

УДК 665.939.5

Исследование возможности использования нового состава связующего применительно к технологии изготовления газовых радиолюминесцентных светозащитных элементов

Т. С. Волкова, Н. А. Ивашкевич, В. В. Рудских

ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск, Россия
cpl@po-mayak.ru

Исследована клеящая способность кремнийорганических связующих применительно к технологии изготовления газовых радиолюминесцентных светозащитных элементов. Подобрано оптимальное соотношение компонентов клеящего состава. Установлена возможность формирования качественных покрытий с люминофорами на основе сульфида цинка и оксидов РЗЭ. Отработана технология нанесения люминофорного покрытия на серийные стеклянные заготовки светозащитных элементов, подобраны оптимальные параметры. Изготовлены экспериментальные образцы и испытаны в производственных условиях. Показано, что изменения характеристик люминофорного покрытия в контакте с газообразным тритием отмечено не было.

Введение

На ФГУП «ПО «Маяк» действует производственный участок по выпуску источников света постоянного действия – радиолюминесцентных светозащитных элементов (РЛС) и изделий на их основе. Конструктивно РЛС представляет собой герметично запаянный стеклянный цилиндр, на внутренней поверхности которого с помощью связующего зафиксирован радиолюминофор. Объем цилиндра заполнен газовой смесью, содержащей тритий. Под действием β -частиц, происходит активация и свечение люминофора.

Существующая технология изготовления РЛС позволяет выпускать изделия с приемлемыми характеристиками. Однако с целью расширения ассортимента светотехнической продукции по цветовой гамме, рассматривается

возможность выпуска изделий разного цвета свечения, что обуславливает необходимость использования нескольких типов люминофоров (в том числе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ)). Кроме того, весьма актуальной является задача увеличения механической прочности люминофорного покрытия. Перечисленные потребности, в свою очередь, приводят к необходимости поиска новых клеящих составов, обеспечивающих надежное закрепление люминофоров различных типов на внутренней поверхности стеклянных трубок – заготовок светоэлементов.

Цель исследований являлось определение возможности использования нового состава связующего применительно к технологии изготовления газовых РЛС.

Методика испытаний

Работу проводили в два этапа. На первом этапе исследовали формирование люминофорного покрытия на предметных стеклах. После предварительной подготовки предметных стекол осуществляли нанесение испытываемого связующего раствора, а затем напыление люминофора. Далее проводили сушку и термообработку полученных образцов. Затем производили визуальный осмотр предметных стекол (а именно сформированных люминофорных покрытий) по двум критериям: равномерность и плотность. Дополнительно оценивали прочность люминофорного покрытия путем оказания механического воздействия. Исследование клеящей способности связующих составов осуществляли в течение 14 суток с момента их приготовления.

Вторым этапом настоящей работы являлось исследование возможности формирования люминофорного покрытия на штатных заготовках. После предварительной подготовки стеклянных заготовок осуществляли нанесение испытываемого связующего раствора на внутреннюю поверхность стеклянных заготовок. Для этой цели использовалась лабораторная установка, включающая перистальтический насос с электронным управлением (см. рис. 1).

Установка позволяла достаточно точно контролировать скорости заполнения и слива связующего, высоту столба связующего, продолжительность выдержки заполненной заготовки.

Затем осуществляли напыление люминофора с помощью резиновой груши. Заготовки с люминофорным покрытием сушили на воздухе в течение 2 ч, а затем при температуре 200 °С в течение 2 ч.

В рамках исследований в качестве люминофора применяли штатный люминофор на основе сульфида цинка и оксида иттрия, являющийся имитатором люминофоров на основе РЗЭ.

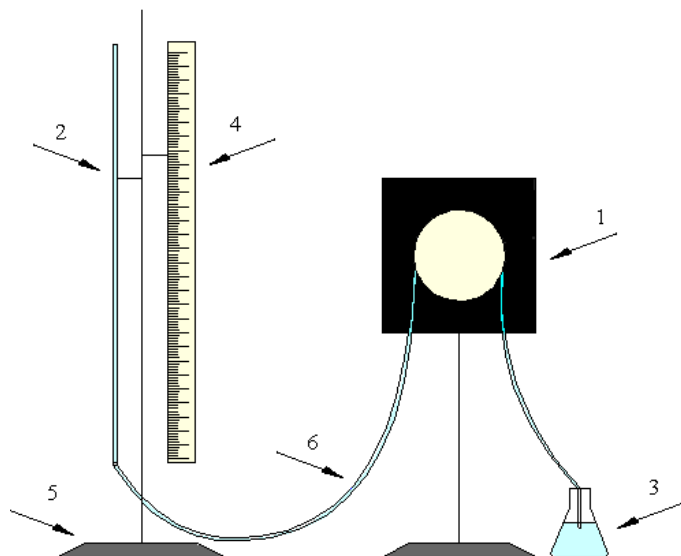


Рис. 1. Лабораторная установка нанесения связующего:
 1 – перистальтический насос; 2 – заготовка корпуса;
 3 – раствор связующего; 4 – линейка; 5 – штатив;
 6 – силиконовый шланг

