Получаване на стъкла оцветени с пигменти на някои редкоземни елементи

Драгостин Маринов, Цветан Димитров

A Receive glass colored with pigments of rare earth elements*: The report dealt with issues related to opportunities for spectacular colored glass with pigments based on rare earth elements. The purpose of development is to create a suitable glass and study the influence of phase pigment additive, the color and some basic physical and mechanical properties of glass.*

The results of the report can be used for the collection of highly colored glasses for small series and unique pieces of glass, and glass for imitation gemstones.

Key words: *glass, coloured of glass, pigments, trace earthly.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Получаването на завършен, естетически вид на стъкларските изделия се оказва важна и нелека технологична задача. Постоянният стремеж към разнообразие и уникалност доведе до разработка на нови видове цветни стъкла.

В доклада се третират въпроси, свързани с възможности за ефектно оцветяване на стъкла с пигменти на основата на редкоземни елементи. Целта на разработката се свежда до създаване на подходящо стъкло и изучаване влиянието на въведени пигментни добавки, върху цвета и някои основни физични, механични свойства на стъклата.

Резултатите от доклада могат да се използват при получаване на високохудожествени цветни стъкла, предназначени за малки серии и уникални стъклени произведения, както и за стъкла за имитация на скъпоценни камъни. При тези стъкла е препоръчителна широка и интересна цветова гама, възможности за допълнителна обработка като шлифове, ажурни рисунки и други. Тази област от стъкларското производство все още не е достотъчно развита у нас, при което липсва опит и умения, както при някои високо развити в това отношение държави като Германия, Чехия, Словакия и Франция.

Стъклата, оцветени с оксиди на редкоземлени елементи се отличават с висока светопрозрачност във видимата част на спектъра, уникални цветови характеристики - тонове, чистота и яркост на цвета. Те не трябва да се подлагат на соларизация и в някои случаи е необходимо да имат двойно оцветяване в зависимост от източника на осветление, много често флуорисцират, както и не на последно място да притежават добри физико-механични свойства [1-5].

ИЗЛОЖЕНИЕ

За осъществяване на целите е необходимо да се подбере състав на подходящо нискотопимо стъкло, което да задоволява определени физико-механични и най-вече оптични изисквания. На базата на собствени проучвания в качеството на изходен състав на стъкло се спираме на състав с индекс I_2, посочен на таблица 1. Този състав се предпочете от серия изходни стъкла (I_1-I_3) поради това, че полученото стъкло е достатъчно нискотопимо (T_{soft} – 465°C) и безцветно – без никакви цветови нюанси [6].

Изходните стъкла са синтезитани в корундови тигли при максимална температура 1400°C и изотермична задръжка 4 часа. Тази сравнително дълга задръжка беше проведена за да се гарантира добро хомогенизиране и избистряне на стъклото. Следва внимателно темпериране на стъклата в предварително нагрята до 450°C пещ, в продължение на 3 часа. С това се цели намаляне до възможно малка степен остатъчните напрежения на получените стъкла поради това, че същите се подлагат на допълнителна механична обработка – рязане, шлайфане и полиране.

Като изходни компоненти при синтеза на стъклата са ползвани химически реактиви с висок клас на чистота, за да се гарантира повторяемост на резултатите.

Таблица 1.

Химичен състав на изходни стъкла

Компненти, %	Стъкло - индекс, съдържание		
	I_1	I_2	I_3
Na_2O	5.5	5.5	5.5
K_2O	4.5	4.5	4.5
B_2O_3	10.5	14.5	12.5
ZnO	20.5	37.5	39.5
BaO	-	20.0	-
PbO	20.0	-	20.0
SiO_2	30.0	20.0	18.0
T_{soft}, ^oC	495	465	455

Алкалните и алкалоземните оксиди се въвеждат в шихтата под формата на съответните карбонати. Особено внимание в изходните компоненти се обръща на съдържанието на онечиствания от желязни и титанови съединения.

Таблица 2.

Вид и количество на оцветяващите добавки

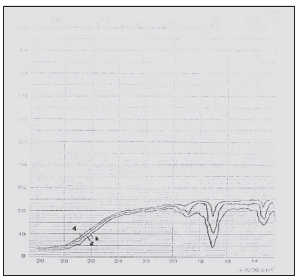
Стъкло-индекс	Оцветители, %			
	Nd_2O_3	Pr_2O_3	CoO	NiO
I_{211}	0.5	-	-	-
I_{212}	2.0	-	-	-
I_{213}	4.0	-	-	-
I_{214}	2.0	-	1.0	-
I_{215}	2.0	-	-	1.0
I_{221}	-	0.5	-	-
I_{222}	-	2.0	-	-
I_{223}	-	4.0	-	-
I_{224}	-	2.0	1.0	-
I_{225}	-	2.0	-	1.0

Целта на изследванията в работата е да се изучи влиянието на количеството на добавки от оксиди на редкоземлени елементи в чисто състояние и в комбинации с други традиционни оцветители върху свойствата и по-специално на цвета на нискотопимо стъкло. Първоначално бяха проведени изследвания за намиране на подходящ ниско температурен състав на стъкло, което да отговаря на няколко основни показателя. Преди всичко същото трябва да бъде безцветно и без никакви цветови нюанси. Установи се,че съставите съдържащи оловен оксид дори и в не големи количества (до 20%) не са съвсем безцветни, а притежават жълтеникав отенък. Това ни задължи като нискотипим компонент да ползваме бариев оксид.

