

## \_\_\_\_Новые материалы\_\_\_\_

УДК 666.227.3

М.В. Дяденко<sup>1</sup>, А.Г. Сидоревич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Канд. техн. наук, доцент, <sup>2</sup>Магистрант  
Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Республика Беларусь  
Электронная почта: <sup>1</sup>dyadenko-mihail@mail.ru

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СВИНЦОВОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ**

Представлены результаты исследований теплофизических характеристик щелочных свинцовоборатных стекол. Определена область составов стекол, характеризующихся максимальной устойчивостью к кристаллизации, что подтверждено результатами дифференциально-сканирующей калориметрии. Определено влияние химического состава опытных стекол на величину их температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и удельной теплоемкости. Приведена температурная зависимость удельной теплоемкости свинцовоборатных стекол. Полученные закономерности подтверждены результатами изучения структуры исследуемых стекол методом ИК-спектроскопии.

**Ключевые слова:** оксид свинца, кристаллизационная способность, удельная теплоемкость, температурный коэффициент линейного расширения, дифференциально-сканирующая калориметрия, структура стекла, деформационные колебания.

Система  $ZnO-PbO-B_2O_3$  представляет значительный практический интерес не только с точки зрения получения на ее основе легкоплавких стекол, находящихся широкое применение при разработке флюсов и стеклоцементов (например, для вакуумплотного соединения волоконно-оптических элементов с металлической оправой) [1,2], но и как основа для получения стекол, ослабляющих электромагнитное излучение сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона.

Подобного рода излучение представляет собой серьезную угрозу здоровью человеческого организма: вызывает нарушение нормальной физиологии человека (заболевания нервной, сердечно-сосудистой и дыхательной систем, изменяет показатели крови и обмена веществ и т.д.). В связи с этим разработка неорганических материалов, предназначенных для защиты от СВЧ-излучения либо ослабляющих его воздействие является актуальной задачей в промышленности.

Радиозащитный эффект обнаружен у целого ряда веществ различной химической структуры. Одним из условий создания материалов, поглощающих СВЧ-излучение, является использование таких компонентов, которые обладали бы высокой стабильностью структуры, химического состава и свойств при тепловых и других воздействиях. В этом случае

интерес представляют свинец- и висмутсодержащие стекла, а также стекла, в состав которых входят оксиды таллия, теллура, ванадия, молибдена и вольфрама. Оксид свинца характеризуется высокой поглощательной способностью рентгеновских и  $\gamma$ -лучей, чем и объясняется его активное применение для защиты от вредных излучений [3].

Теплофизические свойства в большинстве случаев являются первостепенными при оценке стекол на предмет их практической пригодности: они определяют условия синтеза и формования стекол, их тепловую инерцию и способность выдерживать резкие перепады температур. Получение на основе оксидных стекол изделий радиозащитного назначения требует тщательного изучения комплекса их теплофизических свойств, важнейшими из которых являются термическое расширение, теплоемкость, теплопроводность и термическая стойкость, что обусловлено следующим.

Радиозащитные стекла предназначены для ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, поэтому должны не только обладать определенным уровнем электрофизических характеристик (высоким уровнем тангенса угла диэлектрических потерь, показателя ослабления и коэффициента стоячей волны), но и быть термостойкими. Это связано с тем, что энергия электромагнитной волны СВЧ-диапазона при ее распространении в веществе преобразуется в другие виды энергии, в частности, в электрическую и тепловую [4]. Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит в первую очередь от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

Целью данной работы явилось изучение влияния химического состава свинцовоборатных стекол и температуры на уровень их теплофизических свойств.

В качестве основы для исследований выбрана система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  (таблица).

