

Министерство высшего и среднего специального
образования БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Инженер С.Г.Ковчур



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСИ ПРАЗЕОДИМА В
ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ Co , Mn и Cr НА СПЕКТРАЛЬНУЮ АБСОРБЦИЮ
И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

(350 - Технология силикатов)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

М и н с к 1 9 6 9

Библиотека ВГУ



Работа выполнена в Проблемной лаборатории Белорусского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института.

Промышленное внедрение стекол, окрашенных окисью празеодима в сочетании с CoO , NiO и Cr_2O_3 , осуществлено в 1963 г. на стекольном заводе им. Ф. Э. Дзержинского Министерства промышленности стройматериалов БССР, а на Гусевском хрустальном заводе и опытном заводе института стекла (Гусевский филиал) Министерства промышленности стройматериалов РСФСР проведены опытные варки стекол, окрашенных Pr_2O_3 в сочетании с CoO , NiO и Cr_2O_3 .

Научные руководители :

Лауреат Ленинской премии, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор И. И. КИ - ТАЙГОРОДСКИЙ.

Кандидат технических наук, доцент Н. М. БОБКОВА.

Официальные оппоненты :

Доктор технических наук, профессор Ю. Я. ЭЙДУК.

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник ГОИ Г. О. КАРАПЕТЯН.

Ведущее предприятие - Борисовский стекольный завод им. Ф. Э. Дзержинского.

Автореферат разослан "20" января 1969 г.

10 часов. Защита диссертации состоится "21" февраля 1969 г. в

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БПИ.

Ученый секретарь Совета
кандидат технических наук, доцент

М. И. КУРПАН

ВВЕДЕНИЕ

В решениях XXIII съезда Коммунистической партии Советского Союза сказано, что систематическое повышение качества выпускаемой продукции является обязательным требованием развития экономики.

Изделия бытовой посуды должны отличаться высоким качеством стекла, разнообразием ассортимента, наличием гаммы цветов и оттенков окрашенных стекол, повышенными эксплуатационными свойствами и т.д.

Получение гаммы цветных стекол определяется свойствами красителей, которые вводятся в стекломассу.

Применение соединений редкоземельных элементов с целью получения гаммы цветов и оттенков окрашенных стекол, особенно в сочетании с другими красителями, позволит значительно облегчить поставленные задачи.

Хотя окислы редкоземельных элементов находят все более широкое применение в стекольной промышленности, вопросы применения празеодима отдельно, а также в сочетании с другими молекулярными красителями и влияния его на оптические и некоторые физико-химические свойства изучены недостаточно.

Настоящая работа ставит своей целью :

1. Исследовать влияние Pr_2O_3 в сочетании с окислами Co , Ni и Cr на спектральную абсорбцию хрустальных и натриево-кальциевосиликатных стекол.

2. Исследовать влияние химически чистой окиси празеодима в отдельности, а также в сочетании с другими красящими окислами на основные физико-химические и оптические свойства стекол.

3. Разработать некоторые теоретические вопросы, касающиеся цветовых и оптических характеристик окрашенных стекол.

4. Синтезировать и внедрить в производство экономически более выгодные составы хрустальных стекол.



5. Разработать и внедрить в производство технологию варки, выработки и обработки изделий из стекол, легированных Pr_2O_3 и его концентрационными композициями с молекулярными красителями : окислами Co , Ni и Cr .

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, шести глав, приложения и библиографии в количестве 160 наименований.

Обзор литературы

Несмотря на обилие сведений в литературе по редкоземельным элементам, применению окислов редкоземельных элементов в стеклоделии посвящены лишь отдельные исследования. В этой области известны работы И. Леффлера, А. Клиффарда, В. Вейля, И. Иоста, Р. Виккери, П. Сельвуда, Г. Рассела, И. Брандфорда, Ф. Тромба, К. Хампеля, О. Хервурда, К. Гарнера и др.

Изучению силикатов и стекол, содержащих редкоземельные элементы, посвящены работы советских ученых : В. В. Варгина, И. И. Китайгородского, К. С. Евстропьева, Н. А. Торопова, Г. О. Карапетяна, Т. И. Вейнберг, К. Т. Бондарева, М. А. Царицына и др. авторов.

В. В. Варгиным и Г. О. Карапетяном изучено поведение церия в стеклах в зависимости от их состава, концентрации, а также воздействия радиации.

И. И. Китайгородский и М. В. Артамонова провели исследования по изучению влияния добавок Pr_2O_3 на некоторые свойства бариевых, фосфорных и свинцовых стекол.

