

# 光学玻璃的直接通电熔化

## 1. 前言

光学玻璃被用来作照相机、显微镜望远镜等的透镜或棱镜,是一种没有光的吸收、散射的无色透明体,它要求不含有条纹、气泡等的均匀质量、没有畸变的各向同性等高质量的玻璃。为了要求更多用途的光学性质的玻璃,现在已生产了200余种,并正在采取多种少量的生产形态。

以前主要是用燃烧加热的粘土铂锅熔化法,间接电气加热白金铂锅熔化法。用量比较多的光学玻璃用间接电气加热,或燃烧加热和间接电气加热并用的连续熔化法。但是,这些制造方法存在着生成氮的氧化物等废物,或热效率低等问题。解决高度玻璃质量的要求,困难很多。

近年来,由于公害、能源费的高涨,在光学玻璃熔化方面,也在努力防止环境污染和提高热效率。为彻底解决这些问题,直接通电熔化法引起了人们的重视。直接通电熔化法是在玻璃熔化部插入电极,直接通电使之发热,进行熔化的方法。与以前采用的重油和气体的燃烧加热或用热体的间接电气加热比较,有热效率高,基本不产生氧化氮

小形而高效率、运转费用很低和废弃物很少的激光器。在这个意义上用现代观点可以说电激励是最好的方式。在技术上必需以密封状态工作以便提高总体效率。

特别是从使用者的角度要求操作简便和高的可靠性。

在美国使用了各种激励方法,CO<sub>2</sub>激光的大功率化技术是很先进的。然而,应用的重点不同,还必需从上述的观点出发集中全

(NO<sub>2</sub>),氧化硫等优点。由于这种特色,在容器玻璃等的熔化方面、使一部分产品实用化了。但是,要求高质量的光学玻璃的熔化比较困难,以前还没有见到过实用的例子。

## 2. 光学玻璃熔化法

光学玻璃是以多种少量形式生产的,由于高度的质量要求,使用高纯原料,为促进均质化而利用搅拌的特色。光学玻璃的熔化有粘土铂锅熔化法、白金铂锅熔化法、连续熔化法,其特征归纳在表1里

粘土铂锅熔化法适用于古典的冕牌玻璃系统,以及低折射率区域的火石系统、钡系统。用500l~1000l容量的耐火粘土制铂锅,用重油以及气体燃烧加热熔化。铂锅的制作,大约要干燥3个月,铂锅的烧成、玻璃的熔化、需慢慢冷却两周时间。打碎冷却后的铂锅,挑选渐渐冷却的玻璃,根据需要再制造成型,检查后再使用。这虽是最古典的方法、但是溶化的玻璃的种类多、应用也相当广泛。

白金铂锅熔化法用于严重侵蚀粘土铂锅、用粘土铂锅很难溶化的低粘性玻璃。适用于镧系统以及折射率区域的火石系统。钡

力进行研制。我国的发展道路大致也应如此。

在本文内,没有涉及横模问题,因为用TEM<sub>00</sub>。横使之大功率化,效率和小形化要求特别高的技术,设计也与多模的情况有很大的不同。在工业用的CO<sub>2</sub>激光器中,这一点也不能忘记。

译自“应用物理”Vol.47, No.6

P 578—582, 1978

(于志勤 译)

表1 光学玻璃溶化法的比较

	粘土钳锅	白金钳锅	连续溶化法
能够溶化的玻璃的种类 (除例外)	古典的玻璃的范围	大致用在 $nd$ 1.60 以上的玻璃	古典玻璃和钢化玻璃的低 折射部分。
玻璃的收获率(%)	30~70	50~90	90%以上
大量生产性	中	小	大
多种少量性	大致良	良	恶
省力性	中	小	大
大型品制造的难易	中	难	易
玻璃后加工的多寡	多	中	寡
$nd$ 的误差 { 批量内 批量间	小 比较小	比较大 比较大	比较小 中 间
制造玻璃的形状	块或板	板	棒板 庄品
设备费	中	中~小	大
热 源	重油或煤气	电 力	主要电力
其 它	钳锅质量的重要	提前溶化多	控制系统管理的重要

