

---

---

**БОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА РАДИОЗАЩИТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**© 2021 г. М. В. Дяденко<sup>1, \*</sup>, Е. Е. Трусова<sup>1</sup>, А. Г. Сидоревич<sup>1</sup><sup>1</sup>*Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13а, г. Минск, 220006 Республика Беларусь**\*e-mail: dyadenko-mihail@mail.ru*

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Приведены результаты исследований электрофизических и теплофизических характеристик боросиликатных стекол, предназначенных для ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. Определены составы стекол, характеризующиеся минимальной склонностью к кристаллизации. Установлено влияние химического состава стекол на их теплофизические (ТКЛР, теплоемкость) и электрофизические (показатель ослабления, коэффициент стоячей волны, тангенс угла диэлектрических потерь) свойства. Предлагаемые составы стекол могут быть рекомендованы для изготовления изделий, используемых в качестве радиозащитных.

**Ключевые слова:** радиозащитное стекло, сверхвысокочастотное электромагнитное излучение, показатель ослабления, коэффициент стоячей волны, теплоемкость, температурный коэффициент линейного расширения, структура стекла

**DOI:** 10.31857/S0132665121010042**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время вопросы экологии и защиты окружающей среды являются определяющими среди глобальных приоритетов мирового сообщества. Значительная часть промышленных производств сопровождается различного рода излучениями. Их природа обусловлена процессами, происходящими в веществе: движущимися электрическими зарядами (электромагнитные волны), изменением во времени дипольного электрического момента электрической системы (электрическое дипольное излучение), переходом тепловой энергии вещества в энергию излучения, изменением возбужденного состояния ядер вещества (жесткое электромагнитное гамма-излучение) и т.д. [1].

Всемирной организацией здравоохранения электромагнитное излучение отнесено к одному из видов энергетического загрязнения окружающей среды, а электромагнитный смог определен одним из основных составляющих загрязнения окружающей среды. Биологическая активность электромагнитных полей возрастает с уменьшением длины электромагнитной волны и достигает максимального уровня в сверхвысокочастотной (СВЧ) области [2].

Одной из основных мер защиты от излучений является экранирование – отражение, поглощение и многократное его отражение. При достаточном удалении от источника излучения его интенсивность ослабевает вследствие взаимодействия излучения с атмосферным воздухом до величины, безопасной для человека. Ограничение времени пребывания в зоне облучения, а также использование защитных экранов позволяет обеспечить безопасность человека. В зависимости от характера излучения осуществ-

ляется расчет безопасного расстояния, времени пребывания в зоне облучения и защитного экранирования [3].

Широко применяемые на практике в настоящее время инженерно-технические методы и средства защиты от СВЧ-излучений, основанные на реализации принципа отражения электромагнитных волн с использованием металлических экранов, сеток и фольги, не позволяют решить весь комплекс проблем защиты от СВЧ-излучений [4].

В связи с этим приобретает актуальность проблема разработки качественно новых эффективных методов и средств защиты от СВЧ-излучений, в частности интерес представляют стекла с особым комплексом электрофизических характеристик, предназначенные для высокоэффективного поглощения либо отражения электромагнитных излучений и называемые радиозащитными [5].

Взаимодействие стекол с электромагнитным полем предопределяет комплекс особых требований к ним: требуемое значение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, определенная величина поглощения или отражения электромагнитного излучения радиочастотного диапазона и наличие электропроводности.

Цель данного исследования – разработка составов радиозащитных стекол, обеспечивающих ослабление электромагнитного излучения в диапазоне 1–3 ГГц, изучение влияния их химического состава на комплекс тепло- и электрофизических характеристик.

## ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Составы стекол приведены в таблице 1, мол. %  $(17.5–27.5)R_2O–(10.0–20.0)V_2O_5–(62.5–72.5)SiO_2$  (где  $R_2O$  – сумма  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $Li_2O$ ). Высокое содержание щелочных ионов обусловлено их подвижностью, однако верхняя граница использования оксидов щелочных металлов ограничена содержанием в 30 мас. % вследствие того, что они вызывают резкое снижение химической устойчивости стекол.

В качестве сырьевых материалов использованы  $SiO_2$ ,  $H_3BO_3$  и карбонаты  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  с содержанием основного вещества не менее 99.9%. Стекла синтезированы в газовой печи при  $1500 \pm 20^\circ C$  с изотермической выдержкой 2 ч и последующим отжигом при  $580 \pm 5^\circ C$ .

Оценку кристаллизационной способности синтезируемых стекол осуществляли методом градиентной термообработки в интервале температур 400–1100°C и изотермической выдержке 1 ч в градиентной печи SP30/13 LAC.

Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре STA 449 F1 JUPITER, Netzsch в температурном интервале 50–1000°C в атмосфере аргона со скоростью продувки 20 мл/мин, при скорости нагревания 10°C/мин. Анализ спектров ДСК и разделение пиков выполняли с помощью пакета программ NETZSCH Proteus.

Для определения удельной теплоемкости в интервале температур 50–1000°C использовали калориметр DSC 404 F3 Pegasus, Netzsch. Скорость нагревания составляла 10°C/мин. Обработку результатов измерения осуществляли с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекол осуществляли на электронном dilatометре DIL 402 PC, Netzsch в интервале температур 20–300°C, скорость нагревания 5°C/мин.

