

TOPIENIE SZKŁA OPTYCZNEGO W PIECU INDUKCYJNYM WARUNKI LABORATORYJNE

Ryszard Stępień, Longin Kociszewski,
Ewa Ponińska, Krzysztof Haraśny

Sprawdzono możliwości wytwarzania w skali laboratoryjnej szkła o jednorodności optycznej z zastosowaniem metody topienia indukcyjnego.

Opracowano optymalny przebieg temperaturowo - czasowy procesu wytopu szkła z grupy fosfatowych ciężkich kronów. Ustalono wpływ sposobu i przebiegu mieszania masy szklanej w trakcie wytopu na jej jakość.

Po modyfikacjach procesu topienia, klarowania i odlewania, ustalono najlepszy sposób odlewania wytopionej masy szklanej oraz opracowano optymalne warunki temperaturowo - czasowe procesu odprężania bloków szklanych. Metoda topienia indukcyjnego pozwoliła na uzyskiwanie w skali laboratoryjnej bloków szkła optycznego o wysokiej jednorodności w 75 % ich objętości.

WPROWADZENIE

Szkło optyczne należy do najbardziej szlachetnych szkieł technicznych. Winno zatem odpowiadać wielu wymaganiom technicznym, uwarunkowanym jego przeznaczeniem [1,2]. Do podstawowych właściwości szkieł optycznych należy zaliczyć:

Institut Technologii Materiałów Elektronicznych,
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

R. Stępień, L. Kociszewski...

- wysoki stopień jednorodności optycznej,
- określone właściwości optyczne (współczynnik załamania, dyspersja),
- dużą przepuszczalność światła i niski stopień zabarwienia,
- wysoką odporność chemiczną i fizyczną (twardość, odporność na zarysowania).

Oprócz tych podstawowych właściwości mają znaczenie również takie jak:

- współczynnik rozszerzalności liniowej,
- współczynnik temperaturowych zmian właściwości optycznych,
- odporność na działanie promieniowania jonizującego.

Tę ostatnią właściwość wykazują szkła optyczne tzw. serii 100, które poprzez wprowadzenie niewielkiej ilości (0.5-2.5 % mas.) CeO_2 do składu normalnych szkieł optycznych zostają uodpornione na działanie promieniowania UV i γ .

Podstawowym wskaźnikiem jakości szkła optycznego jest jego jednorodność optyczna. Pojęcie to oznacza stałą wartość współczynnika załamania we wszystkich elementarnych objętościach bloku szklanego. Niejednorodność optyczna powodowana jest ciągłymi lub gwałtownymi zmianami współczynnika załamania światła. Jednorodność szkła optycznego jest zdefiniowana pośrednio przez:

- smużystość,
- pęcherzowatość,
- dwójłomność,
- jednorodność współczynnika załamania i dyspersji średniej w obrębie wytopu.

Najbardziej złożoną częścią procesu wytwarzania szkła optycznego jest operacja topienia i związana z nią operacja dalszego przetwarzania masy szklanej. Stosowane są następujące sposoby topienia szkła optycznego:

- topienie okresowe w donicach ceramicznych, w których szkło jest studzone, a następnie formowane klasycznie lub metodą wylewania do formy,
- topienie okresowe w tyglach platynowych i formowanie szkła w postaci bloków, taśm, prętów lub półfabrykatów gotowych wyrobów,
- topienie ciągłe w piecach wannowych i formowanie szkła w postaci w/w wyrobów.

Wykorzystuje się także metody pośrednie lub ich modyfikacje, np. wstępne wytapianie szkła odbywa się okresowo w donicy ceramicznej, a ostatecz-

ny proces klarowania i ujednorodniania w wyłożonym platyną wannowym piecu o działaniu ciągłym.

Wymienione przemysłowe sposoby topienia szkła optycznego stosowane są w przypadku masowej jego produkcji, nastawionej na uzyskiwanie co najmniej kilkusetkilogramowe jednego typu szkła. Często występuje jednak potrzeba wytworzenia małej ilości, rzędu kilku czy kilkunastu kilogramów, nietypowego szkła optycznego. Topienie w tyglu platynowym o pojemności 3-10 dm³ w elektrycznym piecu oporowym, z zastosowaniem mieszadła mechanicznego często prowadzi do uzyskania szkła o niezadowalającym stopniu jednorodności.

