

ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ЛЕГКОПЛАВКИЕ СТЕКЛА И СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ ВИСМУТА В НИХ

Н. М. Бобкова (trusovakaterina@mail.ru), Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

Ключевые слова: висмутсодержащие боратные стекла, термическое расширение, температура размягчения, структурные висмуткислородные группы, валентное состояние ионов висмута

Key words: bismuth-containing borate glasses, thermal expansion, initial softening point, structural bismuth oxygen group, valence state of bismuth

Интерес к применению Bi_2O_3 при синтезе легкоплавких стекол проявляется в основном с точки зрения его использования в качестве компонента легкоплавких стекол, эмалей и припоев. Наибольший объем исследований выполнен в стеклообразующих системах $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при содержании Bi_2O_3 от 5 до 60 мас. % [1–11]. Все полученные в этих системах стекла характеризуются относительно высоким ТКЛР – в пределах $(100-120) \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ и низкой температурой размягчения – 380–450 °С. Предпосылками для получения легкоплавких стекол в висмутсодержащих системах служат сверхлегкоплавкие эвтектики: в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ – с температурой плавления 646 и 622 °С при соотношении $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ соответственно 1:1 и 4:1, а также в тройной системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ – с температурой плавления 600 °С при содержании (в мас. %): BaO 31,2, Bi_2O_3 27,3, B_2O_3 41,5 [12].

К сожалению, во всех указанных работах основное внимание уделяется свойствам стекла, а не их структуре и возможному структурному состоянию ионов висмута в них. Некоторые данные о структуре висмутборатных стекол в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ содержатся в работе [13], однако анализ структурного состояния непосредственно ионов висмута отсутствует.

В последнее время активизировались исследования висмутсодержащих стекол не только как легкоплавких стекол, но и с точки зрения их структурных особенностей. Именно изучению структурного состояния висмута в высококремнеземистом стекле посвящена работа [14]. Исследованы XAFS спектры кварцевых стекол, легированных Bi_2O_3 . Составы стекол находились в пределах (в мол. %): SiO_2 94–99, Al_2O_3 0,7–7, Bi_2O_3 0,3–3. Кроме того, были получены спектры кристаллического $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Расчетные радиусы первой и второй координационных сфер $\text{Bi}-\text{O}$ в стеклах составляют соответственно 2,1 и 2,3 Å. Первое значение соответствует связи $\text{Bi}^{5+}-\text{O}$, второе – связи $\text{Bi}^{3+}-\text{O}$, что сравнимо с расстоянием $\text{Bi}-\text{O}$ в типичных кристаллах, включающих ионы Bi^{3+} и Bi^{5+} . Сделан вывод о том, что ионы висмута в стеклах могут существовать в обоих состояниях (Bi^{3+} и Bi^{5+}).

Более широко представлены исследования, посвященные структурному состоянию ионов висмута в боратных стеклообразных системах. Свойства и структура бессвинцовых висмутборатных стекол в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ рассмотрены в работе [15]. Содержание основных компонентов составляло (в мас. %): Bi_2O_3 50–65, B_2O_3 20–40, BaO 5, 10 и 15. Все стекла дополнительно содержали 1,5 мас. % Al_2O_3 и 5 мас. % ZnO . Для стекол ряда разрезов с различным соотношением оксидов BaO , Bi_2O_3 и B_2O_3 были определены температуры стеклования и размягчения (соответственно T_g и T_s), ТКЛР и удельное объемное электрическое сопротивление в интервале 80–200 °С. В пределах изученных разрезов T_g стекол изменяется от 458 до 481 °С, а T_s – от 450 до 512 °С, причем обе величины убывают с ростом отношения $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ и возрастают с ростом отношения $\text{BaO}/\text{B}_2\text{O}_3$. Пределы изменения ТКЛР от $65,3 \cdot 10^7$ до $76,3 \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$, удельного сопротивления – от 10^{13} до $10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Исследование структуры стекол методом ИК-спектроскопии показало, что стекла построены из базовых структурных единиц $[\text{BiO}_3]$, $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$, причем, по утверждению авторов работы [15], Bi^{3+} входит в состав структурной сетки стекла при высоком содержании в стекле Bi_2O_3 (55–60 мас. %). Предлагаемая авторами расшифровка полос поглощения в ИК-спектрах опытных стекол приведена ниже [15].

