

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Дяденко М.В., Левицкий И.А., Лугин В.Г.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь, +375295014763

dyadenko-mihail@mail.ru; levitskii@belstu.by; luhin_valery@mail.ru

В настоящее время актуальность приобретают стекла с особым комплексом радиофизических характеристик, предназначенные для высокоэффективного поглощения либо отражения электромагнитного излучения сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона.

Взаимодействие стекол с электромагнитным полем предопределяет комплекс особых требований к ним: требуемое значение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, определенная величина поглощения и отражения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, наличие электропроводности. Вместе с тем энергия радиоволны при ее распространении в веществе преобразуется в другие виды энергии, в частности, в электрическую и тепловую. В связи с этим, радиозащитный материал должен иметь высокую термостойкость, которая характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения. Термостойкость стекол определяется величиной таких теплофизических характеристик, как температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и теплоемкость.

Целью исследований, проводимых в настоящей работе, является изучение влияния оксидов железа и никеля на структуру щелочных боросиликатных стекол и их теплофизические характеристики. На предыдущих этапах исследований [1–2] нами проведена оценка влияния оксидов Na_2O и B_2O_3 на кристаллизационную способность, температурный коэффициент линейного расширения, плотность, низкотемпературную вязкость и микротвердость щелочных боросиликатных стекол. Установлена закономерность влияния соотношения оксидов натрия и бора на формирование структурно-совместимых группировок, исключающих кристаллизацию стекол и определяющих их тепловую инерцию.

Полученные результаты по исследованию опытных щелочных боросиликатных стекол выявили необходимость их модифицирования в связи с тем, что они недостаточно полно ослабляют электромагнитное излучение СВЧ-диапазона и характеризуются относительно невысокими электрофизическими характеристиками. В качестве модифицирующих оксидов использовались NiO и Fe_2O_3 , вводимые отдельно взамен SiO_2 в базовый состав стекла на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в количестве 2,5–15,0 мол. % с шагом 2,5 мол. %. Данный выбор обусловлен возможностью формирования в исследуемых стеклах электронной проводимости. Методом градиентной кристаллизации установлено, что объемная кристаллизация проявляется у стекол, содержащих в своем составе 12,5–15,0 мол. % NiO . Стоит отметить, что боросиликатные стекла, модифицированные оксидом железа, характеризуются большей устойчивостью стеклообразного состояния. При этом минимальная склонность к кристаллизации характерна для стекол, включающих не более 10 мол. % оксида Fe_2O_3 . По результатам определения ТКЛР модифицированных стекол dilatометрическим методом установлено, что данный показатель изменяется в пределах $(80,9-93,4) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Влияние оксида железа на ТКЛР боросиликатных стекол имеет нелинейную зависимость. Так, добавки Fe_2O_3 в количестве 2,5–7,5 мол. % вызывают снижение термического расширения ввиду упрочнения структурной сетки стекла за счет формирования наряду с тетраэдрами $[\text{BO}_4]\text{Na}$ структурных группировок $[\text{FeO}_4]\text{Na}$. Условием образования таких группировок является соблюдение соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 1$. При этом ионы Na^+ , обладающие слабым силовым полем, легко отдают анионы кислорода на построение тетраэдров $[\text{BO}_4]$ и $[\text{FeO}_4]$, участвующих совместно с $[\text{SiO}_4]$ в построении структурной сетки. Их образование вызывает изменение роли катиона щелочного металла:

ионы Na^+ участвуют в компенсации заряда при формировании группировок $[\text{BO}_4]\text{Na}$ и $[\text{FeO}_4]\text{Na}$, а не вызывают разрывы структурной сетки стекла, обеспечивая таким образом более высокую степень связности структурного каркаса стекла.

Введение оксида железа в количестве более 7,5 мол. % обуславливает рост ТКЛР. Это связано с тем, что количества Na_2O в составах опытных стекол будет недостаточным для построения обоих типов структурных группировок. В связи с этим преимущественно будут формироваться тетраэдры $[\text{BO}_4]\text{Na}$, а оксид железа будет представлен в форме октаэдров $[\text{FeO}_6]$. В свою очередь это будет определять рост доли более слабой связи $\text{Fe}^{\text{VI}}-\text{O}$, чем связь $\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}$ и, как результат, увеличение ТКЛР. Данные закономерности находят подтверждение в результатах изучения структуры боросиликатных стекол, модифицированных оксидом железа, методом рамановской спектроскопии. По данным рамановской спектроскопии указанная замена обуславливает незначительное смещение пика основной полосы, связанной с проявлением валентных колебаний немостиковых связей $\text{Si}-\text{O}^-$, от 960 до 925 см^{-1} .

Низкая интенсивность полосы поглощения в области 1350–1400 см^{-1} , отражающей проявление колебаний структурных единиц $[\text{BO}_3]$, указывает на доминирование в структуре исследуемых стекол бора в тетраэдрической координации.

В низкочастотной части спектра комбинационного рассеяния доминирует широкая полоса с максимумом около 470 см^{-1} , обусловленная симметричными валентными и деформационными колебаниями мостиковых связей типа $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ в анионах сложного строения. Интенсивность указанной полосы снижается с ростом содержания оксида железа, вводимого взамен SiO_2 . Введение оксида никеля во всем диапазоне вводимых концентраций вызывает снижение ТКЛР щелочных боросиликатных стекол от $89 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, то есть способствует своего рода полимеризации боросиликатной структуры стекла за счет вероятного образования тетраэдрических групп $[\text{NiO}_4]$. Это вызвано тем, что для никеля более предпочтительна четверная координация, и поэтому Na_2O в первую очередь является донором свободного кислорода для NiO с целью формирования им структурных группировок $[\text{NiO}_4]$, что согласуется с данными спектров комбинационного рассеяния. Введение оксида никеля взамен SiO_2 обуславливает появление полос поглощения в области 1300–1400 см^{-1} , отражающих проявление колебаний структурных единиц $[\text{BO}_3]$, и в области 750–800 см^{-1} , вызванных колебаниями мостикового типа $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$.

Теплоемкость отражает способность материалов поглощать тепло с ростом температуры и определяет их тепловую инерцию. Для стекол, используемых в качестве радиозащитных, величина теплоемкости характеризует скорость выравнивания температуры по толщине изделия и, как следствие, определяет термостойкость готового изделия.

С увеличением количества оксида железа от 2,5 до 7,5 мол. %, вводимого взамен SiO_2 , теплоемкость стекол увеличивается, а при последующем введении в количестве до 15 мол. % – снижается. Появление максимума на зависимости, на наш взгляд, обусловлено изменением степени полимеризации борокремнекислородного каркаса стекла.

Введение NiO взамен SiO_2 в количестве от 2,5 до 15,0 мол. % вызывает уменьшение величины теплоемкости во всем интервале вводимых концентраций, что свидетельствует о повышении степени сшитости структурной сетки и согласуется с данными термического расширения и результатами изучения структуры никельсодержащих боросиликатных стекол.

Таким образом, оксиды железа и никеля в составе щелочных боросиликатных стекол вызывают различный структурный отклик и обуславливают различия по их влиянию на комплекс теплофизических характеристик.

Литература:

1. Дяденко, М.В. Боросиликатные стекла радиозащитного назначения / М.В. Дяденко, Е.Е. Трусова, А.Г. Сидоревич // Физика и химия стекла. – 2021. – Т.47. – №1. – С. 37–49.
2. Дяденко, М.В. Стекла радиозащитного назначения / М.В. Дяденко // Стекло и керамика. – 2019. – №7. – С. 8–14.