

УДК 666.117.9:537.226

# РАДИОПРОЗРАЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Канд. техн. наук **М. В. ДЯДЕНКО** (e-mail: dyadenko-mihail@mail.ru), **А. И. ГЕЛАЙ**

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (Беларусь, г. Минск)

*На основе системы  $R_2O-BaO-TiO_2-SiO_2$  (где  $R_2O - Li_2O, K_2O$  и  $Na_2O$ ) разработано стекло с низкой кристаллизационной способностью; величиной тангенса угла диэлектрических потерь, равной 0,0035; плотностью 3388 кг/м<sup>3</sup>; ТКЛР, составляющим  $84,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ; минимальным поглощением радиоволн в диапазонах 8 – 11,3 и 26 – 35 ГГц*

**Ключевые слова:** стекло, электромагнитная волна, сверхвысокочастотный диапазон, радиопрозрачность, термостойкость, коэффициент ослабления, диэлектрическая проницаемость

На протяжении последних десятилетий огромное значение приобретают исследования по созданию неорганических диэлектриков, которые находят широкое применение в различных радиотехнических устройствах сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона. Однако к таким материалам постоянно растут требования по физико-техническим характеристикам. Большое значение приобретают работы по созданию диэлектриков с определенным комплексом свойств, например исследования по применению диэлектриков в области СВЧ [1]. Немаловажное влияние на разработку данного вида изделий оказывает экономический фактор: в настоящее время существует потребность в недорогих радиопрозрачных материалах.

К радиопрозрачным материалам относятся неметаллические материалы, обеспечивающие пропускание электромагнитного излучения радиочастотного диапазона  $10^5 - 10^{12}$  Гц при минимальном его отражении. Основу таких материалов составляют органические и неорганические диэлектрики или пластмассы, различные керамопласты, керамические изделия различных видов, плавленый кварц, а также специальные типы стекол. Прозрачность указанных материалов для радиоволн обеспечивается тем, что в интервале рабочих температур они имеют достаточно низкие диэлектрические потери и практически не отражают радиоволн.

К таким материалам относятся радиопрозрачные стекла. К ним предъявляются следующие требования: устойчивость стеклообразного состояния при их градиентной термообработке в интервале 600 – 1100 °С в течение 1 ч; поглощение электромагнитного излучения радиочастотного диапазона не более 5 %; показатели термостойкости не ниже 100 °С;

тангенс угла диэлектрических потерь не более 0,002. Для таких стеклообразных материалов характерна достаточно широкая запрещенная зона, исключающая термическую генерацию носителей заряда.

Для электроники СВЧ несомненный интерес представляют стекла с низкими значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и низким тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ . Они могут быть использованы для изготовления экранов и корпусов различных радиотехнических устройств.

Задача исследования малых и сверхмалых диэлектрических потерь в области сверхвысоких частот представляет значительный интерес для специалистов, занимающихся проблемами термоядерного синтеза и вакуумной электроники больших мощностей, где остро ощущается необходимость в радиопрозрачных материалах с уникальными свойствами, а также в исследованиях космического пространства.

Целью данных исследований является разработка составов радиопрозрачных стекол, обладающих радиопрозрачностью в диапазоне 8 – 35 ГГц, термостойкостью не ниже 100 °С, низким тангенсом угла диэлектрических потерь и требуемым уровнем электрофизических характеристик. Из литературных данных известно, что в радиопрозрачных стеклах увеличение электрической прочности достигается путем введения в их состав оксидов кремния и бора [2].

Тангенс угла диэлектрических потерь стекол определяется в первую очередь содержанием оксидов щелочных металлов. Стекла с большим содержанием оксидов PbO и BaO хоть и имеют низкий тангенс угла диэлектрических потерь, однако применение оксида свинца нежелательно (I класс

