

УДК 666.293.522

*О.П. Риждова, С.Г. Положай, Н.Ю. Льченко, О.Б. Гуржій***ІОННЕ ЗАБАРВЛЕННЯ ЕМАЛЕВИХ СТЕКОЛ, ОДЕРЖАНИХ В ОКСИДНІЙ СИСТЕМІ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$** **ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро**

У роботі здійснені дослідження забарвлення емалевих стекол, які вміщують в своєму складі 25–55 мол.% Na_2O , 15–45 мол.% B_2O_3 , 24–53 мол.% SiO_2 , 5 мол.% BaO , найбільш поширеними іонними барвниками CuO , CoO та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Встановлені основні тенденції зміни їх колірному тону та чистоти кольору в залежності від показника кислотності-основності хімічного складу скла, які оцінювали за комплексним розрахунковим показником Ψ_b . У разі забарвлення дослідного скла купрум(II) оксидом зі збільшенням основності скла відбувається зміна кольору від синьо-зеленого ($\Psi_b=0,57$, $\lambda=491$ нм) до синьо-фіолетового ($\Psi_b=3,83$, $\lambda=400$ нм) у зв'язку зі зміщенням рівноваги $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ в бік утворення іона Купруму зі ступенем окиснення $2+$ та, відповідно, збільшенням вмісту інтенсивно забарвлюючого «синього» комплексу $[\text{Cu}^{2+}\text{O}_6]$. Колір стекол, забарвлених CoO , зі збільшенням значень коефіцієнта Ψ_b змінюється від пурпурного ($\lambda=518'-577'$ нм) до синього ($\lambda=456-477$ нм) у зв'язку із утворенням спільно з комплексом $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$, що забарвлює скло в синій колір, також комплексу $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]$, що забарвлює скло в рожевий колір; при змішуванні синьо-фіолетових і червоних кольорів виникають пурпурні. Для більшості дослідних стекол, забарвлених $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, колірний тон практично не залежить від значень коефіцієнта Ψ_b . Встановлено, що лише одне скло з досліджених з $\Psi_b=0,57$ має зелений колір ($\lambda=514$ нм), всі інші стекла, які мають значення $\Psi_b=1,02-3,83$, забарвлені в жовтий колір ($\lambda=569-574$ нм). Таким чином, у випадку забарвлення скла $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чинник кислотно-основних властивостей скломатриці не є визначальним в формуванні кольору скла. Встановлені закономірності можуть бути використані при розробці безсвинцевих склоемалей, призначених для декорування ювелірних виробів з золота, срібла та міді.

Ключові слова: скло, емаль, кислотно-основні властивості, забарвлювальна здатність, іонні барвники.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-145-150

Вступ

Для декорування ювелірних виробів із золота, срібла та міді використовують склоемалі, які вміщують до 65% PbO . Вказані склоемалі можуть бути заглушеними та прозорими [1]. Для забарвлення прозорих склоемалей використовують, як правило, так звані «іонні барвники», до яких відносяться оксиди хімічних елементів змінної валентності (Ni , Co , Cr , Mn , Ce , Cu , Fe , V , Mo та інші) [2]. При цьому найбільш поширеними іонними барвниками склоемалей різного функціонального призначення є CuO , CoO та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Вказані компоненти утворюють у склі металокисневі координаційні поліедри, харак-

тер хімічного зв'язку в яких розглядається з позиції теорії поля лігандів та які обумовлюють вибіркоче поглинання світла у видимій частині спектра і, відповідно, обумовлюють забарвлення скла [3].

Колір скла в основному залежить від ступеня окиснення іонів-барвників, а також від кількості іонів Оксигену, які знаходяться в їх оточенні, тобто координаційного числа. Ступінь окиснення та координаційне число іонів-барвників залежить від хімічного складу скла (кислотності-основності), температури та окислювально-відновних умов варіння скла [4].

Враховуючи, що сполуки Плюмбуму є ви-

соковартісними, дефіцитними та токсичними речовинами, останнім часом з'явився інтерес до використання безсвинцевих емалей. Найбільш перспективною основою для таких емалей можуть бути легкоплавкі стекла в оксидній системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [5].