Т. И. Вейнберг изучались люминесцирующие стекла с редкоземельными элементами, а также спектральное поглощение стекол, окрашенных неодимом.

Г. С. Богдановой, М. Н. Царицыным исследованы спектральная абсорбция стекол для светофильтров, окрашенных окислами церия и титана.

Работы Н. А. Юдина и Э. М. Сырицкой посвящены синтезу и исследованию стекол, окрашенных концентратами окислов редкоземельных элементов.

Большой интерес представляет обзор Г. О. Карапетяна и А. Л. Рейшахрита, посвященный изучению стеклянных сред как мате-

риалов для оптических квантовых генераторов.

Вопросы структуры стекла с точки зрения вхождения в него активатора рассматриваются в ряде работ К.С.Евстропьева и Н.А.Торопова.

Известны также работы Ю.В.Рогожина, Б.И.Когана, А.К.Яхкинда, М.С.Генриха, И.В.Пица и др.

Из обзора литературы следует, что систематические исследования стекол, окрашенных Pr_2O_3 и другими редкоземельными элементами в сочетании с другими красителями, не проводились как в СССР, так и за рубежом. Поэтому в основу настоящей работы положено исследование влияния химически чистой окиси празеодима в качестве лагирующих добавок и в сочетании с CoO , NiO и Cr_2O_3 на оптические и физико-химические свойства некоторых силикатных стекол.

В литературном обзоре подробно рассмотрены также сведения о природе цвета и теории спектральной абсорбции стекол.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование светопропускания стекол в видимой части спектра проводилось на спектрофотометре СФ-4А на образцах размером $25 \times 10 \times 2$ мм. Цветовые характеристики окрашенных стекол, цветовой тон λ и чистота цвета P определялись по их цветовым координатам X , Y и Z на цветовом треугольнике, а определение показателя преломления стекол проводилось иммерсионным методом.

Плотность стекол измеряли методом гидростатического взвешивания.

Коэффициент термического расширения и температура начала размягчения определялись по кривым термического расширения стекол, полученных на dilatометре "Chevenard".

Химическую устойчивость стекол определяли порошковым методом к действию дистиллированной воды и к $2N$ раствору соды.

Определение кристаллизационной способности производилось градиентным методом. Варку стекол проводили в газовой печи при температурах $1440-1450^\circ C$. Для варки стекол применяли сырьевые ма-

териалы и красители марки "ХЧ".

Составы стекол для исследования применялись следующие (вес %): свинцово-калиевое стекло № I: $51 SiO_2$, $30 PbO$, $3 BaO$, $3 ZnO$, II K_2O , $2 Na_2O$.

Малосвинцовое стекло № 2: $60,2 SiO_2$, $9,8 PbO$, $7 BaO$, $3 ZnO$, $3 CaO$, $1,5 V_2O_5$, $14 K_2O$, $1,5 Na_2O$.

Известковонатриевое стекло № 3: $74,5 SiO_2$, $9 CaO$, $4 K_2O$, $11,75 Na_2O$, $0,75 Na_2O$ (селитра).

В качестве красителей применяли CoO , NiO , Cr_2O_3 и Pr_2O_3 следующих концентраций сверх 100 вес.частей основного состава: CoO - 0,001; 0,005; 0,0075; 0,05; 0,075; 0,01;

NiO - 0,025; 0,05; 0,075; 0,25; 0,50; 0,075; Cr_2O_3 - 0,015; 0,03; 0,06; 0,15; 0,30; 0,60; Pr_2O_3 - I; 2; 3; 6; 9; 12. Стекла окрашивались отдельно упомянутыми окислами и в сочетании $CoO + Pr_2O_3$; $NiO + Pr_2O_3$; $Cr_2O_3 + Pr_2O_3$.

Всего исследовано шесть серий окрашенных стекол в количестве 189 составов.

В результате лабораторных варок была получена серия окрашенных в разные цвета и оттенки стекол.

В основу исследований спектральных свойств стекол положен метод спектрофотометрического анализа, который основывается на законах поглощения. На основании спектральных законов поглощения нами разработан метод расчета некоторых оптических характеристик.

Для достижения максимальной точности при измерении оптической плотности D необходимо, чтобы отношение $\frac{4D}{D}$ было минимальным.

Оптическая плотность D равна

$$D = \lg J_0 - \lg J, \quad (I)$$

где J_0 и J - величины фототока соответственно для оптически прозрачной и измеряемой сред.

Дифференцируя уравнение (1) по J :

$$\frac{dD}{dJ} = - \frac{tge}{J} . \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) получаем :

$$\frac{dD}{D} = - \frac{tge \cdot 10^{-2}}{J_0 \cdot D} \Delta J . \quad (3)$$

Уравнение (3) показывает, что относительная ошибка является функцией от D и пропорциональна величине $\frac{10^{-2}}{D}$.