系统。如钢化系统那样容易失透的玻璃、需要急速冷却某一温度区域。用小型钳锅(10l程度)。火石系统,钡系统用大型钳锅(30l~200l)。由于还原性气容易使白金脆化,所以要用电炉子、通过间接电气加热或高频率加热溶化。间接加热时,作为发热元件用碳化硅,或硅化钨(考塔尔高级电阻丝)。高频率加热直接将100KHz 前后的高频率诱导到白金钳锅进行加热。高频率加热能够进行急速加热冷却。平均每小时的熔用化量比用同样规模的钳锅的间接加热多得多。作为玻璃原料一旦用石英玻璃容器进行粗溶化、有用碎玻璃的。将溶化玻璃铸入金属模、使它从安装在钳锅底部的管子流出、制成板,空岩等形状。

连续溶化法被用于稳定生产需要多的光学玻璃。其基本形式由溶化槽、澄清槽、搅拌槽构成,对应钳锅溶化法的粘土钳锅、白金钳锅,溶化槽有由耐火材料玻璃溶化的耐火砖构成的模和白金内衬的模。不论何种场合、搅拌槽都要进行白金内衬。耐火材料槽

部分一般要进行气体燃烧加热,白金槽部分通过碳化硅发热体间接加热。美国、德国在有耐火材料槽部分并用气体燃烧加热和直接通电加热的例子。用连续溶化法获得棒、板或挤压品的形状。能够实现自动化、省力化、具有质量稳定收获率高等优点。连续溶化炉的例子在图1表示,引出棒状玻璃时的玻璃折射率的变动的例子在图2表示。

### 3. 光学玻璃溶化时的 废物和热效率

燃烧加热或间接电气加热的光学玻璃溶化,为了除去气泡、要将组成中的碱或二价金属的20~30%作成硝酸盐。原料中的硝酸盐将原料投入高温钳锅内时,分解成氧化物、生成大量的 $NO_x$ 。另外、粘土钳锅溶化多进行重油燃烧,生成 $SO_x$ 以及 $NO_x$ 。为了防止环境污染,作为减少 $SO_x$ 排出的对策,使用低硫分重油燃烧,城市煤气燃烧或废气脱硫装置等。但是,因为除去 $NO_x$ ,在

玻璃熔化炉的燃烧废气中，含有飞散的原料粉末、挥发物等，所以技术上、经济上有许多困难，设备 $\text{NO}_x$ 除去装置的玻璃熔化炉非常少。

用粘土铂锅熔化给予燃烧的热量的 $\text{NO}_x$ ，在原料投入时，通过分解硝酸盐生成大量的 $\text{NO}_x$ ，最大值为3000ppm以上（在烟道废气中）热的 $\text{NO}_x$ 根据燃烧条件的不同成为100~300ppm。为了在每个连续熔化炉投入

少量原料， $\text{NO}_x$ 大体上以一定浓度，包括热的 $\text{NO}_x$ ，成为300ppm程度。为了防止环境污染，玻璃溶化炉的最大排除浓度要控制在煤尘 $0.5\text{g}/\text{Nm}^3$ ， $\text{SO}_2$   $1.408\text{Nm}^3/\text{hr}$ ，氟 $\text{F}$  3ppm、铅 $\text{Pb}$   $10\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下。虽然对于 $\text{NO}_x$ 有技术上的困难不作控制，但在神奈川县、根据条例控制在200ppm以下（但要除去燃烧的热量的 $\text{NO}_x$ ）。今后在于强化排出控制的方向。