W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, w Zakładzie Szkła, pod koniec 1991 r. rozpoczęto próby wytapiania szkła optycznego w piecu indukcyjnym. W krajowym przemyśle szklarskim nie stosuje się indukcyjnej metody wytapiania szkła. Prowadzone przed kilkunastu laty w Instytucie Szkła i Ceramiki oraz w Jeleniogórskich Zakładach Optycznych próby topienia szkła optycznego w donicowym piecu indukcyjnym zaniechano z powodu braku jednoznacznie pozytywnych wyników.

Metoda indukcyjnego wytapiania szkła o wysokiej jakości optycznej stosowana jest natomiast w czeskim przemyśle szklarskim, w którym stosuje się piec indukcyjny do topienia szkieł w tyglach platynowych o pojemności od 3 do 50 dm³. Metoda ta wykorzystywana jest często w laboratoriach na Zachodzie [3]. Prowadzona w latach 1987 - 1990 współpraca naukowo-badawcza ITME (Zakład Szkła) ze SVUS Hradec Kralove zaowocowała zakupem z Czecho-Słowacji pieca indukcyjnego do topienia szkła w tyglach platynowych o pojemności 3 - 5 dm³.

W prezentowanej pracy podjęto próbę zastosowania metody indukcyjnego topienia do wytwarzania szkła optycznego w warunkach laboratoryjnych.

Szkoło o wysokiej jakości optycznej wykorzystywane jest w przemyśle zarówno do wytwarzania konwencjonalnych elementów optycznych jak i szklanych elementów optoelektronicznych, np. w elektronicznych wzmacniaczach obrazu najnowszej generacji.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA**Przedmiot badań**

Próby topienia indukcyjnego przeprowadzono z borokrzemianowym szkłem z grupy barowych ciężkich kronów o współczynniku załamania rzędu 1,55. Szkło, oznaczone przez nas symbolem PSK - 101, opracowano na konkretne zamówienie Przemysłowego Centrum Optyki w Warszawie. Jest ono odpowiednikiem szkła PCK 100-548-63 wytwarzanego niegdyś przez Jeleniogórskie Zakłady Optyczne zgodnie z normą BN [4] i tradycyjnie nazywane jest fosfatowym ciężkim kronem, mimo że w swym składzie chemicznym nie ma już pięciotlenku fosforu (P_2O_5) i nie jest w związku z tym szkłem fosforanowym. Szklą serii 100 tym tylko różnią się od swych odpowiedników wytapianych zgodnie z normą [2], że są uodpornione na działanie promieni γ i promieniowania słonecznego (UV). Ciemnieniu szkła pod działaniem promieni γ i solaryzacji pod wpływem promieniowania UV przeciwdziała się wprowadzając do szkła niewielkie ilości dwutlenku ceru CeO_2 (0.5-2.5% mas.).

Z tego względu w naszym szkłe PSK-101 znalazł się CeO_2 w ilości 1.0% mas. Założony skład chemiczny szkła oraz skład zestawu surowcowego do jego wytopu przedstawiono w tab.1. Zestawy surowcowe do wytopów przygotowywano z surowców o stopniu czystości "cz." ze względu na wymóg osiągnięcia wysokiej przepuszczalności światła, jak również na niebezpieczeństwo niekorzystnego wpływu niepożądanych zanieczyszczeń, np. MnO_2 czy Cr_2O_3 , nie tylko na barwę, ale i właściwości solaryzacyjne.

Tabela 1. Skład chemiczny szkła oraz skład surowcowy zestawu.

Skład chemiczny szkła		Skład surowcowy zestawu na 100 j.m. szkła	
Tlenek	[% mas.]	S u r o w i e c	Zawartość w zestawie [j.m.]
SiO_2	54,2	mielony kryształ górski	54.8
CeO_2	1,0	dwutlenek ceru	1.0
Al_2O_3	2,5	trójtlenek glinu	2.5
B_2O_3	12,0	kwas borowy	24.5
BaO	21,6	węglan baru	28.4
Na_2O	4,6	węglan sodowy	8.1
K_2O	4,1	azotan potasowy	9.3
As_2O_3	0,3	trójtlenek arsenu (arszenik)	0.3

Zestawienie podstawowych właściwości fizycznych szkła PSK-101 ujęto w tabeli 2.