Таблица

Составы синтезированных стекол

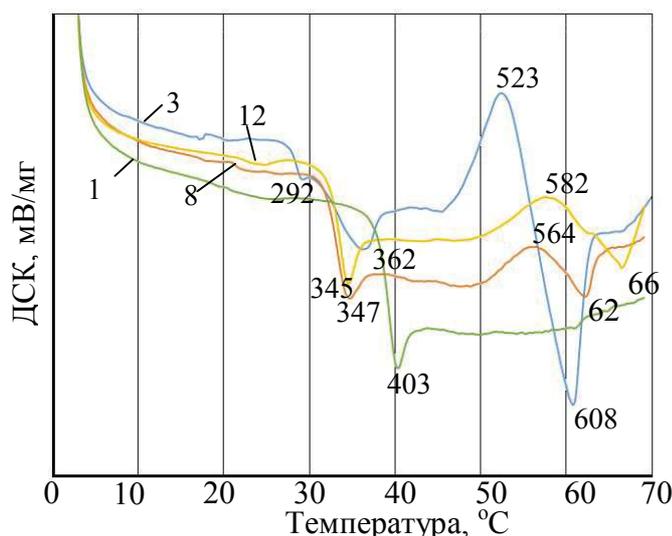
№ состава	Содержание оксидов, мол. %			
	PbO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
1	75	5	10	10
2	70	10	10	10
3	70	5	15	10
4	65	15	10	10
5	65	10	15	10
6	65	5	20	10
7	60	20	10	10
8	60	15	15	10
9	60	10	20	10
10	60	5	25	10
11	55	25	10	10
12	55	20	15	10
13	55	15	20	10
14	55	10	25	10
15	55	5	30	10

Выбор данной системы обусловлен тем, что с одной стороны в ней присутствует оксид свинца, способствующий появлению в стеклах электронной проводимости, а с другой стороны, наличие в составе стекол оксидов щелочных металлов обеспечивает повышение диэлектрических потерь за счет образования нестиковых атомов кислорода и будет способствовать ослаблению электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Синтез стекол опытных составов осуществлялся в электрической печи периодического действия в фарфоровых тиглях при максимальной температуре  $1000 \pm 50$  °С с выдержкой при ней 2 ч. Для снятия внутренних напряжений производился отжиг опытных образцов в муфельной печи с выдержкой при максимальной температуре  $300 \pm 5$  °С в течение 1 ч. По результатам синтеза установлено, что стекла с постоянным содержанием  $B_2O_3$ , составляющим 10 мол. %, характеризуются наличием непровара. В связи с этим в дальнейших опытах стекла данных составов рассматриваться не будут.

Получение качественных изделий на основе стекла определяется его кристаллизационной гигиеной, т.е. устойчивостью к фазовому разделению. Для оценки кристаллизационной способности опытных стекол проведена их градиентная термообработка при максимальной температуре 760 °С с выдержкой при ней 1 ч, по результатам которой установлено, что образцы с содержанием  $PbO$  65-70 мол. % в интервале температур 400-760 °С проявляют признаки объемной кристаллизации. Область составов стекол с минимальной склонностью к кристаллизации ограничена содержанием оксидов, мол. %: 55–60  $PbO$ , 5-15  $ZnO$ , 15-25  $B_2O_3$ .

Для стекол указанных составов приведено подтверждение полученных результатов данными дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 1), где четко прослеживается наличие не только эндозффектов при температуре 290-400 °С, отнесенных к началу размягчения стекол, но и экзозффектов в интервале 500-600 °С, обусловленных кристаллизацией стекол [5].



3, 8, 12, 15 – номера составов стекол

Рис. 1. Кривые ДСК опытных стекол

Наличие эндоэффектов в высокотемпературной области (600-700 °С) связано с последующим растворением образовавшихся кристаллических фаз.

Следует отметить, что замена в составах опытных стекол оксида свинца на ZnO в количестве от 10 до 25 мол. % вызывает снижение интенсивности эндоэффекта и уменьшение температуры начала размягчения. Особенностью приведенной зависимости для стекла состава №3 является наличие двух следующих друг за другом эндоэффектов (292 °С и 362 °С). На наш взгляд, это может быть вызвано склонностью стекла данного состава к ликвации по бинадальному (капельному) механизму.

Величина температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) зависит в основном от химического состава стекла, координационного числа катионов-стеклообразователей и соотношения структурных группировок [6].

Определение ТКЛР осуществлялось дилатометрическим методом, по результатам которого установлено, что величина данного показателя в интервале температур 20-300 °С изменяется от  $104,4 \cdot 10^{-7}$  до  $146,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (рис. 2).