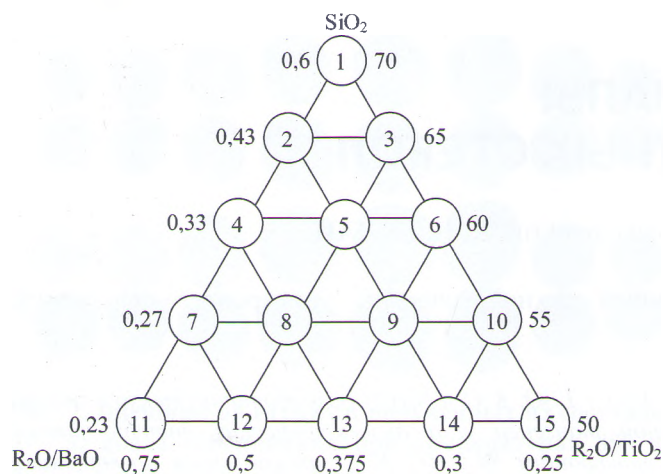


Рис. 1. Составы опытных стекол (молярное содержание, %)

опасности). Кроме того, высокое содержание BaO ухудшает механические и химические свойства стекол, повышает агрессивность стеклорасплава к материалу тигля.

Диэлектрическая проницаемость стекол, в том числе опытных, определяется их химическим составом. Так, введение оксидов щелочных и щелочноземельных металлов способствует образованию нестиковых атомов кислорода, которые легко поляризуются в электрическом поле. При этом следует иметь в виду, что введение оксида калия существенно снижает кристаллизационную способность стекол по сравнению с Na<sub>2</sub>O.

Электропроводность опытных стекол определяется содержанием в них щелочных оксидов. Чем их больше в составе стекла, тем выше его электропроводность. При введении в состав стекол оксидов двухвалентных металлов, а именно BaO, их электропроводность будет резко уменьшаться. Подобное также наблюдается при молярной замене SiO<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в количестве до 20 % [3].

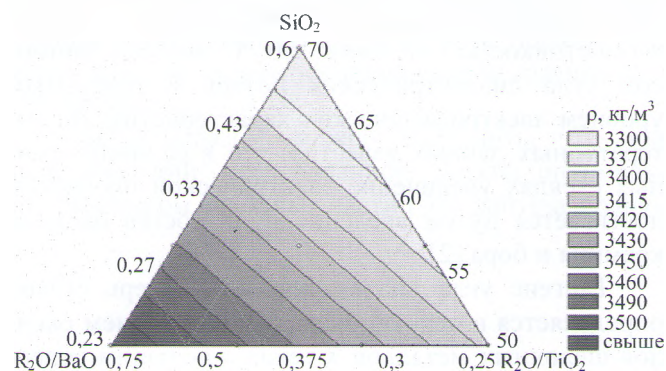


Рис. 2. Зависимость плотности  $\rho$  опытных стекол от химического состава (молярное содержание, %)

В связи с этим для разработки составов радиопрозрачных стекол с требуемым комплексом свойств в качестве основы для исследования была выбрана система R<sub>2</sub>O–BaO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> (где R<sub>2</sub>O – Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O) при следующем молярном содержании компонентов, %: 50 – 70 SiO<sub>2</sub> при отношении R<sub>2</sub>O:BaO, равном 0,2 – 0,6, и отношении R<sub>2</sub>O:TiO<sub>2</sub>, равном 0,25 – 0,75 (рис. 1).

Выбор исследуемой системы обусловлен наличием в ней достаточно широкой области стеклообразования, а также необходимостью синтеза стекол с требуемым комплексом физико-химических и электрофизических характеристик.

Как известно [4], на основе оксидов, катионы которых имеют частично заполненные *d*-оболочки (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и т.д.), получают полупроводниковые стекла. Однако оксидные соединения титана в четырехвалентном состоянии обладают стабильными свойствами диэлектрика. В связи с этим для смещения равновесия Ti<sup>4+</sup> ↔ Ti<sup>3+</sup> влево необходимо в состав опытных стекол вводить катионы с малой электроотрицательностью (K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>), что существенно повышает ковалентность связи Ti–O и усиливает способность титанатов к стеклообразованию [5].

Сильное кулоновское взаимодействие катионов Ba<sup>2+</sup> с отрицательно заряженным кремнекислородным каркасом обуславливает значительно низкую их подвижность в сравнении с подвижностью катионов щелочных металлов, что и определяет возможность получения на основе системы R<sub>2</sub>O–BaO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> высокоомных оксидных стекол. Оксид бария характеризуется способностью блокировать подвижность щелочных катионов и, как следствие, резко повышать сопротивление стекол.

