

М. В. Дяденко, канд. техн. наук, доц.
А. Г. Сидоревич, магистрант
(БГТУ, г. Минск)

СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ РАДИОЗАЩИТНЫЕ СТЕКЛА

Развитие телевидения мобильной и радиосвязи, сети Интернет вызывает значительное «загрязнение» окружающей среды. Защита от электромагнитного излучения может быть обеспечена за счет использования радиоотражающих или радиопоглощающих материалов: пористых материалов и стекла. В связи с этим приобретает актуальность проблема разработки качественно новых эффективных методов и средств защиты от сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения. Радиозащитные стекла предназначены для ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. Взаимодействие стекол с электромагнитным полем предопределяет комплекс особых требований к ним: они должны быть термостойкими, не проявлять признаки фазового разделения в температурном интервале их формирования, характеризоваться высокими значениями тангенса угла диэлектрических потерь, величины поглощения или отражения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит в первую очередь от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Мерой отклика материала на внешнее электрическое поле является комплексная диэлектрическая проницаемость. Диссипация микроволновой энергии обычно характеризуется так называемым фактором потерь, $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

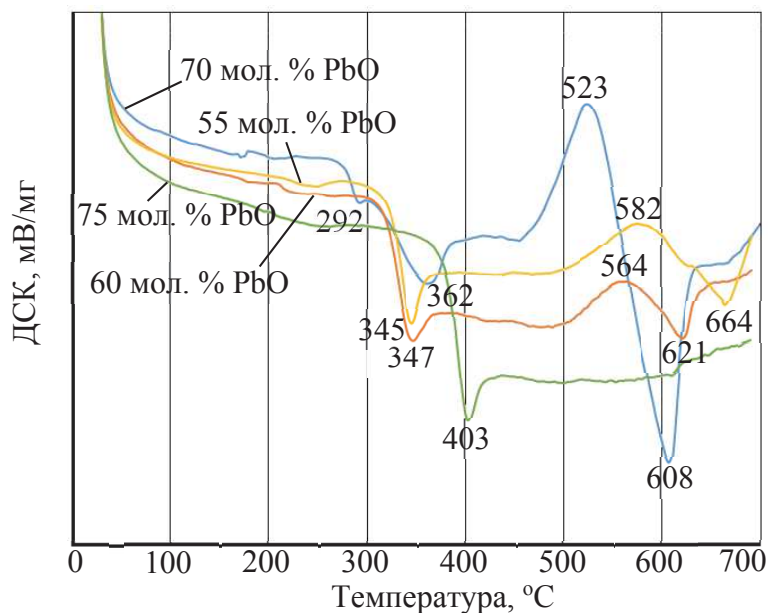
Целью данных исследований явилось изучение влияния химического состава свинцовоборатных стекол, температуры и частоты электромагнитного поля на уровень их теплофизических и электрофизических свойств.

В качестве основы для исследований определена система $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, выбор которой обусловлен тем, что с одной стороны в ней присутствует PbO , способствующий появлению в стеклах электронной проводимости, а с другой стороны, наличие в составе стекол оксидов щелочных металлов обеспечивает повышение диэлектрических потерь за счет образования немостиковых атомов кислорода и, как результат, будет способствовать ослаблению электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Синтез исследуемых стекол осуществлялся в электрической печи периодического действия в фарфоровых тиглях при максимальной тем-

пературе 1000 ± 50 °С с выдержкой при ней 2 ч. По результатам синтеза установлено, что стекла с постоянным содержанием V_2O_5 , составляющим 10 мол. %, характеризуются наличием непровара. В связи с этим в дальнейших опытах стекла данных составов рассматриваться не будут.

По результатам оценки кристаллизационной способности опытных стекол методом градиентной термообработки при максимальной температуре 760 °С и выдержке при ней 1 ч 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 V_2O_5 . Полученные результаты находят подтверждение в разрезе данных дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 1).