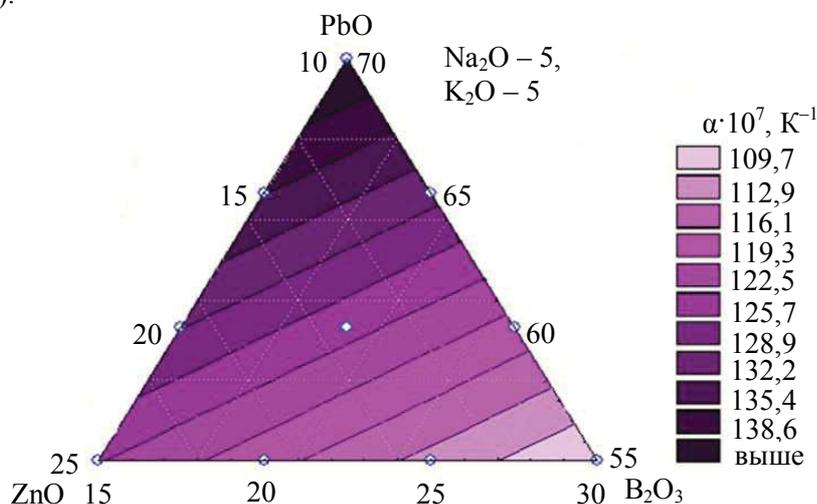


Рис. 2. Зависимость ТКЛР опытных стекол от их химического состава

Как следует из рисунка 2, определяющее влияние на величину ТКЛР опытных стекол оказывает содержание PbO. В отличие от других двухвалентных катионов,  $\text{Pb}^{2+}$  при содержании оксида свинца в составе стекол более 50 мол. % не образует связей за счет кулоновского взаимодействия. В стеклах с высоким содержанием PbO катионы свинца (IV, VI) могут образовывать пирамидальные группы  $[\text{PbO}_3]$  и  $[\text{PbO}_4]$  с атомами свинца в вершинах. Эти группы примыкают через атомы кислорода к метасиликатным тетраэдрам [7]. Поэтому атомы свинца участвуют в образовании структуры стекла не как модификаторы, а как стеклообразователи.

Как известно [7], степень полимеризации структурного каркаса стекла определяет величину термического расширения: чем меньше структурных разрывов, тем ниже ТКЛР стекла. Поскольку связи Pb–O являются более слабыми (прочность связи Pb–O составляет 151 кДж/моль [8]), то эквимольная замена PbO на ZnO (прочность связи Zn–O составляет 301 кДж/моль [8]) в

количестве от 10 до 25 мол. % способствует увеличению степени «сшитости» структуры стекла (полимеризации) и, как результат, снижению величины ТКЛР.

При эквимольной замене ZnO на  $V_2O_5$  в количестве от 15 до 30 мол. % наблюдается также уменьшение ТКЛР опытных стекол.

В данном случае это связано с двумя противоборствующими факторами: с одной стороны, данная замена обуславливает уменьшение доли тетраэдрических группировок  $[VO_4]$  и рост количества групп  $[VO_3]$ , так как оксид цинка является «донором» кислорода, а с другой стороны, происходит снижение доли более слабых связей Zn–O (301 кДж/моль [8]), чем связи  $V^{III}$ –O (498 кДж/моль [8]) и  $V^{IV}$ –O (372 кДж/моль [8]). В первом случае это будет способствовать росту ТКЛР, а в последнем – его уменьшению [7]. Учитывая тот факт, что содержание оксида цинка снижается от 25 до 10 мол. %, то, по-видимому, последний фактор способствует снижению деполимеризации структурного каркаса и является определяющим величину термического расширения опытных стекол.

Наиболее оптимальной с точки зрения получения стекол радиозащитного назначения является область, включающая 20-25 мол. % ZnO.

Результаты исследования ТКЛР опытных стекол находят подтверждение в разрезе изучения их структуры методом инфракрасной (ИК) спектроскопии (рис. 3, 4). ИК-спектральный анализ опытных стекол позволяет получить сведения о строении его основных структурных группировок и наличии в структуре материала тех или иных функциональных групп.