Результаты экспериментов и обсуждение

В 2016 году специалистами института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, г. Санкт-Петербург, была выполнена научно-исследовательская работа, в результате были созданы несколько клеящих составов, потенциально пригодных для использования в действующем производстве РЛС. На основании проведенных в 2017 году на ФГУП «ПО «Маяк» испытаний этих клеящих составов было установлено, что в условиях действующего производства весьма перспективно использование следующего состава: $\text{H}_2\text{O} : (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} : \text{HCl} = 5 : 5 : 0,15$ моль на 1 дм^3 диоксана.

Механизм взаимодействия компонентов состава включает несколько стадий. В присутствии воды в кислой среде происходит гидролиз ТЭОС с отщеплением этанола. Образовавшиеся молекулы гидроксила кремния ($\text{Si}(\text{OH})_4$) взаимодействуют между собой, происходит поликонденсация, и начинают проявляться пленкообразующие свойства состава.

Для исследования влияния состава связующего на его клеящую способность было приготовлено несколько вариаций связующего. Составы тестируемых клеящих растворов приведены в табл. 1.

Спустя сутки после приготовления клеящих композиций в растворах № 8 и № 9 образовались осадки белого цвета желеобразной консистенции. После сушки осадков на воздухе при температуре рабочего помещения был произведен спектральный анализ осадков. При наложении спектров образца осадка,

и исходных компонентов раствора (этилсиликата и диоксана) совпадений не обнаружено. Однако обнаружено наличие схожих пиков при сравнении спектров осадка и SiO_2 , что говорит о том, что при введении избыточного количества $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ в клеящий состав образуется SiO_2 . Дополнительным аргументом в пользу образования SiO_2 являлась рентгенограмма осадка, полученная после его прокалки при температуре 700°C в течение 7 ч.

Таблица 1

Составы испытываемых клеящих растворов

Номер состава	Соотношение компонентов $\text{H}_2\text{O} : (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} : \text{HCl}$, моль на 1 дм^3 растворителя*	Визуальная оценка покрытия			Плотность г/см^3
		Плотность	Равномерность	Прочность	
1	5 : 5 : 0,15	–**	+**	+	0,995
2	10 : 5 : 0,15	–	+	+	1,000
3	5 : 10 : 0,15	+	–	+	0,980
4	5 : 20 : 0,15	+	+**	–	0,961
5	5 : 5 : 0,3	–	+	+	0,997
6	10 : 10 : 0,3	+	+	+	0,981
7	Штатный раствор (5 % раствор H_3PO_4 в ацетоне)	–	–	+	0,817
8	15 : 15 : 0,45	Образование осадка			
9	20 : 20 : 0,6				
10	10 : 10 : 0,3	+	+	+	0,922

* В составах № 6, 8 и 9 использовали диоксан, в составах № 7 и 10 – ацетон.

** В течение ограниченного периода.

В соответствии с полученными результатами установлено, что плотное покрытие формируют составы № 3, 4, 6 и 10. Остальные исследуемые составы формируют неплотное покрытие. Равномерное люминофорное покрытие в течение всего периода исследований формируется при использовании составов № 2, 5, 6 и 10. Что касается прочности покрытий, то практически все исследуемые составы после сушки в сушильном шкафу при температуре 200°C формируют достаточно прочное покрытие. Исключение составляет состав № 4.

Следует отметить, что замена разбавителя на более летучий (использование ацетона вместо диоксана) в клеящем составе не повлияла существенным образом на качество получаемых покрытий (составы № 6 и 10).

Кроме того, при визуальном сравнении свойств новых клеящих композиций со штатным раствором связующего установлено, что последний формирует менее плотное, неравномерное люминофорное покрытие. В целом, плотные, равномерные и прочные люминофорные покрытия формируются с использованием составов № 6 и 10.

В табл. 2 представлены расчетные значения плотности люминофорных покрытий. Наиболее плотные покрытия формируют составы № 4, 3, 6 и 10. Следует также отметить, что плотность люминофорного покрытия при использовании штатного раствора связующего более чем в два раза ниже, чем при использовании новых составов (при использовании штатного связующе-

го $2,2 \cdot 10^{-3}$ г/см², а при использовании новых составов – от $3,3 \cdot 10^{-3}$ до $8,2 \cdot 10^{-3}$ г/см²).