Другим источником ошибок при измерениях оптической плотности является влияние коэффициента отражения r .

Определив r , можно найти показатель преломления n :

$$n = \frac{1 + \sqrt{r}}{1 - \sqrt{r}} .$$

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СТЕКЛА И ПЕРЕМЕННЫХ КОЛИЧЕСТВ РАЗЛИЧНЫХ КРАСЯЩИХ ОКИСЛОВ НА СПЕКТРАЛЬНУЮ АБСОРБЦИЮ СТЕКОЛ

Анализ кривых спектрального пропускания кобальтовых стекол I/I - 9/I показывает, что все эти стекла прозрачны для фиолетовых, синих и крайних красных лучей, сильно поглощают зеленые, желтые, оранжевые и оранжево-красные лучи и имеют три максимума поглощения с длиной волны 545, 593 и 647 нм.

Все стекла этой серии имеют устойчивый синий цвет, что согласуется с данными В.В.Варгина, В.Вейля и Б.Лонга, т.е. ион кобальта в этих стеклах находится в виде решеткообразователя $[CoO_4]$.

Анализируя кривые пропускания стекол I0/I - I8/I, окрашенных соединениями никеля, приходим к выводу, что сдвиг равновесия между двумя окрашивающими центрами $[NiO_4]$ и $[NiO_6]$ выявляется четче, чем у аналогичных кобальтовых стекол, и зависит только от исходного состава. Поэтому мы рекомендуем для изучения факторов, влияющих на равновесие между координационными центрами при влиянии состава стекла, применять в качестве индикатора не кобальтовые, а никелевые стекла.

Для хромовых стекол I9/I - 27/I характерны три максимума поглощения с длинами волн 453, 660 и 690 нм, а минимум поглощения расположен в зеленой части спектра при $\lambda = 554$ нм.

Установлено, что спектральное светопропускание хромовых стекол зависит в основном от состава исходного стекла. Эта

зависимость проявляется в смещении полос поглощения в фиолетовой, синей и красной частях спектра.

Сдвиг максимума поглощения стекол 20/1, 21/1, 24/1 с синей части спектра в фиолетовую мы связываем со слабой структурой свинцовых стекол и специфическими особенностями B_2O_3 . Вхождение структурных групп $[BO_3]$ в структурную решетку тетраэдров $[SiO_4]$ уменьшает симметрию электрических полей, окружающих каждый окрашивающий центр хрома. Наличие избыточных красящих центров хрома в стеклах 20/1, 21/1 и 24/1, относительно слабая структура их, по нашему мнению, приводит к образованию красящих ионных комплексов $[CrO_4]$, которые и являются причиной сдвига максимума поглощения. Характерной особенностью хромовых стекол 19/1 - 27/1 является высокое пропускание в красной области спектра.

У празеодимовых стекол 28/1 - 39/1 поглощение света происходит в узком диапазоне 430 - 490 нм в синей части спектра. Для всех празеодимовых стекол характерны четыре полосы поглощения: три из них расположены в синей части спектра и одна - в желтооранжевой с длиной волн 442, 468, 480 и 590 нм, и все они имеют весьма высокое пропускание фиолетовых, синих, зеленых, желтых, оранжевых и красных лучей (до 90%).

По вопросу о красящей силе окиси празеодима в иностранной литературе имеются противоречивые сведения. И. Лёффлер рекомендует вводить Pr_2O_3 в состав стекла не более 1 г на 100 г стекла. А В. Стирки, наоборот, считает минимальным количеством для окрашивания стекла Pr_2O_3 применять 2,5 - 7 г на 100 г стекла.

Выполненные нами исследования стекол, окрашенных Pr_2O_3 в количестве от 1 до 12 г на 100 г стекла, показали, что с увеличением концентрации окиси празеодима интенсивность окрашивания увеличивается почти пропорционально.