Из рисунка 3,а видно, что на ИК-спектрах опытных стекол присутствуют 4 основные полосы поглощения: в области  $1250$ – $1300$   $cm^{-1}$ ,  $1150$ – $1200$   $cm^{-1}$ ,  $1000$ – $1050$   $cm^{-1}$  и  $700$ – $730$   $cm^{-1}$ .

В соответствии с [9] полоса поглощения в области  $1250$ – $1300$   $cm^{-1}$  обусловлена валентными антисимметричными колебаниями треугольников  $[VO_3]$ . Полоса в области частоты  $1150$ – $1200$   $cm^{-1}$  обусловлена валентными антисимметричными колебаниями концевых группировок  $V^{III}$ –O<sup>-</sup>, интенсивность которой увеличивается с ростом содержания ZnO от 5 до 20 мол. %, вводимого взамен оксида свинца.

Вместе с тем указанная замена вызывает практически полное исчезновение полосы в области частот  $1000$ – $1050$   $cm^{-1}$ , которая отвечает колебаниям тетраэдров  $[VO_{4/2}]^-$  в диборатных группировках. При содержании оксида цинка в составах опытных стекол в количестве более 10 мол. % возникает полоса вблизи  $905$ – $920$   $cm^{-1}$ , которая принадлежит колебаниям тетраэдров  $[VO_{4/2}]^-$  в пентаборатных группировках [9].

Полоса поглощения в области  $710$ – $720$   $cm^{-1}$  отвечает деформационным колебаниям смешанного мостика  $V^{III}$ –O– $V^{IV}$  [9]. Ее интенсивность усиливается с ростом количество ZnO от 5 до 20 мол. % .

На рисунке 3,б наблюдаются полосы идентичные представленным на рисунке 3,а. Увеличение содержания оксида свинца в количестве от 55 до 70 мол. %, вводимого взамен  $V_2O_5$ , вызывает сдвиг полосы, соответствующей валентным антисимметричным колебаниям треугольников  $[VO_3]$  в область низких частот (от  $1329$   $cm^{-1}$  до  $1269$   $cm^{-1}$ ) и резкое снижение ее интенсивности. Одновременно наблюдается усиление интенсивности полос в области частот  $1000$ – $1050$   $cm^{-1}$  и  $910$ – $930$   $cm^{-1}$ , отвечающих колебаниям

тетраэдров в диборатных и пентаборатных группировках соответственно. По-видимому, снижение содержания оксида бора за счет увеличения количества PbO вызывает изменение соотношения трех- и четырехкоординированного бора в пользу последнего, о чем свидетельствует также снижение интенсивности полосы в области  $710\text{--}720\text{ см}^{-1}$ .

