

УДК 544.169

КОНТЕНТ-АНАЛИЗ ДАННЫХ О ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ФТОРИДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ

© 2023 г. Л. А. Ваймугин¹, К. С. Никонов¹, Л. В. Моисеева², М. Н. Бреховских¹, *

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия
²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 12.07.2023 г.

С использованием контент-анализа и среды программирования Python выявлен ряд закономерностей, определяющих термические свойства фторидных и модифицированных фторидных стекол. Проведена классификация составов по температуре стеклования T_g и разности температур начала кристаллизации T_x и стеклования $T_x - T_g$. Установлено, что использование правила Каузмана для фторидных и модифицированных другими галогенами фторидных стекол более надежно при использовании соотношения T_g/T_m по сравнению с соотношением T_g/T_l . Изучен качественный характер влияния модификации состава по аниону на характеристические температуры (температуру стеклования T_g , температуру начала кристаллизации T_x , температуру пика кристаллизации T_c , температуру начала плавления T_m и температуру ликвидуса T_l) и критерии устойчивости к кристаллизации (критерий Груби K , критерий Саади–Пуле S , приведенный интервал термической стабильности H , интервал термической стабильности $T_x - T_g$, приведенные температуры стеклования T_g/T_m и T_g/T_l).

Ключевые слова: термические свойства, характеристические температуры, фторидные стекла, зависимость состав–свойство, интерпретационные модели

DOI: 10.31857/S0002337X23090154, EDN: GBYKDO

ВВЕДЕНИЕ

Термические свойства разупорядоченных сред – важный вопрос химии стеклообразного состояния и материаловедения [1, 2]. Для практического применения стеклообразного материала необходимо наличие информации о его характеристических температурах, поскольку на основе этих данных возможен выбор подходящих составов. В качестве примера в табл. 1 показано соответствие характеристических температур областям применения фторидных и модифицированных фторидных стекол.

Поиск новых закономерностей термических свойств для фторидных стекол путем анализа большого количества литературных данных при помощи статистических подходов представляется актуальным, так как другие применяемые теоретические методы имеют недостатки.

С одной стороны, следует учитывать высокую ресурсоемкость и низкую точность квантовохимических расчетов [9], моделирования методами молекулярной динамики [10], формирования предсказательных моделей на основе машинного обучения [11, 12] и их сочетаний [13] по отношению к

некристаллическим объектам теоретического исследования. Как правило, в таких работах проводится оптимизация разупорядоченных континуальных или кластерных моделей, состоящих из большого количества атомов, что требует значительных расчетных ресурсов и четко сформулированных моделей жидкого состояния.

С другой стороны, предсказательные расчеты физико-химических свойств стекол при помощи эмпирических расчетных методов, например аддитивного метода Аппена [14] и метода замещения Гельгофа–Томаса [15], применимы только для оксидных стекол на основе SiO_2 .

Известно, что применение статистических подходов при обработке количественной химической информации наиболее распространено в аналитической [16] и медицинской [17] химии. Примеры их применения к стеклообразному состоянию неизвестны.

Существование таких баз данных свойств стекол, как SciGlass, Interglad и GlassBank [18, 19], свидетельствует о том, что стеклообразные материалы и их свойства представлены в многочисленных

Таблица 1. Соответствие характеристических температур фторидных и модифицированных фторидных стекол их областям применения

T	Значения	Процесс	Устройство/Материал	Область применения
T_g	Низкие	Вытягивание волокон	Волоконные световоды	Оптика и фотоника [3–5]
T_x	Низкие	Термообработка	Стеклокристаллические оптические среды, лазеры	
T_x	Высокие	—	Стекла, устойчивые к кристаллизации	
T_m и T_l	Низкие	Переплавка стеклобоя, в т.ч. с радиоактивными отходами	Регенерированное стекло или матрица (носитель) для иммобилизации радиоактивных отходов	Переработка отходов фторидного стекла [6] и утилизация радиоактивных отходов [7]
	Высокие	Абляция	Инфракрасные головки самонаведения ракет	Системы наведения [8]

работах, следовательно, практичным решением проблемы поиска новых закономерностей термических свойств стекол может быть адаптация известных методов системной обработки информации, полученной из отдельных публикаций [20]. Нами предложен метод контент-анализа как количественный метод анализа содержимого текстовых источников, содержащих информацию о стеклообразных материалах.

Целью данной работы является проверка ряда статистических гипотез для обнаружения новых закономерностей термических свойств фторидных и модифицированных фторидных стекол методом контент-анализа.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Адаптация метода контент-анализа. Контент-анализ — количественный анализ выборки текстов для последующей интерпретации выявленных закономерностей.

В качестве теоретического обоснования в данной работе выступает концепция химического пространства, в котором возможные соединения или многокомпонентные системы на их основе систематизированы вместе с физико-химическими свойствами заданным набором граничных условий. Выбрана область химического пространства, занятая фторидными и модифицированными фторидными стеклами, т.е. область составов, для которой выбраны фазовые (существование в виде аморфной фазы) граничные условия и граничные условия составов (многокомпонентные системы на основе неорганических фторидов).

В данной статье решались задачи по проверке статистических гипотез (СГ), связанных с характеристическими температурами и критериями устойчивости к кристаллизации. СГ связаны с определением изучаемого множества составов (СГ1), его

делением на подмножества при помощи классификации по термическим свойствам (СГ2), поиском внутренних закономерностей, т.е. качественного влияния модификации по аниону на термические свойства (СГ3 и СГ6) и проверкой валидности закономерностей, характерных для оксидных стекол, а именно: двух критериев устойчивости к кристаллизации — правила Каузмана (СГ4) и температуры ликвидуса T_l (СГ5).

В качестве генеральной совокупности выступает множество термических свойств фторидных и модифицированных фторидных стекол, а в качестве частной выборки — множество литературных значений термических свойств составов фторидных и модифицированных фторидных стекол, систематизированных в базе данных.

