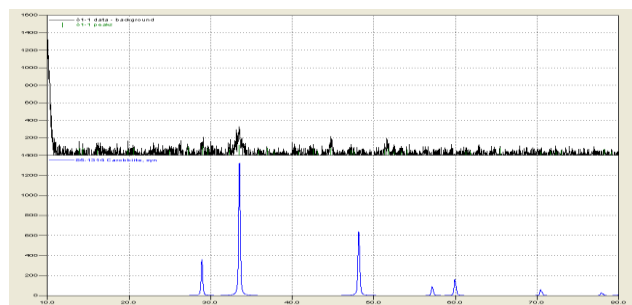


Рисунок 7 – Дифрактограмма составов С.1.1

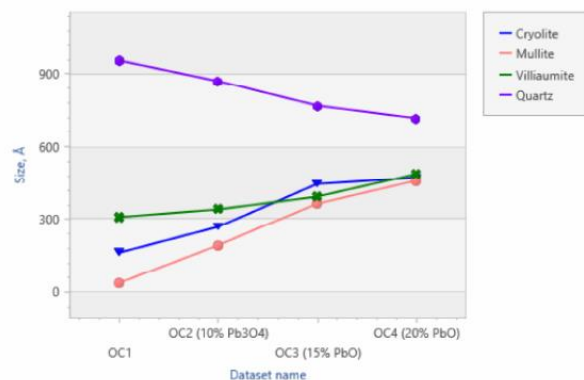


Рисунок 8 – Влияние содержания оксида свинца на размеры кристаллов в синтезированных стеклах

Таблица 3 – Кристаллические соединения в стеклах состава С.1.1 – С.1.9

Состав, №	C.1.1	C.1.2	C.1.3	C.1.4	C.1.5	C.1.6	C.1.7	C.1.8	C.1.9
Наименование кристаллов	KF NaF	$\text{Na}_5(\text{P}_2\text{O}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$	Na_3PO_4	$\text{Na}_5\text{H}_4(\text{PO}_3)_4$	NaCaPO_4	NaCaPO_4	Na_2SiF_6 NaCaPO_4 Na_3PO_4	NaF $\text{Na}_3\text{CaPSiO}_7$	Na_3PO_4 $\text{Na}_{2,5}(\text{PO}_4)$

Таблица 4 – Кристаллические соединения в стеклах состава С.2.1 – С.2.9

Состав, №	C.2.1	C.2.2	C.2.3	C.2.4	C.2.5	C.2.6	C.2.7	C.2.8	C.2.9
Наименование кристаллов	KF NaF	CaNaPO_4	$\text{CaNa}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_5\text{Na}_4(\text{PO}_4)_3$	NaCaPO_4	CaSiO_3	CaSiO_3	NaCaPO_4	$\text{Na}_5\text{Na}_4(\text{PO}_4)_3$