3, 8, 12, 15 – номера составов стекол

Рисунок 1 – Кривые ДСК опытных стекол

На приведенных зависимостях четко прослеживается наличие как эндоэффектов в интервале температур 290–400 °С, обусловленных началом размягчения стекол, так и экзоэффектов в интервале 500–600 °С, связанных с кристаллизацией стекол. Определение ТКЛР в интервале 20–300 °С осуществлялось dilatометрическим методом. По результатам исследований установлено, что величина данного показателя изменяется в пределах $(104–146) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Определяющее влияние на величину ТКЛР опытных стекол оказывает содержание PbO , поскольку степень полимеризации структурного каркаса стекла определяет величину

термического расширения: чем меньше структурных разрывов, тем ниже ТКЛР стекла. Эквимолярная замена PbO на ZnO в количестве от 10 до 25 мол. % способствует увеличению степени «сшитости» структуры стекла (полимеризации) и, как результат, снижению величины ТКЛР. При эквимолярной замене оксида цинка на B₂O₃ в количестве от 15 до 30 мол. % также наблюдается уменьшение термического расширения опытных стекол.

Наиболее оптимальной с точки зрения получения стекол радиозащитного назначения является область стекол с содержанием оксида цинка, составляющим 20–25 мол. %.

Теплоемкость характеризует способность материала поглощать энергию, которая определяется колебательным спектром. Данный показатель определяет скорость выравнивания температуры по толщине изделия и, как следствие, термостойкость стекла. Ниже представлена зависимость удельной теплоемкости опытных стекол от температуры при различном содержания оксидов бора и свинца.

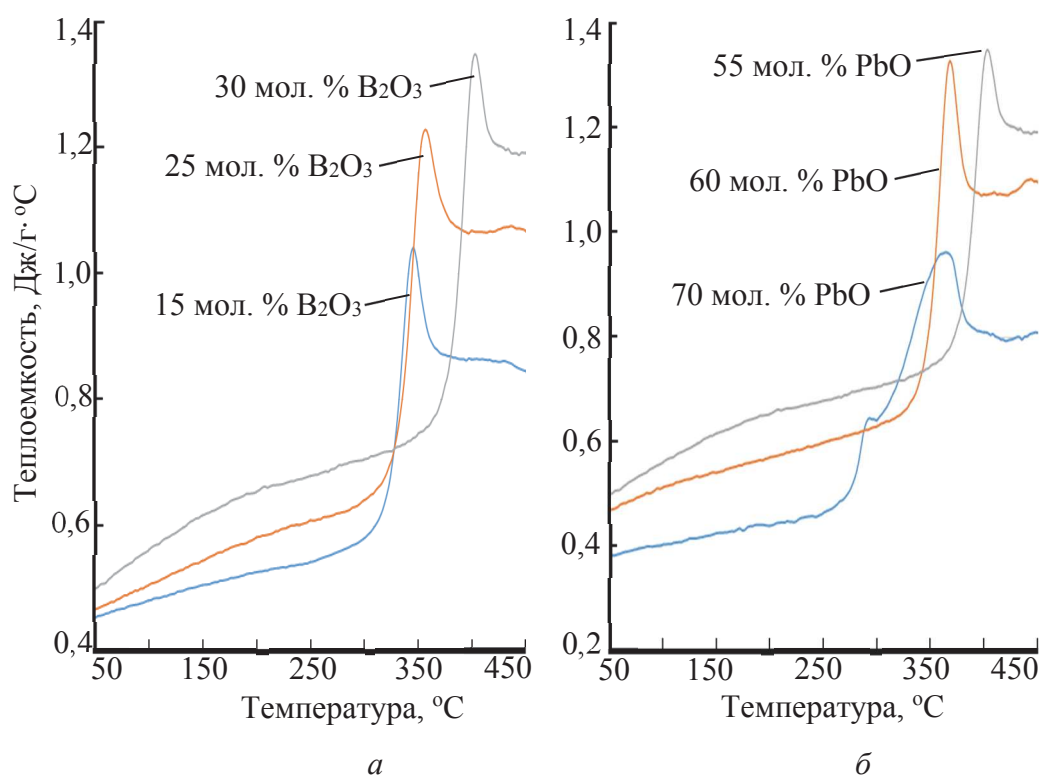


Рисунок 2 – Теплоемкость опытных стекол при различном содержании B₂O₃ (а) и PbO (б)

В соответствии с рис. 2а, по мере роста содержания оксида бора от 15 до 30 мол. % наблюдается увеличение теплоемкости исследуемых стекол во всем температурном интервале за счет деполимеризации