Tabela 2. Podstawowe właściwości szkła PSK-101

Lp.	W ł a ś c i w o ś ć	Wynik pomiaru
1	Współczynnik załamania $n_d^{20^\circ\text{C}}$	1.5472
2	Dyspersja średnia $n_F - n_C$	0.0088
3	Współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha (20 - 300^\circ\text{C}) \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$	74.7
	$\alpha (20 - 450^\circ\text{C}) \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$	78.2
4	Temperatura transformacji $T_g [^\circ\text{C}]$	585
5	Dylatometryczna temperatura mięknięcia DTM $[^\circ\text{C}]$	648
6	Temperatury charakterystyczne w mikroskopie grzewczym Leitz'a $[^\circ\text{C}]$	
	- zaoblenie	660
	- tworzenie się kuli	780
	- tworzenie się półkuli	890
	- rozplnięcie	1020

Laboratoryjny piec indukcyjny

Piec indukcyjny zakupiony z Czecho - Słowacji zasilany jest generatorem średniej częstotliwości typu SMK-VA-75-4-0.6-P: max. częstotliwość pracy 4kHz; napięcie 600V; moc 75kW; zapotrzebowanie wody chłodniczej 3m³/h.

Pełne urządzenie indukcyjne do topienia szkła składa się z następujących podzespołów:

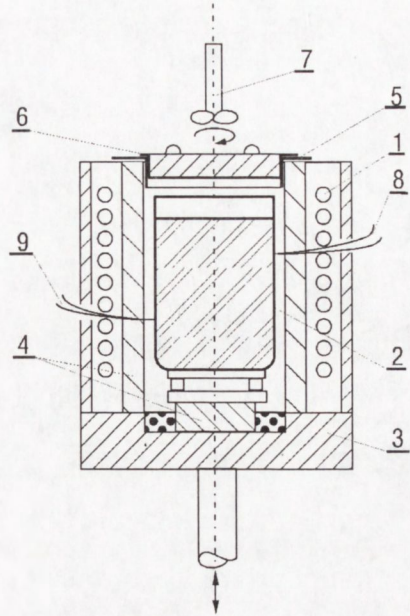
- transformator,
- generator średniej częstotliwości (2.5...4 kHz),
- bateria kondensatorów,
- układ zasilający - regulacyjny,
- układ chłodzenia wodnego cewki,
- wysokotemperaturowa jednostka piecowa z cewką indukcyjną (rys.1).

R. Stępień, L. Kociszewski...

Elementem grzewczym jest sam tygiel platynowy, który indukcyjnie rozgrzewa się do temperatury max. 1550°C. Temperatura mierzona jest za pomocą termopar PtRh 10-Pt, których spoiny stykają się z powierzchnią boczną tygla.

Parametry wytopu

Najważniejszym parametrem szkła optycznego, oprócz założonego współczynnika załamania i właściwej (możliwie niskiej) dyspersji, jest jego wysoka jednorodność. Jednorodność szkła w blokach szklanych z wytopów indukcyjnych określano pośrednio przez obserwację jego smużystości metodą polaryskopową. Smugi w szkłe widoczne są pod polaryskopem w postaci intensywnych barw interferencyjnych. Największe zaburzenia sygnalizowane są pojawieniem się obok siebie wąskich smug w barwach dopełniających, np. żółtej obok niebieskiej. Obserwacji dokonywano na wypolerowanych kawałkach szkła w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach. Płaskie smugi mogą być w metodzie polaryskopowej niewidoczne w jednym kierunku obserwacji i ujawniają się dopiero przy obserwacji pod kątem 90° w stosunku do kierunku poprzednio zastosowanego. Bloki szklane uzyskane z pierwszych wytopów szkła PSK-101 w piecu indukcyjnym wykazywały wysoki stopień zasmużenia. Stwierdzono występowanie smug o różnym stopniu intensywności w ok. 75% objętości poszczególnych odlewów szklanych. W związku z powyższym za cel niniejszej pracy przyjęto takie udoskonalenie indukcyjnej metody topienia, by możliwe było uzyskanie wysokiej jednorodności optycznej w co najmniej 75% objętości odlewanej blok szklanego. W celu ustalenia najkorzystniej-



Rys. 1

Schematyczny rysunek pieca indukcyjnego.