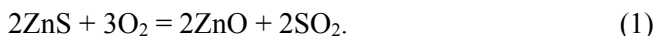
Таблица 2

Плотность и прочность люминофорного покрытия в результате оказания дополнительного механического воздействия

Характеристика		Номер состава							
		1	2	3	4	5	6	7	10
Плотность люминофорного покрытия, $\cdot 10^{-3}$ г/см ²	до механического воздействия	4,4	3,3	7,7	8,2	3,9	5,2	2,2	4,9
	после механического воздействия	1,3	0,9	2,6	0,5	1,3	1,7	0,6	0,9
Доля люминофорного покрытия, оставшегося на стекле, %		29,5	23,6	36,5	5,7	31,4	33,7	31,3	19,2

При оказании дополнительного механического воздействия люминофорные покрытия частично удалялись с поверхности стекла, независимо от типа используемого состава связующего. Наименее прочным оказалось покрытие, полученное при использовании состава № 4, наиболее прочными – с составами № 6 и 3. Однако при использовании состава № 3 формировались неравномерные покрытия. Наиболее полно всем исследованным критериям (равномерность, плотность, прочность) удовлетворяет состав № 6.

Исследована термическая стойкость люминофорных покрытий со штатным люминофором. В качестве связующего использован наиболее перспективный состав № 6. Установлено, что в результате выдержки образцов с люминофорными покрытиями в интервале температур от 520 до 600 °С осыпания и нарушения целостности покрытий не обнаружено, что свидетельствует о высокой термической стабильности люминофорного покрытия. Однако сам люминофор при прокалке подвергается окислению



Тем не менее, необходимо отметить, что в условиях реального производства при отпуске корпусов светозащитных люминофор будет находиться в восстановительной среде водорода, как следствие, ожидать его окисления не следует.

На следующем этапе экспериментов исследовали возможность нанесения люминофоров, представляющих собой оксиды РЗЭ на примере Y_2O_3 . Изготовление образцов осуществляли по прежней методике. Установлено, что каких-либо существенных визуальных различий в формировании люминофорного покрытия при напылении Y_2O_3 по сравнению со штатным люминофором не обнаружено. Единственным различием являлось большее пыление Y_2O_3 , что может быть связано с его большей дисперсностью. Таким образом, клеящие составы на основе кремнийорганических связующих можно использовать для формирования качественных люминофорных покрытий, включающих оксиды РЗЭ. При использовании штатного связующего формирование таких покрытий не удавалось.

Заключительным этапом экспериментов являлось отработка технологии формирования люминофорных покрытий на внутренней поверхности серийных стеклянных заготовок. В качестве связующего использован состав № 6.

В соответствии с полученными данными, можно сделать выводы о том, что для формирования плотных и равномерных люминофорных покрытий необходимо нанесение тонкого слоя пленки связующего, что достигается при медленном его стекании (скорость опускания столба связующего от 1 до 4 мм/с). Выдержка связующего в полости заготовки, длящаяся не более 1 мин, не сказывается существенным образом на качестве покрытий, а более длительная выдержка (5 мин) визуально ухудшает качество покрытий.

Выводы

1. Исследованы девять новых клеящих составов и штатный раствор связующего, определено рекомендуемое соотношение компонентов.
2. Доказана термическая стабильность люминофорного покрытия в интервале температур от 520 до 600 °С.
3. Оработана технология нанесения люминофорного покрытия на серийные стеклянные заготовки светозащитных элементов. Подобраны оптимальные параметры для формирования равномерных и плотных покрытий.
4. Экспериментальные образцы испытаны в производственных условиях. Изменения характеристик люминофорного покрытия в контакте с газообразным тритием отмечено не было.

Research of the possibility of use new structure binding applicable to manufacturing techniques of gas radio luminescent sitelements

T. S. Volkova, N. A. Ivashkevich, V. V. Rudskikh

FUSE PA «Mayak», Ozersk, Russia
cpl@po-mayak.ru

The gluing ability of organosilicon resin is investigated in relation to manufacturing techniques of gas radio luminescent siteelement. The optimum ratio of components of the gluing structure is picked up. The possibility of formation of qualitative coverings with phosphors on the basis of sulfide of zinc and oxides of rare earth elements is established. The technology of drawing a luminiferous covering on serial glass preparations of siteelement is fulfilled, optimum parameters are picked up. Experimental samples are made and tested under production conditions. It is shown that change of characteristics of a luminiferous covering in contact with gaseous tritium was not noted.