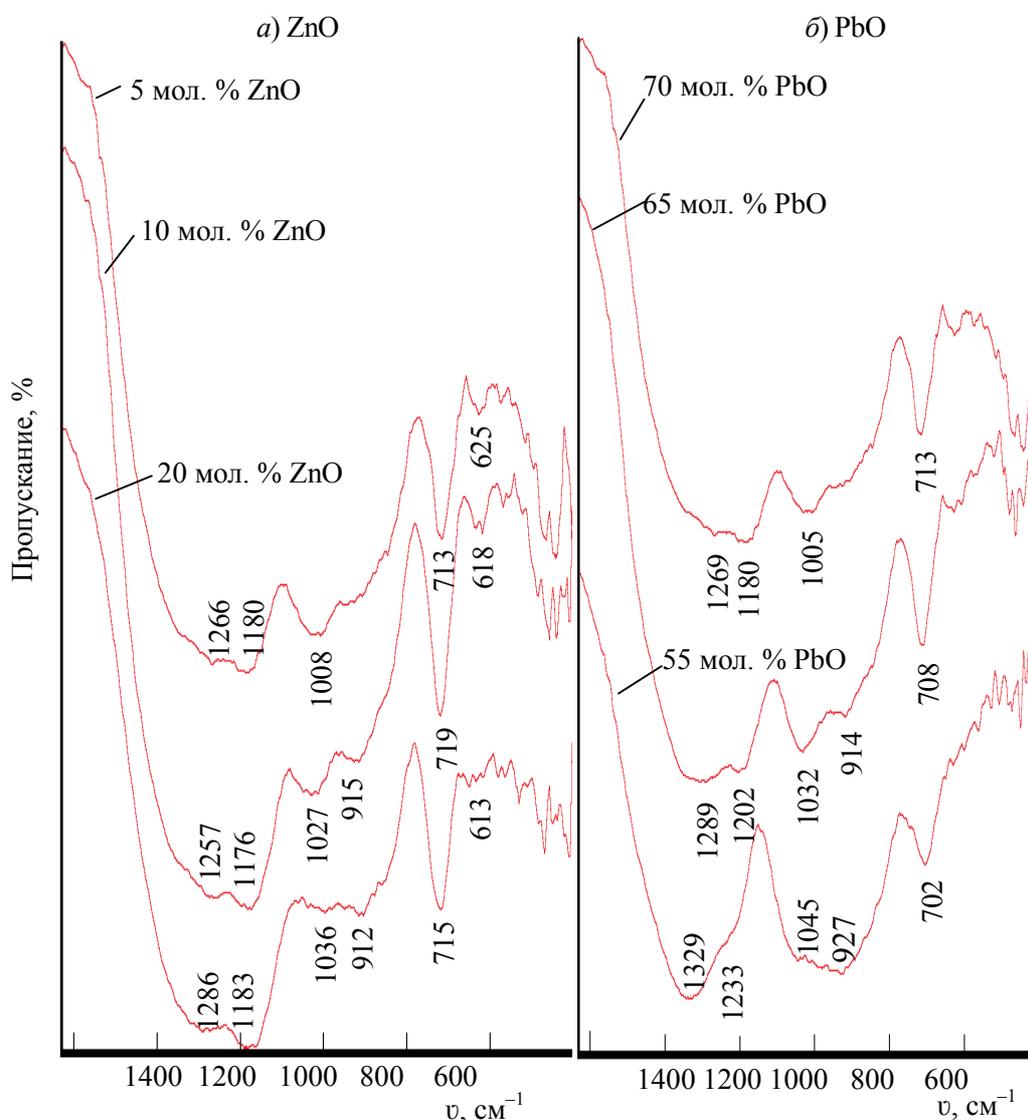


Рис. 3. ИК-спектры стекол при различном содержании: ZnO (а) и PbO (б)

Как видно из рисунка 4, с ростом содержания оксида бора, вводимого взамен ZnO, в количестве от 15 до 30 мол. % наблюдается следующее:

- происходит усиление интенсивности полосы в области частот  $1300\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным антисимметричным колебаниям треугольников  $[\text{BO}_3]$ , при одновременном снижении интенсивности полос, отвечающих колебаниям тетраэдров в диборатных и пентаборатных группировках соответственно ( $1000\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  и  $910\text{--}935\text{ см}^{-1}$ );

- снижение интенсивности полосы в области частот 710–720  $\text{см}^{-1}$ , вызванное, по-видимому, ростом доли трехкоординированного бора и уменьшением количества четырехкоординированного бора. Это подтверждается следующим: изменение содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  от 15 до 20 мол. % вызывает резкое смещение полосы поглощения (от 1183 до 1045  $\text{см}^{-1}$ ), отвечающей колебаниям тетраэдров в диборатных группировках, в низкочастотную область.

Величину теплоемкости широко используют при подборе температурного режима варки и формования стекол, особенно для высокопроизводительных стекловаренных печей и механизированных линий, на которых изготавливаются крупногабаритные и сложной формы изделия, а также при расчете режимов отжига стеклянных изделий и их термостойкости. Теплоемкость стекол зависит от их химического состава и температуры [10, 11].