Набор данных. В результате обработки 240 научных и научно-технических источников при фиксации единиц анализа было выделено 1470 составов фторидных и модифицированных фторидных стекол, с которым и были сопоставлены соответствующие условия эксперимента, характеристические температуры, критерии устойчивости к кристаллизации и ссылка на источник.

В собранной базе данных состав как функция нескольких переменных имеет качественное представление, т.е. описан через модификации по аниону и пары стеклообразователей. В связи с этим на данной выборке оказалась возможной проверка гипотез о качественном влиянии состава, в частности, введения нефторидных анионов (Cl^- , Br^- , I^-) или сочетаний стеклообразователей (ZnF_2 , PbF_2 , InF_3 , FeF_3 , CdF_2 , ZrF_4 , BiF_3 , NbF_5 , AlF_3 , GaF_3 , HfF_4 , SnF_2 , YF_3 , ScF_3 , ThF_4 , BeF_2 , UF_4) на термические свойства фторидных и модифицированных фторидных стекол. Фториды свинца и кадмия были зачислены в разряд стеклообразователей как исключения из правил, указанные в работе [21].

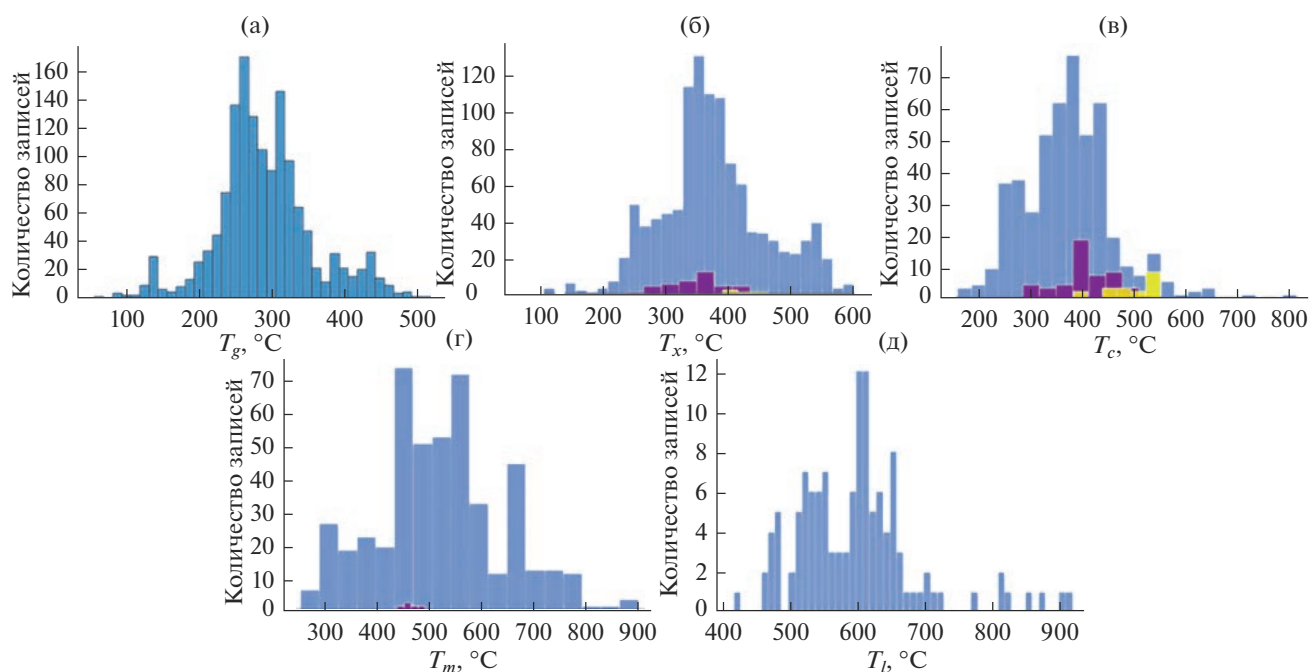


Рис. 1. Диаграммы значений характеристических температур стекол: температуры стеклования T_g (а), температуры начала кристаллизации T_x (б), температуры пика кристаллизации T_c (в), температуры начала плавления T_m (г), температуры ликвидуса T_l (д); диаграммы фиолетового цвета соответствуют вторым характеристическим температурам, а диаграммы желтого цвета — третьим характеристическим температурам при сложных (многостадийных) процессах.

Данные были обработаны и визуализированы средствами библиотек Pandas, Scipy, Plotly, Seaborn в среде программирования Python.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гипотеза о распределении значений характеристических температур (СГ1). Перед тем как приступить к поиску закономерностей термических свойств для фторидных и модифицированных фторидных стекол, целесообразно определить набор данных как множество, что приводит к необходимости проверки СГ1, заключающейся в том, что множество характеристических температур и составов в данной выборке определено фазовыми граничными условиями и граничными условиями составов. На рис. 1 представлена визуализация значений характеристических температур стекол, содержащихся в базе данных.

В данной выборке наиболее полно представлены значения характеристических температур, а именно: температуры стеклования T_g (рис. 1а) и температуры начала кристаллизации T_x (рис. 1б), при этом почти в 1.5 раза менее полно представлены значения температуры пика кристаллизации T_c (рис. 1в) и температуры начала плавления T_m (рис. 1г). Наименее полно представлены значения температуры ликвидуса T_l (рис. 1д). Подоб-

ное распределение данных о характеристических температурах можно объяснить тем, что для изучения процессов стеклообразования, а также для усовершенствования технологии получения стекол более важными и информативными являются температуры T_g , T_x , T_m . Поэтому, учитывая трудности термического анализа фторидных стекол, связанные в т.ч. с пирогидроллизом фторидов, исследователи часто не нагревают материал до температур ликвидуса при термическом анализе.