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 9553.

Термостойкость исследуемых стекол определяли методом, описанным в ГОСТ 25535. В качестве образцов для испытания применяли бездефектные отоженные образцы стекла в виде пластинок.

Таблица 1. Составы исследуемых стекол

Номер состава	Содержание оксида, мол.%				
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O		
			Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O
1	72.5	10.0	16.5	0.5	0.5
2	70.0	10.0	19.0	0.5	0.5
3	70.0	12.5	16.5	0.5	0.5
4	67.5	10.0	21.5	0.5	0.5
5	67.5	12.5	19.0	0.5	0.5
6	67.5	15.0	16.5	0.5	0.5
7	65.0	10.0	24.0	0.5	0.5
8	65.0	12.5	21.5	0.5	0.5
9	65.0	15.0	19.0	0.5	0.5
10	65.0	17.5	16.5	0.5	0.5
11	62.5	10.0	26.5	0.5	0.5
12	62.5	12.5	24.0	0.5	0.5
13	62.5	15.0	21.5	0.5	0.5
14	62.5	17.5	19.0	0.5	0.5
15	62.5	20.0	16.5	0.5	0.5

Показатель ослабления электромагнитных волн СВЧ-диапазона образцами опытных стекол определен волноводным методом измерения на векторном анализаторе цепей Agilent E5061B с подключением к измерительному стенду высокостабильного источника внешнего опорного сигнала генератора рубидиевого опорного LPFRS-01. При измерении использовали волноводные камеры, представляющие собой отрезки стандартных волноводов с сечением заданного частотного диапазона. Входное и выходное сечения измерительной волноводной камеры закрывали плоскими слоями фторопласта толщиной 0.1 мм. Выбор фторопласта в качестве материала обусловлен его малыми потерями (коэффициент ослабления составлял 0.1–0.2 дБ).

Волноводный метод позволяет измерить коэффициент стоячей волны (КСВ) и показатель ослабления, характеризующие исследуемые стекла с точки зрения их практического использования в СВЧ-диапазоне. Погрешность определения составляла  $\pm 0.5\%$  [6].

Расчет тангенса угла диэлектрических потерь производили с использованием следующих формул на основании экспериментально полученных данных КСВ и показателя ослабления:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (1)$$

где  $\operatorname{tg} \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь;  $\varepsilon'$  – действительная часть диэлектрической проницаемости;  $\varepsilon''$  – мнимая часть диэлектрической проницаемости.

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

где КСВ – коэффициент стоячей волны.

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta N \lambda_f \sqrt{\varepsilon'}}{8.7 \pi d}, \quad (3)$$

где  $\Delta N$  – показатель ослабления, дБ;  $\lambda_f$  – длина волны на резонансной частоте, нм;  $d$  – толщина пластины образца, мм.

ИК-спектры поглощения стекол в области 250–1500 см<sup>-1</sup> получены на спектрофотометре Specord-IR-75.

Рамановские спектры зарегистрированы с использованием 3D сканирующего лазерного микроскопа Confotec MR350, SOL Instruments Ltd. и лазера длиной волны 532 нм при одинаковых условиях и комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Оценка кристаллизационной способности исследуемых стекол методом градиентной кристаллизации показала, что составы, включающие 65.0–67.5 мол. % SiO<sub>2</sub> и 17.5–20.0 мол. % R<sub>2</sub>O, в интервале температур 930–1110°C характеризуются наличием кристаллической корки, в то время как для стекол с содержанием 67.5–70.0 мол. % SiO<sub>2</sub> и 10.0–12.5 мол. % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также для области составов стекол, включающих 10.0 мол. % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наличие кристаллизации не выявлено. Для отдельных составов стекол указанных областей приведено подтверждение полученных результатов данными ДСК (рис. 1а, б), где четко прослеживается отсутствие экзоэффектов, обусловленных кристаллизацией стекол. Эндоэффекты на кривых ДСК при 522–600°C отнесены к началу процесса размягчения стекол [7].

Знание температуры начала размягчения является достаточно важным показателем, так как ее величина определяет рабочий диапазон использования стекла на практике в различных сферах народного хозяйства. С ростом содержания R<sub>2</sub>O в составах опытных стекол наблюдается закономерное снижение данного показателя, что вызвано деполимеризацией боркремнекислородного каркаса [8]. Увеличение доли V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к росту температуры начала размягчения. По-видимому, это вызвано тем, что при содержании R<sub>2</sub>O в количестве 27.5 мол. % (количество оксида V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при этом остается постоянным) часть катионов щелочных металлов участвует в формировании структурных групп [BO<sub>4</sub>]R, а избыток этих катионов выполняет функцию деполимеризации (появление концевых связей –Si–O–R). С ростом содержания V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе стекол доля щелочных катионов, участвующих в деполимеризации, уменьшается, что и вызывает повышение данного показателя [9].

Энергия электромагнитного поля перемещается вместе с самим полем в пространстве и может превращаться в другие виды энергии – тепловую, механическую и т.д. Особенностью электромагнитного поля является его способность воздействовать на электрически заряженные частицы вещества [10]. При распространении энергии электромагнитной волны в веществе она преобразуется в другие виды энергии, в частности, в электрическую и тепловую [11], поэтому радиозащитный материал должен быть термостойким. В связи с этим изучение теплофизических свойств стекол (ТКЛР, теплоемкость, термостойкость) является актуальным.

Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит, в первую очередь, от температурного коэффициента линейного расширения. Установлено, что ТКЛР исследуемых стекол изменяется в интервале (42.0–73.0) × 10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>. При этом эквимоларная замена SiO<sub>2</sub> на V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при постоянном содержании R<sub>2</sub>O в опытных составах стекол ведет к значительному снижению данного показателя. Термическая стойкость опытных стекол изменяется от 120 до 130°C, что позволяет сделать вывод об их устойчивости к разрушению в случае частичного преобразования энергии электромагнитного поля в тепловую.

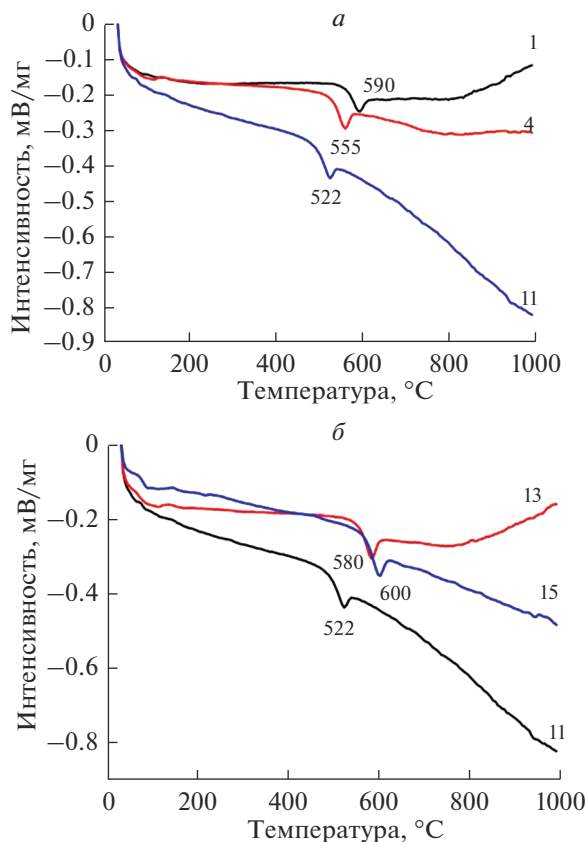


Рис. 1. Кривые ДСК стекол:  $R_2O$  (мол. %): 17.5 (1); 22.5 (4); 27.5 (11) (а),  $V_2O_5$  (мол. %): 10.0 (11); 15.0 (13); 20.0 (15) (б). В скобках приведены номера составов стекол в соответствии с таблицей.

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.

Теплоемкость стекол в зависимости от их химического состава при температуре  $50^\circ\text{C}$  изменяется в пределах  $0.49\text{--}0.85$  кДж/кг·К (рис. 2, 3).

С увеличением количества  $R_2O$  от 17.5 до 27.5 мол. % при постоянном содержании  $V_2O_5$  теплоемкость стекол экспоненциально повышается от 0.74 до 0.85 кДж/кг·К (рис. 2). Это связано со снижением степени полимеризации боросиликатного каркаса стекла за счет увеличения доли оксида-модификатора. Теплоемкость твердых стеклообразных полимеров обычно представляют аддитивной функцией двух составляющих, обусловленных решеточными колебаниями основного стеклообразующего каркаса и характеристическими колебаниями концевых связей и связей типа  $\text{Si-O-Me}$  (где  $\text{Me}$  – ионы  $R^+$ ). Решеточные колебания являются низкочастотными, акустическими, вносят основной вклад в теплоемкость твердых тел и зависят, главным образом, от массы стеклообразующего каркаса. Характеристические колебания концевых связей

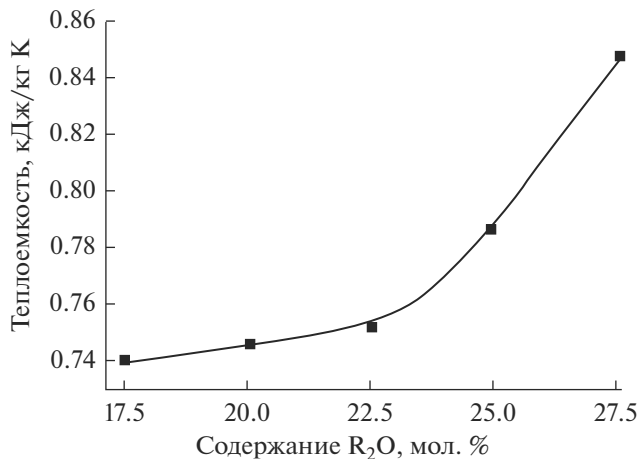


Рис. 2. Влияние  $R_2O$  на теплоемкость опытных стекол с постоянным содержанием оксида  $V_2O_3$ .