Полосы	Отнесение
430 см^{-1} (слабая), 470–490 см^{-1} (слабая)	Колебание связи $\text{Bi}-\text{O}$
530 см^{-1} (слабая)	V_4 – колебание тетраэдров $[\text{BO}_4]$
700 см^{-1} (слабая)	Деформационные колебания $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ связей в $[\text{BO}_3]$

Плечо при 840 см ⁻¹	Симметричные валентные колебания связей Bi–O в [BiO ₃] единицах
≈ 1000–1050 см ⁻¹	Мода V ₁ тетраэдров [BO ₄]
Плечо при 1240–1250 см ⁻¹	Валентные колебания B–O в [BO ₃] единицах
≈ 1380–1400 см ⁻¹	Мода V ₃ планарных структурных единиц [BO ₃]
≈ 1620–1640 см ⁻¹ (слабая)	Деформационная мода колебаний OH
≈ 500 см ⁻¹ (слабая)	R ²⁺ –O колебания

Предполагаемое наличие в бариевовисмутборатных стеклах структурных групп [BiO₃] (плечо при 840 см⁻¹) вызывает сомнение, поскольку ионный радиус иона Bi³⁺ равен 0,12 нм и, следовательно, минимальное координационное число иона висмута по кислороду вряд ли может быть меньше 6. Кстати, на указанных в работе [15] спектрах плечо при 840 см⁻¹ не является. Для групп [BiO₆] активная полоса поглощений в ИК-спектрах не обнаружена. Кроме того, авторы высказывают предположение, что при увеличении содержания Bi₂O₃ свыше 60 мас. % в системе BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ оксид висмута меняет свою роль от модификатора к стеклообразователю и способствует образованию висмутатной структуры, построенной структурными единицами [BiO₆], что приводит к уменьшению T_g и T_s и увеличению ТКЛР. Однако следует учесть, что висмут относится к тяжелым элементам и при молярной массе Bi₂O₃ 466 г/моль количество оксида висмута в исследованных стеклах при переводе 60 мас. % в мольные проценты составляет всего 16 мол. %, поэтому наличие чисто висмутатной структуры в этом случае едва ли возможно.

Отнесение полос поглощения в области 430 и 470–490 см⁻¹ к колебаниям связи Bi–O можно признать правомерным, что подтверждается данными работы [11], согласно которым основной вклад в ИК-спектрах висмуткислородных соединений вносят колебания висмуткислородных полиэдров в области $\nu < 500$ см⁻¹.

В статье [15] приводятся также данные для расчета теоретических значений ТКЛР по формуле $\alpha = \sum P_i \cdot \bar{\alpha}_i$, где P_i – мольная доля компонента, а $\bar{\alpha}_i$ – удельные факторы для каждого компонента. В качестве удельных факторов предложены следующие значения, по-видимому, для чисто боратных стекол (со ссылкой на данные А. А. Аппена): 150 для BaO, 130 для Bi₂O₃ и 55 для B₂O₃ (очевидно, умноженные на 10⁷ K⁻¹).

В работе [16], посвященной изучению стекол в системе Bi₂O₃–B₂O₃, отмечается, что висмут присутствует в стеклах в виде структурных групп [BiO₆], а не [BiO₃]. С этим утверждением можно согласиться.

Результаты исследования структуры висмутборатных стекол приведены также в статье [17]. Методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и на основе ультразвуковых измерений на частоте 4 МГц модифицированных висмутборатных стекол определены упругие свойства и температура Дебая для стекол состава xRO·30Bi₂O₃·(70-x)B₂O₃, где x изменялся от 0 до 30 мол. %, а в качестве RO выступали оксиды ZnO и BaO. Установлено, что RO включается преимущественно в боратный каркас с образованием структурных единиц [BO₄]. Анализ данных об изменении плотности и молярного объема с ростом содержания RO показал, что [BO₄]-единицы связаны с катионами R²⁺ плотнее, чем с положительными узлами в Bi₂O₃-каркасе.

Стеклообразующая способность барийвисмутборатных расплавов рассмотрена в работе [18]. Построена диаграмма стеклообразования в системе BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ в зависимости от скорости охлаждения расплавов и температуры ликвидуса. Выявлена стеклообразующая способность расплавов всех известных двойных и тройных соединений изученной системы. Все тройные соединения в этой системе имеют низкие температуры ликвидуса (695–885 °C) и образуют стабильные стекла.

При исследовании структуры свинцововисмутовых стекол состава xEr₂O₃(100-x)[72Bi₂O₃·25PbO·3Ag₂O] (x = 0–20), легированных Er₂O₃ и Ag₂O, установлено, что каркас структуры стекол и стеклокерамики состоит из структурных единиц [BiO₃], [BiO₆], [PbO₃] и [PbO₄]. Добавление Er₂O₃ стабилизирует структуру стекла и стеклокерамики. Ионы Er³⁺ играют роль модификатора. Термообработка при 650 °C приводит к кристаллизации фаз Bi₂O₃ и PbO_{1,44} [19].