Наличие на рис. 1б и 1в столбцов синего, желтого и фиолетового цветов связано с протеканием многоэтапной кристаллизации для части составов фторидных и модифицированных фторидных стекол, что на термограммах отмечается как первый, второй и третий экзотермические пики кристаллизации. Наличие на рис. 1г столбцов синего и фиолетового цветов связано с тем, что для некоторой части составов фторидных и модифицированных фторидных стекол наблюдается многостадийное плавление, которое на термограммах выглядит как последовательность первого и второго эндотермических пиков плавления соответственно. Стоит отметить, что значительный температурный интервал между T_l и T_m можно наблюдать в случае многостадийного плавления, что может быть связано с наличием нескольких эндотермических пиков плавления.

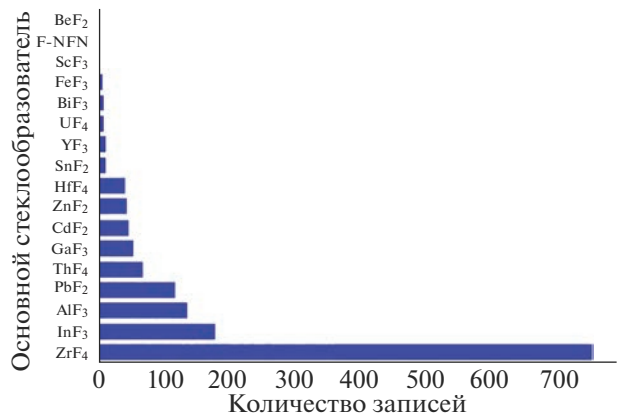


Рис. 2. Распределение составов фторидных и модифицированных фторидных стекол по основному стеклообразователю (F-NFN – fluoride-not found networker – стекло на основе фторидов щелочных и щелочноземельных металлов).

На рис. 2 представлены изученные составы стекол. По данным рис. 2 можно заключить, что составы из выборки в значительной степени представлены фторцирконатными (на основе ZrF_4), фторалюминатными (на основе AlF_3), фториндатными (на основе InF_3) и фторсвинцовыми (на основе PbF_2) стеклами.

Гипотеза о классификации стекол по термическим свойствам (СГ2). После определения набора данных при помощи граничных условий как множества изучаемых термических свойств (рис. 1) и составов (рис. 2) стало возможным изучение его особенностей. В данном случае представляет интерес делимость вышеуказанного множества на подмножества, что возможно при помощи классификации по термическим свойствам. Разделение на подмножества может быть полезно при распределении составов стекол по возможным областям применения. Поэтому актуальна проверка СГ2, в соответствии с которой множество составов стекол в выборке можно разграничить на подмножества по термическим свойствам. Стекла можно условно классифицировать по термическим свойствам следующим образом. Если принять условное деление оксидных стекол на легкоплав-

кие ($T_g < 600^\circ C$) и тугоплавкие ($T_g > 600^\circ C$) стекла [22–24], то все фторидные стекла можно отнести к легкоплавким (рис. 1). Стекла можно разделить по значению разности $T_x - T_g$ на устойчивые к кристаллизации ($T_x - T_g > 70^\circ C$) и неустойчивые к кристаллизации ($T_x - T_g < 70^\circ C$) [25, 26].

Данный критерий для классификации был выбран, поскольку такие характеристические температуры, как T_g и T_x , наиболее значимы в термических исследованиях стекол любых классов. Также стоит отметить, что интервал между T_g и T_x (интервал термической стабильности) определяет условия получения волокна из стеклянных заготовок, при этом от величины этого интервала зависит устойчивость волокна к кристаллизации во время изготовления. Визуализация множества составов в координатах “ $T_g - (T_x - T_g)$ ” относительно модифицирующих анионов и стеклообразователей представлена на рис. 3 и 4.

На основании выбранного критерия составы были распределены по двум группам (с низкой устойчивостью к кристаллизации и с высокой устойчивостью к кристаллизации). Результаты классификации представлены в табл. 2.

С одной стороны, в выборке были обнаружены составы с низкими значениями разности $T_x - T_g$ (табл. 2), следовательно, их применение в качестве основы для волокон затруднено из-за высокой склонности к кристаллизации. Это обстоятельство свидетельствует о том, что такие составы целесообразно применять в качестве основы для получения стеклокерамик.

С другой стороны, фторидные и модифицированные фторидные стекла являются легкоплавкими материалами, что определяет более низкую температуру вытягивания волокна или получения стеклокерамики для указанных составов по сравнению с кварцевыми волокнами (от 1200 до 1350 $^\circ C$ [27]). Таким образом, множество фторидных и модифицированных фторидных стекол делимо на подмножества при помощи классификации по термическим свойствам, что открывает возможность разделения групп составов по областям их возможного применения.

Таблица 2. Распределение составов стекол в соответствии с выбранными классификаторами

Граничные условия	$T_g < 600^\circ C$ $T_x - T_g < 70^\circ C$	$T_g > 600^\circ C$ $T_x - T_g > 70^\circ C$
Количество составов	354	701
Доля в выборке	24.08%	47.69%
Группа	Стекло с низкой устойчивостью к кристаллизации	Стекло с высокой устойчивостью к кристаллизации
Возможное применение	Получение стеклокерамики	Получение волокон