- 1 - cewka indukcyjna
- 2 - tygiel platynowy
- 3 - ruchomy trzon pieca
- 4 - ceramiczny materiał izolacyjny
- 5 - pierścień platynowy
- 6 - przykrywka platynowa wypełniona izolacją cieplną
- 7 - mieszadło platynowe
- 8 - termopara górna
- 9 - termopara dolna

Wzajemnie prostopadłych kierunkach. Płaskie smugi mogą być w metodzie polaryskopowej niewidoczne w jednym kierunku obserwacji i ujawniają się dopiero przy obserwacji pod kątem 90° w stosunku do kierunku poprzednio zastosowanego. Bloki szklane uzyskane z pierwszych wytopów szkła PSK-101 w piecu indukcyjnym wykazywały wysoki stopień zasmużenia. Stwierdzono występowanie smug o różnym stopniu intensywności w ok. 75% objętości poszczególnych odlewów szklanych. W związku z powyższym za cel niniejszej pracy przyjęto takie udoskonalenie indukcyjnej metody topienia, by możliwe było uzyskanie wysokiej jednorodności optycznej w co najmniej 75% objętości odlewanej blok szklanego. W celu ustalenia najkorzystniej-

szego przebiegu procesu wytopu, wprowadzono liczne jego modyfikacje na poszczególnych etapach:

I. Wsad surowcowy:

- 1/ 100% zestawu,
- 2/ zestaw + stłuczka w różnej proporcji (70:30; 60:40; 50:50%),
- 3/ 100% stłuczki z poprzednich wytopów,
- 4/ wielkość jednorazowych porcji zasypywanego wsadu.

II. Topienie i klarowanie:

- 1/ temperatura topienia (1350; 1400; 1450⁰C),
- 2/ temperatura klarowania (1400; 1425; 1450; 1475⁰C),
- 3/ łączny czas topienia i klarowania liczony od ostatniego zasypu do początku odstawiania (3; 4; 5; 6 godz.),
- 4/ czas mieszania, szybkość obrotów i położenie mieszadła w stosunku do tygla.

III. Odstawienie:

- 1/ szybkość obniżania temperatury,
- 2/ temperatura i czas końcowego wygrzewania masy szklanej,
- 3/ sposób mieszania masy w czasie odstawiania (czas, szybkość, położenie mieszadła).

IV. Odlewanie:

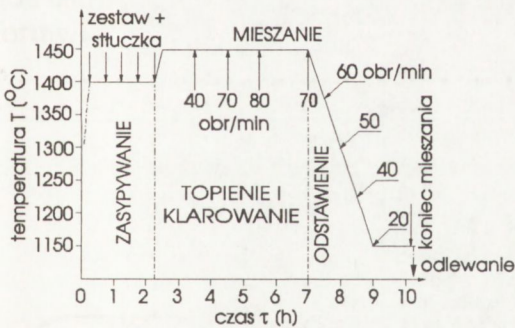
- 1/ temperatura masy w momencie odlewania (1180; 1160; 1140; 1120⁰C),
- 2/ kształt i wymiary formy,
- 3/ materiał formy (grafit, metal),
- 4/ temperatura formy,
- 5/ sposób odlewania.

V. Odprężanie odlanego bloku szklanego:

- 1/ temperatura (580; 590; 600°C),
- 2/ czas wygrzewania izotermicznego (1; 2; 3 godz.),
- 3/ szybkość studzenia powolnego (0.1; 0.2; 0.3 K/min),
- 4/ szybkość studzenia w pozostałych etapach odprężania.