В работе [20] установлена вероятность получения прозрачного оптического стекла с высоким содержанием Bi₂O₃ (до 90 мас. %), содержащего 0,1% TeO₂ или SeO₂, а также

RO-компоненты, где R – Zn, Ba, Sr, Ca и Mg, а R₂O – Li₂O, Na₂O, K₂O. В качестве примера приведен состав (в мас. %): Bi₂O₃ 87,53, TeO₂ 4,74, SiO₂ 2,40, ZnO 2,11, SrO 1,03, BaO 0,61, Li₂O 1,19. В этом случае несомненна роль Bi₂O₃ как стеклообразователя.

Особенности легирования висмутборатных стекол трехвалентными ионами рассмотрены в статье [21]. Стекла составов 40Bi₂O₃–59B₂O₃–1R₂O, где R – Al, Y, Nd, Sm, Eu; 40Bi₂O₃–60B₂O₃; 37,5Bi₂O₃–62,5B₂O₃; 38Bi₂O₃–60B₂O₃–2Al₂O₃ были получены путем охлаждения расплавов. Преобладающей фазой во всех закристаллизованных образцах оказалось соединение Bi₃V₅O₁₂. Введение малых количеств легирующих оксидов трехвалентных элементов существенно влияет на кристаллизационные свойства висмутборатных стекол, приводя к образованию метастабильной фазы BiVO₃. Характерно, что во всех этих соединениях ион висмута имеет заряд 3⁺.

Согласно ИК-спектрам висмутборатных стекол, приведенным в работе [22], к группам [BiO₆] отнесены полосы поглощения в области ниже 500 см⁻¹ (461–463 см⁻¹). Никаких полос в области 840 см⁻¹ не выявлено.

Таким образом, обобщение представленных данных позволяет сделать вывод о том, что в висмутборатных стеклах ионы висмута могут находиться в разновалентном состоянии (Bi³⁺ и Bi⁵⁺), однако первое более предпочтительно. Основные преобладающие структурные единицы – [BiO₆], хотя высказываются предположения о возможном образовании групп [BiO₃], что теоретически маловероятно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ржевуская Т. Л., Цыбульская Г. В., Ходский Л. Г. Стекла системы BaO–PbO–Bi₂O₃–B₂O₃ как основа легкоплавких эмалей // Вести АН БССР. Хим. науки. – 1987. – № 4. – С. 101–104.
2. Процессы кристаллизации и фазовый состав легкоплавких ситаллоцементов / Н. М. Бобкова, Г. Е. Рачковская, А. Г. Смоленская [и др.] // Катализируемая кристаллизация стекла. – М.: ГИС, 1986. – С. 73–75.
3. Синтез легкоплавких стекол для диэлектрических защитных покрытий интегральных схем / И. А. Раков, А. П. Молочко, Н. П. Соловей [и др.] // Приборостроение. – 1988. – № 10. – С. 38–41.
4. Стекло для стеклокристаллических композиций / П. С. Шустер, М. И. Завгарова, Н. М. Веребейчик [и др.] // Стекло и керамика. – 1987. – № 10. – С. 24–25.
5. Заявка 62-52141 Япония, МКИ С 03 С8/14. Стекло для низкотемпературного спаивания / Кобаяси Кэйдзи. – Оpubл. 06.03.87.
6. Изучение физико-химических свойств свинцово-висмутовых стекол / Г. Е. Рачковская, А. И. Зинович, О. П. Иванов [и др.] // Химия и химическая технология. – 1988. – № 2. – С. 143–147.
7. А. с. 1542923 СССР. Электромодуль / Н. Н. Ермоленко, И. Н. Савелов, Р. Л. Татур [и др.]. – Оpubл. 15.02.90, Бюл. № 6.
8. Исследование свойств легкоплавких стеклоприпоев / He Fend, Tan Gang-jian, Chen Jin-shu [et al.] // J. Wuhan Univ. Technol. – 2009. – Vol. 31, № 11. – P. 16–19.
9. Дубовик Б. А. Легкоплавкие стеклоприпои в системе PbO–Bi₂O₃–B₂O₃–ZnO // Приборостроение. – 1988. – № 10. – С. 44–45.
10. Заявка 62-2546 Япония. Стекло с низкой температурой растекаемости / Кобаяси Кэйдзи. – Оpubл. 03.04.87.
11. Егорышева А. В., Володин В. Д., Скориков В. М. Стеклообразование в системе BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 11. – С. 1397–1401.
12. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. – Л.: Наука, 1965. – Т. 1. – С. 152; 1974. – Т. 4. – С. 420.
13. Сетиня Я. Я., Архипов Н. М. Свойства и структура висмутоборатных стекол // Неорганические стекла, покрытия и материалы. – Рига: Рижский политехн. ин-т, 1989. – С. 64–70.
14. Local Structures of Bismuth Ion in Bismuth-Doped Silica Glasses Analyzed Using Bi L_{III} X-Ray Absorption Fine Structure / Ohkura Takashi, Fujimoto Yasushi, Nakatsuka Masahiro [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90, № 11. – P. 3596–3600.
15. Кьяо В., Чен П. Свойства бессвинцовых BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ стекол, используемых в пастах для электронной промышленности // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 3. – С. 376–383.
16. Cheng Yin, Xiao Manning, Guo Wenming. Influences of La³⁺ and Er³⁺ on structure and properties of Bi₂O₃–B₂O₃ glass // Ceram. Int. – 2008. – Vol. 34, № 5. – P. 1335–1339.

