



Игорь Михайлович Терещенко
Доцент, кандидат технических наук



Ростислав Юрьевич Попов
Аспирант, магистр технических наук

УДК 666.175.6

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЦВЕТНОГО ЭЛЕКТРОВАКУУМНОГО СТЕКЛА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

И. М. Терещенко, Э. А. Кузина, Р. Ю. Попов

Белорусский государственный технологический университет,
ОАО “Брестский электроламповый завод”

ОАО “Брестский электроламповый завод” — одно из ведущих в СНГ предприятий-производителей ламп накаливания широкого ассортимента, общего и специального назначения, применяемых в различных отраслях промышленности, для освещения общественных и промышленных зданий и сооружений, а также в транспортных средствах. В настоящее время предприятие выпускает 36 типов автомобиль-

ных ламп, используемых в осветительном и светосигнальном оборудовании для дорожных транспортных средств. Однако сложившаяся экономическая ситуация требует обновления ассортимента выпускаемой продукции, поиска незанятых ниш на рынке. К числу перспективных изделий можно отнести лампы с колбами из цветного стекла, находящие широкое применение в новых конструкциях автомобильных фар и светильников, например лампы PY21W с колбой из желтого стекла. Колориметрические и оптические характеристики подобного стекла должны отвечать следующим требованиям стандарта МКО: пропускание света более 65 %, доминирующая длина волны 580 нм, чистота цвета более 80 %.

На первом этапе работы, проводимой совместно специалистами кафедры технологии стекла и керамики Белорусского университета и технологических служб Брестского электролампового завода (БЭЛЗ), решалась задача по определению типа красителей и составов стекол, позволяющих получить приведенные характеристики.

Изучение спектров пропускания и оптических свойств синтезированных стекол, окрашенных углеродом, серой, селеном, сульфидом кадмия, показало, что лишь окрашивание стекла сульфоселенидами кадмия дает возможность не только обеспечивать требуемые цветовые и оптические характеристики стекол, но и регулировать их цветовые оттенки в широких пределах. При варке подобные стекла могут быть бесцветными, а желаемые оттенки могут быть “наведены” как в

процессе формования, так и в ходе специальной термической обработки.

На втором этапе была изучена возможность окрашивания бесцветного стекла сульфоселенидами кадмия в выработочном потоке (питателе), что является новым в производстве электровакуумного стекла. Способ предусматривает использование питателя с камерой-преобразователем, в которую подаются красящие смеси (краситель + легкоплавкий компонент). Поток бесцветной стекломассы, имеющей температуру 1250 – 1300 °С, перемешивается с красителями мешалками. Отличительная особенность данного способа окрашивания стекломассы — возможность быстрого перехода от одного цвета к другому и обратно [1]. Эксперименты проводили в лабораторных условиях, причем в обогреваемом тигле моделировали условия, которые имеются в преобразователе питателя. Окрашиванию подвергали промышленный состав электровакуумного стекла СЛ-96, используемый БЭЛЗ для производства колб из бесцветного стекла, что позволило бы предприятию на одной и той же печи выпускать бесцветную и цветную стекломассу. При этом в качестве легкоплавкого компонента красящих композиций использовали до 4 %* (сверх 100 %) NaF и Na_2SiO_3 при содержании красителей (%): 0,1 – 0,5 Se и 0,7 – 1,8 CdS. Получены следующие результаты:

наблюдаются интенсивное выгорание и улетучивание красителей, особенно селена, в момент контакта с горячей стекломассой;

недостаточно равномерное распределение красителя в стекломассе из-за ее повышенной вязкости;

при принятых условиях эксперимента красящие комплексы, ответственные за красный оттенок (CdSe), не успевают образоваться.

Окраска стекла изменялась от желто-коричневой до интенсивно коричневой в зависимости от концентрации введенных красителей. Именно вследствие этого чистота цвета получаемых образцов не превышала 55 – 60 %. Доминирующая длина волны составляла 568 – 572 нм, спектры пропускания опытных стекол, окрашенных в выработочном потоке, характеризовались пологим постепенным подъемом границы пропускания (рис. 1, состав 5).

* Здесь и далее — массовое содержание.