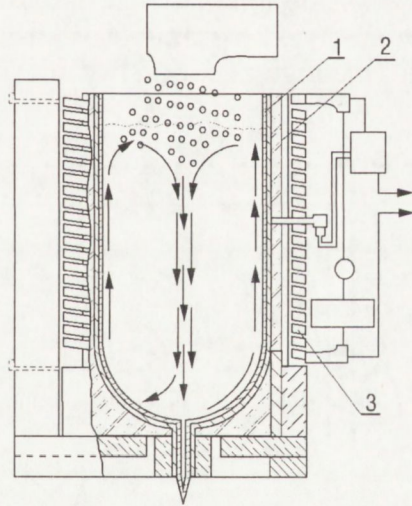
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Nie stwierdzono istotnej różnicy w jakości masy szklanej uzyskanej z topienia wsadów składających się w 100% z zestawu surowcowego jak i z wsadów z udziałem słuczki własnej z poprzednich wytopów. Stosowanie słuczki podyktowane było przede wszystkim względami ekonomicznymi. Nie wskazane jest, by udział słuczki przekraczał 50%. Przy stosowaniu jej w ilościach większych od 50% napotymano na utrudnione klarowanie masy szklanej. Przetapianie samej słuczki (100% słuczki) nie prowadzi do istotnej poprawy jednorodności i powoduje trudności w dokładnym odgazowaniu (wyklarowaniu) masy.



Rys. 2

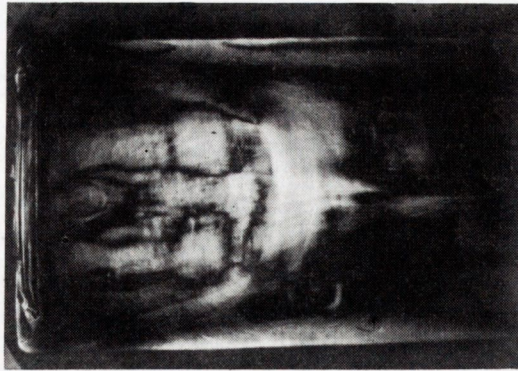
Przebieg procesu wytupu szkła PSK-101 w piecu indukcyjnym.



Rys. 3

Układ prądów masy szklanej w czasie topienia w piecu indukcyjnym [5]:

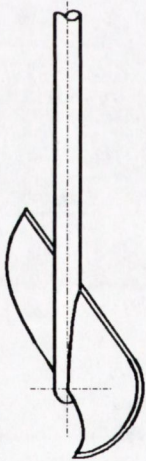
- 1 - wykładzina platynowa,
- 2 - izolacja z tlenku glinu,
- 3 - cewka indukcyjna.



Rys. 4

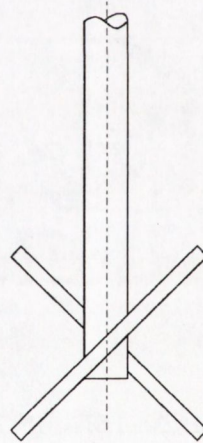
Polaryskopowy obraz niejednorodności w szkle topionym bez użycia mieszadła mechanicznego

W wyniku kolejnych zmian parametrów topienia ustalono optymalny temperaturowo - czasowy przebieg procesu wytopu (rys. 2). W następstwie tworzenia się laminarnych prądów indukcyjnych w masie szklanej w czasie topienia (rys. 3) oraz niejednorodnego rozkładu temperatury w objętości tygla (niedogrzone warstwy przydenne i przyosiowe w przypadku **braku**



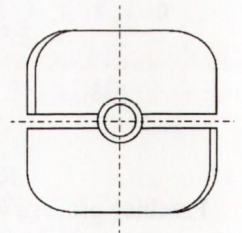
Rys. 5

Mieszadło platynowe (Pt Ir 10%) stosowane w ITME do wytopów w piecu indukcyjnym.



Rys. 6

Mieszadło czeskie (SVUS Hradec Králové).



R. Stępień, L. Kociszewski...

stosowania mieszadła mechanicznego) w odlanym bloku szklanym stwierdza się dużą niejednorodność (rys. 4).