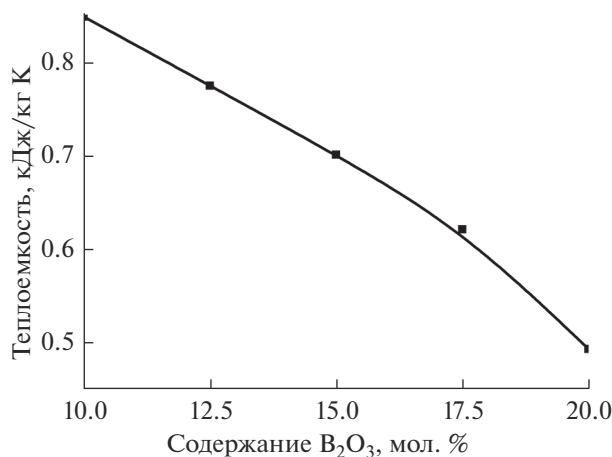


Рис. 3. Влияние  $V_2O_3$  на теплоемкость опытных стекол при постоянном содержании  $SiO_2$ .

$Si-O-Me$  проявляются в области более высоких частот и, следовательно, более высоких температур и определяются соотношением масс атомов основного стеклообразующего каркаса и катионов-модификаторов [12].

Увеличение количества  $V_2O_3$  от 10.0 до 20.0 мол. % (рис. 3) при постоянном содержании  $SiO_2$  обуславливает уменьшение теплоемкости стекол от 0.85 до 0.49 кДж/кг·К и, как следствие, повышение степени связности борокремнекислородного каркаса стекла.

Изучение теплоемкости дает возможность оценить степень полимеризации кремнекислородного каркаса, степень развитости структуры. Переход к более развитой трехмерной структуре сопровождается уменьшением теплоемкости стекол. Оптимальной по теплофизическим свойствам с точки зрения получения радиозащитных стекол является область составов, включающая 25.0–27.5 мол. %  $R_2O$ ; 10.0–15.0 мол. %  $V_2O_3$ .

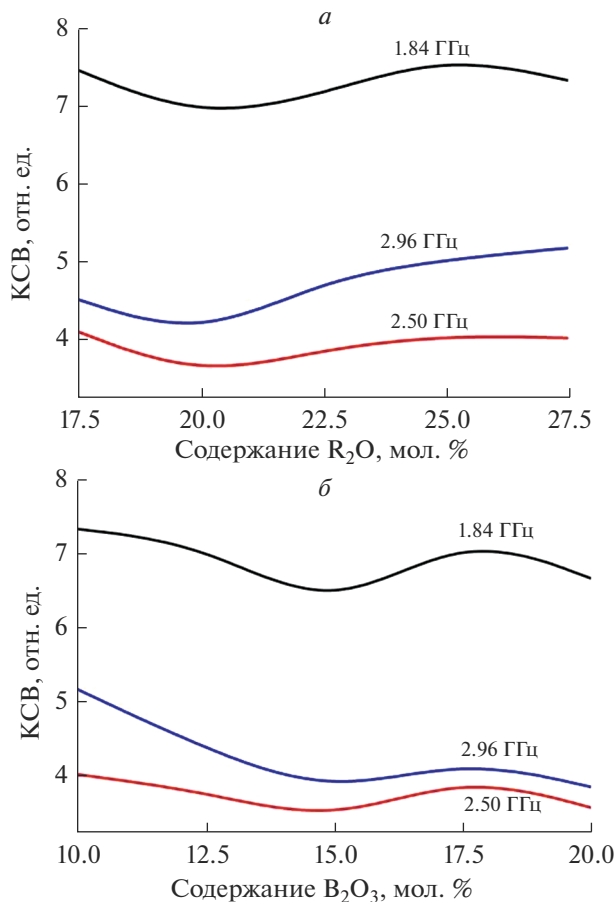


Рис. 4. Зависимость КСВ опытных стекол от содержания  $R_2O$  (а) и  $B_2O_3$  (б).

Электрофизические свойства стекол (КСВ, показатель ослабления, тангенс угла диэлектрических потерь) позволяют оценить исследуемый материал с точки зрения его практического использования в СВЧ-диапазоне. КСВ характеризует отражательную способность электромагнитной волны: чем выше его значение, тем интенсивнее стекло отражает электромагнитное излучение СВЧ-диапазона. Установлено, что КСВ стекол изменяется в пределах 3.21–7.85 (рис. 4а, б).

Из рисунков видно, что максимальная величина КСВ наблюдается при частоте 1.84 ГГц. При этом изменение содержания  $R_2O$ , вводимого вместо  $SiO_2$ , от 17.5 до 27.5 мол. % вызывает в целом рост исследуемого показателя от 3.51 до 7.65 дБ (рис. 4а). При содержании  $R_2O$  порядка 20.0 мол. %, на представленных зависимостях наблюдается минимум данного показателя.

Изменение содержания  $B_2O_3$ , вводимого взамен  $R_2O$ , от 10.0 до 20.0 мол. % (рис. 4б) вызывает рост КСВ от 3.35 до 7.29 дБ. При содержании  $B_2O_3$ , составляющем 15 мол. %, для всех представленных частот наблюдается минимум данного показателя.