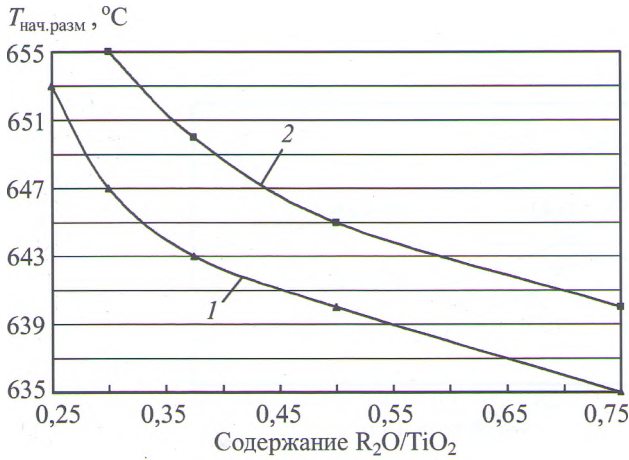
Синтез радиопрозрачных стекол осуществлялся в газовой пламенной печи периодического действия при максимальной температуре 1440 ± 10 °C с выдержкой 2 ч.

По результатам исследований кристаллизационной способности опытных стекол установлено, что образцы, содержащие 0,75 R<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> и 0,43 – 0,6 R<sub>2</sub>O/BaO, характеризуются наличием кристаллической корки в интервале температур 790 – 1100 °C. Для стекол остальных составов характерно проявление кристаллической пленки.

С изменением молярного соотношения R<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> от 0,75 до 0,50 кристаллизационная способность опытных стекол снижается, при этом верхняя граница кристаллизации смещается на 100 – 150 °C в низкотемпературную область, а интервал кристаллизации сужается от 250 до 100 °C.

Определение плотности  $\rho$  опытных стекол осуществлялось методом гидростатического взве-





**Рис. 3.** Зависимость температуры начала размягчения  $t_{нач. разм}$  опытных стекол от молярного соотношения  $R_2O/TiO_2$  молярное содержание  $SiO_2$  в стекле: 1 – 50 %; 2 – 55 %

шивания, по результатам которого установлено, что данный показатель изменяется в пределах от 3190 до 3600  $кг/м^3$  (рис. 2).

Определено, что с уменьшением соотношения  $R_2O/BaO$  от 0,60 до 0,23 плотность опытных стекол изменяется от 3210 до 3600  $кг/м^3$ , что обусловлено увеличением плотности упаковки структуры за счет преобладания катионов с высокой молекулярной массой  $Ba^{2+}$ . Следует отметить, что эквимоларная замена  $SiO_2$  на  $TiO_2$  (снижение величины отношения  $R_2O/TiO_2$ ) вызывает незначительное уменьшение показателя плотности.

Возможность использования радиопрозрачных стекол на практике для тех или иных целей зависит от величины их температуры начала размягчения, которая определяет рабочий диапазон использования данного типа стекол. Определение температуры начала размягчения опытных стекол осуществлялось методом вдавливания металлического стержня, по результатам которого установлено, что данный показатель изменяется от 635 до 655  $^\circ C$ .

График зависимости температуры начала размягчения опытных образцов от их химического состава представлен на рис. 3.

