

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 % Bi_2O_3 . В многовисмутовых стеклах как ионы бора, так и ионы висмута находятся в двух координационных состояниях: B^{3+} и B^{4+} , Bi^{3+} и Bi^{6+} . Группы $[\text{BiO}_3]$ играют роль условного стеклообразователя, но слабо проявляются в ИК-спектрах

Ключевые слова: бессвинцовые легкоплавкие стекла, свойства висмутборатных стекол, структурная роль ионов 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 SiO_2 , V_2O_5 , GeO_2 , однако обладает способностью переходить в стеклообразное состояние, например в боратных системах, при молярном содержании Bi_2O_3 до 85 – 90 % и даже более. Это позволяет отнести его к «условным» стеклообразователям.

В табл. 1 приведены данные различных исследователей по предельному содержанию Bi_2O_3 в боратной системе.

Таблица 1. Верхняя граница стеклообразования по содержанию Bi_2O_3 в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$

Предельное содержание Bi_2O_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 PbO , выступает оксид тяжелого металла – 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 SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 и PbO . Эти кривые демонстрируют практически максимальную легкоплавкость висмутборатных стекол по сравнению со стеклами в висмутсодержащих системах с SiO_2 , GeO_2 и PbO . Температура полного

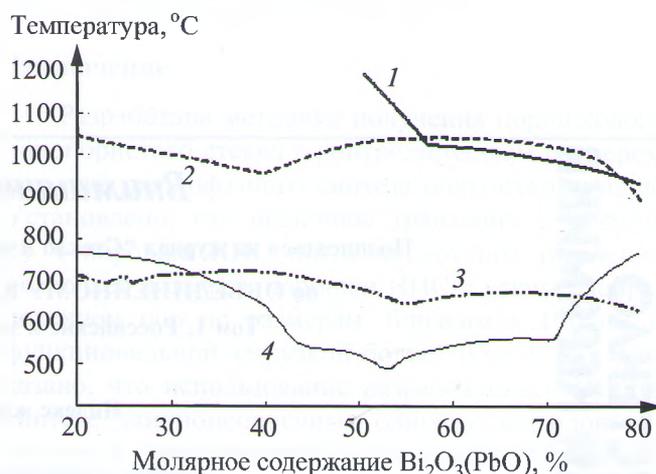


Рис. 1. Кривые ликвидуса бинарных висмутсодержащих систем и системы с оксидом свинца
1 – $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$; 2 – $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$; 3 – $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$; 4 – $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$

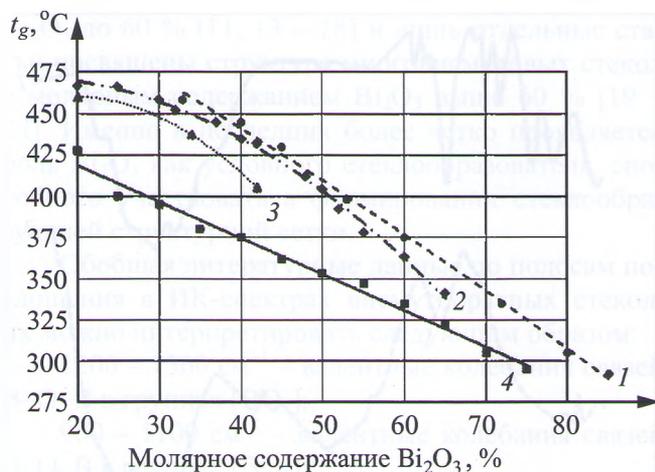


Рис. 2. Зависимость t_g стекол от состава в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ по данным работ 1 – [9]; 2 – [11]; 3 – [13]; 4 – [8]

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 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-

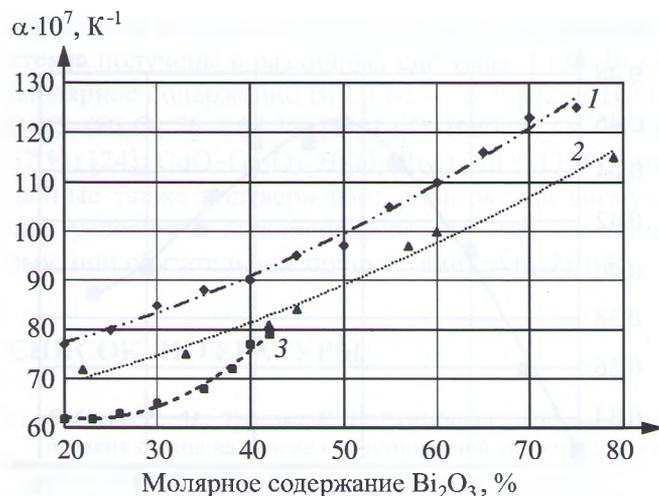


Рис. 3. Зависимость значений $\alpha \cdot 10^7$ стекол от состава в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ по данным работ 1 – [8]; 2 – [14]; 3 – [13]

нейного расширения (ТКЛР) $\alpha \cdot 10^7$ и показатель преломления n_D . Эти данные отражают направленность изменения свойств при увеличении молярного содержания в стеклах Bi_2O_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 Bi_2O_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 Bi_2O_3 %	t_g , $^\circ\text{C}$	d , г/см ³	n_D	$\alpha \cdot 10^7$, 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]

