

Н. М. Бобкова, профессор; А. В. Тарасевич, студентка; Е. Е. Трусова, аспирант

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКРАШЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛАМПОВЫХ СТЕКОЛ

The article contains information about problems manufacture of electrolamps with bulbs made of color glass, finding application in new designs of automobile headlights.

В последнее время в связи с обновлением ассортимента выпускаемых автомобильных ламп, используемых в осветительном и светосигнальном оборудовании для дорожных транспортных средств, возрос интерес к производству электроламп с колбами из окрашенного стекла. Из них наиболее перспективным является получение колб из желтого или оранжевого стекла.

Согласно данным, приведенным в [1], желтое стекло для ламп городского и шоссевого транспорта должно иметь следующие колориметрические и оптические характеристики: доминирующая длина волны – 575–585 нм, пропускание – более 65% и чистота цвета – не менее 40%.

Желтое окрашивание в стеклах получают различными путями. Наиболее распространенный способ – окрашивание сульфоселенидами кадмия ( $\text{CdS} + \text{CdSe}$ ) при низком содержании селенида кадмия или только сульфидами кадмия [2, 3]. При синтезе таких стекол возникают проблемы с избирательным улетучиванием селена и серы и ощутимого влияния последующей термообработки на цвет стекол, что приводит к нестабильности их окраски.

Кроме того, следует учитывать тот факт, что соединения кадмия токсичны (относятся ко второму классу опасности) и это создает определенные экологические проблемы при их синтезе. При этом с целью снижения потерь при улетучивании серы и селена в состав стекол вводится значительное количество  $\text{ZnO}$  – до 15 мас.%. В шихту также вводится бура  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , которая уменьшает влияние температуры последующей термообработки на цветовой оттенок.

В качестве примера можно привести стекло СЛ92-1 для ламп желтого цвета, имеющее следующий состав, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 66,4;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 2,6;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 17,5;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,0;  $\text{ZnO}$  – 12,5, окрашенное соединениями, %: Se – 0,7; CdS – 2,0;  $\text{CdCO}_3$  – 1,0 [4]. Стекло относится к платиновой группе и имеет термический коэффициент линейного расширения  $92 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Желтые и оранжевые стекла имеют пониженное пропускание в фиолетовой и синей частях спектра и характеризуются крутым подъемом кривой пропускания в области 575–585 нм.

Одним из наиболее важных факторов для производства автомобильных ламп является стабильность цвета при последующей термооб-

работке, в процессе которой колбы из цветного стекла подвергаются дополнительным термическим воздействиям. В работе [5] на примере стекла, окрашенного сульфидом кадмия, с добавкой селена ( $\text{Se} + \text{CdS}$ ) – 1,2%, отмечалось наличие характерного дефекта «обесцвеченная линза» в виде капли стекла, образующейся в процессе выдувания колбы на автомате при отрезке и запаивании конца трубки кислородным пламенем горелки. Это объясняется тем, что под воздействием пламени горелки создается настолько высокая температура в этой части колбы, что происходит частичное выгорание красителей. Попытки устранить дефект не дали положительного результата [5].

При коллоидном окрашивании металлическим серебром получают интенсивное желтое окрашивание с характерной кривой поглощения [2]. Максимум поглощения лежит при длине волны 420 нм, пропускающая способность увеличивается как в коротковолновой, так и длинноволновой части спектра. Рекомендуется применять свинецсодержащие стекла, в которых серебро растворяется интенсивнее, но удовлетворительное окрашивание можно получить и в бессвинцовых стеклах. При окрашивании серебром проявление желтого цвета может наблюдаться как при выработке стекла, так и при его последующей термической обработке. В последнем случае легко проявляется явление заглупленности, т. е. потеря прозрачности. Поэтому такое стекло используются довольно редко [6].

Желтое окрашивание можно получить введением пиролюзита в шихту, содержащую  $\text{TiO}_2$ . Но дополнительно к шихте необходимо добавить такое количество углерода или хлористого олова, чтобы весь марганец был восстановлен до двухвалентной формы [2]. При использовании этого состава результат в значительной степени зависит от правильного добавления восстановителя, который выбирается в зависимости от условий варки. Если восстановительные условия слишком сильные, то возникает некрасивый коричневый оттенок, а при недостаточном количестве восстановителя появляется фиолетовый цвет, вызванный ионами  $\text{Mn}^{+3}$ . В качестве восстановителей вводят  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .



Используя комбинацию пиролюзита с оксидом железа, при варке стекла в окислительных условиях в зависимости от соотношения красителей и их концентрации можно быть получить целую гамма желтых тонов. Пиролюзит добавляется в количестве, необходимом для превращения ионов железа в трехвалентную форму, вызывающую желтое окрашивание, которое усиливается желтым окрашиванием ионами  $Mn^{+2}$ . Но из-за дорогостоящего пиролюзита и невозможности постоянного контроля содержания оксида железа в сырьевых материалах такое стекло используется редко.