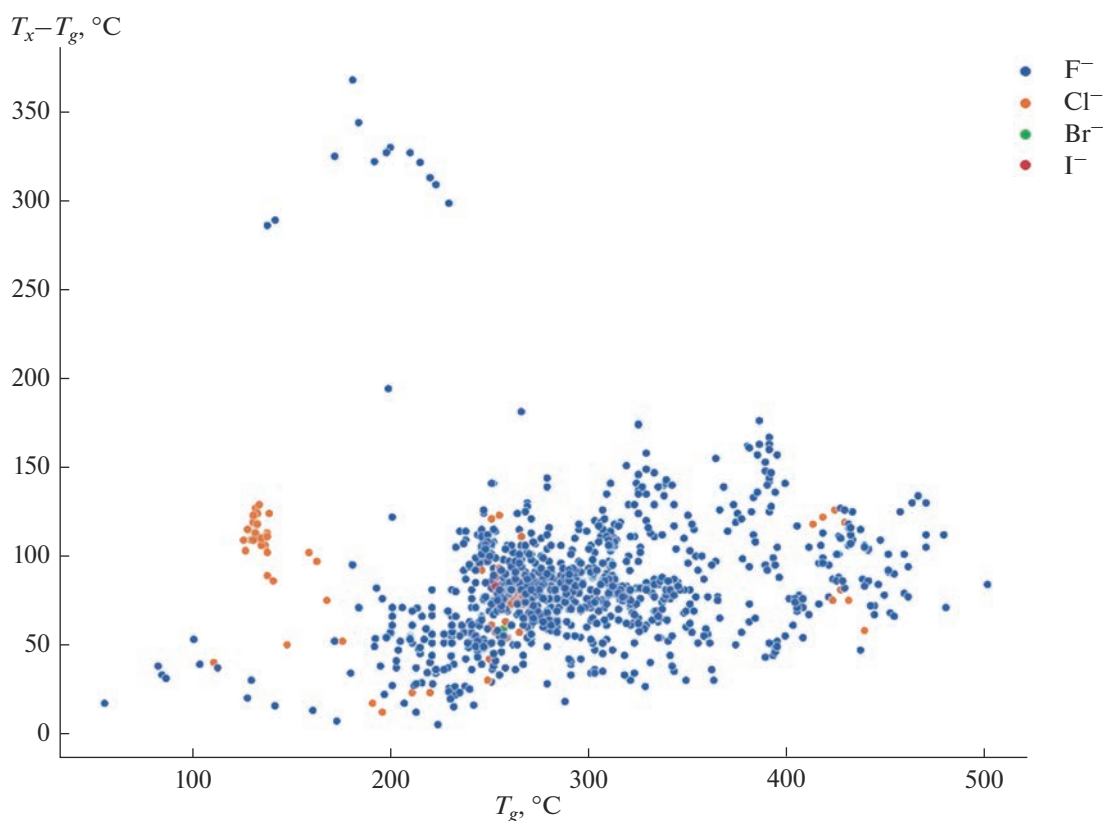


Рис. 3. Зависимости разности температур кристаллизации и стеклования $T_x - T_g$ от температуры стеклования T_g для фторидных и модифицированных по аниону фторидных стекол (F^- — фторидное стекло; Cl^- — фторидное стекло, модифицированное хлором; Br^- — фторидное стекло, модифицированное бромом; I^- — фторидное стекло, модифицированное иодом).

Гипотеза о влиянии модификации на характеристические температуры (СГЗ). Учитывая результаты проверки СГ1 и СГ2, можно обнаружить, что модификация состава по аниону может в значительной степени повлиять на термические свойства фторидных стекол (о чем свидетельствует значительный разброс значений термических свойств на рис. 1, 3 и 4), однако при подобном подходе качественный характер соответствующих изменений свойств остается неизвестным. В связи с этим не лишена смысла проверка СГ3, согласно которой для каждого аниона при модификации состава фторидного стекла возможно привести в соответствие качественную тенденцию влияния на характеристические температуры стекла. Для выявления статистически значимого различия между значениями характеристической температуры до и после модификации группы составов фторидных стекол выбранным анионом использовался критерий Манна–Уитни [28]. В табл. 3 приведены обнаруженные тенденции качественного влияния модификации по аниону на термические свойства стекол в выборке составов.

В модели CPR (composition–property relationship — соотношение состав–свойство) присутству-

ют как относительно детально изученные (Cl^-), так и малоизученные (Br^- , I^-) варианты модификации. Положительные или отрицательные тенденции (табл. 3) могут быть связаны с общими закономерностями введения более или менее тугоплавких компонентов [29]. В данном случае следует ориентироваться на следствия из периодического закона, определяющие возрастание или понижение температуры плавления в ряду соединений с разными анионами, например следующее: хлориды имеют меньшую температуру плавления, чем

Таблица 3. Качественное влияние модификации по аниону на характеристические температуры стекол в выборке

Анион	T_g	T_x	T_c	T_m	T_l
Cl^-	<	<	<	<	~
Br^-	~	~	?	~	?
I^-	~	~	?	?	?

Примечание. < — тенденция к понижению значения, > — тенденция к повышению значения, ? — отсутствие тенденции из-за недостаточного количества данных, ~ — неявная тенденция.