структурной сетки стекла, вызванной ростом доли трехкоординированного бора и уменьшения тетраэдрических группировок $[\text{BO}_4]$. Как известно, деполимеризация структурной сетки обуславливает рост величины теплоемкости. Как следует из рис. 2б, увеличение содержания оксида свинца в пределах от 55 до 70 мол. % способствует уменьшению величины теплоемкости опытных стекол за счет повышения степени связности структурной сетки стекла. Кроме того, известно [1], что наиболее низкой теплоемкостью обладают стекла с высоким содержанием тяжелых элементов. 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. Рост удельной теплоемкости отражает увеличение конфигурационной энтропии, что становится возможным в высоковязком и жидком состоянии [2].

Наиболее оптимальными с точки зрения получения материалов радиозащитного назначения являются стекла с постоянным содержанием оксида бора, составляющим 15 мол. %, для которых теплоемкость минимальна в изучаемой системе. Результаты исследования теплофизических свойств опытных стекол (ТКЛР, удельная теплоемкость) находят подтверждение в разрезе изучения их структуры методом инфракрасной спектроскопии.

На ИК-спектрах опытных стекол присутствуют 4 основные полосы поглощения, см^{-1} : в области 1250–1300, 1150–1200, 1000–1050 и 700–730.

В соответствии с работой [3], полоса поглощения в области 1250–1300 см^{-1} обусловлена валентными антисимметричными колебаниями треугольников $[\text{BO}_3]$, а в области частот 1150–1200 см^{-1} – валентными антисимметричными колебаниями концевых группировок $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}^-$, при этом интенсивность последней возрастает с ростом содержания ZnO от 5 до 20 мол. %, вводимого взамен оксида свинца. Полоса вблизи 905–920 см^{-1} принадлежит колебаниям тетраэдров $[\text{BO}_{4/2}]^-$ в пентаборатных группировках, а в области 710–720 см^{-1} – деформационным колебаниям смешанного мостика $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$. Ее интенсивность усиливается с ростом количества ZnO от 5 до 20 мол. %.

Электрофизические свойства опытных стекол оценивались волноводным методом в диапазоне 1–3 ГГц, по результатам которого установлено, что показатель ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона опытных стекол изменяется от 0,48 до 2,90 дБ/мм, коэффициент стоячей волны – в пределах от 0,33 до 1,13 дБ/мм, а тангенс угла диэлектрических потерь – от 0,30 до 3,10. На рис. 3 приведено влияние оксида свинца на величину КСВ.

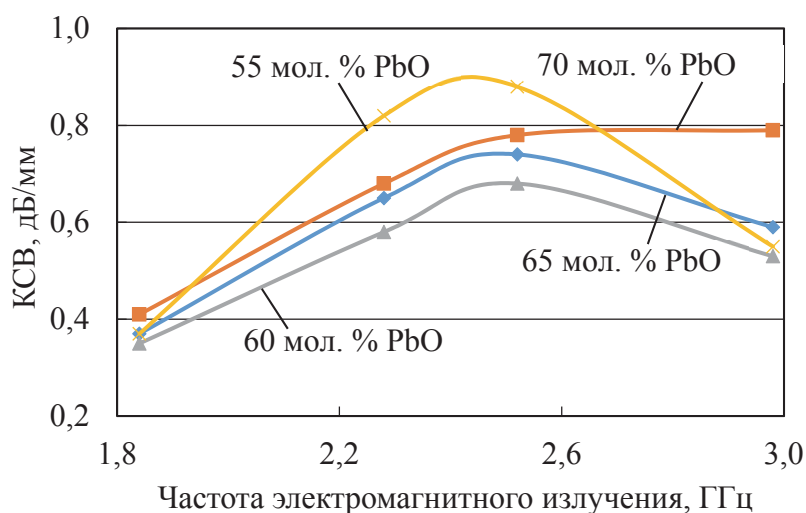


Рисунок 3 – Зависимость КСВ опытных стекол от частоты электромагнитного поля при различном содержании PbO

Из рис. 3 видно, что влияние частоты прилагаемого электромагнитного поля на величину КСВ неоднозначно: в интервале значений 1,84–2,52 ГГц наблюдается рост данного показателя, дальнейшее ее повышение вызывает уменьшение коэффициента стоячей волны. При этом, чем ниже содержание оксида свинца, тем четче выражен экстремум в интервале частот 2,45–2,55 ГГц. Рост содержания PbO вызывает смещение максимума на представленных зависимостях в область более высоких частот. Для стекла, включающего 70 мол. % PbO, величина КСВ в интервале значений 2,52–2,98 ГГц практически не зависит от частоты прилагаемого электромагнитного поля. Вместе с тем, чем ниже в составах исследуемых стекол содержание ZnO, тем менее выражен экстремум в области 2,40–2,52 ГГц.