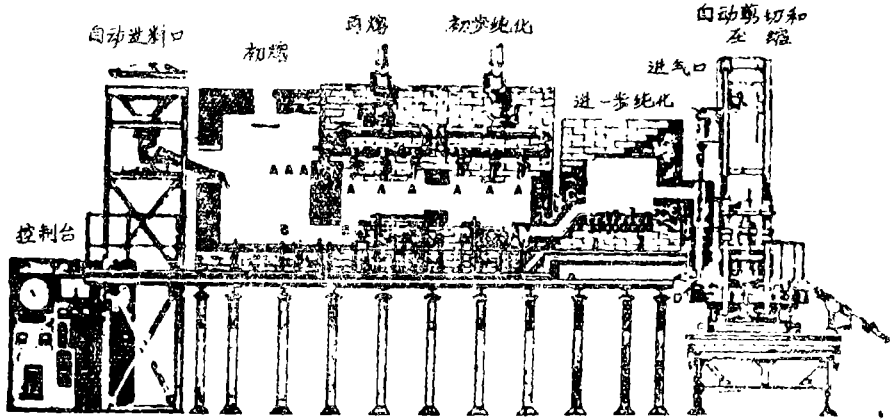


图1 光学玻璃的连续熔化炉

为了在铂锅熔化炉内依据熔化条件急速进行温度上升下降，要把炉壁作得薄些、使热放散加大。另外，连续熔化炉与一般的玻璃熔化槽窑比较，由于是小型，故从炉顶、炉壁放散热的以及废气的除去的热大，同时热效率非常低，不过是10~15%。高频率诱导加热因为是通过白金铂锅的诱导电流发热，所以以小型铂锅热效率高；但是通过频率、电流密度向熔化玻璃中放射白金粒子、所以很难大型化。

## 4. 直接通电熔化的原理和特征

### 4.1 原理和特征

直接通电加热利用在常温下、电气绝缘体的玻璃在高温下所具有的电气传导性，直接从电极向熔化玻璃流入电流，在熔化玻璃内，根据焦耳效应使其发热。一般玻璃的直接通电熔化的历史较长、有很多研究。主要在电气能源费安定的欧州实用化起来。近年来，从要求无公害、节省能源方面，另外从能够得到适当的电极材料方面、有了新的进展，其实用性得到了扩大。

直接通电熔化的特征如下。

- (1) 热效率高
- (2) 环境污染小
- (3) 能够获得高质量。

直接通电熔化的原因是在熔化玻璃内部发

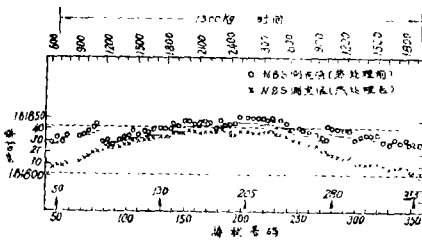


图2 铅玻璃的折射率变动

热，所以要用断热性好的原料粉末覆盖其表面，能够进行冷却，另外、将熔化槽作深些、能够缩小从炉壁放散的热。在熔化玻璃内部发热，不仅不产生燃烧废气、而且能控制从表面的挥发成分（氧化铅、氟等），也容易控制原料粉尘的发生，减少环境污染。即不形成由熔化玻璃表面的挥发引起的异质层，又容易在熔化玻璃表面内部获得脱泡以及均匀高质化所需要的高温。另外、由于容易进行熔化玻璃的热滞后的精密控制，能够获得没有气泡、条纹的均匀高质的玻璃，能够提高效率。

#### 4.2 玻璃固有电阻与温度的关系

在直接通电熔化时，有必要了解玻璃熔化状态时固有的电阻和温度的关系。虽然给了玻璃固有电阻和温度以及组成的关系的式子，但是没有多少熔化状态合适的式子。为此、某种组成的熔化玻璃的固有电阻和温度的关系，是通过实测去求呢？还是用过去的的数据呢？Borel<sup>[4]</sup>的式子、即玻璃的导电率（固有电阻的倒数）用比例为  $\text{Na}_2\text{O} + 0.5\text{K}_2\text{O}$  进行推定就行。在同样组成系统，本式比较合适，各种玻璃的固有电阻和温度的关系在图3表示，其组成在表2表示。

表2 图3表示的玻璃的组成

No.	1 钠 钙	2 玻 璃	3 灯 泡	4 玻 璃	5 中 性 玻 璃	6 光 学 玻 璃	7 パ イ レ ク ス	8
$\text{SiO}_2$	70	12	67	79	69	46	79	81
$\text{B}_2\text{O}_3$	—	—	2	10	10	—	14	12
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	14.7	15.5	11	8.8	8.8	36	4.3	3.9
$\text{K}_2\text{O}$	—	2.7	7.8	8.4	8.4	5.0	—	—
$\text{MgO}$	0.5	3.7	—	—	—	—	—	—
$\text{CaO}$	12.5	5.2	5	—	—	—	2	2
$\text{PbO}$	—	—	—	—	—	45	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.3	0.8	10	—	—	—	—	—
其它	1	—	4	3.8	3.8	0.4	—	—