Наиболее стабильное окрашивание в желтый цвет, не зависящее от режимов термообработки, можно получить при использовании комбинации красителей ионного типа –  $CeO_2$  и  $TiO_2$ . Поскольку электроламповые стекла в процессе изготовления изделий подвергаются термической обработке, то окрашивание стекол именно этими оксидами представляет наибольший интерес.

Следует отметить, что в литературе вообще отсутствуют данные по спектральным характеристикам таких стекол, в частности, по значениям граничной и доминирующей длин волн, процента пропускания и другим оптическим показателям.

Для изучения спектральных характеристик стекол, окрашиваемых оксидами церия и титана, был выбран состав стекла, содержащий  $SiO_2$ ;  $CaO$ ;  $ZnO$ ;  $B_2O_3$ ;  $Na_2O$ .

Синтезировалось несколько серий стекол: с постоянным содержанием  $CeO_2$  и переменным  $TiO_2$  при различных значениях  $CeO_2 = const$ ; с постоянным содержанием  $TiO_2$  и переменным  $CeO_2$  также при различных значениях  $TiO_2 = const$ .

Стекла варились в газовой печи при температуре варки  $1420^\circ C$  в течение 1 ч. Все стекла абсолютно прозрачные. Окраска стекол изменялась от медово-желтой до желто-коричневой в зависимости от концентрации введенных красителей.

При изучении кристаллизационной способности исследуемых стекол установлено, что практически все они относятся к некристаллизующимся стеклам в интервале температур  $700-1050^\circ C$  и лишь на стеклах с содержанием  $TiO_2 - 12,5$  мас.% наблюдалось появление слабовыраженной кристаллической пленки в интервале температур  $930-1050^\circ C$ .

Для всех стекол снимались спектральные кривые пропускания в диапазоне длин волн  $380-740$  нм на образцах толщиной 2–4 мм.

На рис. 1 представлены спектральные кривые одной из серий стекол с постоянным содержанием  $CeO_2$  и переменным  $TiO_2$

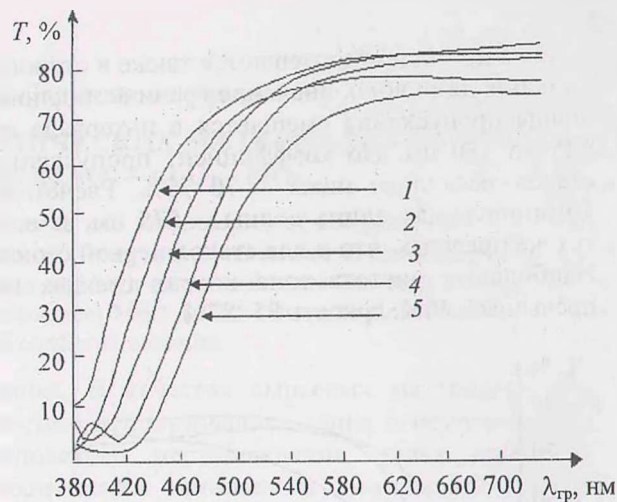


Рис. 1. Спектральные кривые пропускания серии стекол с постоянным содержанием  $CeO_2$  и переменным содержанием  $TiO_2$ , мас. %: 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 7,5; 4 – 10,0; 5 – 12,5

Полученные спектральные кривые пропускания в видимой части спектра имеют ярко выраженный крутой подъем в интервале длин волн  $380-500$  нм с разным значением граничной длины волны.

С увеличением содержания  $TiO_2$  край полосы поглощения постепенно смещается в сторону больших длин волн, усиливая поглощение в фиолетовой и синей частях спектра. Значение граничной длины волны пропускания изменяется от 425 до 500 нм (рис. 2). Но при этом все стекла проявляют высокий процент пропускания – 75–85%. Расчетная доминирующая длина волны остается практически постоянной –  $576-578$  нм. Чистота тона находится в пределах 40–50%, а яркость 80–85%. Приведенные оптические характеристики соответствуют требованиям, предъявляемым к окрашенным электролампам.