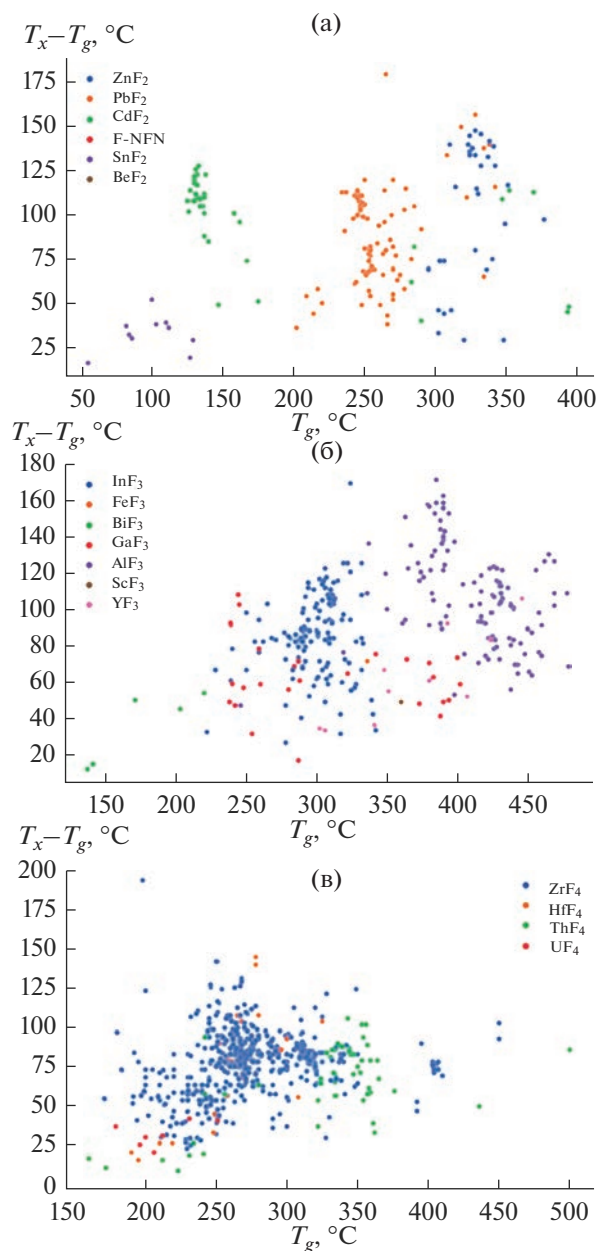


Рис. 4. Зависимости разности температур кристаллизации и стеклования $T_x - T_g$ от температуры стеклования T_g для фторидных и модифицированных фторидных стекол с различными стеклообразователями: фторидами двухвалентных (а), трехвалентных (б), четырехвалентных металлов (в).

фториды, а оксиды — более высокую температуру плавления, чем фториды. Неявные тенденции могут быть обусловлены значительной перестройкой структуры стекла, например, вследствие образования в сетке полиэдров с другим стеклообразователем или изменения координационного числа исходного стеклообразователя, что может быть аналогично природе борной аномалии, заключающейся в резком скачке на зависимости состав—

свойство при переходе бора из тройной координации в четверную [30].

Возможные ошибки определения тенденций обусловлены недостатком информации о влиянии замещения стеклообразователей на термические свойства (т.е. ошибка определения может быть обусловлена отсутствием возможности учета влияния модификации по катиону стеклообразователя). С позиции теории сеточного строения структуры стекла Захариасена [31] несовершенство полученной модели заключается в следующем:

- она не дает информации о том, существуют ли на зависимости состав—свойство максимумы и минимумы, обусловленные возможными структурными перестройками сетки стекла;
- она не дает информации о том, в каком диапазоне изменения состава отражается зависимость состав—свойство — до, после или в области значительной структурной перестройки.

При проверке данной модели на практике при дизайне модифицированных составов фторидных стекол стоит учесть следующее. Изменение некоторых характеристических температур (а именно, T_x , T_m и T_l) в соответствии с табл. 3 может быть обусловлено двумя причинами. С одной стороны, вводимый анион может лишь количественно изменить выбранную характеристическую температуру (т.е. характеристический пик без значительного изменения формы смещается на термограмме вдоль оси температуры). С другой стороны, вводимый анион может качественно изменить термические свойства (т.е. характеристический пик претерпевает смещение на термограмме вдоль оси температуры, при этом появляется еще один характеристический пик в области более низких или высоких температур). Рассмотрим серию примеров.

- Перед экзотермическим пиком кристаллизации проявляется еще один пик кристаллизации. Данной моделью он фиксируется как уменьшение значения T_x .
- Перед эндотермическим пиком плавления проявляется еще один пик плавления. Данной моделью он фиксируется как уменьшение T_m .
- После эндотермического пика плавления проявляется еще один пик плавления. Данной моделью он фиксируется как увеличение T_l .

Вышеуказанные примеры свидетельствуют об изменении характера протекания фазового разделения [32] при нагревании стекла в соответствующих диапазонах температур (в частности, областях, характеризующих кристаллизацией и плавлением) для модифицированного по аниону фторидного стекла.

Гипотеза о правиле Каузмана (СГ4). В литературе известны две версии правила двух третей (правила Каузмана). С одной стороны, для наиболее стабильных стекол характерно соблюдение приближительного равенства: $T_g/T_m = 2/3$. С другой сторо-

ны, для таких стекол справедливо приближительное равенство: $T_g/T_l = 2/3$. Если обратить внимание на тот факт, что температура ликвидуса может превышать температуру начала плавления более чем на 100°C , то переход от трактовки правила относительно T_m к трактовке относительно T_l может привести к значительному уменьшению значения соотношения. В связи с этим возникает вопрос о целесообразности использования соотношений T_g/T_m и T_g/T_l для оценки устойчивости к кристаллизации фторидных и модифицированных фторидных стекол. Для этого рассмотрим СГ4, предполагающую, что в описании устойчивости к кристаллизации целесообразно использовать правило двух третей или в координатах T_g-T_m , или в координатах T_g-T_l . Множество выбранных термических свойств (T_g , T_m и T_l) фторидных и модифицированных фторидных стекол представлено на рис. 5.

В результате линейной аппроксимации МНК были получены следующие линии тренда с соответствующими значениями коэффициента детерминации R^2 :

$$T_g = 0.5258T_m + 14.3293 \quad (R^2 = 0.75), \quad (1)$$

$$T_g = 0.4722T_l + 8.5388 \quad (R^2 = 0.56). \quad (2)$$

После приведения вышеуказанных уравнений к исходному дробному виду были получены следующие выражения:

$$\frac{T_g}{T_m} = 0.5258 + \frac{14.3293}{T_m}, \quad (3)$$

$$\frac{T_g}{T_l} = 0.4722 + \frac{8.5388}{T_l}. \quad (4)$$

Обратим внимание на аддитивные члены при данных выражениях. Поскольку даже минимальные значения T_m и T_l довольно высоки (более 300 и 500°C по рис. 1 соответственно), членами $14.3293/T_m$ и $8.5388/T_l$ можно пренебречь и прийти к следующим равенствам:

$$\frac{T_g}{T_m} = 0.5258, \quad (5)$$

$$\frac{T_g}{T_l} = 0.4722. \quad (6)$$

На основании этого можно обнаружить, что правилу Каузмана больше соответствует соотношение T_g/T_m , поскольку его усредненное значение ближе к $2/3$ (при этом R^2 в выражении (1) выше, чем R^2 в выражении (2)). Следовательно, для фторидных и модифицированных фторидных стекол более надежно использование правила Каузмана в координатах T_g-T_m .