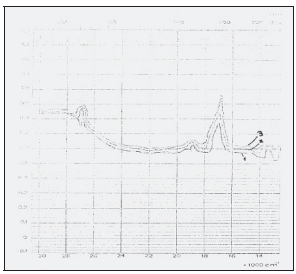
Бяха проведени изследвания с въвеждане на два оксида на редкоземлени елементи - Nd_2O_3 и Pr_2O_3, в количества от 0,5 до 4%, както и в комбинация с добавки от CoO и NiO. На таблица 2 са посочени количествените отношения на основните и допълнителни добавки. Същите се внасят в изходните стъкларски шихти като съответните карбонати.

На получените две серии стъкла бяха определени някои от основните свойства - плътност, микротвърдост, коефициент на линейно термично разширение и оптичните свойства - оптична плътност и светопропускливост. Резултатите от изследванията са отразени на таблица 3. На получените цветни стъкла бяха определени и цветови характеристики на основата на т.н. компараторен метод т.е. чрез сравняване с цветови еталони.

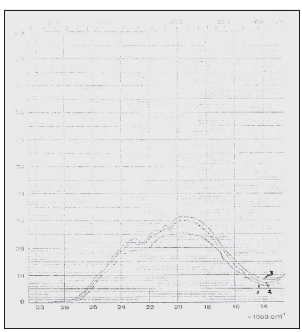
Синтезираните стъкла бяха подложени на спектрофотометрични изследвания. На фиг.фиг 1 и 2 показани получените зависимости на светопропускане и съответно оптична клътност на неодимсъдържащите стъкла, а на фиг. фиг. 3 и 4 – същите характеристики за празеодимсъдържащите стъкла.



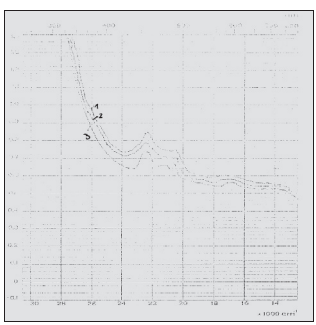
Фиг.1. Светопропускливост на стъкла- 1-I_{211}, 2 - I_{212}, 3- I_{213}



Фиг.2. Оптична плътност на стъкла- 1-I_{211}, 2 - I_{212}, 3- I_{213}



Фиг.3. Светопропускливост на стъкла- 1-I_{221}, 2 - I_{222}, 3- I_{223}



Фиг.4. Оптична плътност на стъкла- 1-I_{221}, 2 - I_{222}, 3- I_{223}

На неодимсъдържащите стъкла са характерни три ивици на пропускане във видимата част на спектъра при дължина на вълната 440, 590 и 750 nm . Стъклата, оцветени с оксида на неодим имат във видимата част на спектъра виолетов цвят, образуват от виолетови, сини, червени и къси ивици жълто-зелените лъчи. В резултат на това виолетовият цвят се явява допълнителен. Характерно в случая се наблюдава и явлението двойственост, наречено дихроизъм, т.е. преливане на цветовете. За празеодимсъдържащите стъкла във видимата част на спектъра са характерни осем ивици на поглъщане като най-характерните са разположени в зелената, жълто-зелената и червената област на спектъра.

Изучавайки кривите на оптична плътност на разработените стъкла активирани с различни количества Nd_2O_3 се установи, че всички стъкла имат аналогично разположение на максимумите на поглъщане. Като най-голям се оказва при дължина на вълната 590 nm [7].

Аналогично е и изследването на светопропускане (фиг.1), при което съществува само един ясно изразен минимум при дължина на вълната 590 nm. В случая се наблюдава добро потвърждение на теоретичните постановки за всички изследвани неодимсъдържащи стъкла абсорбцията е в границите 530-590 nm дължина на вълната. Ето защо тези стъкла имат виолетов до пурпурен цвят с интензитет повишаващ се със завишаване количеството на Nd_2O_3.