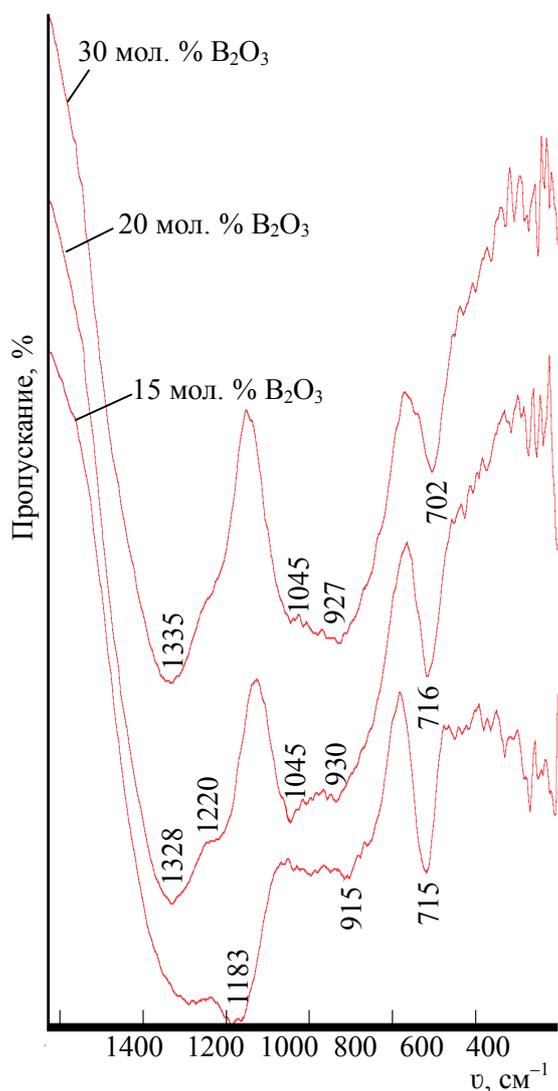


Рис. 4. ИК-спектры опытных стекол при различном содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$

Ниже представлена температурная зависимость теплоемкости опытных стекол при изменении содержания оксидов свинца (рис. 5,а) и бора (рис. 5,б).

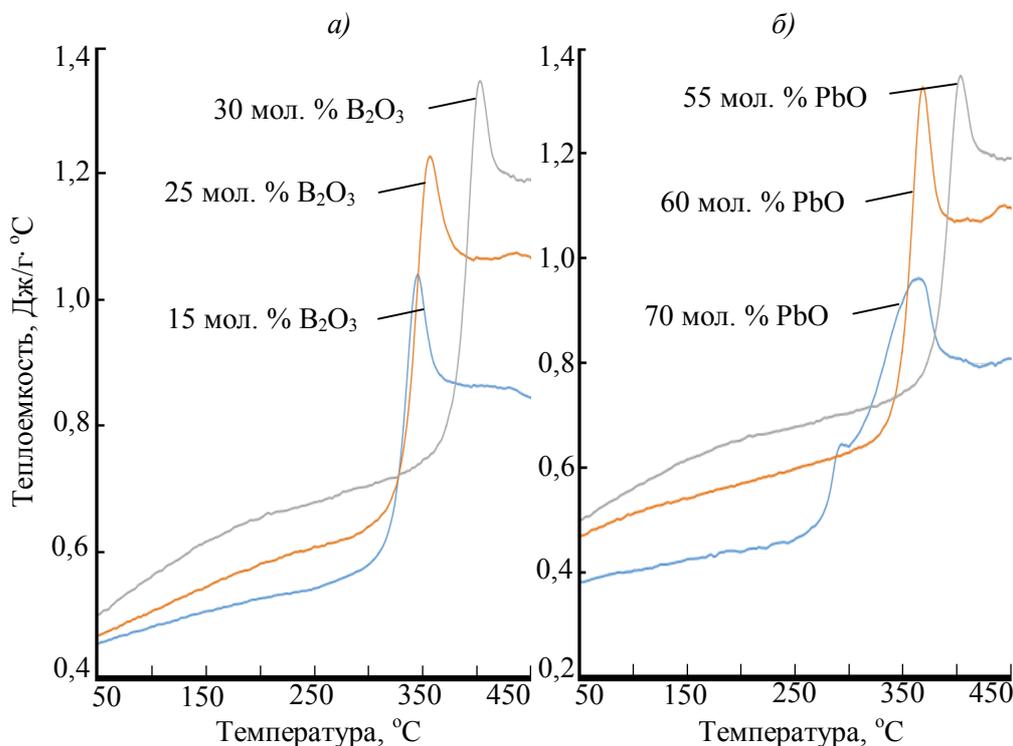


Рис. 5. Теплоемкость опытных стекол при различном содержании  $B_2O_3$  (а) и  $PbO$  (б)