Полученные данные определенным образом согласуются с результатами изучения плотности опытных стекол, что позволяет косвенно судить о взаимосвязи между зна-

чениями плотности стекла и коэффициента стоячей волны. Чем больше величина плотности стекла, тем выше значение КСВ. Знание плотности стекол, с одной стороны, позволяет оценить массу готового изделия, а с другой – степень постоянства плотности и химического состава стекол характеризует однородность стекла. Экспериментально установлено, что плотность стекол изменяется в пределах от 2442 до 2577 кг/м<sup>3</sup>. Определяющее влияние на данную величину оказывает содержание оксидов R<sub>2</sub>O и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как известно [9], с ростом доли оксидов щелочных металлов, плотность стекол увеличивается. Это связано с повышением плотности упаковки структурных элементов. С другой стороны, повышение количества оксида бора в составе стекол от 10.0 до 15.0 мол. % при постоянном содержании R<sub>2</sub>O равном 17.5 мол. %, обуславливает изменение доли трех- и четырехкоординированного бора, которое определяется величиной отношения R<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При R<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равном 1.16, наблюдается максимум величины плотности. Отношение доли группировок [BO<sub>3</sub>] и [BO<sub>4</sub>] при указанном количестве оксидов щелочных металлов и бора составляет 1 : 1. Увеличение содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 15.0 до 20.0 мол. % вызывает обратное явление – уменьшение плотности стекол за счет повышения в их структуре доли группировок [BO<sub>3</sub>], которые, в противоположность тетраэдрам [BO<sub>4</sub>], занимают больший мольный объем [9]. С ростом содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 10.0 до 20.0 мол. % при постоянном количестве R<sub>2</sub>O, равном 17.5 мол. %, проявляется максимальное значение плотности, равное 2577 кг/м<sup>3</sup>.

Для исследуемых составов стекол показатель ослабления электромагнитной волны СВЧ-диапазона изменяется от 0.69 до 3.21 дБ/мм. При этом, максимальная величина показателя ослабления наблюдается при частоте 2.50 ГГц (рис. 5а, б). Увеличение содержания R<sub>2</sub>O, вводимого взамен SiO<sub>2</sub>, от 17.5 до 27.5 мол. % вызывает изменение исследуемого показателя в пределах от 0.84 до 2.84 дБ/мм (рис. 5а). Показатель ослабления электромагнитного излучения стеклом в СВЧ-области зависит от величины диэлектрических потерь (потерь проводимости, релаксационных и деформационных) [13], которые определяются главным образом химическим составом стекла и его структурой. Влияние химического состава стекла на величину диэлектрических потерь подобно его влиянию на электропроводность: компоненты, увеличивающие электропроводность, повышают и диэлектрические потери в стекле. Поэтому стекла, содержащие оксиды щелочных металлов, характеризуются повышенными диэлектрическими потерями. Диэлектрические потери связаны в основном с процессами установления поляризации, которая возникает в диэлектрике при воздействии электрического поля. Интенсивно протекающие процессы поляризации вызывают поглощение энергии электрического поля, когда частоты собственных колебаний ионов и электронов совпадают с частотой электрического поля. Различные виды поляризации, связанные с тепловым движением ионов и электронов, устанавливаются гораздо медленнее и являются в большинстве случаев основным источником диэлектрических потерь в широкой области радиотехнических частот [14, 15].

При содержании R<sub>2</sub>O 20.0–22.5 мол. % (рис. 5а), на представленных зависимостях наблюдается максимум величины исследуемого показателя, а при 25.0–27.5 мол. % – минимум. Это связано с тем, что одним из источников релаксационных потерь в неорганических полупроводниках являются слабо связанные ионы щелочных металлов. Приложение электрического поля к исследуемому материалу вызывает асимметрию в распределении зарядов, в результате чего возникает электрический момент, что влияет на рост показателя ослабления.

Как видно из рис. 5б, при изменении содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вводимого взамен R<sub>2</sub>O, от 10.0 до 20.0 мол. % наблюдается рост исследуемого показателя с 0.74 до 2.84 дБ/мм. При содержании B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, несколько превышающем 17.5 мол. %, проявляется минимум