17. Dovveidar H., Saddeek Yasser B. FTIR and ultrasonic investigation on modified bismuth borate glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 2009. – Vol. 355, № 6. – P. 348–354.
18. Оганесян М. Р., Оганесян Р. М., Князян Н. Б. Взаимосвязь между стеклообразованием, температурой ликвидуса и скоростью охлаждения барийвисмутборатных расплавов // Химическая технология. – 2009. – № 8. – С. 466–469.
19. XRD and FTIR structural investigation of erbium-doped bismuth-lead-silver glasses and glass ceramics / Bosca Maria, Pop Lidia, Borodi Gheorghe [et al.] // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 479, № 1–2. – P. 579–582.
20. Заявка 10200750172 Германия. Optisches Glas / Nagaoka Atsushi. – Оpubл. 30.04.08.
21. Effect of doping trivalent ions in bismuth borate glasses / Bajaj Ami, Khanna Atul, Kulkarni Narendra K. [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92, № 5. – P. 1036–1043.
22. Бобкова Н. М. Висмутборатные системы как основа для получения бесвинцовых легкоплавких стекол // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 1. – С. 186–190.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КАОЛИНОВ

Т. А. Караваяев (karavayev@meta.ua), Киевский национальный торгово-экономический университет, Украина;

В. А. Свицерский, Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев, Украина

Ключевые слова: алюмосиликатный наполнитель, каолин, удельная поверхность, белизна, физико-химические свойства

Key words: silica-alumina filler, kaolin, specific surface, whiteness, physicochemical properties

В лакокрасочной промышленности алюмосиликатные наполнители используют для выполнения специфических функций в разных композициях и покрытиях, в том числе в водно-дисперсионных красках. Физико-химические свойства поверхности наполнителей являются важными параметрами при их применении в составе водно-полимерных систем.

К числу основных представителей алюмосиликатов относится каолин, который состоит преимущественно из каолинита или подобных глинистых минералов аналогичного состава. В естественном или обогащенном состоянии каолин имеет белый или почти белый цвет и пригоден для использования в производстве керамики, бумаги, резины, лакокрасочных материалов и т. д. На Украине распространены преимущественно первичные каолины, основные запасы которых связаны с каолиновой провинцией Украинского щита, где разведано более 1000 месторождений и проявлений разного масштаба. В стране сосредоточено около 10% мировых запасов каолина. По запасам этого сырья Украина уступает только США, Великобритании и Китаю [1].

Каолины широко применяют в промышленности при изготовлении разнообразной продукции. В производстве лакокрасочных материалов их используют в качестве пластинчатого наполнителя. Ввиду значительных запасов и объемов добычи каолинов на Украине уже проводились их исследования [2, 3], однако они были направлены на применение каолинов как силикатных наполнителей в кремнийорганических, алкидных и других лакокрасочных композициях на органических растворителях.

Нами проводятся комплексные исследования свойств этих материалов с точки зрения их использования в составе водно-полимерных систем, структурообразование покрытий из которых имеет свою специфику, отличную от специфики структурообразования композиций на органических растворителях. Исследованы дисперсность, структура и физико-химические свойства каолинов украинских месторождений [4, 5].

Цель данной статьи – освещение результатов изучения свойств поверхности каолинов как алюмосиликатных наполнителей водно-дисперсионных красок. Объектами исследования были каолины крупнейших промышленных месторождений Украины: Глуховецкого месторождения, каолин марок КС-1 и КССК (фирма-производитель ЗАО «Глуховецкий каолиновый комбинат», г. Глуховцы Винницкой обл.), Просяновского месторождения, каолин марок КС-1, КНФ-86, П-2 (ООО «Проско Ресурсы», г. Просяная Днепропетровской обл.), Турбовского месторождения, каолин-сырец (г. Турбов Винницкой обл.), Катериновского месторождения, ще-