Все празеодимовые стекла имеют одни и те же максимумы и минимумы поглощения без их сдвигов в сторону коротких или длинных лучей, а характер кривых спектральной абсорбции остается одинаковым для всех исследованных составов стекол.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СТЕКЛА НА СПЕКТРАЛЬНУЮ
АБСОРБЦИЮ СТЕКОЛ, ОКРАШЕННЫХ ОКИСЬЮ ПРАЗЕОДИМА В
СОЧЕТАНИИ С ДРУГИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Анализ кривых спектральной абсорбции свинцовых стекол $I/2 - I/5$; $2/2 - 2/5$; $3/2 - 3/5$ и натриевокальциевых стекол $7/2 - 7/5$; $8/2 - 8/5$; $9/2 - 9/5$, окрашенных $Pr_2O_3 + CoO$, показывает, что все кривые пропускания этих стекол симпатны друг другу и состоят из двух частей. Первая часть в диапазоне длин волн $400 - 500$ нм соответствует кривым пропускания стекол, окрашенных Pr_2O_3 , а вторая часть в интервале длин волн $500 - 750$ нм соответствует кривым пропускания стекол, окрашенных CoO . Светопропускание стекол, окрашенных $Pr_2O_3 + CoO$, такое же, как и для стекол, окрашенных отдельно Pr_2O_3 при $\lambda - 400 - 500$ нм и отдельно CoO в интервале длин волн $500 - 750$ нм, а сдвигов максимумов поглощения с изменением концентраций Pr_2O_3 и CoO для одного и того же состава стекла не наблюдается.

Особенности кривых спектрального пропускания свинцовых и натриевокальциевых стекол, окрашенных $Pr_2O_3 + CoO$, мы объясняем, во-первых, отсутствием в этих стеклах сложных окрашивающих комплексных соединений ионов Pr и Co ; во-вторых, тем, что во всех стеклах Co находится в виде синего окрашивающего решеткообразующего комплекса $[CoO_4]$, а Pr в этих стеклах находится в виде трехвалентного иона.

Свинцовокальциевые стекла $10/2 - 10/5$ с содержанием $0,25$ г на 100 г стекла NiO и Pr_2O_3 от 3 до 12 г на 100 г стекла имеют три максимума поглощения в синей части спектра при $\lambda - 442, 468$ и 480 нм, что соответствует кривым пропускания стекол, окрашенных Pr_2O_3 , четвертый максимум поглощения расположен в желтой области спектра при $\lambda - 580$, а пятый - в красной области при $\lambda - 640$ нм, т.е. мы имеем комбинированные кривые, первая часть которых в интервале длин волн $400 - 500$ нм соответствует кривым пропускания стекол, окрашенных Pr_2O_3 , а вторая часть в интервале $500 - 750$ нм - кривым пропускания, окрашенных одной закисью никеля. Но максимумы поглощения на комбинированных кривых в диапазоне $400 - 500$ нм значительно сгла-

жены и приближены друг к другу по вертикали, сдвигов же в сторону коротких или длинных волн не наблюдается. Увеличение концентрации Pr_2O_3 и NiO приводит к уменьшению пропускания по всему спектру для стекла IO/5, а в интервале длин волн 440 - 660 нм и вовсе равно нулю. Стекла этой серии прозрачны лишь частично для фиолетовых и красных лучей. Это означает, что в свинцово-калиевых стеклах IO/2 - IO/5 никель находится в виде фиолетового окрашивающего комплекса $[NiO_4]$, в то время как в стекле I никель без Pr_2O_3 находится в виде желтого окрашивающего комплекса $[NiO_6]$. Pr_2O_3 , по нашему мнению, способствует упрочению структуры свинцовосодержащих стекол.

Дальнейшее увеличение концентрации NiO в свинцовосодержащих стеклах I2/2 - I2/5 до 0,60 г на 100 г стекла в сочетании с Pr_2O_3 приводит к уменьшению пропускания по всему спектру, а максимумы поглощения во всех стеклах вообще отсутствуют. Эти стекла прозрачны лишь для крайних красных лучей при λ - 700-750 нм. Стекла IO/5, II/2 - II/5 и I2/2 - I2/5 имеют кривые пропускания, характерные для стекол, окрашенных только фиолетовым комплексом $[NiO_4]$, который играет в этих стеклах роль решетки-образователя, это означает, что также как и у окрашенных стекол $Pr_2O_3 + CoO$, у стекол, окрашенных $Pr_2O_3 + NiO$, отсутствуют сложные окрашивающие комплексы. На спектральную абсорбцию кальциевонатриевых стекол I6/2 - I6/5; I7/2 - I7/5 и I8/2 - I8/5 Pr_2O_3 в сочетании с NiO оказывает аналогичное влияние, как и на свинцовые стекла.