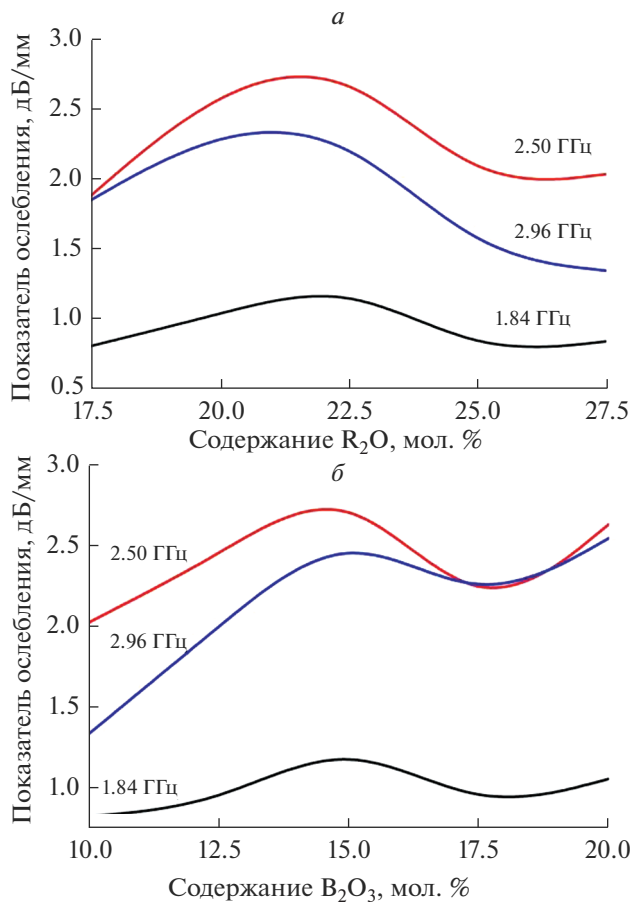


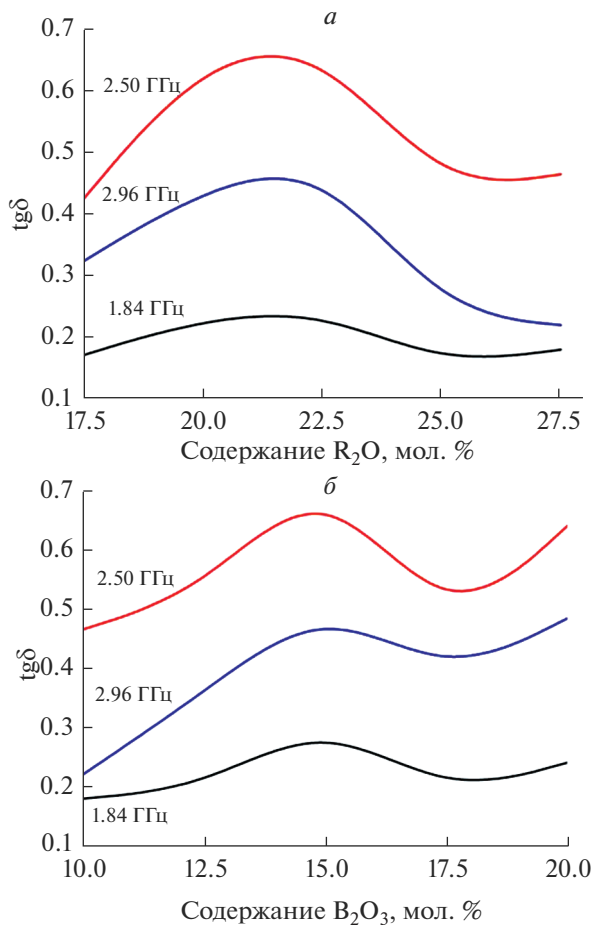
Рис. 5. Зависимость показателя ослабления опытных стекол от содержания  $R_2O$  (а) и  $V_2O_3$  (б).

на представленных зависимостях, что согласуется с изменениями диэлектрических потерь стекол (рис. 6б).

Тангенс угла диэлектрических потерь опытных стекол изменяется от 0.1718 до 0.744. На рис. 6а, б представлены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от изменения содержания  $R_2O$  и  $V_2O_3$  при различных частотах.

При изменении содержания  $R_2O$  от 17.5 до 22.5 мол. % (рис. 6а) тангенс угла диэлектрических потерь возрастает от 0.156 до 0.679, проходя через максимум при содержании  $R_2O$  порядка 20.0–22.5 мол. %. Максимальные значения данного показателя наблюдаются при частоте 2.50 ГГц. Стоит отметить, что с повышением частоты прилагаемого поля экстремумы на приведенных зависимостях становятся более выраженными.

С ростом содержания  $V_2O_3$  от 10.0 до 20.0 мол. % (рис. 6б) тангенс угла диэлектрических потерь изменяется от 0.181 до 0.744. В случае повышения частоты электромагнитного поля от 1.84 до 2.50 ГГц наблюдается рост  $\text{tg}\delta$ . Дальнейшее увеличение частоты до 2.96 ГГц вызывает уменьшение исследуемого показателя. С ростом содержания  $V_2O_3$  от 10.0 до 15.0 мол. % отмечено увеличение  $\text{tg}\delta$ , а изменение содержания данного оксида от 15.0 до 17.5 мол. % приводит к его уменьшению. Последующее повышение



**Рис. 6.** Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь стекол от содержания  $\text{R}_2\text{O}$  (а) и  $\text{B}_2\text{O}_3$  (б) при различной частоте.

количества оксида бора до 20.0 мол. % вызывает рост данного показателя. Как и на ранее приведенной зависимости, повышение частоты прилагаемого поля делает экстремумы на данных зависимостях более выраженными.

Величина электрофизических характеристик стекол определяется не только химическим составом стекла, но и частотой прилагаемого электромагнитного поля. Частота прилагаемого электромагнитного поля оказывает противоположное влияние на показатель ослабления и КСВ опытных стекол. Так, максимальные значения показателя ослабления достигаются при частоте электромагнитного поля 2.50 ГГц, в то время как значение КСВ для аналогичной величины частоты минимально.

Результаты исследования показателя ослабления электромагнитного излучения опытными стеклами находят подтверждение в разрезе изучения их структуры методами инфракрасной (рис. 7) и рамановской спектроскопии (рис. 8).