В літературі інформація про іонне забарвлення легкоплавких боросилікатних стекел достатньо обмежена. Відомі дані дають можливість тільки візуально, без будь-якої кількісної оцінювання значень колірних характеристик, прогнозувати, наприклад, що CoO надасть склу і покриттю синьо-фіолетовий колір, сполуки Хрому – жовто-зелений, а CuO – синьо-зелений.

Проте для обґрунтованого проектування та розробки практичних складів безсвинцевих емалей із заданими значеннями колірних характеристик, таких як колірний тон і чистота кольору, необхідні відомості про закономірності зміни їх значень в залежності від вмісту в хімічному складі емалевих стекел як іонних барвників, так і базових компонентів.

У зв'язку з цим мета роботи – встановити залежність колірних характеристик емалевих стекел від вмісту в їх складі іонних барвників CuO , CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та базових компонентів Na_2O , B_2O_3 , SiO_2 , співвідношення між якими визначають кислотно-основні властивості боросилікатних емалевих стекел.

Методика експериментальних та розрахункових досліджень

В роботі для здійснення експериментальних досліджень було обрано боросилікатні стекла, хімічний склад яких надано в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад дослідних стекел і значення коефіцієнта Ψ_b

| Номер скла | Вміст компонентів, мол.% | | | | Ψ_b |
|------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|--------------|----------|
| | SiO_2 | Na_2O | B_2O_3 | BaO | |
| 1 | 24,00 | 55,25 | 15,75 | 5,0 | 3,83 |
| 2 | 24,00 | 40,50 | 30,50 | 5,0 | 1,49 |
| 3 | 24,00 | 25,75 | 45,25 | 5,0 | 0,57 |
| 4 | 53,50 | 25,75 | 15,75 | 5,0 | 1,95 |
| 5 | 38,75 | 40,50 | 15,75 | 5,0 | 2,89 |
| 6 | 38,75 | 25,75 | 30,50 | 5,0 | 1,02 |

Обрані межі вмісту базових компонентів в дослідних стеклах показують, що вони є легкоплавкими та можуть бути найбільш перспективними для одержання склоемалей як для чорних, так і кольорових металів [5]. З метою забарвлення базових стекел до їх складу понад 100 мас.%

основного скла додавали один з барвників відповідно у наступній кількості: 2,0 мас.% CuO , 0,5 мас.% CoO та 1,0 мас.% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Їх кількість було вибрано на основі аналізу літературних джерел [4,6].

Для приготування сировинних шихт дослідних стекел використовували тонкомелений кварцовий пісок, а також технічні сировинні матеріали марки «х.ч.»: ортоборну кислоту H_3BO_3 , натрій карбонат Na_2CO_3 , барій карбонат BaCO_3 .

Варіння стекел виконували в корундових тиглях в електричній печі з карбідокремнієвими нагрівачами при температурі 1250°C протягом 60 хв. Зразки стекел товщиною $2 \cdot 10^{-3}\text{м}$ виготовляли виливанням готового розплаву у сталеві форми з наступним пресуванням, відпалом, шліфуванням і поліруванням. Вказані зразки розташовували на поверхні еталонного зразка білого кольору та за допомогою компаратора кольору КЦ-3 визначали у відбитому світлі джерела їх координати кольору (XYZ) та колірності (ху). Дослідження стекел у відбитому світлі на фоні білої поверхні обумовлено тим, що найбільш поширена технологія декоративного емалювання ювелірних і художніх виробів з міді та інших кольорових металів передбачає нанесення двох склоемалевих покриттів: першого білого ґрунтового шару та наступного шару, який одержують з прозорого забарвленого скла. Тобто, зразки дослідних стекел на поверхні еталонного зразка білого кольору певною мірою моделюють склоемалеві покриття на білому ґрунтовому шарі. Подібна методика використовувалась [7] при визначенні покривельної здатності фарб за коефіцієнтом контрасту R_b/R_w , який базується на вимірюванні відбиття забарвленого шару на білій R_w і чорній R_b підкладках.