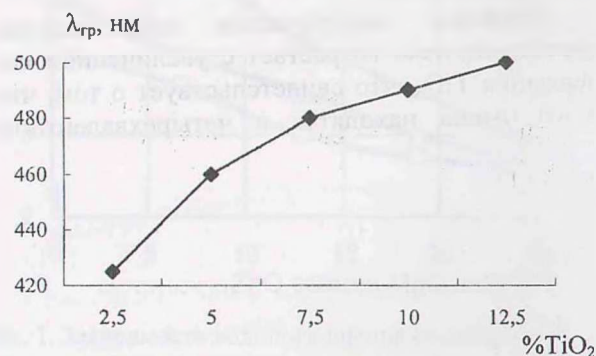


Рис. 2. Смещение значения граничной длины волны ( $\lambda_{гр}$ ) с увеличением содержания  $TiO_2$

На рис. 3 приведены спектральные кривые серии стекол с постоянным содержанием  $TiO_2$  и переменными  $CeO_2$ . С увеличением  $CeO_2$  край

полосы поглощения смещается также в сторону больших длин волн. Значение граничной длины волны пропускания смещается в интервале от 425 до 480 нм. Но коэффициент пропускания стекол несколько ниже – 70–75%. Расчетная доминирующая длина волны – 575 нм, т. е. в тех же пределах, что и для стекол первой серии. Наибольшая чистота тона в этих стеклах не превышает 40%, яркость 85–87%.

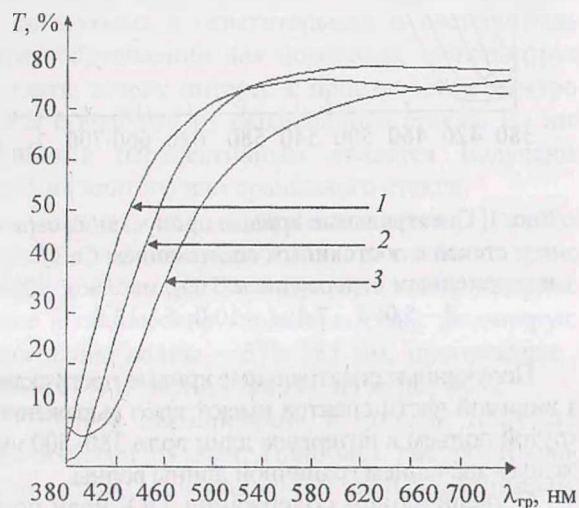


Рис. 3. Спектральные кривые пропускания серии стекол с постоянным содержанием  $TiO_2$  и переменным  $SeO_2$ , мас. %: 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 7,5

По своим оптическим характеристикам большинство стекол соответствуют требованиям, предъявляемым к желтому стеклу для ламп городского и шоссейного транспорта. Преимуществом этих стекол является постоянство их оптических характеристик независимо от условий синтеза и последующей термической обработки. Стекла обладают достаточно высокими значениями электросопротивления.

Объемное электрическое сопротивление стекол ощутимо возрастает с увеличением содержания  $TiO_2$ , что свидетельствует о том, что ионы титана находятся в четырехвалентном

состоянии, так как при появлении трехвалентного титана электросопротивление очень резко снижается. С увеличением содержания  $SeO_2$  электрическое сопротивление несколько снижается. Для оценки электроизоляционных свойств стекол при повышенных температурах применяется параметр  $T_{K-100}$  (температура, при которой объемное сопротивление равно  $10^6$  Ом · м). Для исследуемых стекол значение  $T_{K-100}$  изменяется в пределах 330–420°C, что отвечает требованиям по электрическим характеристикам для ламп, используемых в осветительном и светосигнальном оборудовании для транспортных средств.

Таким образом, при использовании в качестве красителя комбинации оксидов  $SeO_2$  и  $TiO_2$ , окраска которыми определяется валентным состоянием катионов и не зависит от последующей термообработки, можно получить стекла, удовлетворяющие требованиям по их колориметрическим и оптическим характеристикам в соответствии с требованиями стандарта МКО (Международной комиссии по освещению).

#### Литература

1. Справочник по производству стекла: В 2 т. Т. 1. – М.: Стройиздат, 1963. – 612 с.
2. Коцик И., Небржинский И., Фандерлик И. Окрасивание стекла. – М.: Стройиздат, 1983. – 298 с.
3. Химическая технология стекла и ситаллов: Учеб. для вузов / М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский и др.; Под. ред. Павлушкина Н. М. – М.: Стройиздат, 1983. – С. 282–283.
4. Гуркина Н. И., Литюшин В. В., Сивко А. П. Основы технологии электрических источников света. – Саранск: Мордов. кн. изд-во, 2003. – 341 с.
5. Терещенко И. М., Кузина Э. А., Попов Р. Ю. Разработка составов цветного электровакуумного стекла и технологии получения изделий на его основе // Стекло и керамика. – 2005. – № 6. – С. 19–21.
6. Кутюлин С. А., Нейч А. И. Физическая химия цветного стекла. – М.: Стройиздат, 1988. – 292 с.