Широкие интенсивные полосы поглощения на ИК спектрах (рис. 7) в области 900–1100  $\text{см}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{BO}_4]$ , которые

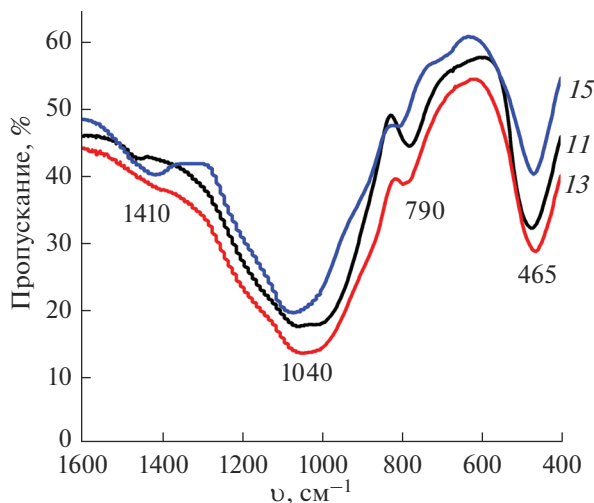


Рис. 7. ИК-спектры стекол при содержании  $B_2O_3$  (мол. %): 10.0 (11); 15.0 (13); 20.0 (15). В скобках приведены номера составов стекол в соответствии с таблицей.

могут накладываться друг на друга [8, 16]. 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.

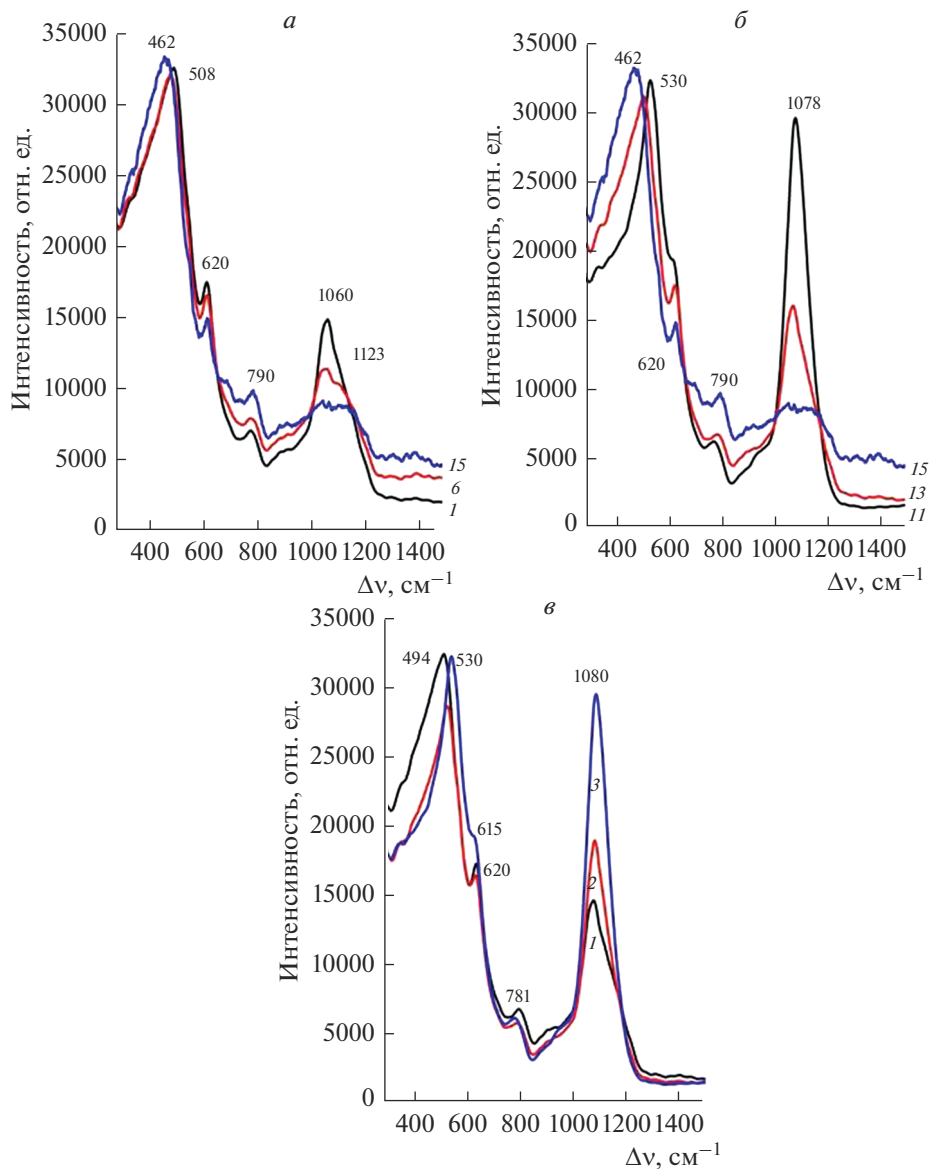
Полосу поглощения в области  $740\text{--}800\text{ см}^{-1}$  связывают с образованием кольцевых структур из тетраэдров  $[SiO_4]$  в решетке стекла [8, 17]. Полоса в области  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$  принадлежит деформационным колебаниям тетраэдров  $[SiO_4]$ , а появление полосы поглощения в области  $1400\text{ см}^{-1}$  указывает на появление трехкоординированного бора, что является закономерным.

В случае рамановской спектроскопии (рис. 8а–в), полосы рассеяния в высокочастотной области ( $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ ) отражают степень связности кремнекислородной составляющей структурного каркаса опытных стекол. Структура щелочных боросиликатных стекол представлена кремнекислородной и щелочноборатной составляющими.