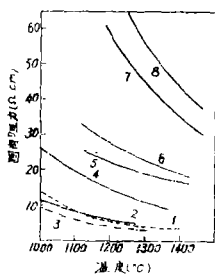


图3 玻璃固有电阻与温度的关系

#### 4.3 电极、

被用于直接通电熔化的电极材料有钼、氧化锡、白金等。

钼是现在最普及的电极材料，以棒和板用。能在高温下使用、电极表面的最大电流密度为  $1 \sim 3\text{A}/\text{cm}^2$ 。由钼的熔析引起的玻璃着色少。由于在空气中的  $600^\circ\text{C}$  以上急速地消耗氧化、所以要使用水冷电极夹。消耗由于玻璃组成中的亚砷酸等而变大。另外将玻璃作成还原性、含铅量多的玻璃的熔化困难，并影响玻璃着色等问题。如果消耗棒状钼电极并能继续，虽有升温后能插入等优点，在前端集中电流，部分地强热熔化玻璃。板状钼电极虽能均化电极表面的电流密度，为了在冷间放置电极，在升温中、需要注意防止氧化消耗，在电极消耗时必需交换

冷却炉子。另外由于钼电极使用水冷电极夹，所以会由其冷却引起热损失，像光学玻璃熔化炉那样的小型炉有给予不能无视的影响。

氧化锡主要用于含有铅的玻璃的熔化。由于在常温下的固有阻力大、故需要特殊的外部接线柱。使用棒或块状的，电极表面的电流密度为 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ ，能在 $1360^\circ\text{C}$ 以下使用。电极的侵蚀依赖于熔化温度，在 $1400^\circ\text{C}$ 以上使用时，其寿命变短。由于氧化锡电极价格高，并且比钼侵蚀更严重，所以考虑到寿命。需要决定电极的大小。在炉子升温、降温时、由于急热急冷而容易破裂，又容易还原。另外，由于使用条件的不同，要注意电极片作为异物混入玻璃中。

白金由于对玻璃的着色影响少、故被作为光学玻璃熔化用的电极。作为板或圆筒状的电极，电极表面的最大电流密度为 $1\sim 2\text{A}/\text{cm}^2$ 。由于玻璃的组成、频率、电流密度将白金粒子放射到熔化玻璃中。所以工业频率的使用较困难故使用 $10\text{KHz}$ 所以的频率。

#### 4.4 电极配置和电极间阻抗、

棒状电极基本从炉壁水平插入，或从炉床垂直插入。板状电极靠近炉壁设置，或像块状电极构成炉壁一部那样，虽然都表示均一的电流分布，但需单相通电。

电极间的最大电压从操作安全上要求限制在 $600\text{V}$ 以下。由于电极间的最大电流而电源系统的设备费变大、所以有必要正确地推定最大电流。电极间阻抗的推定就很重要。电极间阻抗通过计算或标准试验求得。但是、炉内的熔化玻璃的温度分布不均一，和实际炉子的一致不太好。考虑到玻璃组成电极的位置以及形状、熔化槽的形状、温度分布、耐火物的电极阻抗等，有必要以过去的的数据为基础计算求得、

#### 4.5 电源及控制

直接通电熔化炉需要电源设备、控制设

备、由于玻璃固有阻抗的温度系数是负的（如图3），所以一定保持电压。玻璃温度上升时、增加电流、容易引起进一步温度上升的散发现象、为此用可饱和扼流圈、磁气增幅器可控整流器等电压调整器，多进行定电流控制或定电力控制。如果用温度测头将热电偶插入熔化玻璃中、容易引起故障，要监视电极间阻抗、保持一定温度。

#### 4.6 耐火材料

作为直接通电熔化槽用的耐火材料，要求对于熔化玻璃的耐侵蚀性大而不容易污染熔化玻璃，以及与熔化玻璃相比较要求固有阻抗大。为此、主要用 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 系电铸耐火材料，在需要电极保持部等，特别是需要电气绝缘性的部分，也用 $d\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电铸耐火材料。直接通电熔化炉的耐火材料的侵蚀与通常的燃烧炉不同，金属管线基本不受侵蚀、直到炉床部分被均等侵蚀。

#### 4.7 标准实验、

在熔化槽上部常常保持原料粉末层的直接通电熔化炉，熔化能力根据以原料化部向澄清部短路的玻璃流决定。因而要掌握在熔化槽内的玻璃对流，给予熔化玻璃以均一的热滞后是为了获得高质量玻璃是必需的。