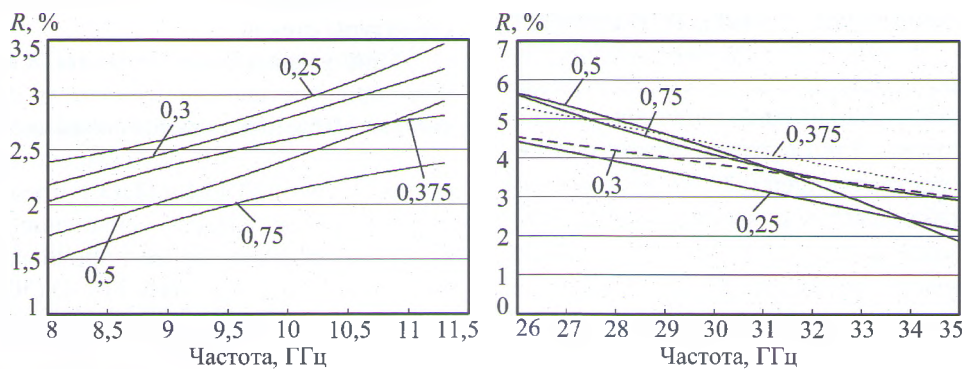
Как следует из графической зависимости, с ростом молярного соотношения  $R_2O/TiO_2$  от 0,25 до 0,75 при постоянном содержании  $SiO_2$  температура начала размягчения стекол увеличивается от 635 до 655  $^\circ C$ . Это обусловлено ростом доли более прочной связи  $Ti-O$ , чем связь  $Ba-O$ .

Изменение постоянного молярного содержания  $SiO_2$  от 50 до 55 % вызывает повышение температуры начала размягчения стекол в среднем на 5  $^\circ C$ , что обусловлено упрочнением кремнекислородного каркаса.

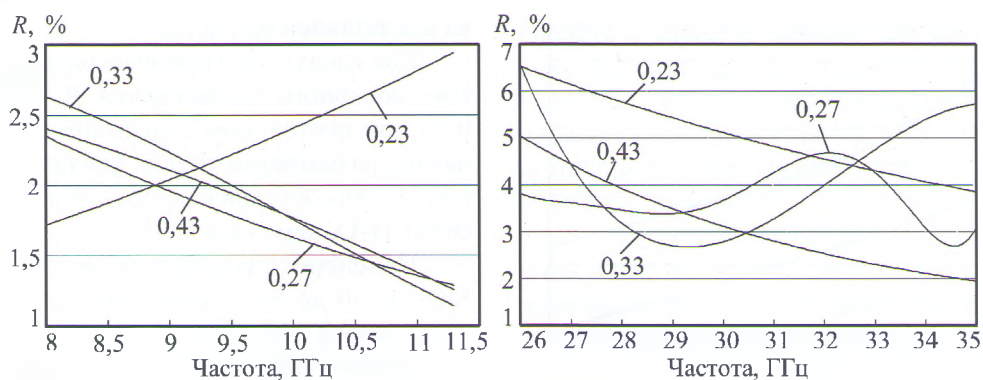
Характер взаимодействия радиоволн со стеклом определяется его электрическими свойствами. При помещении образца стекла в электромагнитное поле в нем в зависимости от структуры стекла может возникнуть ток сквозной проводимости, вызванный движением свободных зарядов, а также поляризация, механизм которой связан со смещением центров электрических зарядов частиц, поворотом осей дипольных молекул или миграцией носителей зарядов.

Природа диэлектрических потерь неорганических материалов при воздействии СВЧ-излучения всесторонне не исследована, в литературе приводятся лишь данные для отдельных типов стекол.

Радиопрозрачность опытных титаносиликатных стекол оценивалась волноводным методом в диапазонах 8 – 11,3 и 26 – 35 ГГц. На ее величину главным образом оказывают влияние релаксационные и деформационные потери. Данный метод позволяет определить коэффициент стоячей волны (КСВ) и показатель ослабления (радиопоглощение), которые характеризуют исследуемые материалы с точки зрения практического использования их в СВЧ-диапазоне.



**Рис. 4.** Влияние отношения  $R_2O/TiO_2$  при постоянном молярном содержании  $SiO_2$ , равном 50 %, на радиопоглощение  $R$  опытных стекол. На кривых указана величина молярного отношения  $R_2O/TiO_2$



**Рис. 5.** Влияние молярного отношения  $R_2O/BaO$ , вводимого взамен  $SiO_2$ , на радиопоглощение  $R$  опытных стекол. На кривых указана величина молярного отношения  $R_2O/BaO$

Для контроля точности измерений проводили повторные измерения при различных ориентациях волноводной камеры относительно поперечного сечения волновода. Погрешность измерения составляла  $\pm 0,37$  дБ.

Графические зависимости радиопоглощения опытных образцов стекол от химического состава приведены на рис. 4 и 5.