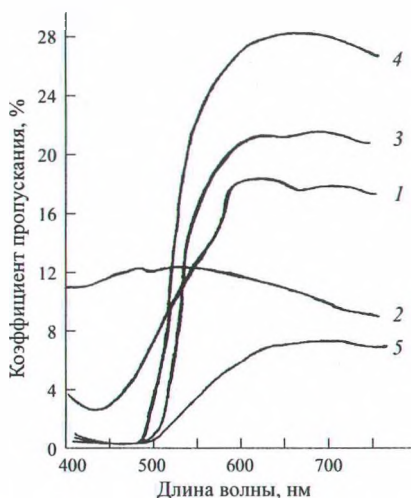


Рис. 1. Спектры пропускания опытных стекол в видимой области (толщина образцов 6 мм)
1, 2, 3, 4 и 5 — содержание CdS + Se соответственно 1,2 + 0,4, 1,0 + 0,5, 0,5 + 0,2, 2,0 + 0,0 и 0,8 + 0,6 %

Таким образом, попытка окрашивания электровакуумного стекла СЛ-96 промышленного состава сульфоселенидами кадмия в выработочном потоке дала отрицательные результаты, и в дальнейшем рассматривался только способ окрашивания стекла в массе — путем введения красителей непосредственно в шихту. В этом случае следует ориентироваться на отдельную ванную печь малой мощности (около 4 т/сут), что соответствует производительности поточной линии по выпуску цветных колб. Поскольку окрашивание сульфоселенидами кадмия требует наличия в составе стекла определенных оксидов (K_2O , B_2O_3 , ZnO) [2], было принято решение получать опытные составы цветных стекол, близких к составу стекла СЛ-96 по основным свойствам, в системе $SiO_2 - CaO - ZnO - Na_2O - K_2O$ с добавками Al_2O_3 и B_2O_3 . При этом содержание SiO_2 изменялось в пределах 62–71 %, ZnO — 0–9 %, CaO — 1–10 %, содержание щелочных оксидов составляло 16–17 %. Стекла варили в фарфоровых тиглях в газовой печи при температуре 1400 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Всего было сварено 28 составов. Их использовали для изучения кристаллизационной способности, температуры начала размягчения, ТКЛР, химической стойкости, спектров пропускания, цветности.

По данным термического анализа и массовой кристаллизации стекол (до 1000 °С) определена область составов, устойчивых к кристаллизации. На термограммах таких стекол зафиксированы один эндоэффект, связанный с перестройкой структуры при переходе из хрупкого состояния в пластическое, и иногда незначительный экзоэффект в области 960–1000 °С, сопровождаемый глушением стекла и обусловленный кристаллизацией красящих комплексов коллоидного характера (“печенка”) [3].

В ходе дальнейших исследований выявлены закономерности изменения свойств опытных стекол в зависимости от их химического состава. Установлено, что на плотность и ТКЛР стекол существенное влия-

ние оказывает соотношение $CaO : ZnO$. На основе опытных стекол возможно получение широкой гаммы оттенков цвета при минимальном содержании ZnO (3 %) в ходе замещения его на CaO . Стекла с меньшим содержанием ZnO после выработки были бесцветными. Спектральные характеристики стекол исследовали в диапазоне длин волн 400–750 нм. Особенность спектров пропускания таких стекол — резкий подъем кривых, в результате чего они слабо поглощают свет в красной части видимого спектра и характеризуются практически полным поглощением в синей и зеленой его частях (см. рис. 1, составы 1, 3, 4).

Получены стекла, имеющие особую чистоту тона, превышающую 90 %, поэтому их цвет и прозрачность мало меняются с изменением толщины стекла, что является большим преимуществом. Окрашивание стекол с малым содержанием ZnO (менее 3 %) достигается только в ходе дополнительной термической обработки (наводки) при температуре 520–560 °С. При этом изменение окраски стекол от светло-зеленой до рубиновой связано с изменением соотношения красящих комплексов CdS и $CdSe$ в стекле. На основе проведенных исследований в качестве оптимального выбран состав 2-ор, который прошел промышленную апробацию. Указанный состав характеризуется высоким содержанием щелочных (17 %) и щелочно-земельных (10 %) компонентов; содержание B_2O_3 — 3 %, ($Se + CdS$) — 1,2 %.

Опытный состав варили в горшковой промышленной печи, в горшке вместимостью 300 л при следующих условиях. При температуре 1360 °С вводили бой промышленного стекла — селенового рубина (около 60 кг), которым покрывалась шихта во избежание уноса летучих компонентов. Среду в печи поддерживали строго нейтральной. Шихту в горшок подавали большими партиями при температуре варки 1340 °С, при выработке стекла температура в печи была снижена до 1140 °С. Опытное стекло частично вырабатывали в металлических формах, а также вытягивали в трубки длиной 4–8 м (ручное формование). При выработке в металлических формах окраска образцов менялась от бесцветного до слегка желтого оттенка в зависимости от скорости охлаждения. Это свидетельствует о том, что стекломасса при высоких температурах является бесцветной, а цвет “наводится” либо в период выработки, либо в ходе последующей термической обработки. При этом в зависимости от скорости охлаждения стекломассы в процессе формования возможно получение широкой гаммы оттенков изделий — от светло-зеленого, через желтый и оранжевый до рубинового.