Таблица 3

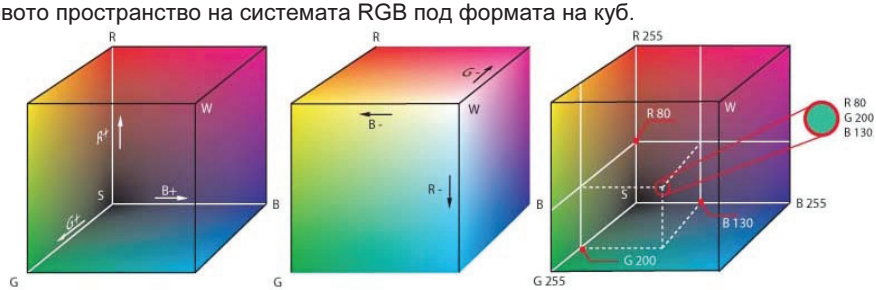
Физични и термични свойства на синтезираните стъкла

Стъкло, Индекс	Плътност, kg/m^3	H_V, MPa	КЛТР $\alpha_{(20\text{-}300oC)}$. 10^7,$^oC^{-1}$	Оптична Плътност	
				D	λ,nm
I_2	3785	4325	80	-	-
I_{211}	3790	-	-	0.77	590
I_{212}	3805	4315	82	0.84	590
I_{213}	3830	4345	83	0.96	590
I_{221}	3795	-	-	0.74	445
I_{222}	3810	4335	81	0.78	445
I_{223}	3840	4325	82	0.85	445

При празеодимсъдържащите стъкла имаме ясно изразен един максимум на оптична плътност D при дължина на вълната 445 nm. (фиг. 4). На фиг. 3 е отразено широк максимум на светопропускане в границите от 490 до 550 nm дължина на вълната, което отново е потвърждение на теоретичните основи на цветообразуване. Всички празеодимсъдържащи стъкла имат красив зелен цвят, повишаващ интензитета си с завишаване количеството на добавката от Pr_2O_3.

При комбинации с други традиционни оцветители като CoO и NiO, ефектните цветове от съответните чисти оксиди на редкоземлени елементи се губят и се получава цветът на допълнителния оксид, напр. с CoO - синьо оцветяване, с NiO- оранжево-червено оцветяване. Това показва, че ефектни цветове и отенъци се получават само с чисти оксиди на редкоземлени елементи.

Цветът е един от най-важните показатели за качеството на оцветените стъкла. Оцветените вещества поглъщат и преобразуват светлинни лъчи с определена дължина на вълната във видимата част на спектъра, което се дължи на атомния им строеж. Чрез системите CIEL*a*b*, ICCRGB, CIExyY и CIEXYZ се определят цветове не само на пигменти, но и на други материали, което показва че тези системи са универсални и имат широко приложение. На фиг. 5 е представено цветовото пространство на системата RGB под формата на куб.



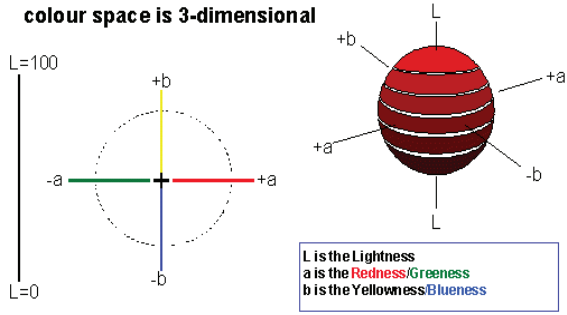
Фиг. 5 Цветовото пространство на системата RGB под формата на куб

В системата CIELab цветовите координати са съответно :

- L* - яркост, L*=0 - черен цвят, L*=100 - бял цвят
- a* - зелен цвят (-) / червен цвят (+)
- b* - син цвят (-) / жълт цвят (+)

Цветовото пространство на система CIELab е представено на фиг.6.

Цветовите характеристики на синтезираните стъкла са определени с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. Резултатите от изследването са представени в таблица 4, като същите са конвертирани в графичните международни цветови системи: CIEL*a*b*, ICCRGB, CIExyY, CIEXYZ [8-12].



Фиг.6 Визуален макет на цветовите характеристики на цветова система CIELab

Таблица 4.

Цветови характеристики на разработените стъкла

Стъкло, Индекс	L*	a*	b*	RGB 0-255	CIE xyY	CIE XYZ
I_{211}	90	35	-12	255,204,255	0.32, 0.27, 76.30	09.43, 76.30, 113.25
I_{212}	85	35	-23	255,190,255	0.31, 0.26, 66.01	79.12, 66.01, 104.28
I_{213}	77	35	-25	233,168,237	0.31, 0.25, 51.53	62.96, 51.53, 86.66
I_{214}	71	21	-28	187,163,225	0.28, 0.25, 42,19	47.22, 42.19, 76.76
I_{221}	92	-76	52	64,255,126	0.28, 0.50, 80.70	44.94, 80.70, 32.90
I_{222}	86	-80	49	0,249,116	0.26, 0.51, 67.99	35.37, 67.99, 27.79
I_{223}	80	-79	38	0,231,123	0.25, 0.49, 56.68	28.53, 56.68, 28.22
I_{224}	78	-80	29	0,226,136	0.23, 0.47, 53.21	26.14, 53.21, 32.07

На изследваните стъкла беше проследено изменението на плътността на изследваните стъкла като и при двете серии стойностите на същата в малка степен се повишават. Това е в резултат от въвеждането на тежки компоненти в състава на стъклото.