Одним из источников релаксационных потерь в неорганических диэлектриках являются слабо связанные ионы щелочных металлов. Приложение электрического поля вызывает асимметрию в распределении зарядов, в результате чего в диэлектрике возникает электрический момент.

Однако при постоянном молярном соотношении  $R_2O/TiO_2$  поглощение в указанных радиодиапазонах определяется величиной  $R_2O/BaO$  (рис. 5).

С увеличением молярного содержания оксида бария наблюдается рост поглощения электромагнитного излучения в области частот 26 – 35 ГГц. Данный факт обусловлен уменьшением частоты собственных колебаний  $Ba^{2+}$  и повышением интенсивности деформационных потерь. Деформационные потери обусловлены образованием слабых участков в структуре стекла за счет роста доли иона-модификатора  $Ba^{2+}$ , характеризующегося слабой связью с кислородом. Для опытных стекол с величиной  $R_2O/BaO$ , составляющей 0,27 – 0,43, с ростом частоты поля наблюдается повышение радиопрозрачности в диапазоне 8 – 11,3 ГГц. Для стекла, имеющего молярное отношение  $R_2O/BaO$ , равное 0,23, характер зависимости носит противоположный характер.

Как известно [1], энергия радиоволны при ее распространении в веществе преобразуется в другие виды энергии, в частности в электрическую и

тепловую. В связи с этим радиопрозрачный материал должен быть диэлектриком и иметь высокую термостойкость.

Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит в первую очередь от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), определение которого проводили dilatометрическим методом. По результатам исследований установлено, что ТКЛР опытных стекол изменяется в пределах от  $73,16 \cdot 10^{-7}$  до  $96,64 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ .

Выявлено, что при увеличении молярного содержания  $SiO_2$ , вводимого взамен  $BaO$ , от 50 до 70 % при постоянном молярном содержании  $TiO_2$ , ТКЛР опытных стекол уменьшается. Данный факт обусловлен упрочнением кремнекислородного каркаса за счет снижения доли слабых связей  $Si-O-Ba$ , чем связь  $Si-O-Si$ . При этом уменьшение постоянного содержания  $R_2O/TiO_2$  от 0,75 до 0,50 также способствует снижению ТКЛР за счет «сшивания» кремнекислородных и титанокислородных тетраэдрических группировок и, как результат, укреплению структуры стекла.

При уменьшении значения  $R_2O/BaO$  от 0,6 до 0,23 при постоянном молярном содержании  $SiO_2$ , равном 50 %, наблюдается снижение ТКЛР от  $109 \cdot 10^{-7}$  до  $77,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ . Это обусловлено изменением соотношения групп  $[TiO_4]$  и  $[TiO_6]$ : преобладание группировок  $[TiO_4]$  вызывает уменьшение значений ТКЛР в связи с ростом более прочных связей  $Ti^{IV}-O$  ( $455$  кДж/моль), чем связь  $Ti^{VI}-O$  ( $309$  кДж).

Термостойкость опытных стекол изменяется от 125 до 155 °С, т.е. стекла являются достаточно термостойкими. Наибольшей термостойкостью обладает образец с содержанием  $R_2O/TiO_2$ , составляющим 0,25.