Рост содержания ZnO, как и в предыдущем случае, вызывает смещение максимума в область более низких частот. На рис. 4 приведена зависимость показателя ослабления от содержания оксида цинка, вводимого взамен В₂О₃, при различной частоте прилагаемого электромагнитного поля.

Как видно из рис. 4, увеличение частоты электромагнитного поля от 1,84 до 2,52 ГГц, вызывает уменьшение показателя ослабления. Следует отметить, что показатель ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона преимущественно определяется величиной частоты электромагнитного поля: с ростом ее значений от 1,84 до 2,52 ГГц показатель ослабления уменьшается, при дальнейшем повышении частоты до 2,98 ГГц – возрастает.

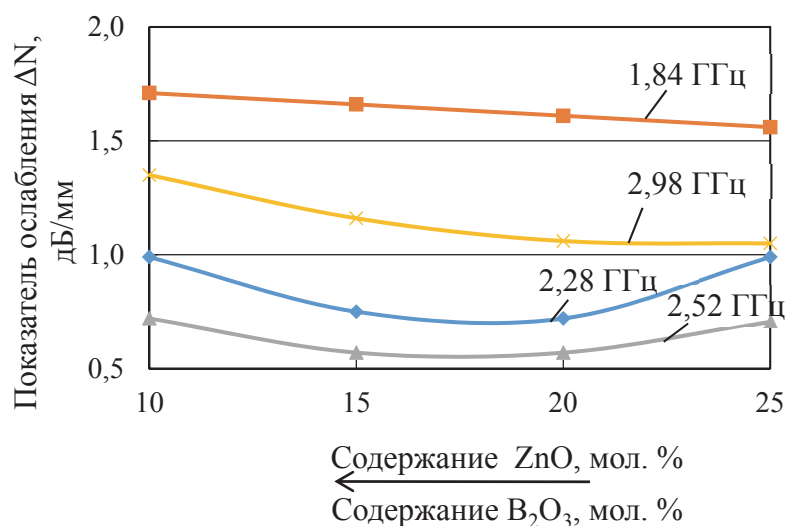


Рисунок 4 – Зависимость показателя ослабления опытных стекол при различном содержании ZnO, вводимого взамен B₂O₃

Изменение содержания оксида цинка, вводимого взамен B₂O₃, от 5 до 20 мол. % при частотах 1,84 и 2,98 ГГц вызывает снижение показателя ослабления, а приложение к стеклу электромагнитного поля с частотой 2,28 и 2,52 ГГц вызывает появление минимума на представленных кривых при содержании ZnO, составляющем 15–20 мол. %. Данная закономерность, по-видимому, обусловлена величиной поляризации, которая определяет поведение материала при взаимодействии с СВЧ-излучением.

По результатам изучения электрофизических характеристик установлено, что в наибольшей степени ослабляют электромагнитное излучение в диапазоне 1–3 ГГц стекла системы Na₂O–K₂O–ZnO–PbO–B₂O₃ с содержанием ZnO/B₂O₃, составляющим 0,2–1,0.

Таким образом, по результатам проведенных исследований определена область стекол, которые максимально полно отвечают предъявляемым к ним требованиям по величине тепло- и электрофизических характеристик. Данные стекла могут быть основой для получения радиозащитных материалов на их основе.

Литература

1. Сивко, А. П. Технология электролампового стекла / А.П. Сивко. – Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2015. – 626 с.
2. Kingery, W.D. Introduction to Ceramics / W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. – Singapore: John Wiley, 1991. – 589 p.
3. Осипов, А.А. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов / А.А. Осипов, Л.М. Осипова, В.Н. Быков. Екатеринбург: Уро РАН, 2009. – 174 с.