

УДК 666.1.001.5

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ВИСМУТА В ВИСМУТБОРАТНЫХ СТЕКЛАХ

Д-р техн. наук **Н. М. БОБКОВА** (e-mail: bobkova@belstu.by)

Белорусский государственный технологический университет (Беларусь, г. Минск)

*Представлены свойства и графические зависимости свойств висмутборатных стекол в широком диапазоне составов – молярное содержание от 20 до 80 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В многовисмутовых стеклах как ионы бора, так и ионы висмута находятся в двух координационных состояниях:  $\text{B}^{3+}$  и  $\text{B}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{6+}$ . Группы  $[\text{BiO}_3]$  играют роль условного стеклообразователя, но слабо проявляются в ИК-спектрах*

**Ключевые слова:** бесвинцовые легкоплавкие стекла, свойства висмутборатных стекол, структурная роль ионов  $\text{Bi}$ , структура висмутборатных стекол

Интенсивное развитие оптоэлектроники потребовало поиска новых оптических систем, обеспечивающих высокую легкоплавкость, сравнимую с легкоплавкостью многосвинцовых стекол, но при существенном повышении показателя преломления, близкого к показателю преломления применяемых люминофоров. В этом отношении особый интерес проявлен к висмутборатным стеклам, которые по своей легкоплавкости и высокому показателю преломления практически не имеют себе равных и нашли широкое применение при создании оптоэлектронных устройств [1, 2].

Свободный оксид висмута в чистом виде не получен в стеклообразном состоянии в отличие от классических стеклообразователей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ , однако обладает способностью переходить в стеклообразное состояние, например в боратных системах, при молярном содержании  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до 85 – 90 % и даже более. Это позволяет отнести его к «условным» стеклообразователям.

В табл. 1 приведены данные различных исследователей по предельному содержанию  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в боратной системе.

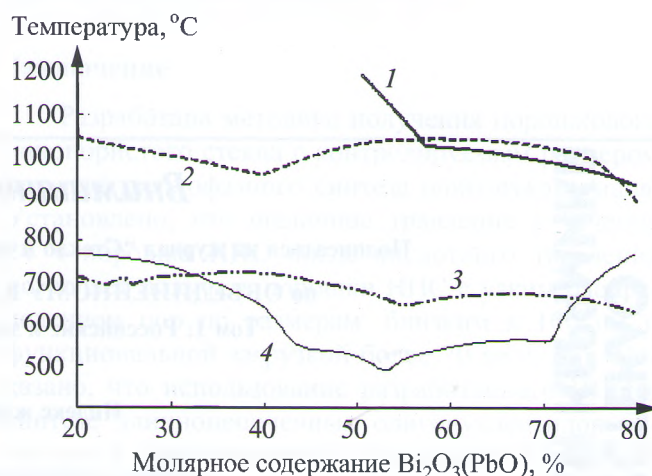
**Таблица 1.** Верхняя граница стеклообразования по содержанию  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$

Предельное содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , %		Источник
молярное	массовое	
57,0	90,0	[3, 4]
65,2	92,0	[5]
67,2	93,0	[6]
68,0	93,4	[7]
75,0	95,8	[8]
79,8	96,8	[9]
85,0	97,4	[10, 11]

Благодаря тому что в многовисмутовых стеклах стеклообразователем, подобно  $\text{PbO}$ , выступает оксид тяжелого металла –  $\text{Bi}$ , стекла имеют высокий показатель преломления и представляют интерес в качестве сверхтяжелых флинтгов, обладая при этом низкими температурами синтеза.

Высокая легкоплавкость висмутсодержащих стекол присуща не только боратной, но и системам с другими стеклообразователями. Особенно наглядно это проявляется при сравнении температурных кривых ликвидуса в разных системах.