Как видно из рисунка 5,а, по мере роста содержания оксида бора от 15 до 30 мол. % наблюдается увеличение теплоемкости исследуемых стекол во всем температурном интервале. Это обусловлено уменьшением степени связности структурной сетки стекла за счет роста доли трехкоординированного бора и уменьшения тетраэдрических группировок  $[BO_4]$ . Как известно, деполимеризация структурной сетки обуславливает рост величины теплоемкости.

Кроме того, в основу понимания величины теплоемкости положена химическая структура вещества, то есть для теплоемкости является существенным распределение ковалентных и координационно-валентных связей у легких атомов [12]. Подавляющая часть удельной теплоемкости стекол при обычных условиях приходится на составляющие теплоемкости, обусловленные колебаниями с низкими частотами [13]. Теплоемкость при высокой температуре представляет собой степень свободы простых и сложных ионных частиц в расплавленной структуре и связана с конфигурацией и средним координационным числом (КЧ) в расплаве. Так, расплав с меньшим КЧ имеет меньшую теплоемкость из-за вероятного увеличения степени связности структурной сетки, которая определяется более низкими координационными числами [14].

Как следует из рисунка 5,б, увеличение содержания оксида свинца в пределах от 55 до 70 мол. % способствует уменьшению величины

теплоемкости опытных стекол. С одной стороны, это является результатом повышения степени связности структурной сетки стекла, а, с другой стороны, в соответствии с [15] наиболее низкой теплоемкостью обладают стекла с высоким содержанием тяжелых элементов. Они остывают медленнее, чем стекла с более высокой теплоемкостью, и подходят для выработки способом прессования в случае сложной конфигурации изделия.

На всех представленных зависимостях в интервале температур, отвечающих твердому состоянию стекла, наблюдается пропорциональное изменение величины теплоемкости с ростом температуры. При повышении температуры до значений, соответствующих интервалу стеклования, отмечено резкое увеличение теплоемкости. Это обусловлено соответствующей структурной релаксацией, происходящей в стеклообразном состоянии [16]. Рост удельной теплоемкости отражает увеличение конфигурационной энтропии [17], что становится возможным в высоковязком и жидком состоянии [18].

В интервале температур выше  $T_g$  существует температурный участок, на котором теплоемкость не зависит от температуры, что согласуется с законом Дюлонга-Пти [19].

По результатам проведенных исследований установлено, что в случае использования щелочных свинцовоборатных стекол для получения изделий радиозащитного назначения необходимые значения ТКЛР и теплоемкости, обеспечивающие требуемую термостойкость стекол, могут быть достигнуты при содержании в их составе оксида свинца 55-60 мол. % и соотношении  $ZnO/B_2O_3$  не более 0,6.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левицкий, И.А. Стеклоцементы для вакуумплотных спаев [Текст] / И.А. Левицкий, Л.Ф. Папко, М.В. Дяденко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2015. – №3 (176). – С. 3-8.
2. Бобкова, Н.М. Боратные стекла как основа легкоплавких малосвинцовых глазурей, флюсов и припоев [Текст] / Н.М. Бобкова // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хіміч. навук. – 2002. – № 4. – С. 14-17.
3. Банний, В.А. Оценка уровня электромагнитного фона и способы защиты от СВЧ-излучения [Текст] / В.А. Банний. – Г.: ГомГМУ, 2015. – 62 с.
4. Машкович, В.П. Защита от ионизирующих излучений [Текст] / В.П. Машкович. – Минск: Энергоатомиздат, 1995. – 440 с.
5. Папко, Л.Ф. Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов [Текст] / Л.Ф. Папко, А.П. Кравчук. – Минск: БГТУ, 2019. – 100 с.
6. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла [Текст] / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.
7. Аппен, А.А. Химия стекла [Текст] / А.А. Аппен. – М.: Химия, 1974. – 360 с.
8. Папко, Л.Ф. Химическая технология стекла и ситаллов [Текст] / Л.Ф. Папко, М.В. Дяденко. – Минск: БГТУ, 2017. – 150 с.
9. Осипов, А.А. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов [Текст] / А.А. Осипов, Л.М. Осипова, В.Н. Быков. - Екатеринбург: Уро РАН, 2009. – 174 с.
10. Тарасов, В.В. Проблемы физики стекла [Текст] / В.В. Тарасов. – М.: Стройиздат, 1979. – 255 с.
11. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела [Текст] / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