За допомогою встановлених координат колірності (ху) та графіка МКО визначали колірний тон (λ , нм) і чистоту кольору (ρ , %) зразків дослідних стекел [7]. Зазначені розрахунки виконували за допомогою спеціально розробленої комп'ютерної програми COLOUR GLASS.

Зв'язок між вказаними колірними характеристиками емалевих стекел та їх оксидним складом оцінювали за комплексним розрахунковим показником кислотності-основності хімічного складу скла. Як відомо, цей показник залежить від співвідношення між вмістом у склі основних і кислотних оксидів і для боросилікатних стекел цей показник позначається як Ψ_b та розраховується за наступною формулою [8]:

$$\Psi_b = (R_2O + RO) / B_2O_3,$$

де R_2O – сумарний вміст у склі лужних оксидів, RO – сумарний вміст у склі лужноземельних оксидів, B_2O_3 – вміст у склі бор оксиду.

За допомогою коефіцієнта Ψ_b можна оцінити як кислотність хімічного складу скла, так і координаційний стан атомів Бору в аніонній сітці скла. Вважається, що при збільшенні значення Ψ_b збільшується основність хімічного складу скла та збільшується кількість атомів Бору, які знаходяться в тетраедричній координації відносно атомів Оксигену. Значення коефіцієнта Ψ_b для дослідних стекел наведені в табл. 1.

Результати експериментів та їх обговорення

Візуальний огляд зразків скла показав, що CuO забарвлює дослідні стекла в синьо-зелений колір, CoO – в синьо-фіолетовий колір, а $K_2Cr_2O_7$ – в жовто-зелений колір (табл. 2). Залежно від складу скломатриці колір скла з одним і тим же барвником суттєво відрізняється. Вказане підтверджується результатами визначення колірних характеристик дослідних емалевих стекел, які наведені в табл. 2, а також кореляційним зв'язком між колірним тоном і коефіцієнтом Ψ_b (рисунок). Розрахунок коефіцієнта парної кореляції (r^*) показав сильний кореляційний зв'язок між λ та Ψ_b для стекел, забарвлених

них CuO ($r^* = -0,83$) і CoO ($r^* = -0,79$) та слабкий – для стекел забарвлених $K_2Cr_2O_7$ ($r^* = 0,5$).

Так, з даних рисунка (а) видно, що зі збільшенням значень коефіцієнта Ψ_b колір стекел, забарвлених CuO , змінюється від синьо-зеленого ($\lambda = 491$ нм) до синьо-фіолетового ($\lambda = 434$). При цьому слід зауважити, що колірний тон для скла № 1, яке за складом є найбільш основним ($\Psi_b = 3,83$), прийняли рівним 400 нм. Це обумовлено тим, що на графіку МКО відповідно до координат колірності ($x = 0,4293$; $y = 0,3717$) значення колірного тону для скла № 1 знаходиться в діапазоні пурпурних кольорів ($\lambda < 400$ нм).

Вказані зміни колірного тону дослідних зразків скла можна пояснити наступним. В залежності від оксидного складу скла, матеріального складу шихти, окиснювально-відновлювальних умов його варки, Купрум у склі знаходиться у ступені окиснення +1 та +2. Між Cu^{2+} і Cu^+ встановлюється рівновага, яка за інших рівних умов, залежить від кислотно-основних властивостей скла. Кількість Cu^+ , який не забарвлює скло, може досягати 60–70% навіть в окиснювальних умовах його варіння [4].