На рис. 1 приведены кривые ликвидуса бинарных висмутсодержащих стекол с  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO}$ . Эти кривые демонстрируют практически максимальную легкоплавкость висмутборатных стекол по сравнению со стеклами в висмутсодержащих системах с  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{PbO}$ . Температура полного



**Рис. 1.** Кривые ликвидуса бинарных висмутсодержащих систем и системы с оксидом свинца  
1 –  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ; 2 –  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ ; 3 –  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ ; 4 –  $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$

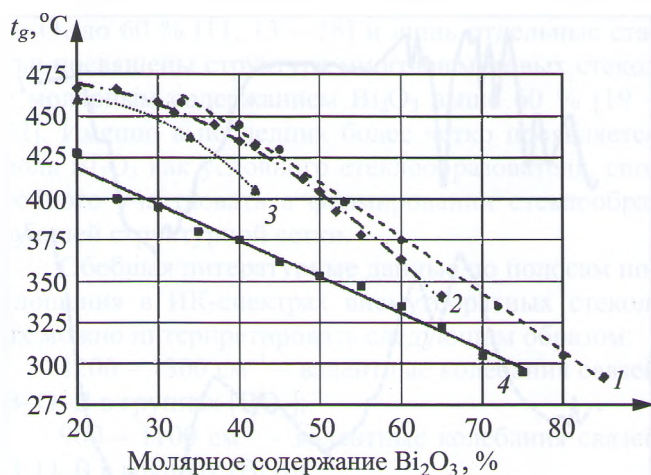


Рис. 2. Зависимость  $t_g$  стекол от состава в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  по данным работ 1 – [9]; 2 – [11]; 3 – [13]; 4 – [8]

плавления стекол в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  практически не превышает  $700\text{ }^\circ\text{C}$  [12]. Но даже в системе с тугоплавким  $\text{SiO}_2$  температура плавления может снижаться до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Свойства стекол висмутборатной системы довольно подробно изучены и приведены в литературе. Эти данные предоставляют широкую возможность для анализа зависимостей свойств стекол от состава и интерпретации на их основе структурного состояния и роли ионов висмута в стеклах.

Наиболее широко изучены свойства стекол в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ . В табл. 2 приведены экспериментальные данные различных авторов для широкого диапазона составов стекол этой системы по таким свойствам, как температура стеклования  $t_g$ , плотность  $d$ , температурный коэффициент ли-

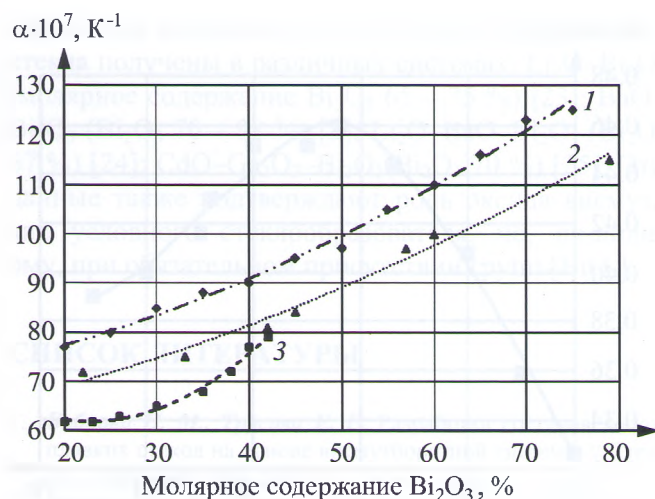


Рис. 3. Зависимость значений  $\alpha \cdot 10^7$  стекол от состава в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  по данным работ 1 – [8]; 2 – [14]; 3 – [13]

нейного расширения (ТКЛР)  $\alpha \cdot 10^7$  и показатель преломления  $n_D$ . Эти данные отражают направленность изменения свойств при увеличении молярного содержания в стеклах  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  от 20 до 80 %, а именно: снижение значений  $t_g$ , рост плотности, показателя преломления и ТКЛР. Однако построение графических зависимостей свойств стекол от состава выявляет не только различие в данных, полученных различными авторами, но и нелинейность зависимостей свойств стекол от состава.

На рис. 2 и 3 приведены построенные нами по данным работ [1, 8, 9, 11, 13] графики изменения значений температур размягчения  $t_g$  и плотности  $d$  с увеличением молярного содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в висмутборатной системе. Положение кривых по ре-

Таблица 2. Экспериментальные данные по свойствам стекол в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3$