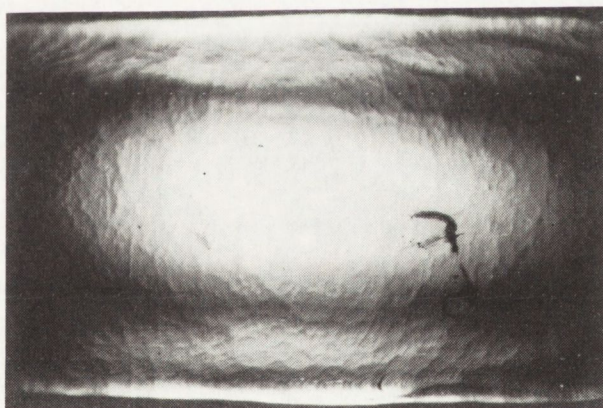
Dla polepszenia stopnia jednorodności szkieł wytapianych w piecu indukcyjnym niezbędne jest stosowanie mechanicznego mieszadła platynowego. Najlepszy efekt ujednorodnienia masy szklanej uzyskano przez stosowanie propelerowego mieszadła platynowego (Pt Ir 10%) z dwoma łopatkami wyprofilowanymi na kształt śmigła samolotowego (rys. 5). O wiele mniej efektywne pod tym względem okazało się oryginalne mieszadło czeskie przedstawione na rys. 6.

Wysoką jednorodność szkła uzyskuje się przez mieszanie masy szklanej w etapach topienia, klarowania i odstawienia (rys. 2) stosując cykliczną zmianę położenia mieszadła w stosunku do dna tygla. Za wystarczające uznano trzy położenia łopatek mieszadła: 1 cm od dna tygla, w połowie wysokości tygla i 1 cm od powierzchni masy szklanej w tyglu. Położenie mieszadła zmieniano co 20 min.

Niezbędne jest stosowanie zróżnicowanej szybkości obrotowej mieszadła w poszczególnych fazach wytopu:

- w fazie topienia i klarowania 40 do 80 obr/min,
- w fazie odstawiania 70 do 20 obr/min.

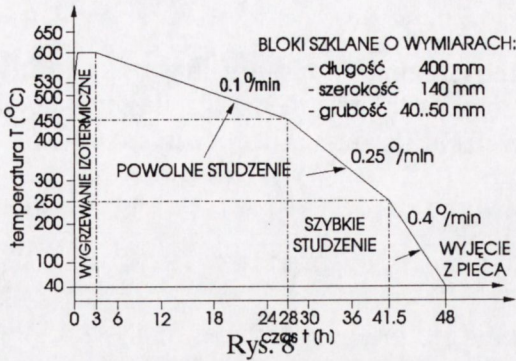
Celowe jest przedłużenie niskotemperaturowego mieszania, przerywanie go i usuwanie mieszadła dopiero na 10 min przed operacją odlewania masy do formy.



Rys. 7

Polaryskopowy obraz jednolitego bloku szklanego.

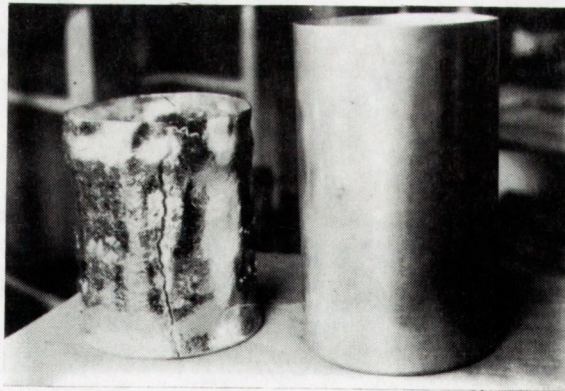
Topienie szkła optycznego...



Rys. 8
Przebieg procesu odprężania bloków szkła PSK-101.

Warstwy szkła o różnej historii termicznej nie mieszają się i nie tworzą zawirowanych smug w objętości odlanego bloku. Szkło jest jednorodne w całej swej masie, co zilustrowano na rys. 7.

Warunki temperaturowo-czasowe procesu odprężania, przedstawione na rys. 8, pozwalał uzyskać szkło charakteryzujące się dwójłomnością max. 20 nm/cm. Dla dokładniejszego odprężenia wyselekcjonowane szkło w postaci mniejszych kawałków wygrzewano 4 godziny w temperaturze odprężania i następnie schładzano z szybkością nie większą niż 0.1 K/min aż do temperatury otoczenia.