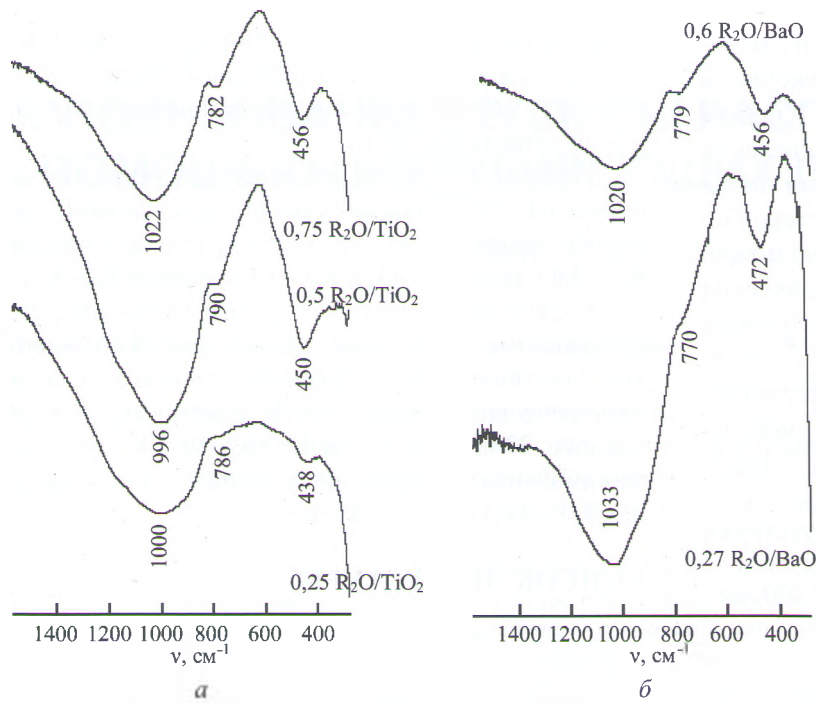


Рис. 6. ИК-спектры пропускания опытных составов стекол при различном молярном соотношении R<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> (а) R<sub>2</sub>O/BaO (б)

Отличительная особенность диэлектриков – их способность длительно сохранять наведенное электрическое поле вследствие поляризации атомов и ионов. Диэлектрические свойства стекла определяются диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями, которые характеризуются значением тангенса угла диэлектрических потерь [6].

Тангенс угла диэлектрических потерь определяли волноводным методом [7].

Расчет проводили по формуле

$$\text{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon', \quad (1)$$

где  $\text{tg}\delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь;

$\varepsilon'$  – действительная часть диэлектрической проницаемости;

$\varepsilon''$  – мнимая часть диэлектрической проницаемости.

Определение  $\varepsilon'$  выполняется согласно выражению

$$\varepsilon' = (\text{КСВ})^2, \quad (2)$$

где КСВ – коэффициент стоячей волны на частоте 2,46 Гц.

Расчет  $\varepsilon''$  выполняется по формуле

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta N \lambda_f \sqrt{\varepsilon'}}{8,7\pi d}, \quad (3)$$

где  $\Delta N$  – показатель ослабления, дБ;

$\lambda_f$  – длина волны на резонансной частоте, нм;

$d$  – толщина пластины образца, мм.

Результаты определения тангенса угла диэлектрических потерь опытных стекол согласно формулам (1) – (3) сведены в табл. 1.

Расчеты показывают, что минимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь характерны для стекол, включающих 0,27 – 0,43 R<sub>2</sub>O/BaO и 0,375 – 0,75 R<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>.

Как известно [6], стекло способно разрушаться под воздействием атмосферы, влаги или химических реагентов. Химическая устойчивость радиопрозрачных стекол в первую очередь зависит от его химического состава: чем меньше в нем содержится оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, тем оно химически более стойкое. Высокой химической устойчивостью отличаются стекла, включающие повышенное содержание оксидов алюминия, циркония и титана.

Водостойкость всех опытных стекол определяли зерновым методом [8]. Установлено, что у образцов всех синтезированных стекол количество выщелоченных оксидов R<sub>2</sub>O изменяется от 0,08 до 0,21 мг/г, что соответствует III гидролитическому классу, к которому относится большинство промышленных стекол.

Экспериментально подтверждено, что химическая устойчивость опытных стекол возрастает с уменьшением молярного отношения R<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> от 0,75 до 0,25. Максимальной химической стойкостью обладает образец с величиной R<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, равной 0,25.

Таблица 1. Тангенс угла диэлектрических потерь опытных стекол

№ состава	tgδ·10 <sup>2</sup>	№ состава	tgδ·10 <sup>2</sup>
1	0,26	9	0,35
2	0,25	10	0,39
3	0,28	11	0,13
4	0,25	12	0,16
5	0,34	13	0,19
6	0,35	14	0,23
7	0,21	15	0,30
8	0,28		

Составы см. рис. 1.