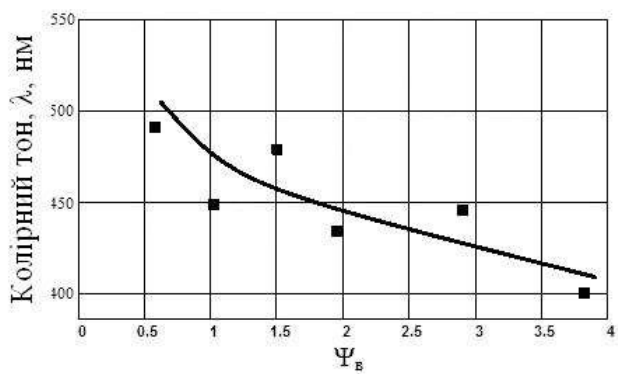
В оксидних стеклах Cu^{2+} з Оксигеном може утворювати два комплекси: $[Cu^{2+}O_4]$ з координаційним числом 4, який забарвлює скло від

Таблиця 2

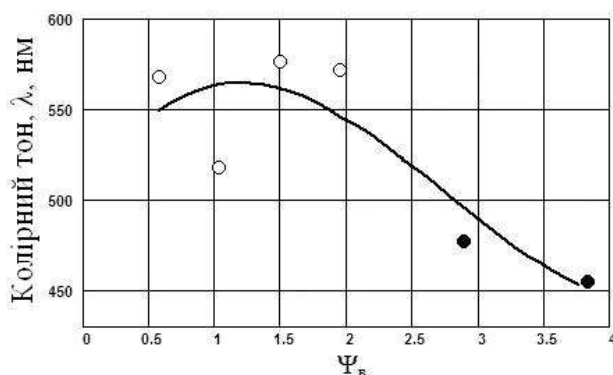
Колірні характеристики дослідних стекел

| Номер скла | Барвник, колір скла | Координати кольору | | | Координати колірності | | Колірний тон, λ , нм | Чистота кольору, ρ , % |
|------------|--|--------------------|-------|-------|-----------------------|--------|------------------------------|-----------------------------|
| | | X | Y | Z | x | y | | |
| 1 | CuO, синьо-зелений | 4,696 | 4,065 | 2,876 | 0,4293 | 0,3717 | 577* | 1,2 |
| 2 | | 6,417 | 5,865 | 2,474 | 0,4348 | 0,3974 | 479 | 1,2 |
| 3 | | 6,272 | 5,825 | 2,291 | 0,4359 | 0,4048 | 491 | 2,3 |
| 4 | | 6,998 | 6,063 | 3,909 | 0,4125 | 0,3572 | 434 | 0,5 |
| 5 | | 5,409 | 4,562 | 3,923 | 0,3890 | 0,3282 | 448 | 1,0 |
| 6 | | 5,630 | 5,049 | 2,291 | 0,4340 | 0,3892 | 449 | 0,5 |
| 1 | CoO, синьо-фіолетовий, пурпурний | 13,93 | 12,60 | 5,070 | 0,4409 | 0,3986 | 456 | 0,5 |
| 2 | | 5,52 | 5,010 | 1,832 | 0,4465 | 0,4052 | 577' | 0,5 |
| 3 | | 7,673 | 6,500 | 2,871 | 0,4501 | 0,3813 | 568' | 3,7 |
| 4 | | 6,749 | 5,904 | 2,505 | 0,4445 | 0,3906 | 572' | 1,8 |
| 5 | | 5,826 | 5,308 | 2,138 | 0,4389 | 0,3999 | 477 | 0,7 |
| 6 | | 6,291 | 4,990 | 1,954 | 0,4752 | 0,3770 | 518' | 8,9 |
| 1 | K ₂ Cr ₂ O ₇ , жовто-зелений | 61,49 | 59,38 | 16,86 | 0,4464 | 0,4311 | 569 | 20,4 |
| 2 | | 14,49 | 14,23 | 3,415 | 0,4385 | 0,4549 | 572 | 32,7 |
| 3 | | 14,04 | 13,89 | 4,765 | 0,4294 | 0,4248 | 514 | 8,3 |
| 4 | | 14,52 | 15,80 | 2,596 | 0,4411 | 0,4799 | 568 | 54,2 |
| 5 | | 14,53 | 15,24 | 2,684 | 0,4521 | 0,4657 | 570 | 50,8 |
| 6 | | 14,57 | 14,33 | 2,84 | 0,4584 | 0,4519 | 574 | 44,6 |