Rys. 9
Widok tygla platynowego po 139 wytopach (obok, dla porównania, nowy tygiel przed użyciem).

R. Stępień, L. Kociszewski...

W trakcie wytopów stwierdzono niską przydatność tygla i mieszadła wykonanych z czystej platyny (100% Pt) ze względu na mięknięcie w temperaturach topienia szkła, deformowanie się i szybką rekrytalizację prowadzącą do spękań (rys. 9). Preferuje się stosowanie uszlachetnionych (wzmocnionych) stopów platynowych w rodzaju ZGS-platyny (wzmocnionej cyrkonem) lub Pt Ir 10% o podwyższonej temperaturze mięknięcia nie poddających się deformacjom, o zmniejszonej skłonności do rekrytalizacji, a zatem o przedłużonej żywotności.

Przeprowadzone próby w pełni potwierdziły przydatność indukcyjnej metody topienia do wytwarzania w skali laboratoryjnej szkła optycznego o wysokiej jednorodności (smużystość w kategorii 2 i klasie A wg BN [2]). Uzysk dobrego szkła, zadowalającego wymagania normy, osiąga 75-80% objętości bloków z poszczególnych wytopów.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Indukcyjna metoda topienia jest w pełni przydatna do wytwarzania w skali laboratoryjnej specjalnych szkieł optycznych o wysokiej jednorodności.
2. We wsadzie surowcowym do topienia dopuszcza się stosowanie stłuczki własnej w ilościach nie przekraczających 50 % masy.
3. Mechaniczna deformacja tygla czy też mieszadła niekorzystnie wpływa na jakość wytapianego szkła. Niezbędne jest stosowanie stopów platynowych o podwyższonej temperaturze mięknięcia, nie poddających się deformacji, o zmniejszonej skłonności do rekrytalizacji, np. ZGS - platyny (wzmocnionej cyrkonem) lub Pt Ir 10 % .
4. Ujednorodniające działanie prądów indukcyjnych w topionej masie szklanej jest niewystarczające do uzyskania wysokiej jednorodności szkła. Konieczne jest mieszanie masy w etapach topienia, klarowania i odstawiania przy pomocy mieszadła platynowego typu śmigłowego.
5. Niezbędne jest stosowanie zróżnicowanej szybkości obrotowej mieszadła w poszczególnych fazach wytopu przy cyklicznej zmianie jego położenia w stosunku do dna tygla.
6. Przerwanie mieszania w fazie odstawiania masy przy obrotach 20..30 min⁻¹ powinno następować dopiero na 10..15 minut przed operacją odlewania masy do formy.

7. Przygotowanie masy szklanej do odlewania wymaga jej schłodzenia do temperatury, w której posiada lepkość gęstego miodu, i wygrzania jej w tej temperaturze co najmniej 30 minut.
8. Dla uzyskania bloku szklanego jednorodnego w co najmniej 75 % jego objętości niezbędne jest szybkie wylanie całej ilości masy szklanej do formy ogrzanej wstępnie do temperatury rzędu 300 - 350⁰C.
9. Dokładne odprężenie bloków szklanych o grubości 40 - 50 mm wymaga ich chłodzenia z szybkością nie większą niż 0,1 K/min w zakresie od temperatury T_g do temperatury T_g - 200 K.
10. Metoda indukcyjnego topienia szkieł w skali laboratoryjnej powinna być rozwijana, szczególnie w odniesieniu do nietypowych specjalnych szkieł optycznych, w przypadku których występuje potrzeba wytwarzania małych ilości, rzędu kilkunastu czy kilkudziesięciu kilogramów.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Praca zbiorowa - Technologia Szkła. Warszawa: ARKADY, 1987
- [2] Norma Branżowa BN-88/6862-06; Szkło optyczne. Szkło optyczne bezbarwne.
- [3] Scott B.; Rawson H.: Techniques for producing low loss glasses for optical fiber communication systems. Glass Technology, 14, 1973, 5
- [4] Norma Branżowa BN-76/6861-04; Szkło optyczne. Szkło optyczne serii 100
- [5] Hilgertner A.; Nowotny W.: Piece szklarskie. Warszawa: WNT, 1978