决定玻璃对流的掌握以及炉的形状、电极配置、电极间的阻抗时，可以参考标准实验。作为标准液用砂糖、甘油水溶液、盐化钾甘油溶液等，尽量使标准和实炉间的加利莱奥数、格拉斯霍夫数、弗劳德数、雷维数一致。在化学工程上进行有意义的标准实验、注意使用它的限度的话，那么、标准实验对直接通电的熔化炉是有效的。

## 5. 光学玻璃直接通电熔化时的废物和能量的减少。

用直接通电熔化法的全电气熔化式光学玻璃连续熔化炉（图4），适用于以前用粘土

## 6. 结 束 语

钳锅法或气体燃烧间接电气加热的连续熔化炉熔化的古典光学玻璃的全部领域。特别是由于挥发物容易发生条纹的含有氟的玻璃、含有铅的玻璃，或脱气泡需要高温的玻璃等、容易得到均匀质量的玻璃。能够极大地减少以前由于脱气泡、比较大量使用的硝酸盐以及亚砷酸。冕系统玻璃的一例，平均优质玻璃100kg时生成的  $\text{No}_2$ ，采用粘土钳锅法，燃烧是 200g.mol，硝酸盐原料的分解是 130g.mol，合计是 330g.mol，对此如果采用直接通电熔化法、也能提高收获率、又减少到 142g.mol，与粘土钳锅熔化法相比较、仅减少到4.2%。

同样，为了获得优质玻璃 100kg，将需要的能量，用粘土钳锅法和直接通电熔化法比较的话、用直接通电熔化法冕系统玻璃减少到16%，重火石系统玻璃减少到29%。

主要用石油燃料进行发电的日本，尽管用直接通电熔化法，整个能源消费以及废弃物的发生也不一定少。但集中管理环境污染源、处理废物容易。另外作为玻璃熔化产业，由于热效率的提高、废物处理费的降低、产品逐步提高，能降低整个制造原价。

光学玻璃熔化往往以其高质量要求认为能源的多消费是不得已的，但用直接通电熔化法，在提高质量的同时，能源消费的削减和废物的减少是可能的。

今后，随着输出规格变严、要克服技术上的困难、直接通电熔化法必将适用广阔的范围。

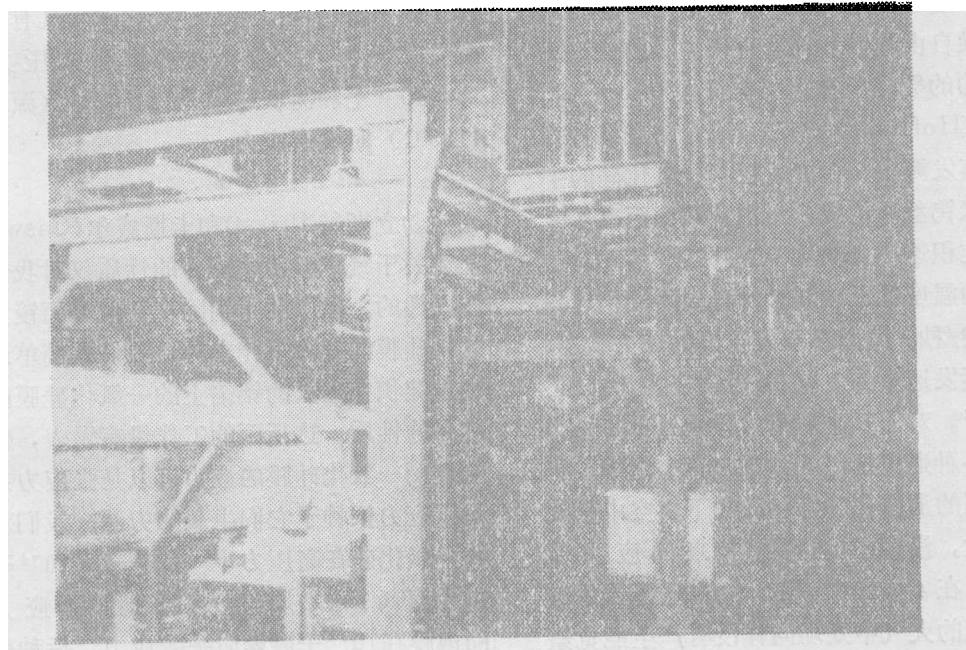


图4 全电气熔化式光学玻璃连续熔化炉

译自《光学技术 コソタクト》通卷第170号 No3, 41  
〔宋世春 译〕