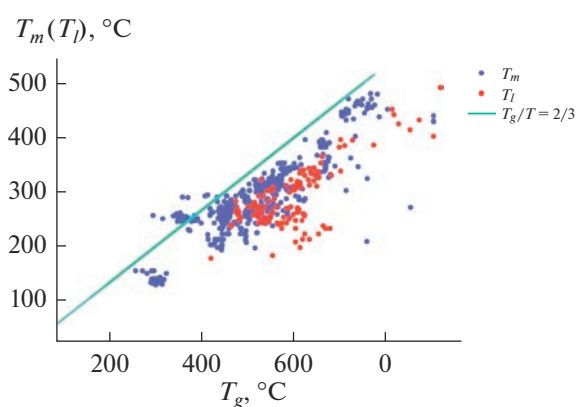


Рис. 5. Графическое представление правила Каузмана в координатах T_g-T_m (синие точки) и T_g-T_l (красные точки); зеленая линия соответствует отношению температуры стеклования и одной из характеристических температур T (T_m или T_l), равному $2/3$, при котором должны существовать составы с максимальной устойчивостью к кристаллизации.

Гипотеза о температуре ликвидуса (СГ5). В [33] указывается, что для некоторых оксидных стекол наблюдается обратная зависимость устойчивости к кристаллизации от температуры ликвидуса. Из этого следует, что для некоторых множеств составов стекол T_l можно рассматривать как еще один критерий устойчивости к кристаллизации. Для того чтобы распространить это суждение на фторидные и модифицированные фторидные стекла, рассмотрим СГ5. Она предполагает, что T_l можно применять в качестве критерия устойчивости к кристаллизации для фторидных и модифицированных фторидных стекол. Допустим, его особенностью является обратная зависимость между его значением и устойчивостью к кристаллизации (по аналогии с оксидными стеклами). Обратим внимание на зависимости критериев устойчивости к кристаллизации от температуры ликвидуса, приведенные на рис. 6. Поскольку набор данных содержит мало информации о температуре ликвидуса для модифицированных фторидных стекол, на рис. 6 практически отсутствуют точки, которые соответствуют фторидным стеклам, модифицированным бромом и иодом.

Для выявления возможных корреляций для указанных зависимостей были определены значения коэффициента корреляции Пирсона [28]: в случае зависимости на рис. 6а оно составляет -0.136 , 6б — -0.153 , 6в — -0.174 , 6г — 0.335 , 6д — -0.390 , 6е — -0.276 . С одной стороны, положительное значение указанного коэффициента с высоким модулем (рис. 6г) указывает на прямую зависимость критерия устойчивости к кристаллизации T_x-T_g от температуры ликвидуса, что демонстрирует рост устойчивости к кристаллизации при увеличении T_l . В условии СГ5 указано, что устойчи-