Микротвърдостта на изследваните стъкла е в границите 4300-4400 MPa, което е в резултат на това, че в стъклата има компоненти като ZnO, BaO, които понижават микротвърдостта. С въвеждане на добавките от редкоземлени елементи микротвърдостта не се променя значително.

При двете серии изследвани стъкла се забелязва минимално повишаване на стойностите на коефициент на линейно термично разширение с повишаване на количеството на оксидите на редкоземлени елементи . Това се оказва потвърждение на теоретичните постановки, тъй като оксидите на редкоземлени елементи имат високи стойности на парциален коефициент на линейно термично разширение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осъществено беше оцветяване на нискотопимо, предварително разработено безцветно стъкло с пигменти на основата на редкоземни елементи. Установи се, че получените цветове и нюанси не могат да бъдат постигнати чрез други традиционни оцветители. Доказа се, че при комбинации на оцветяване с оксидите на Nd_2O_3 и Pr_2O_3 съвмесно с други оцветители, като CoO и NiO в количества до 1%, същите могат да препокрият характерното ефектно оцветяване с чисти оксиди на редкоземлени елементи. Установени са цветовите характеристики на получените стъкла по метода на сравняване с еталони, и същите са конвертирани в различни международни цветови системи. Установено беше, че използваните оксиди на

редкоземлени елементи за оцветяване на стъклата въздействуват и за изменение на тяхните основни свойства - повишават плътността и коефициент на линейно термично разширение.

Разработените оцветени с оксиди на редкоземлени елементи стъкла, с успех могат да се използуват за високохудожествени предмети или стъкла имитиращи скъпоценни камъни.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ковчук С., В.А.Федорова, А.П.Гайдук, Использование редкоземелъные елементов для производство цветного стекла, М., Высшая школа,1982.

[2] Д. Георгиев, Б. Богданов, Художествено декориране на керамични изделия, Изд. «Балтика 2002», Бургас, 204 стр, 2007.

[3] Georgiev D., G. Jordanov**,** Art Glazes, Second Balkan Conference on glass science and Technology, 14th conference on glass and ceramics, 2003, Varna, Proceedings, vol.1.Glass, 254-257.

[4] Георгиев Д. Д.Гогов, Изследвания върху получаване на пигменти на основата на редкоземни елементи, Доклади на международна научна сесия „Управлние и образование" , Университет „Проф.д-р Ас.Златаров", Бургас, 2007, кн. 2, том 3, 306-309.

[5] Георгиев Д., Г.Йорданов, Получаване на художествени раку глазури, Сборник доклади от Международна научна конференция „Стара Загора, 2004", т.V, 170-174.

[6] Georgiev D., I. Chomakov, B. Bogdanov, Viscosity Behaviour of Cristalizing Glass- Forming Melts, Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, Vol. 57, N 12, 2004, 55-60.

[7] Dimitrov Tz.,Study of ceramic pigments from the ZrO_2 – SiO_2 – Fe_2O_3 system, Bol. Soc. Esp. Ceram.Vidrio,42,[4], 2003, 235-237.

[8] Д. Георгиев, Д. Добруджалиев, Н. Колева - Автоматизиран подход за проектиране на цветни глазури и емайли, *Научни трудове на Университет "Ангел Кънчев" – Русе*, т .47, с. 8, 2008, 7 - 14.

[9] ISO/CIE 10526-1991, CIE standard colorimetric illuminants, 1991.

[10] CIE Chromaticity Diagram, EPS Graphic, http//www.fho-emden.de/ ~hoffmann/ciesuper.tht

[11] Color-Matching Function RGB, EPS Graphic, http//www.fho-emden.de/~hoffmann/matchrgb.tht

[12] Color-Matching Function XYZ, EPS Graphic, http//www.fho-emden.de/~hoffmann/matchxyz.tht

За контакти:

Ас. Драгостин Маринов, РУ"Ангел Кънчев" Филиал Разград, катедра „Химия и химични технологии"; e-mail: marinov_dr@mail.bg

Доц. д-р Цветан Димитров, РУ"Ангел Кънчев" Филиал Разград, катедра „Химия и химични технологии"; e-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Докладът е рецензиран.