Свинцовокалиевые стекла I9/2 - I9/5, 20/2 - 20/5 и 2I/2-2I/5 имеют три максимума поглощения в синей части спектра при λ - 442, 468 и 480 нм, что соответствует кривым пропускания стекол, окрашенных Pr_2O_3 . Как и для некоторых никелевых стекол, все три максимума поглощения синей области спектра для стекла I9/5 значительно сглажены по вертикали. Кроме того, они имеют два максимума поглощения в красной области спектра при λ - 660 и 690 нм, что соответствует кривым пропускания стекол, окрашенных одной окисью хрома. Для стекла I9/3 заметен максимум поглощения при λ - 590 нм, который переходит в попусу поглощения для стекла I9/5 с увеличением концентрации

Pr_2O_3 до 12 г на 100 г стекла. Отсутствием сложных комплексов ионов Pr и Cr мы объясняем появление полосы поглощения в стеклах 19/3 и 19/5 при λ - 590 нм для четвертого максимума поглощения, характерного для чистого празеодимового стекла.

Кривые пропускания стекол 21/4 и 21/5, также как и кривые пропускания стекол 20/1 и 21/3, окрашенных Cr^{3+} , накладываются друг на друга. Разница в светопропускании стекол 21/4 и 21/5 по всему видимому спектру составляет не более 1,5%. Это свидетельствует о том, что добавка в свинцовые стекла Cr_2O_3 более 0,30 г на 100 г стекла, а Pr_2O_3 более 3 г нецелесообразна вследствие ограниченной растворимости Cr_2O_3 .

Сдвигов максимумов поглощения свинцовокальциевых стекол, окрашенных $Pr_2O_3 + Cr_2O_3$, характерных свинцовым стеклам 20/1, 21/1, окрашенных Cr_2O_3 , не наблюдается. Это явление мы связываем с упрочением структуры свинцовосодержащих стекол Pr_2O_3 (как и никелевых) и увеличением симметрии электрических полей, окружающих окрашивающий центр хрома.

На спектральные характеристики натриевокальциевосиликатных стекол 25/2 - 25/5, 26/2 - 26/5 и 27/2 - 27/5 окись празеодима в сочетании с Cr_2O_3 оказывает аналогичное влияние, как и на свинцовосодержащие стекла.

Отличительной особенностью стекол, окрашенных $Pr_2O_3 + Cr_2O_3$ от стекол, окрашенных только Cr_2O_3 , является то, что состав стекла и изменение концентраций красителей не приводит к смещению полос поглощения в фиолетовой, синей и красной частях спектра.

ЦВЕТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКРАШЕННЫХ СТЕКОЛ

Результаты расчетов цветовых характеристик стекол, окрашенных окисью празеодима, показаны в таблице I.

Цветовые характеристики стекол, окрашенных Pr_2O_3

Номер стекла	К-во Pr_2O_3 г/100 г стекла	Цветовые координаты стекол			Чистота цвета в %, (P)	Цветовой тон в нм (λ)	Цвет стекла
		X	Y	Z			
28/I	3	0,369	0,376	0,255	21,8	557,7	желто-зеленый
31/I	12	0,402	0,446	0,152	60,0	571,4	желто-зеленый
36/I	3	0,356	0,381	0,263	20,2	563,8	желто-зеленый
39/I	12	0,400	0,429	0,171	55,6	572,8	желто-зеленый

Анализ таблицы I показывает, что :

1. Исходный состав стекла практически оказывает несущественное влияние на цветовые координаты, чистоту цвета и цветовой тон стекол, окрашенных одинаковыми количествами Pr_2O_3 .

2. Все свинцовокалиевые, малосвинцовые и натриевокальциевые стекла, окрашенные Pr_2O_3 , на цветовом графике находятся в желто-зеленой области спектра, т.е. эти стекла окрашены в желто-зеленый цвет с различными оттенками в зависимости от содержания в стекле Pr_2O_3 .

Цветовые координаты и чистота цвета значительно отличаются у свинцовокалиевых и кальциевонатриевых стекол с одинаковым содержанием Pr_2O_3 и CaO , а сочетание 0,05% окиси кобальта и 12 г Pr_2O_3 на 100 г стекла у свинцовокалиевого стекла I/5 и кальциевонатриевого стекла 7/5 приводит к сдвигу синих лучей в крайнюю голубую область видимого спектра на 13 нм. Для остальных стекол этой серии цветовой тон соответствует синим лучам видимого спектра.

На основе свинцовых и натриевокальциевых стекол с использованием NiO в сочетании с Pr_2O_3 в различных соотношениях получена гамма различно окрашенных стекол. Цветовые характеристики этих стекол изменяются в большом диапазоне в зависимости не только от соотношения красящих окислов, но и от ис-

ходного состава стекла. Например, для свинцовокалиевого стекла 10/2 с содержанием 0,25 г $NiO + 3г Pr_2O_3$ на 100 г стекла цветовой тон λ соответствует оранжевым лучам, а для кальциево-натриевого стекла 16/2 с теми же концентрациями красителей цветовой тон соответствует желтым лучам и сдвинут в сторону коротких лучей на 5,2 нм.