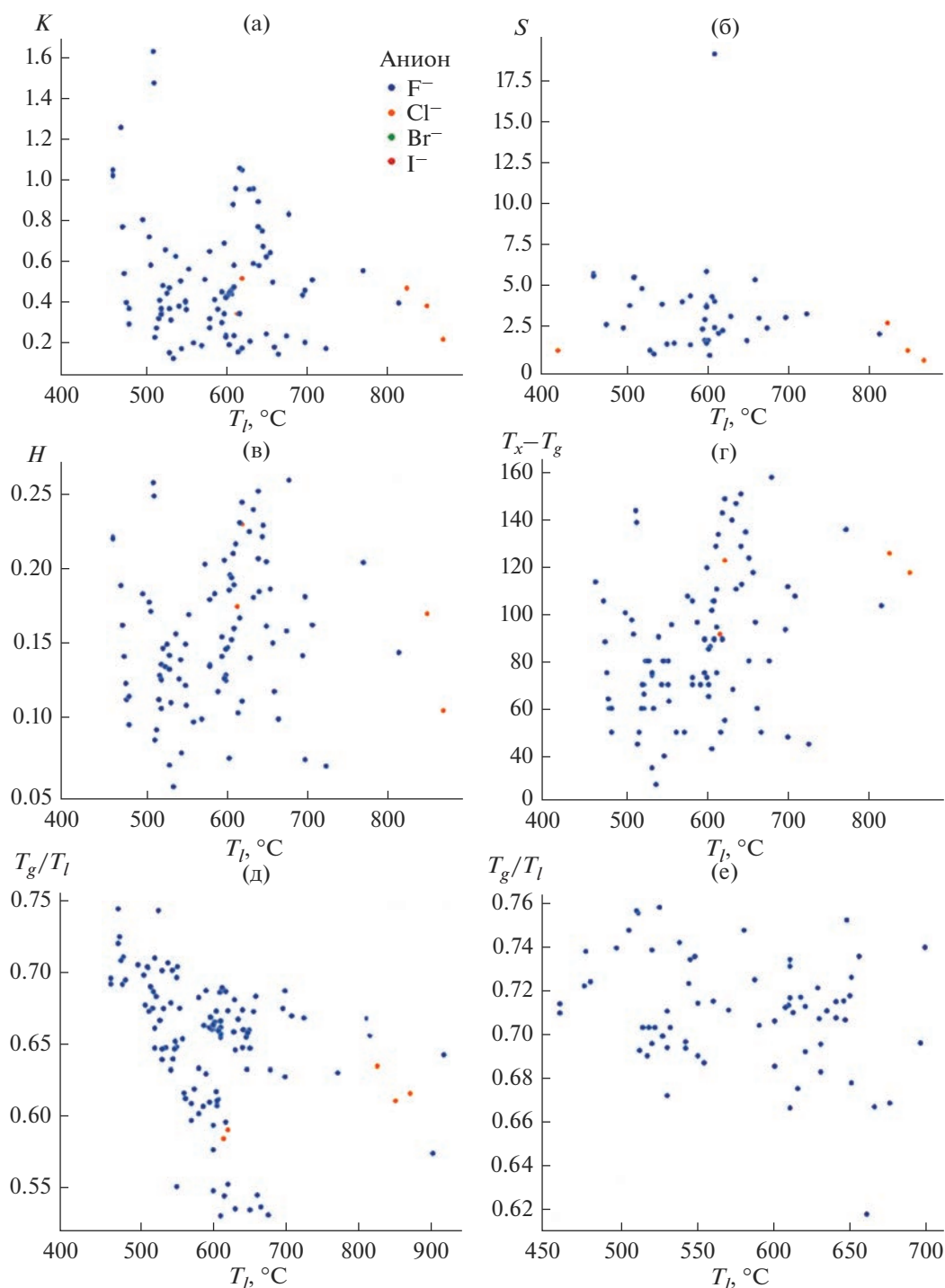


Рис. 6. Зависимости критериев устойчивости к кристаллизации от температуры ликвидуса T_l : $K = (T_x - T_g)/(T_l - T_x)$ (а), $S = (T_c - T_x)(T_x - T_g)/T_g$ (б), $H = (T_x - T_g)/T_g$ (в), $T_x - T_g$ (г), T_g/T_l (д), T_g/T_m (е) (F^- – фторидное стекло; Cl^- – фторидное стекло, модифицированное хлором; Br^- – фторидное стекло, модифицированное бромом; I^- – фторидное стекло, модифицированное иодом).

вость к кристаллизации уменьшается при увеличении T_l . В результате возникает противоречие. С другой стороны, отрицательные значения коэффициента корреляции Пирсона с высоким моду-

лем для зависимостей на рис. 6д и 6е свидетельствуют о возможном существовании обратной зависимости T_g/T_l и T_g/T_m от температуры ликвидуса. Стоит обратить внимание на то, что в рамках СГ4

Таблица 4. Качественное влияние модификации по аниону на критерии устойчивости к кристаллизации стекол в выборке

Анион	$T_x - T_g$	K	S	H	T_g/T_m	T_g/T_l
Cl ⁻	~	~	~	>	~	<
Br ⁻	~	?	?	~	~	?
I ⁻	~	?	?	~	?	?

Примечание. < — тенденция к понижению значения, > — тенденция к повышению значения, ? — отсутствие тенденции из-за недостаточного количества данных, ~ — неявная тенденция; K — критерий Груби, S — критерий Саади–Пуле, H — приведенный интервал термической стабильности.

соотношение T_g/T_l не является предпочтительным в качестве критерия устойчивости к кристаллизации. Значит, T_l , которая коррелирует с соотношением T_g/T_l , не представляется надежной в качестве критерия устойчивости к кристаллизации.

Гипотеза о влиянии модификации на устойчивость к кристаллизации (СГ6). Поскольку в рамках СГ3 был определен характер влияния модификации по аниону на характеристические температуры, вызывает интерес проверка аналогичной ей СГ6. Она заключается в том, что можно выявить характер качественного влияния каждого модифицирующего аниона на критерии устойчивости к кристаллизации стекла. Для выявления статистически значимого различия между значениями критерия устойчивости к кристаллизации до и после модификации группы составов фторидных стекол выбранным анионом использовался критерий Манна–Уитни [28]. В табл. 4 приведены тенденции качественного влияния модификации по аниону на критерии устойчивости к кристаллизации.

В данной модели CPR из-за недостаточного количества данных неопределенных тенденций больше, чем в модели CPR, полученной в результате проверки СГ3. Следовательно, модель CPR, представленная в табл. 4, менее информативна, чем модель CPR, представленная в табл. 3. Из этого можно заключить, что на формирование моделей CPR, описывающих изменение устойчивости стекол к кристаллизации при изменении состава, требуется больший набор количества данных о характеристических температурах, поскольку одна характеристическая температура может служить переменной для нескольких критериев устойчивости к кристаллизации, т.к. последние — явные функции от первых. Несовершенство данной модели имеет те же причины и характер, что и модель, полученная в результате проверки СГ3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода контент-анализа на основании выборки из 1470 составов были изучены за-

кономерности термических свойств фторидных и модифицированных фторидных стекол. Данный метод позволил решить статистическую задачу классификации, проверить достоверность пары эмпирических закономерностей на основе критериев устойчивости к кристаллизации (правила Каузмана и температуры ликвидуса T_l), а также сформировать две качественные модели типа CPR.

Для формирования моделей CPR, описывающих изменение характеристических температур при модификации по аниону, целесообразно использование баз данных с большим объемом (т.е. баз данных с большим количеством составов), а в случае моделей CPR, описывающих изменение устойчивости к кристаллизации при модификации по аниону, целесообразно использование баз данных с наибольшей степенью заполненности (т.е. баз данных с наибольшим количеством характеристических температур).

Применение СГ1 и СГ2 позволит описать разнообразие составов фторидных и модифицированных фторидных стекол и разделить его на подмножества по таким показателям термических свойств, как T_g и $T_x - T_g$; СГ3 и СГ6 — определить качественное влияние модификации по аниону на характеристические температуры и критерии устойчивости к кристаллизации, а СГ4 и СГ5 — проверить качество двух критериев устойчивости (правила Каузмана и температуры ликвидуса T_l) к кристаллизации.

Полученные результаты могут быть полезны для дизайна фторидных стекол с заданными термическими свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и ИОФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sosso G.C., Deringer V.L., Elliot S.R., Csanyi G.* Understanding the Thermal Properties of Amorphous Solids Using Machine-Learning-Based Interatomic Potentials // *Mol. Simul.* 2018. № 11. P. 866–880. <https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1447107>
2. *Lu Z., Chen X., Liu X., Lin D., Wu Y., Zhang Y., Wang H., Jiang S., Li H., Wang X., Lu Z.* Interpretable Machine-Learning Strategy for Soft-Magnetic Property and Thermal Stability in Fe-Based Metallic Glasses // *Comput. Mater.* 2020. № 6. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00460-x>
3. *Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б., Проворова А.М., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Иоахим П.Х., Марсель П., Кирхоф И., Кобелка И.* Разработка высококачественных фторидных стекол и световодов для приборостроения // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 51–57.