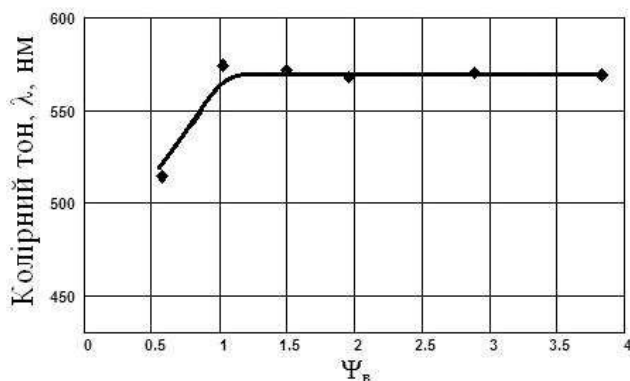
Примечание: *) 577' – позначення довжини хвилі в пурпурній частині колірного графіка МКО.



а



б



в

Залежність колірної тона (λ) склопокриття від коефіцієнта Ψ_b для стекел, які забарвлені: а) CuO; б) CoO; в) $K_2Cr_2O_7$, де ■ и ● – позначення довжини хвилі у спектральній ділянці графіка МКО; ○ – позначення довжини хвилі у пурпурній ділянці графіка МКО

зеленого до жовто-коричневого кольору, та $[Cu^{2+}O_6]$ з координаційним числом 6, який забарвлює скло в синій колір [9].

Таким чином, на колір дослідного скла, забарвленого CuO, впливають два фактори. По-перше, при збільшенні основності скла (при збільшенні значень Ψ_b) рівновага $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$ зсувається в бік утворення іона Купруму зі ступе-

нем окиснення +2. Тобто, фактично збільшується концентрація забарвлюючого іона. По друге, зі збільшенням основності скла теоретично повинна збільшуватись кількість чотирикоординатного «жовтого» $[Cu^{2+}O_4]$. Але в роботі [9] зазначено, що у силікатному склі доля координаційної форми $[Cu^{2+}O_4]$ на 1–1,5 порядку менша ніж $[Cu^{2+}O_6]$. На підставі отриманих даних можна зробити висновок, що при забарвленні дослідного боросилікатного скла купрум(II) оксидом відбувається зміна кольору зі збільшенням основності скла від синьо-зеленого ($\Psi_b=0,57$, $\lambda=491$ нм) до синьо-фіолетового ($\Psi_b=3,83$, $\lambda=400$ нм), у зв'язку зі зміщенням рівноваги $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$ в бік утворення іона купруму зі ступенем окиснення +2 та, відповідно, інтенсивно забарвлюючого «синього» комплексу $[Cu^{2+}O_6]$.

Колір стекел, забарвлених CoO (рисунок (б)), зі збільшенням значень коефіцієнта Ψ_b змінюється від пурпурного ($\lambda=518'–577'$ нм) до синього ($\lambda=456–477$ нм). Вказане обумовлено тим, що Кобальт у склі має ступінь окиснення +2 і його іон утворює координаційні комплекси $[Co^{2+}O_4]$ та $[Co^{2+}O_6]$, які забарвлюють скло у синій і рожевий кольори, відповідно [10]. При наявності у склі обох комплексів воно може бути забарвлене у складні пурпурні кольори, які уявляють собою суміш синьо-фіолетових і червоних кольорів.

Вказане дає підставу до припущення, що дослідні стекла, які мають значення $\Psi_b < 1,95$ та забарвлені в складні пурпурні кольори, вміщують таку кількість «рожевого» $[Co^{2+}O_6]$, яка сприяє забарвленню скла у пурпурні кольори.

З графіка, наведеного на рисунку (в), видно, що для більшості дослідних стекел, забарвлених $K_2Cr_2O_7$, колірний тон практично не залежить від значень коефіцієнта Ψ_b . Встановлено, що лише одне скло № 3 з $\Psi_b=0,57$ має зелений колір ($\lambda=514$ нм), всі інші стекла, які мають значення $\Psi_b=1,02–3,83$, забарвлені в жовтий колір ($\lambda=569–574$ нм). Як відомо [11], скло в зелений колір забарвлює комплекс $[Cr^{3+}O_6]$, а комплекс $[Cr^{6+}O_4]$ – у жовтий. У більшості хромовмісних оксидних стеклах можуть існувати обидва види комплексів, причому в кислих силікатних та боросилікатних стеклах найбільш стійким ступенем окиснення Хрому є +3. Комплекси $[Cr^{6+}O_4]$ утворюються у стеклах при значному вмісті в їх складі лужних оксидів. Тобто, лише у склі з максимальним вмістом борного ангідриду рівновага $Cr^{3+} \leftrightarrow Cr^{6+}$ помітно зсувається в бік Хрому зі ступенем окиснення +3. Таким чином, для дослідних стекел, незважаючи