Диапазон составов стекол, молярное содержание $\text{Bi}_2\text{O}_3$ %	$t_g$ , $^\circ\text{C}$	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D$	$\alpha \cdot 10^7$ , $\text{K}^{-1}$	Источник
20,0 – 42,5	467 – 407	4,302 – 6,441	1,74 – 2,13	61,3 – 78,9	[13]
10,0 – 56,8	–	2,980 – 7,441	–	–	[4]
30,0 – 60,0	461 – 349,9	5,07 – 7,44	–	–	[14]
20,0 – 66,0	469 – 342	4,457 – 7,765	–	–	[11]
21,8 – 68,3	–	4,05 – 7,74	–	71,0 – 115,0	[15]
20,0 – 75,0	426 – 294	4,66 – 7,86	–	78,66 – 123,46	[8]
30,6 – 79,8	459 – 309	5,373 – 8,090	1,92 – 2,40	–	[9]
25,6 – 85,0	460 – 315	–	1,82 – 2,44	60 – 150	[10]

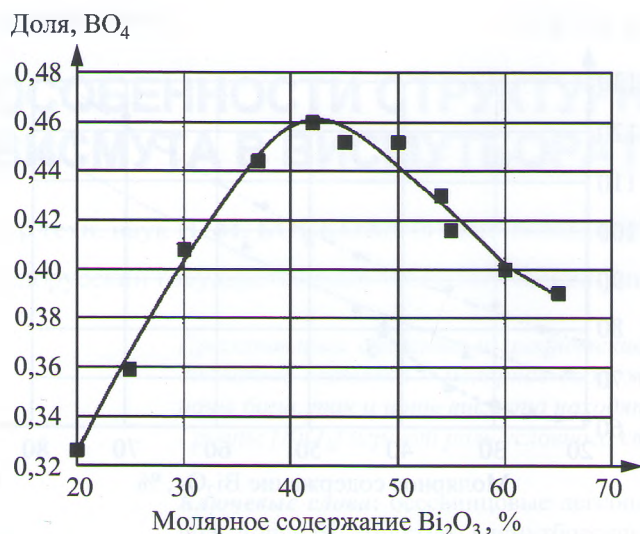


Рис. 4. Доля  $[\text{VO}_4]$  в стеклах системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  от общего количества  $[\text{VO}_3]$  и  $[\text{VO}_4]$

результатам измерений различных авторов ощутимо отличаются друг от друга, хотя направленность изменения свойств с возрастанием содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  сохраняется.

На кривых зависимостей  $t_g$  от состава, построенных по данным работ [8, 9 и 11] (см. рис. 2), выявляется общая закономерность изменения значений  $t_g$  стекол с увеличением молярного содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

При этом заметно плавное снижение  $t_g$  до молярного содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  40 – 45 % и более резкое – при дальнейшем увеличении молярного содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Нелинейность зависимости свойств стекол от состава может свидетельствовать об изменении структурной роли оксида висмута в стеклах – от молярного содержания 20 – 45 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до более высоких значений – 60 – 85 %.

Подобная нелинейность изменения свойств в зависимости от молярного содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  наблюдается и для показателей ТКЛР висмутборатных стекол (см. рис. 3).

Некоторое влияние на характер изменения свойств стекол от состава в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  может оказывать изменение структурного состояния ионов бора, но в этом случае наблюдается иная закономерность: некоторое увеличение доли ионов  $[\text{VO}_4]$  и снижение доли  $[\text{VO}_3]$  при повышении молярного содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  от 20 до 40 – 45 %, а затем резкое снижение доли  $[\text{VO}_4]$  при дальнейшем увеличении содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Соответствующий график, построенный нами по данным работы [11], наглядно демонстрирует различное влияние  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на структурное состояние ионов бора (рис. 4). Но это изменение доли  $[\text{VO}_4]$ , во-первых, проходит

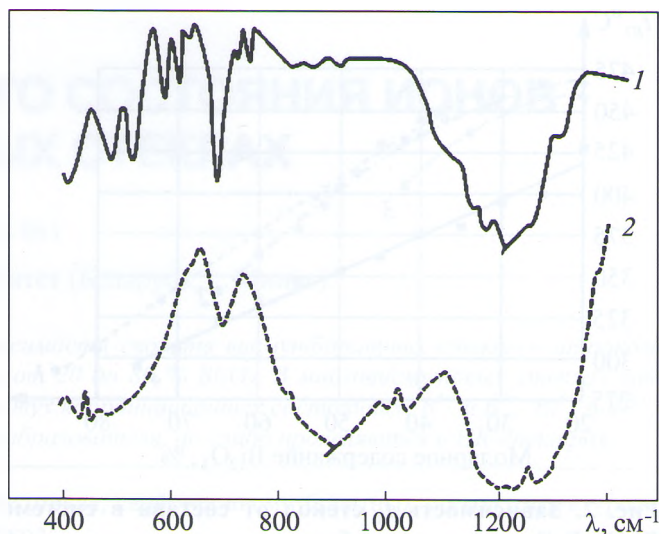


Рис. 5. ИК-спектры соединения  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$  в кристаллическом (1) и стеклообразном (2) состояниях [21]