4. Асеев В.А., Москалева К.С., Клементьева А.В. Лазерные свинцово-фторидные наностеклокерамики, активированные ионами // Науч.-техн. вестн. СПбГУ ИТМО. 2008. Т. 49. № 4. С. 221–227.
5. Савикин П.А., Егоров А.С., Будруев А.С., Гришин И.А. Керамический визуализатор двухмикронного лазерного излучения состава $ZrF_4-BaF_2-BiF_3$, легированного Ho^{3+} // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 352–353.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16030131>
6. Гончарук В.К., Котенков Ю.А., Меркулов Е.Б. и др. Способ регенерации фторидных стекол. Патент РФ № 2259325 С1. приор. 28.04.2004. БИ № 24. 2005. 6 с.
7. Андриец С.П., Дедов Н.В., Малютина В.М., Соловьев А.И. Способ иммобилизации твердых радиоактивных отходов: Патент РФ № 2369930 С2. Приор. 28.12.2007. БИ № 28. 2009. 7 с.
8. Гончарук В.К., Михтеев С.Ш., Михтеева Е.Ю., Гуменюк П.В. Оптические свойства фторидных стекол // Тр. ДВГТУ. 2003. № 135. С. 132–136.
9. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. Квантовохимическое исследование строения стекол на основе оксифторида ниобия // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 2. С. 263–268.
10. Вахмин С.Ю., Косилов А.Т., Ожерельев В.В. Компьютерное моделирование атомной структуры металлического стекла палладия // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 6. С. 938–946.
11. Kareem S., Jabeen N., Taqi S., Ferhatullah S., Ahmed B. Density of Fluoride Glasses through Artificial Intelligence Techniques // Ceram. Int. 2021. № 47. P. 30172.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.196>
12. Bishnoi S., Ravinder R., Grover H., Kodamana H., Krishnan A. Scalable Gaussian Processes for Predicting the Optical, Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Inorganic Glasses with Large Datasets // Mater. Adv. 2021. № 2. P. 477–487.
<https://doi.org/10.1039/D0MA00764A>
13. Guo H., Wang Q., Urban A., Artrith N. Artificial Intelligence-Aided Mapping of the Structure–Composition–Conductivity Relationships of Glass–Ceramic Lithium Thiophosphate Electrolytes // Chem. Mater. 2022. V. 34. P. 6702–6712.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00267>
14. Панко Л.Ф., Дяденко М.В. Химическая технология стекла и ситаллов. Минск: Изд-во БГТУ, 2017. 150 с.
15. Singla S., Mannan S., Zaki M., Krishnan A. Accelerated Design of Chalcogenide Glasses through Interpretable Machine Learning for Composition–Property Relationships // J. Phys. Mater. 2023. V. 6. № 2. P. 1–17.
<https://doi.org/10.1088/2515-7639/acc6f2>
16. Родионова О.Е. Хемометрический подход к исследованию больших массивов химических данных // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 2. С. 128–144.
17. Беженцев В.М., Тарасова О.В., Дмитриев А.В., Рудик А.В., Лагунин А.А., Филимонов Д.А., Поройков В.В. Компьютерный прогноз путей метаболизма ксенобиотиков в организме человека // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 8. С. 854–879.
<https://doi.org/10.1070/RCR4614?locatt=label:RUS-SIAN>
18. Мазурин О.В., Гусаров В.В. Будущее информационных технологий в материаловедении // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. № 1. С. 74–86.
19. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Земсков В.С. Компьютерные информационные ресурсы неорганической химии и материаловедения // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 162–188.
20. Зибарева И.В. Химические базы данных международной сети научно-технической информации STN International // Изв. АН. Сер. хим. 2012. Т. 61. № 3. С. 679–716.
21. Федоров П.П. Критерии образования фторидных стекол // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1415–1424.
22. Коряков З., Битт В. Легкоплавкие стекла с определенным комплексом физико-химических свойств // Компоненты и технологии. 2004. № 5. С. 126–128.
23. Чакветадзе Д.К., Спиридонов Ю.А., Наумова К.В., Сигаев В.Н. Легкоплавкие стеклокомпозиции для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий в широком интервале значений ТКЛР // Успехи в химии и хим. технологии. 2015. Т. XXIX. № 7. С. 84–86.
24. Мешковский И.К., Новиков А.Ф., Токарев А.В. Химия радиоматериалов. Ч. 2. Поверхность и ее обработка. СПб.: СПб НИУ ИТМО, 2015. 124 с.
25. Butenkov D., Bakaeva A., Runina K., Krol I., Uslamina M., Pynenkov A., Petrova O., Avetissov I. New Glasses in the $PbCl_2-PbO-B_2O_3$ System: Structure and Optical Properties // Ceramics. 2023. № 6. P. 1348–1364.
<https://doi.org/10.3390/ceramics6030083>
26. Gressler C.A., Shelby J.E. Properties and Structure of $PbO-PbF_2-B_2O_3$ Glasses // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. P. 1127–1131.
<https://doi.org/10.1063/1.343452>
27. Самойленко В.В. Совершенствование рецептурно-технологических параметров изготовления намоточных композитов на основе эпоксиангидридных матриц, армированных базальтовыми и стеклянными волокнами: Дис. ... канд. техн. наук. Бийск: БТИ, 2018. 140 с.
28. Мицель А.А. Прикладная математическая статистика. Томск: Изд-во ТУСУР, 2019. 113 с.
29. Казьмина О.В., Беломестнова Э.Н., Дитц А.А. Химическая технология стекла и ситаллов. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. 170 с.
30. Кручинин Д.Ю., Фарафонтова Е.П. Физическая химия стеклообразного состояния. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. 108 с.
31. Анпен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
32. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла: пер. с англ. Медведева Е.Ф. / Под ред. Христофорова А.И., Головина Е.П. М.: Мир, 2006. 288 с.
33. Христофоров А.И., Христофорова И.А. Расчет физико-химических свойств стекол. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2004. 80 с.