на досить великі коливання їх хімічного складу, значення їх колірному тону залишаються практично незмінними. В роботі [11] також відмічено, що кислотно-основні властивості матриці скла, забарвленої сполуками Хрому, є другорядним фактором. Можливо, такі результати пов'язані з тим, що сполуки хрому мають обмежену розчинність у склі, і цей чинник також впливає на процес формування кольору. Необхідно при цьому зауважити, що стекла, що забарвлені $K_2Cr_2O_7$, в порівнянні з стеклами, що забарвлені CuO та CoO , відрізняються найвищими значеннями чистоти кольору.

Висновки

Для боросилікатних емалевих стекол, які вміщують в своєму складі 25–55 мол.% Na_2O , 15–45 мол.% B_2O_3 , 24–53 мол.% SiO_2 , 5 мол.% BaO та які забарвлені іонними барвниками CuO , CoO , $K_2Cr_2O_7$, встановлено основні тенденції зміни їх колірному тону та чистоти кольору в залежності від показника кислотності-основності хімічного складу скла. Виявлені закономірності можуть бути використані при розробці безсвинцевих склоемалей, призначених для декорування ювелірних виробів з золота, срібла та міді.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ryzhova O., Gurzhyi O. Obtaining dyed decorative enamels for products gold, silver and copper // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2016. – Vol.4. – No. 5(82). – P.45–51.
2. Гулоян Ю.А. Комплексная оценка ионного окрашивания стекла соединениями переходных металлов // *Стекло и керамика*. – 2007. – № 5. – С.7-12.
3. Гулоян Ю.А. К вопросу об окрашивающих центрах в стеклах // *Стекло и керамика*. – 2011. – № 9. – С.23-26.
4. Коцик И., Небрежский И., Фандерлик И. Окрашивание стекла – М.: Стройиздат, 1983. – 210 с.
5. Голуев В.И. Свойства боросиликатных стеклофритт как основы для получения стеклоэмалевых покрытий // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2017. – №3. – С.47 – 52.
6. Рижова О.П., Гуржій О.Б. Розробка декоративних емалей для виробів із золота, срібла та міді // *Технологічний аудит та резерви виробництва*. – 2016. – № 2 (4)/28. – С.55-59.
7. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. – М.: Мир, 1978. – 592 с.
8. Аппен А.А. Химия стекла. – Л: Химия, 1970. – 352 с.
9. Аткарская А.Б., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Равновесие оксидных форм меди в цветных оптических силикатных стеклах // *Стекло и керамика*. – 2010. – № 1. – С.11-14.
10. Суздаль Н.В., Прохоренко О.А., Халилев В.Д. Спект-

ры поглощения щелочно-боратных стекол, окрашенных кобальтом // *Стекло и керамика*. – 2003. – № 3. – С.7-10.

11. Аткарская А.Б. Равновесие оксидных форм хрома в цветных оптических силикатных стеклах // *Стекло и керамика*. – 2011. – № 2. – С.3-7.