через максимум при молярном содержании 40 – 45 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , а во-вторых, затрагивает лишь относительно небольшое количество групп  $[\text{VO}_3]$  – от 0,3 до 0,4 долей общего содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Поэтому разную степень влияния  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на свойства висмутборатных стекол в различных областях содержания оксида висмута более обоснованно связывать с различной структурной ролью именно  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Учитывая большой ионный радиус иона  $\text{Bi}$  (0,12 нм), следует ожидать образования групп  $[\text{BiO}_6]$  при введении его в боратную матрицу. Часть кислорода группы  $[\text{BiO}_6]$  отдадут на образование связей  $\text{Bi--O--B}$ , а другую – на перевод групп  $[\text{VO}_3]$  в  $[\text{VO}_4]$ . В этом случае оксид висмута играет роль типичного модификатора.

При высоком молярном содержании  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (свыше 66 %) его роль в структуре стекла меняется. Он перестает отдавать кислород на перевод групп  $[\text{VO}_3]$  в  $[\text{VO}_4]$  и начинает формировать связи  $\text{Bi--O--Bi}$  [5], появление которых возможно лишь при снижении координационного числа  $\text{Bi}$  с 6 до 3 (тригональные пирамиды). При этом такая пирамида состоит из трех ионов кислорода на плоскости и сильно поляризованного иона висмута вне этой плоскости [12]. В этом случае  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  выступает в роли условного стеклообразователя. Однако, как показали структурные исследования висмутборатных стекол, полного перехода групп  $[\text{BiO}_6]$  в  $[\text{BiO}_3]$  не происходит, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии.

Следует отметить, что большинство данных по исследованию структуры висмутборатных стекол относятся к составам с молярным содержанием

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  до 60 % [11, 13 – 18] и лишь отдельные статьи посвящены структуре многовисмутовых стекол с молярным содержанием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  выше 60 % [19 – 22]. Именно в последних более четко проявляется роль  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  как условного стеклообразователя, способного участвовать в формировании стеклообразующей структурной сетки.

Обобщая литературные данные по полосам поглощения в ИК-спектрах висмутборатных стекол, их можно интерпретировать следующим образом:

1200 – 1300  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания связей В–О–В в группах  $[\text{BO}_3]$ ;

900 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания связей В–О–В в группах  $[\text{BO}_4]$ ;

680 – 720  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания связей В–О–В в группах  $[\text{BO}_3]$ ;

450 – 530  $\text{cm}^{-1}$  – колебания связей Вi–О–Вi в октаэдрах  $[\text{BiO}_6]$ .

Лишь в отдельных статьях приводятся данные о возможности проявления полос поглощения при 840  $\text{cm}^{-1}$  [19, 20] как деформационных для групп  $[\text{BiO}_3]$ . Однако в большинстве случаев в спектрах многовисмутовых стекол указанная полоса не наблюдается.

Наиболее информативны в этом плане ИК-спектры соединения  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$  в кристаллическом и стеклообразном состояниях [21]. Молярное содержание  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в нем составляет 66 % (или массовое содержание 91,3 %). Четко проявляется присутствие в его структуре ионов бора в двух координационных состояниях –  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$ , а также формирование в стекле, в отличие от кристаллов, двух типов висмуткислородных групп:  $[\text{BiO}_6]$  – полосы поглощения ниже 500  $\text{cm}^{-1}$  и  $[\text{BiO}_3]$  – слабые полосы при 840 – 864  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5). Учитывая положения Захариасена [22] о катионах-стеклообразователях, характеризующихся именно низким координационным числом (3 или 4), следует признать присутствие групп  $[\text{BiO}_3]$  необходимым условием проявления стеклообразующей роли катионов Вi в многовисмутовых стеклах.