Особенностью цветовых характеристик стекол, окрашенных $NiO + Pr_2O_3$, является то, что при определенных соотношениях NiO и Pr_2O_3 получаются чистые пурпурные цвета с чистотой цвета до 100%. Так, свинцовокалиевое стекло 10/5 окрашено в чистый пурпурный цвет с чистотой цвета $P = 87\%$ и цветовым тоном $\lambda = 510$ нм, а свинцовокалиевое стекло 12/5 и известково-натриевое стекло 18/5 имеют чистоту цвета, равную 100% при цветовом тоне 523 и 508 нм.

Сочетание окиси празеодима с Cr_2O_3 в качестве красителей дает серию желто-зеленых стекол различной интенсивности окрашивания, за исключением стекла 19/5, цветовой тон которого находится в оранжевой части спектра. Усиление желто-зеленого окрашивания у стекол этой серии мы объясняем совпадением первого максимума абсорбции Cr^{3+} при $\lambda = 451$ нм с избирательной полосой спектрального поглощения в синей части спектра иона Pr^{3+} .

Исходный состав стекла и изменение концентрации красящих окислов Cr_2O_3 и Pr_2O_3 оказывают существенное влияние на изменение цветовых характеристик стекол этой серии.

Мы считаем, что применение цветового графика для промышленных стекол, а особенно для стекол с малым содержанием красителей, дает возможность уточнять их цвет по цветовому тону λ . Последнее обстоятельство играет очень важную роль для промышленной технологии изделий сортовой посуды и особенно для декоративно-художественных стекол, т.к. визуально определить цвет стекла в случае применения нескольких красящих окислов практически невозможно.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ОКСИ ПРАЗЕОДИМА
НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

О влиянии окиси празеодима на некоторые физико-химические свойства силикатных стекол можно судить по таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Оптические, термические характеристики и плотность
празеодимовых стекол

Номера стекол	Плотность г/см ³	Показатель преломления № Д	Термостойкость, °С	$\alpha \times 10^7 \frac{1}{\text{град.}}$
I	3,251	1,570	89,8	94,72
28/I	3,313	1,577	90,8	93,82
29/I	3,351	1,584	90,0	92,95
30/I	3,429	1,595	92,4	92,35
31/I	3,452	1,604	97,0	91,61
2	2,751	1,531	95,6	97,50
32/I	2,801	1,539	96,0	96,4
33/I	2,859	1,550	98,2	94,92
34/I	2,903	1,557	101,0	93,82
35/I	3,002	1,566	105,0	91,91
3	2,452	1,513	102,2	89,14
36/I	2,500	1,521	105,4	87,65
37/I	2,504	1,531	108,0	86,45
38/I	2,557	1,553	113,0	84,74
39/I	2,604	1,542	116,0	83,87

Из таблицы 2 видно, что с увеличением содержания Pr_2O_3 в силикатных стеклах их оптические и термические характеристики значительно улучшаются. Увеличение показателя преломления празеодимовых стекол происходит почти пропорционально увеличению Pr_2O_3 . Это обстоятельство мы объясняем увеличением плотности празеодимовых стекол благодаря четко выраженной тен-

денции, проявляемой Pr , встраиваться в структурную решетку стекол подобно Al и B .

Как известно, на термические свойства силикатных стекол первостепенное действие оказывают PbO и щелочные окислы.

Влияние щелочей на перциальные свойства PbO А.А. Аппен объясняет способностью их сильно разрыхлять структуру свинцовых стекол.

Однако разрыхлению структурной решетки стекол препятствуют ионы Me^{2+} и $Me^{3+,4+}$, в особенности, имеющие малый ионный радиус и большой ионный потенциал. В связи с этим весьма целесообразно вводить в состав стекол Pr_2O_3 , который подобно Al_2O_3 в значительной степени препятствует разрыхлению структуры, вызванному щелочами.

При сопоставлении полученных значений коэффициентов термического расширения стекол с их термической устойчивостью подтверждается общеизвестное положение, что более термостойкими являются стекла с пониженным коэффициентом термического расширения.

При изучении кристаллизационных свойств обращает на себя внимание малосвинцовое стекло 2, а также стекла 32/1 - 35/1, легированные Pr_2O_3 . Особенностью у этих стекол является отсутствие даже признаков кристаллизации в виде кристаллизационной пленки в интервале 600 - 1200°C при выдержке в течение трех часов.

Исследуемые стекла по химической устойчивости относятся ко второму гидролитическому классу.