Надійшла до редакції 12.10.2018

IONIC DYEING OF ENAMEL GLASSES PREPARED IN OXIDE SYSTEM $Na_2O-BaO-B_2O_3-SiO_2$

O.P. Ryzhova *, S.G. Polozhaj, N.Yu. Ilchenko, O.B. Gurzhyi
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: olgaryzhova2017@gmail.com

The paper reports the dyeing of enamel glasses containing 25–55 mol.% Na_2O , 15–45 mol.% B_2O_3 , 24–53 mol.% SiO_2 , and 5 mol.% BaO by the most common ionic dyes, CuO , CoO and $K_2Cr_2O_7$. Principal trends in changing their color tone and color purity as a function of the index of acidity–basicity of chemical glass composition were evaluated using a complex calculating index Ψ_6 . In the case of dyeing of an investigated glass by copper (II) oxide, the change in the color is observed from blue–green ($\Psi_6=0.57$, $\lambda=491$ nm) to blue–purple ($\Psi_6=3.83$, $\lambda=400$ nm) with increasing glass basicity, resulted from shifting the equilibrium $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$ towards the formation of copper (+2) ion and, accordingly, increasing the content of complex $[Cu^{2+}O_6]$ which colors «blue». The color of glasses dyed by CoO changed from purple ($\lambda=518'–577'$ nm) to blue ($\lambda=456–477$ nm) with increasing the values of coefficient Ψ_6 , which is due to the formation of complex $[Co^{2+}O_6]$, that colors pink, together with the complex $[Co^{2+}O_4]$, that colors blue; the mixing of blue–purple and red yields purple color. For most investigated glasses dyed by $K_2Cr_2O_7$, color tone does not practically depend on the values of coefficient Ψ_6 . It is established that only one glass from all investigated with $\Psi_6=0.57$ has a green color ($\lambda=514$ nm), all other glasses which have values $\Psi_6=1.02–3.83$ are dyed in yellow ($\lambda=569–574$ nm). Thus, in the case of dyeing of glasses by means of $K_2Cr_2O_7$, the index of acidity–basicity of a glass matrix is not a determinative in the formation of glass color. The established features can be used to develop lead-free glass enamels for decoration of jewelries made of gold, silver and copper.

Keywords: glass; enamel; acidity–basicity properties; dyeing ability; ionic dyes.

REFERENCES

1. Ryzhova O., Gurzhyi O. Obtaining dyed decorative enamels for products gold, silver and copper. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016, vol. 4, no. 5(82), pp. 45–51.
2. Guloyan Yu.A. Complete analysis of ionic staining of glasses by transition-metal compounds. *Glass and Ceramics*, 2007, vol. 64, pp. 153–158.
3. Guloyan Yu.A. On color centers in glasses. *Glass and Ceramics*, 2012, vol. 68, pp. 293–296.
4. Kotsik I., Nebrezhskiy I., Fanderlik I. *Okrashivanie stekla* [Dyeing of glasses]. Stroizdat Publishers, Moscow, 1983. 210 p.
5. Goleus V.I. Svoistva borosilikatnykh steklofritt kak osnovy dl'ya polucheniya stekloemallevykh pokrytii [Properties of borosilicate glass frit as a basis for obtaining glass-enamel coatings]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 47–52. (in Russian).

6. Rizhova O.P., Gurzhij O.B. Rozrobka dekoratyvnykh emalei dlya vyrobiv iz zolota, sribla ta midi [Development of decorative enamels for products made of gold, silver and cooper]. *Tekhnologicheskii Audit i Rezervy Proizvodstva*, 2016, vol. 2, no. 4(28), pp. 55-59. (in Ukrainian).

7. Dzhadd D., Vishetski G., *Tsvet v nauke i tekhnike* [Color in science and technology]. Mir Publishers, Moscow, 1978. 592 p. (in Russian).

8. Appen A.A., *Khimiya stekla* [Chemistry of glass]. Khimiya, Leningrad, 1970. 352 p.

9. Atkarskaya A.B., Chartii P.V., Shemanin V.G. Equilibrium of oxide forms of copper in colored optical glasses. *Glass and Ceramics*, 2010, vol. 67, pp. 10-14.

10. Suzdal' N.V., Prokhorenko O.A., Khalilev V.D. Absorption spectra of cobalt-tinted alkali-borate glasses. *Glass and Ceramics*, 2003, vol. 60, pp. 71-74.

11. Atkarskaya A.B. Equilibrium of oxide forms of chromium in colored optical silicate glasses. *Glass and Ceramics*, 2011, vol. 68, pp. 39.