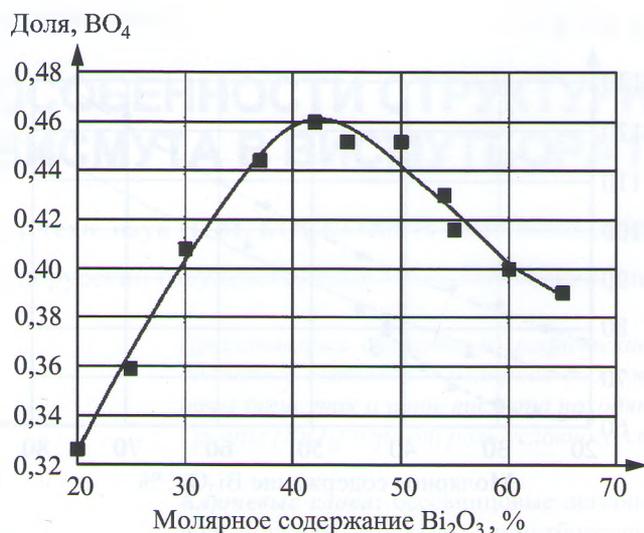


Рис. 4. Доля $[\text{VO}_4]$ в стеклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ от общего количества $[\text{VO}_3]$ и $[\text{VO}_4]$

результатам измерений различных авторов ощути-мо отличаются друг от друга, хотя направленность изменения свойств с возрастанием содержания Bi_2O_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 Bi_2O_3 .

При этом заметно плавное снижение t_g до молярного содержания Bi_2O_3 40 – 45 % и более резкое – при дальнейшем увеличении молярного содержания Bi_2O_3 . Нелинейность зависимости свойств стекол от состава может свидетельствовать об изменении структурной роли оксида висмута в стеклах – от молярного содержания 20 – 45 % Bi_2O_3 до более высоких значений – 60 – 85 %.

Подобная нелинейность изменения свойств в зависимости от молярного содержания Bi_2O_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 Bi_2O_3 от 20 до 40 – 45 %, а затем резкое снижение доли $[\text{VO}_4]$ при дальнейшем увеличении содержания Bi_2O_3 . Соответствующий график, построенный нами по данным работы [11], наглядно демонстрирует различное влияние Bi_2O_3 на структурное состояние ионов бора (рис. 4). Но это изменение доли $[\text{VO}_4]$, во-первых, проходит

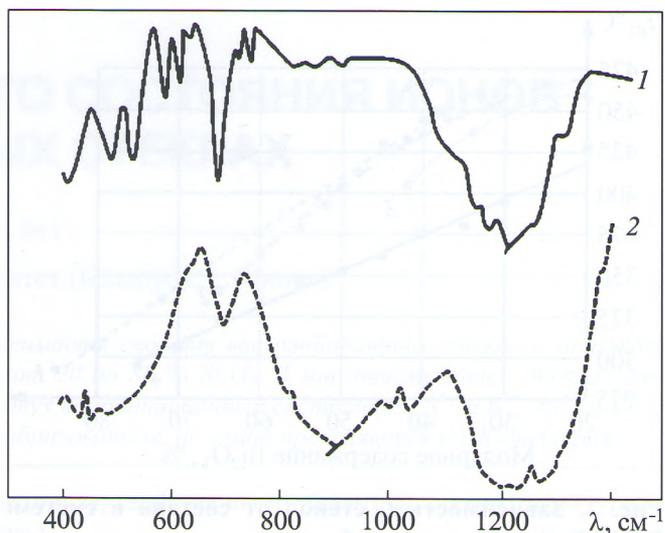


Рис. 5. ИК-спектры соединения $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ в кристаллическом (1) и стеклообразном (2) состояниях [21]

через максимум при молярном содержании 40 – 45 % Bi_2O_3 , а во-вторых, затрагивает лишь относительно небольшое количество групп $[\text{VO}_3]$ – от 0,3 до 0,4 долей общего содержания B_2O_3 .

Поэтому разную степень влияния Bi_2O_3 на свойства висмутборатных стекол в различных областях содержания оксида висмута более обоснованно связывать с различной структурной ролью именно Bi_2O_3 .

Учитывая большой ионный радиус иона 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 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 Bi_2O_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 Bi--O--Bi [5], появление которых возможно лишь при снижении координационного числа 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 Bi_2O_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

Bi_2O_3 до 60 % [11, 13 – 18] и лишь отдельные статьи посвящены структуре многовисмутовых стекол с молярным содержанием Bi_2O_3 выше 60 % [19 – 22]. Именно в последних более четко проявляется роль Bi_2O_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 cm^{-1} – валентные колебания связей В–О–В в группах $[\text{BO}_3]$;

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

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

450 – 530 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 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 Bi_2O_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 cm^{-1} и $[\text{BiO}_3]$ – слабые полосы при 840 – 864 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 Bi_2O_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 Bi_2O_3 65 – 75 %) [23]; $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Bi_2O_3 70 – 98 %) [3]; $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Bi_2O_3 67 %) [24]; $\text{CdO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Bi_2O_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 Bi_2O_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 Bi_2O_3 content on physical, optical and vibrational studies in $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-$

- B₂O₃ 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 Bi₂O₃–B₂O₃ 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 Bi₂O₃–B₂O₃–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

Пресс-служба СтеклоСоюза