АНАЛИЗ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

При анализе и интерпретации обнаруженных зависимостей и особенностей исследуемых стекол обращено внимание на сходство спектральных характеристик водных растворов, содержащих Pr , соединения PrF_3 и стекол, окрашенных Pr . При этом учитывались также такие факторы, как интенсивность окрашивания и величина силы поля компонентов, входящих в состав стекла, координационное число красителей в зависимости от основного состава, природа и концентрация другого красителя, характер спектров окрашенных стекол и т.д.

Более глубокое размещение достраивающихся электронов у редкоземельных элементов оказывает незначительное влияние на изменение химических свойств этой группы элементов, т.е. цвет соединений Pr остается практически независимым от природы атома, с которыми он соединяется. Это подтверждается тем фактом, что обнаружена полная аналогия между водными растворами, соединением PrF_3 и стеклами, окрашенными Pr .

У празеодимовых стекол, как мы предполагаем, происходит частичное изоморфное замещение тетраэдров $[SiO_4]$ в кремнекислородном каркасе стекол тетраэдрами $[PrO_4]$. Но тетраэдр $[PrO_4]$ неравноценен тетраэдру $[SiO_4]$, так как $[PrO_4]$ несет на себе один лишний отрицательный заряд. Этот заряд может быть компенсирован зарядом иона натрия или калия. В этом случае ионы щелочей не будут разрыхлять связи $Si-O-Si$, а вероятно, будут располагаться вблизи тетраэдра $[PrO_4]$ и это обстоятельство повлечет за собой укрепление кремнекислородного скелета празеодимовых стекол и, следовательно, уменьшение термического расширения, увеличение плотности, улучшение химической устойчивости и в целом упорядочение структуры этих стекол.

Интерпретирован и целый ряд других экспериментальных фактов: влияние состава стекла на равновесие комплексов $[CoO_4 - CoO_6]$, $[NiO_4 - NiO_6]$ и $Cr_2O_3 - CrO_3$; зависимость цвета от основного состава, зависимость цветовых координат, цветового тона и чистоты цвета от спектральной абсорбции, интенсивность окрашивания от концентрации красителей и их соотношения. Классифицированы цвета стекол в зависимости от избирательного поглощения монохроматических лучей.

Результаты исследования стекол шести серий, легированных Pr_2O_3 в сочетании с CoO , NiO и Cr_2O_3 , позволили сделать вывод, что наиболее целесообразно и экономически выгодно применять состав стекла 2 для получения хрустальных изделий сортовой посуды, а также изделий имитирующих драгоценные камни. Состав стекла 2 пригоден как для производства изделий из неокрашенного стекла, так и окрашенного.

Разработана промышленная технология варки, выработки и обработки стекол, окрашенных Pr_2O_3 в сочетании с CoO , NiO

и Cr_2O_3 . Характерно, что при варке стекол с Pr_2O_3 исключены все обесцвечиватели. Кроме того, с введением Pr_2O_3 в свинцово-калиевые и натриевокальциевые стекла становятся более длинными. Этот факт обуславливает улучшение выработочных свойств празеодимовых стекол.

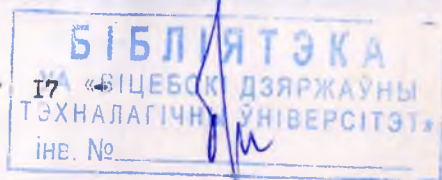
ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных лабораторных и промышленных варок стекол синтезирован и внедрен в производство химический состав малосвинцового стекла, который по своим химическим, термическим и кристаллизационным свойствам значительно превосходит свинцовокалиевое стекло с содержанием окиси свинца, равным II,27 мол.%. Светопропускание всех окрашенных малосвинцовых стекол выше свинцовокалиевых в видимой области спектра с одинаковыми концентрациями красителей.

2. В работе проведено исследование спектральных, цветовых и оптических характеристик и физико-химических свойств стекол различных составов, окрашенных Pr_2O_3 с сочетанием Pr_2O_3 с CoO , NiO и Cr_2O_3 : спектральной абсорбции в диапазоне длин волн 400 - 750 нм, показателя преломления, чистоты цвета, цветового тона, цветовых координат, плотности, коэффициента термического расширения, термостойкости, кристаллизационных и химических свойств. Наиболее интенсивное окрашивание получено у свинцовокалиевых и у малосвинцовых стекол, которые и рекомендованы для получения бытовых и высокохудожественных изделий, а также изделий, имитирующих драгоценные камни.

3. Исследована зависимость интенсивности окрашивания и цветовых характеристик стекол от природы красителей, их сочетаний и концентраций. Определены оптимальные количества и сочетания красителей с целью получения стекол с заданными цветовыми характеристиками.