Содержание красящих компонентов (CdS и Se) в стекломассе превышало заданные значения в связи с использованием промышленного боя рубинового стекла, содержащего их повышенное количество, в результате чего отмечено доминирование красного цвета в вытянутых трубках из стекла 2-ор. В целом при ручной выработке окончательный цвет изделия определяется продолжительностью нагрева набора стекла в

“кукушке” и скоростью последующего вытягивания. При этом замечена следующая закономерность: чем больше продолжительность нагрева и чем медленнее скорость вытягивания, тем интенсивнее окраска изделия и тем в большей степени доминируют красные оттенки. Что же касается способности стекла к вытягиванию трубок, то она оценена на “отлично”. Это обусловлено большой “длиной” стекла и наличием серы в его составе, повышающей эластичность стекломассы. Всего вытянуто около 80 м трубок заданного диаметра (примерно 14 мм) при толщине стенки около 1 мм.

Следует отметить следующую характерную особенность опытных стекол: обработка сформованных цветных изделий окислительным пламенем газовой горелки не вызывает изменения их окраски, “наведенной” в ходе формования. Лишь при сильно восстановительном пламени наблюдалось смещение цветового тона в красную область спектра. Стабильность цвета при последующей термообработке — важный фактор для производства автомобильных ламп, в процессе которого колбы из цветного стекла подвергаются дополнительным термическим воздействиям [2].

Тем не менее опытные стекла способны к наводке цвета при достаточно большой продолжительности выдержки (20–30 мин) в электрической печи при температурах 560–640 °С. В лабораторных условиях проведена наводка цвета образцов стекла 2-ор, полученных отливкой в металлические формы. При этом в зависимости от температуры и продолжительности выдержки цвет стекла изменялся от светло-желтого до рубинового, проходя через все промежуточные оттенки. Это создает возможность управления окраской сформованных на основе состава 2-ор изделий. Дилатометрическая кривая стекла 2-ор приведена на рис. 2.

Формование колб ламп осуществляли в условиях стекольного цеха БЭЛЗ. Полученные ранее трубки цветного стекла нарезали на заготовки длиной около 1 м, из которых на полуавтоматах БЗ 12-01 раздувались колбы ШК-26. При этом в купольной части колб отмечалось наличие характерного дефекта “обесцвеченная линза” в виде капли стекла, образующейся в

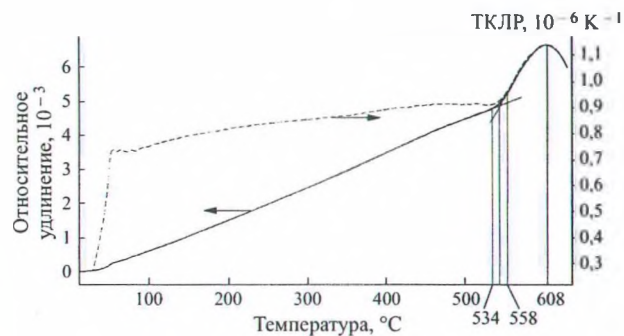


Рис. 2. Дилатометрическая кривая стекла оптимального состава 2-ор

процессе выдувания колбы на автомате при отрезке и запаивании конца трубки кислородным пламенем горелки. Очевидно, под воздействием пламени горелки создается настолько высокая температура в этой части колбы, что происходит частичное выгорание красителей. Попытки устранить дефект не дали положительного результата. Поэтому, несмотря на то, что наводка колб в течение 30 мин при температуре 560 °С сообщает однородную равномерную окраску изделию, пришли к выводу, что колбы следует изготавливать на машинах “Оливотто” из стекла, окрашенного в массе.

Была определена также пригодность цветного стекла к выработке методом ручного выдувания в металлическую форму. При этом для изготовления колбы ШК-26 (диаметр 26 мм, высота 57 мм) подобран оптимальный набор стекла и достигнуто равномерное его распределение в форме при толщине стенок колбы в шаре 0,5–0,6 мм, в горле — 0,9–1,0 мм и минимальной разнотолщинности до 0,1 мм, что обеспечивает эффективность технологии сборки ламп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окрашивание стекломассы в питателе // Стекло мира. — 2001. — № 4. — С. 55–58.
2. Дауэльтер А. Н. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. — М.: Гизлегпром, 1957. — 236 с.
3. Коцик И. И., Небрежский Н. П., Фандерлик И. О. Окрашивание стекла. — М.: Стройиздат, 1983. — 212 с.



ЭКСПОЦЕНТР
МЕЖДУНАРОДНЫЕ ВЫСТАВКИ И ЯРМАРКИ

ПРИГЛАШАЕТ НА ВЫСТАВКИ

5 – 9 сентября

СТРОЙИНДУСТРИЯ И АРХИТЕКТУРА

13-я международная выставка

ЭКСПОГОРОД

11-я международная выставка

“Инфраструктура и развитие современного города”

Адрес: 123100, Москва, Краснопресненская набережная, 14

Телефон: (095) 255-37-99