Инфракрасная спектроскопия – один из методов абсорбционной спектроскопии. Положение и интенсивность линий инфракрасного спектра изучаемого вещества позволяет получить сведения о наличии в структуре вещества тех или иных функциональных групп. В частности, для стекол по положению основной полосы поглощения можно судить о степени полимеризации тетраэдрических группировок  $[\text{SiO}_4]$ , т.е. делать выводы о строении преобладающих структурных групп в стеклах. Изучение структуры опытных стекол осуществляли методом инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-спектрометра марки NEXUS™ E.S.P. Погрешность измерений составляла  $\pm 0,5\%$ .

На ИК-спектрах опытных стекол присутствуют три основные полосы поглощения с максимумами в областях 400 – 600, 750 – 850 и 950 – 1200  $\text{см}^{-1}$  (рис. 6).

Исследования показали (см. рис. 6), что полосы поглощения относятся к внутренним активным колебаниям атомов кремнекислородного тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$ . Широкие интенсивные полосы поглощения в области 950 – 1200  $\text{см}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . Положение максимумов полосы поглощения зависит от степени полимеризации указанных тетраэдров: чем больше степень их связности друг с другом, тем в более высокочастотной области будет расположен основной максимум поглощения. Увеличение количества модификаторов в составе опытных стекол определяет долю немостиковых связей типа Si–O, что приводит к деполимеризации структурной сетки стекла.

Полосы поглощения в области 740 – 800  $\text{см}^{-1}$ , как правило, связывают с наличием кольцевых мотивов в структуре стекол [9, 10]. Так, относительно слабовыраженный максимум поглощения при 780 – 800  $\text{см}^{-1}$  относят к шестичленным кольцам из шести

тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , а при 740 – 760  $\text{см}^{-1}$  – к трехчленным кольцам. Полосы поглощения в области 400 – 500  $\text{см}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ .

Итак, в результате проведенных исследований определен оптимальный состав, включающий (молярное содержание, %) 55  $\text{SiO}_2$  при отношении  $\text{R}_2\text{O}/\text{BaO}$ , равном 0,43, и  $\text{R}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , равном 0,375.

Стекло разработанного состава характеризуется следующими свойствами: низкой кристаллизационной способностью; показателем тангенса угла диэлектрических потерь 0,0035; плотностью составляющей 3388  $\text{кг}/\text{м}^3$  и ТКЛР  $84,5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ , а также минимальным поглощением радиоволн в диапазонах 8,0 – 11,3 и 26 – 35 ГГц.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машкович В. П.* Защита от ионизирующих излучений. Минск: Энергоатомиздат, 1995. 440 с.
2. *Гуртовник И. Г., Соколов В. И., Трофимов Н. Н., Шалгунов С. И.* Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. Минск, 2007. 307 с.
3. *Бобкова Н. М.* Теоретические основы стеклообразования. Строение и свойства стекол. Минск: БГТУ, 2003. 135 с.
4. *Аппел А. А.* Химия стекла. М.: Химия, 1974. 360 с.
5. *Ходаковская Р. Я.* Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. Минск: Химия, 1978. 288 с.
6. *Поляк В. В., Саркисов П. Д., Солинов В. Ф., Царицын М. А.* Технология строительного и технического стекла и шлакоситаллов. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
7. *Лисовский В. В.* Теория и практика сверхвысокочастотного контроля влажности сельскохозяйственных материалов. Минск: БГАТУ, 2005. 292 с.
8. *Бобкова Н. М.* Химическая технология стекла и ситаллов. Минск: БГТУ, 2005. 196 с.
9. *Папко Л. Ф., Кравчук А. П.* Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов. Минск: БГТУ, 2013. 100 с.
10. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 190 с.

## Вниманию подписчиков!

Подписаться на журнал «Стекло и керамика» можно в любом отделении связи по ОБЪЕДИНЕННОМУ КАТАЛОГУ «ПРЕССА РОССИИ»  
Том 1: Российские и зарубежные газеты и журналы

Индекс журнала **70881**

Журнал в розничную продажу не поступает

Адрес редакции: 125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 3, к. 302  
Тел.: (499) 391-87-06, (495) 495-39-76. E-mail: stiker1925@gmail.com www.glass-ceramics.ru