4. Предложены формулы для достижения максимальной точности при измерении оптической плотности D .



5. На основе исследований физико-химических свойств силикатных стекол, окрашенных Pr_2O_3 отдельно и в сочетании с другими красителями, установлено, что Pr_2O_3 в этих стеклах ведет себя подобно Al_2O_3 , т.е. укрепляет и стабилизирует кремнекислородный скелет празеодимовых стекол вследствие частичного изоморфного замещения тетраэдров $[SiO_4]$ тетраэдрами $[PrO_4]$ и, следовательно, улучшает их оптические, физические и химические свойства.

6. На основании кривых спектральной абсорбции установлено, что ионы с большой силой поля K^+ , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} повышают интенсивность окрашивания силикатных стекол.

7. Установлена характерная особенность окрашенных силикатных стекол: характер кривых спектрального пропускания в фиолетовой, синей и голубой областях спектра не меняется, в то время как зеленая, желтая, оранжевая и красная часть кривых спектральной абсорбции в интервале длин волн 500 - 750 нм постоянно изменяется в зависимости от природы и соотношения концентраций молекулярных красителей с Pr_2O_3 и почти не зависит от состава стекла.

8. Установлено, что цветовые характеристики окрашенных стекол находятся в прямой зависимости от их спектральной абсорбции.

9. На основании экспериментальных данных по оптическим и физико-химическим свойствам доказано, что координационное число празеодима, в отличие от кобальта и никеля, в свинцовокалиевых, маслосвинцовых и натриевокальциевых стеклах не претерпевает изменений и празеодим в этих стеклах находится в виде трехвалентного катиона.

10. Анализ кривых спектрального пропускания стекол, окрашенных Pr_2O_3 в сочетании с другими красителями, показывает, что во всех этих стеклах отсутствуют сложные окрашивающие комплексные соединения ионов празеодима с другими красителями.

11. Работа внедрена в 1963 г на стекольном заводе имени Ф.Э. Дзержинского Белорусской ССР, а на Гусевском хрустальном

заводе и опытном заводе Гусевского филиала ГИС проведены опытные варки стекол, окрашенных Pr_2O_3 в сочетании с CaO , NiO и Cr_2O_3 . Экономическая эффективность от внедрения в производство окрашенных малосвинцовых стекол на этих заводах составляет около 80 тыс. рублей в год.

ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ И ПРИНЯТЫ К ПЕЧАТИ
СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ :

1. С. Г. К о в ч у р. Хрустальные стекла с малым содержанием PbO. Стекло и керамика, 1963, № 5.

2. С. Г. К о в ч у р. Ускоренный метод химического анализа. Промышленность Белоруссии, 1968, № 10.

3. С. Г. К о в ч у р. Спектральная абсорбция силикатных стекол, окрашенных окисью празеодима в комбинации с CaO . Промышленность Белоруссии, 1969, № 2.

4. С. Г. К о в ч у р. Влияние красителей $Pr_2O_3 + NiO$ на кривые пропускания некоторых силикатных стекол. Промышленность Белоруссии, 1969, № 4 (в печати).

5. С. Г. К о в ч у р. Оптические свойства празеодимовых стекол. Промышленность Белоруссии (в печати).

6. Э. И. А б а р б а н е л ь, С. Г. К о в ч у р. О некоторых вопросах фотометрических измерений. Всесоюзный журнал прикладной спектроскопии (в печати).

РАБОТА ДОЛЖЕНА НА СЛЕДУЮЩИХ КОНФЕРЕНЦИЯХ И СОВЕЩАНИЯХ:

1. Республиканское совещание по применению редких металлов в промышленности, 8 - 9 апреля 1963 г., г. Минск.

2. Научно-техническая конференция молодых специалистов Гусевского филиала института стекла, 23 - 24 апреля 1963 г., г. Гусь-Хрустальный.

3. Научно-технический Совет Гусевского хрустального завода, 23 июля 1968 г., г. Гусь-Хрустальный.

4. Коллектив лаборатории сортовой посуды Гусевского филиала ГИС, 22 июля 1968 г., г. Гусь-Хрустальный.

5. Научно-технический Совет Борисовского стеклозавода им. Ф. Э. Дзержинского, 14 ноября 1968 г., г. Борисов.

6. 19-ая научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава Белорусского политехнического института, 11 апреля 1963 г., г. Минск.

Библиотека ВГТУ



ЛТ 02579. Подписано к печати 14.1.1969 г.

Формат 60x84¹/16, Объем I печ.л. Тир: 200, Зак. 19

БНП. Минск, Ленинский пр., 65.