Таким образом, признавая присутствие в многовисмутовых (молярное содержание  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  более 66 %) боратных стеклах следующих типов структурных групп –  $[\text{BO}_3]$ ,  $[\text{BO}_4]$ ,  $[\text{BiO}_6]$  и  $[\text{BiO}_3]$ , но фиксируя отсутствие четких полос поглощения для групп  $[\text{BiO}_3]$ , следует считать колебания последних слабочувствительными в ИК-спектрах. Это может быть связано, во-первых, с сильной поляризацией ионов висмута в тригональных пространственных призмах, а во-вторых, с появлением в такой пирамиде свободной пары электронов [12].

Однако в ряде работ установлена возможность получения висмутсодержащих стекол при полном

отсутствии классических стеклообразователей. Так, стекла получены в различных системах:  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  (молярное содержание  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  65 – 75 %) [23];  $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  70 – 98 %) [3];  $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  67 %) [24];  $\text{CdO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  70 %) [25]. Эти данные также подтверждают роль оксида висмута как условного стеклообразователя, но, по-видимому, при обязательном присутствии групп  $[\text{BiO}_3]$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Бобкова Н. М., Трусова Е. Е.** Разработка составов легкоплавких стекол на основе висмутборатной системы // Стекло и керамика. 2011. № 11. С. 3 – 6.  
[Bobkova N. M., Trusova E. E. Low-melting bismuth-borate glass: composition development // Glass and Ceram. 2011. V. 68. N 11 – 12. P. 349 – 352.]
2. **Bobkova N. M.** Study 5 of the Properties of Bismuth-Bozate System toward how-Melting lead-Free Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2012. V. 38. N 1. P. 180 – 183.
3. **Heynes M. S. R., Rawson H.** Bismuth trioxide glasses // J. Soc. of Glass Technology. 1957. V. 41. P. 347 – 349.
4. **Немилов С. В., Буркова О. Н., Гилев И. С.** // ЖПХ. 1972. Т. 45. № 6. С. 1193.
5. **Imaoka M.** Advances in Glass Technology // VI Intern. Cong. of Glass. 1962. Pt 1. P. 149.
6. **Бреховских С. М.** // Сб. науч. тр. Белорус. политехн. ин-та, 1960. Вып. 86. С. 48.
7. **Bishay A., Maghrabi C.** // Phys. Chem. Glass. 1962. Pt 1. P. 149.
8. **Шабанова Е. Б.** // Тр. Горьковск. политехн. ин-та. 1967. Т. 23. № 4. С. 38.
9. **Iamamoto K., Kumata K., Namikawa H.** // Journ. Cer. Soc. Japan. 1974. V. 82. N 10. P. 538.
10. **Mochida N., Takahashi K., Nakata K., Shibusawa S.** // Journ. Cer. Soc. Japan. 1978. V. 86. P. 317.
11. **Bajaj A., Khanna F., Chen B. et al.** Structural investigation of bismuth borate glasses and crystalline phases // Journ. Non-Crys. Solids. 2009. V. 355. P. 45 – 53.
12. **Maeder T.** Review of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  based glasses for electronics and related applications // Intern. Mat. Reviews. 2013. V. 58. N 1. P. 3 – 40.
13. **Becker P.** Thermal and optical properties of glasses of the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. N 1. P. 74 – 82.
14. **Cheng Y., Xiao H., Guo W., Guo W.** Structure and crystallization kinetics of  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses // Thermodynamica Acta. 2006. V. 444. P. 173 – 178.
15. **Hirayama C., Subarao E.C.** // Phys. Chem. Glasses. 1962. N 3. P. 111 – 115.
16. **Qiao W., Chen P.** Study on the properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$  lead free glass using in the electronic pastes // Glas. Phys. Chem. 2010. V. 36. N 3. P. 1956 – 1960.
17. **Бобкова Н. М., Трусова Е. Е.** Структура висмутборатных стекол с оксидами группы RO по данным ИК-спектроскопии // Стекло и керамика. 2015. № 3. С. 3.  
[Bobkova N. M., Trusova E. E. Structure of Bismuth-Borate Glasses with RO-Group Oxides According to IR Spectroscopy // Glass and Ceram. 2015. V. 72. N 3 – 4. P. 79 – 82.]
18. **Bale S., Roman S., Awasthi A.M., Sathe V.** Role of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content on physical, optical and vibrational studies in  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-$

- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 460. P. 699 – 703.
19. *Baja L., Stefan R., Kiefer W. et al.* Structural investigations of copper doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses with high bismuth oxide content // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 303. N 3. P. 379 – 386.
20. *Pascuta P., Pop L., Rada S. et al.* The local structure of bismuth borate glasses with europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy // J. Maters. Sci. 2008. V. 19. N 5. P. 424 – 428.
21. *Егорышева А. В., Володин В. Д., Скориков В. М.* Стеклообразование в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1397 – 1401.
22. *Бобкова Н.М.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Высшая школа, 2007. С. 245 – 246.
23. *Watanabe T., Nanba T., Miuta Y.* X-ray and neutron scattering study of the structure bismuth oxide glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 297. N 1. P. 73 – 83.
24. *Fu J.* Novel bismuthate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 194. N 1 – 2. P. 207 – 209.
25. *Dumbaugh W.H., Lapp J. C.* Heavy-metal oxide glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 75. N 9. P. 2315 – 2326.

## Информация



## Международный форум «Стекло и современные технологии – XXI»



Международный форум «Стекло и современные технологии – XXI» состоится 11 декабря 2018 г. в Москве, в здании Международной промышленной академии, по адресу: 1-й Щипковский переулок, д. 20.

Организатор проекта – Ассоциация СтеклоСоюз России.

Международный форум является важным событием на стекольном рынке России, стран СНГ, Европы и Азии.

Этот международный проект многие годы сохраняет свою важность, способствует усилению лучших традиций стекольного производства, продвижению, в том числе и на российский рынок, новых технологий, передового опыта производства и обработки стекла.

Президент Ассоциации СтеклоСоюз России Виктор Иванович Осипов отметил, что форум является уникальным инструментом для удовлетворения запросов потребителей различных отраслей промышленности.

Ежегодно в форуме «Стекло и современные технологии – XXI» принимают участие около 200 фирм и предприятий из 17 стран.

Большой интерес к форуму проявили многие зарубежные компании, в том числе: CQ Masso, Glasproduktions-Service GmbH, P-D Refractories CZ, Mogensen GmbH & Co KG, Anton Ohlert, SEFPRO(Saint-Gobain), Binder+Co, COLOROBIA CONSULTING S.r.L., Heye International GmbH, STARA GLASS S.p.A., VMA GmbH, Sklostroj Turnov CZ, s.r.o, LAHTI PRECISION, Buhler AG, Glass Service, a.s., Ross Mould International и др.

Участники международного форума обсудят проблемы и результаты деятельности отрасли в современных условиях, получат актуальную информацию о современных технологиях, примут решение по реализации намеченных планов, в том числе по консолидации производителей и потребителей.

Темы докладов руководителей и специалистов мировой стекольной отрасли, представителей научно-исследовательских институтов и проектных организаций, независимых экспертов затронут все аспекты и направления современной стекольной промышленности:

- Повышение эффективности стекловарения: машины, оборудование, сырье, огнеупоры, печи. Проблемы и решения.

- Технические возможности для увеличения жизненного цикла стекловаренных печей. Современные материалы.

- Проектирование стекольных предприятий от научной мысли до реализации проекта.

- Государственные меры поддержки: российская реальность и мировая практика. Импортзамещение. Экспорт.

- Особенности проектирования, материалы и оборудование для промпеработки. Требования. Экспертные заключения. Развитие потребления.

- Рециклинг. Перспективы промышленного производства сырья на основе стеклобоя. Производство.

- Технологии упаковки стекла и изделий. Логистика. Управление.

- Проблемы применения новых видов изделий из стекла. Наноматериалы. Теплоизоляционные материалы на основе стекла: пеностекло, стекловолоконистые материалы.

- Требования по экологии. Научный подход. Безопасность здоровья нации. Борьба с контрафактом.

- Новые правила регулирования ВЭД в условиях ЕврАзЭС.

- Проблемные вопросы в существующей системе подготовки кадров.

**Приглашаем Вас принять участие  
в работе Международного форума  
«Стекло и современные технологии – XXI»!**

С программой форума можно ознакомиться на портале СтеклоСоюза России [www.steklosouz.ru](http://www.steklosouz.ru)

Пресс-служба СтеклоСоюза