Полоса при  $1123\text{ см}^{-1}$  характеризует наличие кремнекислородных тетраэдров с 4 мостиковыми атомами кислорода (Q4), а в области  $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$  – тетраэдров  $[SiO_4]$ , в котором присутствует 3 мостиковых атома кислорода (Q3). Это свидетельствует о том, что кремнекислородная составляющая характеризуется незначительным числом структурных разрывов, вызванных наличием в составе стекол оксидов щелочных металлов [18, 19].

На всех представленных зависимостях (рис. 8а–в) в области  $790\text{ см}^{-1}$  присутствует полоса, отражающая наличие в структуре стекол мостиков типа  $B^{IV}\text{--O--}B^{III}$ , незначительная интенсивность которой характеризует малую их долю.

По-видимому, присутствие полосы в области  $630\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии данбуритоподобных кольцевых структур, состоящих из двух силикатов Q4 и двух борокислородных тетраэдрических единиц  $[BO_{4/2}]R^+$  [19]. Полоса при  $480\text{ см}^{-1}$  отвечает



**Рис. 8.** Спектры комбинационного рассеяния стекол:  $\text{SiO}_2$  (мол. %): 62.5 (1), 67.5 (6), 72.5 (15) (а);  $\text{B}_2\text{O}_3$  (мол. %): 10.0 (11), 15.0 (13), 20.0 (15) (б);  $\text{R}_2\text{O}$  (мол. %): 17.5 (1), 22.5 (4), 27.5 (11) (в). В скобках приведены номера составов стекол в соответствии с таблицей.

колебаниям мостиков В–О–В в плоскости, перпендикулярной к плоскости боросодержащего кольца [20].

Изучение рамановских спектров щелочных боратных стекол показало, что наиболее значимые изменения в спектрах наблюдаются в области низких ( $460\text{--}530 \text{ cm}^{-1}$ ) и

высоких частот ( $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об изменении координационного состояния бора в структуре стекол и степени связности тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований в качестве стекол, значительно ослабляющих электромагнитное излучение и максимально отвечающих предъявляемым к ним требованиям, могут быть использованы такие, которые в своем составе содержат (мол. %)  $\text{R}_2\text{O}$  20.0–22.5,  $\text{B}_2\text{O}_3$  10.0–12.5. Проведенные исследования физико-химических и электрофизических свойств стекол системы  $\text{R}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  позволили определить область составов стекол, которые могут быть использованы как радиозащитные.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марцуль В.Н., Капориков В.П., Головач А.М.* Экология и контроль состояния окружающей среды. Минск: БГТУ, 2009. 95 с.
2. *Слукин В.М.* Техногенные электромагнитные излучения как фактор экологии населенных пространств // Академический вестник УралНИИпроект РААСН. 2010. № 4. С. 120–124.
3. *Резников Е.А., Ткаченко Ю.Л., Рязанцева А.В.* Безопасность жизнедеятельности. М.: МГИУ, 2006. 465 с.
4. *Рябокоть И.Ю.* Разработка элементов системы защиты от СВЧ излучений персонала радиотехнического комплекса с использованием радиопоглощающих материалов. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Севастополь, 1990. 24 с.
5. *Дяденко М.В., Любецкий Н.В., Карпович В.А., Петуховская А.Г.* Стекловидные материалы с различным комплексом электрофизических характеристик // Электронная техника. Серия 1, СВЧ-техника. 2018. Вып. 1(536). С. 52–59.
6. *Елизаров А.С.* Электрорадиоизмерения. Минск. Вышэйшая школа. 1986. 320 с.
7. *Папко Л.Ф., Кравчук А.П.* Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов. Минск. БГТУ. 2019. 100 с.
8. *Бобкова Н.М., Папко Л.Ф.* Химическая технология стекла и ситаллов. Минск. БГТУ. 2005. 196 с.
9. *Аппен А.А.* Химия стекла. М.: Химия, 1974. 360 с.
10. *Кабардин О.Ф.* Физика: справочные материалы. М.: Просвещение, 1991. 367 с.
11. *Машкович В.П.* Защита от ионизирующих излучений. Минск: Энергоатомиздат., 1995. 440 с.
12. *Тугов И.И., Кострыкина Г.И.* Химия и физика полимеров. М. Химия. 1989. 432 с.
13. *Стевелс Дж.* Электрические свойства стекла. М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1961. 89 с.
14. *Томилин В.И., Томилина Н.П., Бахтина В.А.* Физическое материаловедение: в 2 ч. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. Ч. 1: Пассивные диэлектрики. 280 с.
15. *Негоденко О.Н., Мирошниченко С.П.* Материалы электронной техники. Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2006. Ч. 1. 66 с.
16. *El-Egil K.* Infrared studies of  $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  glasses // Physica B. 2003. V. 325. P. 340–348.
17. *Balachandera L., Ramadevudub G., Shareefuddina Md., Sayannac R., Venudharc Y.C.* IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides // ScienceAsia. 2013. V. 39. P. 278–283.
18. *Konijnendijk W. L.* The structure of borosilicate glasses. Eindhoven. University of technology. 1975. 251 p.
19. *Manara D., Grandjean A., Neuville D.R.* Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study // American Mineralogist. 2009. V. 94. P. 777–784.
20. *Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н.* Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург–Миасс: Уро РАН, 2009. 174 с.