12. Мюллер, Р.Л. Химия стеклообразующих тугоплавких веществ по данным теплоемкостей [Текст] / Р.Л. Мюллер // Журнал физической химии. – 1954. – Т.28. – № 10. – С. 1831–1836.
13. Мюллер, Р.Л. О теплоемкостях ионно-атомновалентных твердых веществ / Р.Л. Мюллер // Журнал физической химии. – 1954. – Т. 28. – № 7. – С. 1193–1209.
14. Lin, I-Ching. Heat capacity of glass-forming fluorozirconates / I-Ching Lin, Alexandra Navrotsky // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1997. – Vol. 215. – P. 125–133.
15. Сивко, А.П. Технология электролампового стекла [Текст] / А.П. Сивко. – Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2015. – 626 с.
16. Bouhifd, M.A. Heat capacities of hydrous silicate glasses and liquids / M.A. Bouhifd, A.G. Whittington, A.C. Withers, P. Richet // Chemical Geology. – 2013. – Vol. 346. – P. 125–134.
17. Inaba, S. Heat capacity of oxide glasses measured by AC calorimetry / S. Inaba, S. Oda, K. Morinaga // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – Vol. 306. – P. 42–49.
18. Kingery, W.D. Introduction to Ceramics / W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. – Singapore: John Wiley, 1991. – 589 p.
19. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела [Текст] / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – 486 с.

*Материал поступил в редакцию 04.11.20.*

**М.В. Дяденко, А.Г. Сидоревич**

*Беларусь мемлекеттік технологиялық университеті,  
Минск қ., Беларусь Республикасы*

#### **ҚОРҒАСЫН-БОРАТТЫ ШЫНЫЛАРДЫҢ ЖЫЛУФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Сілтілі қорғасын-боратты шынылардың жылуфизикалық сипаттамаларын зерттеу нәтижелері келтірілген. Дифференциалды-сканерлеуіш калориметрмен талдау нәтижесінде дәлелденген кристаллдануға аса тұрақты шынылар құрамы анықталған. Тәжірибелі шынылардың химиялық құрамының олардың тізбекті кеңеюінің температуралық коэффициентіне және меншікті жылусыйымдылығына әсері айқындалған. Қорғасын-боратты шынылардың меншікті жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі келтірілген. Алынған нәтижелер зерттелетін шынылардың құрылымын ИҚ-спектроскопия әдісімен талдау негізінде дәлелденген.

**Тірек сөздер:** қорғасын оксиді, кристаллдаушы қабілет, меншікті жылу сыйымдылық, тізбекті кеңеюдің температуралық коэффициенті, дифференциалды-сканерлеуші калориметрия, шыны құрылымы, деформациялық тербелістер.

**M. Dyadenko, A. Sidorevich**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

#### **THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF THE LEAD-BORATE GLASSES**

The results of thermophysical characteristics studies of alkali lead-borate glasses are presented. The region of glass compositions characterized by maximum resistance to crystallization was determined, as confirmed by differential scanning calorimetry results. Influence of chemical composition of experimental glasses on the value of their temperature coefficient of linear expansion (TCLE) and specific heat capacity is

determined. The temperature ratio of specific heat capacity of lead-borate glasses is given. The results of the obtained patterns are confirmed by the results of studying the structure of the experimental glasses by IR-spectroscopy.

**Keywords:** lead oxide, crystallization ability, specific heat capacity, temperature coefficient of linear expansion, differential-scanning calorimetry, glass structure, deformation oscillations.