

熔炼光学玻璃铂坩埚的使用与维护

马 之 骐

摘要: 本文从分析铂自身的某些性质出发, 结合多年使用铂坩埚熔炼光学玻璃的实践, 论述了玻璃原料及熔化气氛对铂坩埚腐蚀的机理。提出了铂金坩埚使用与维护的某些措施, 以达到延长铂坩埚使用期的目的。

一、前 言

铂金 (Pt), 具有很好的物理、化学性质。耐高温, 性能稳定。在光学玻璃的科研及生产中, 用铂金坩埚及铂金搅拌器熔制的玻璃品种占有很大的数量, 是不可缺少的主要材料。

由于光学玻璃品种多, 化学组成多样化, 铂金容器不可能适合于熔炼所有的光学玻璃品种。在熔炼玻璃的气氛方面也有不少应注意的问题。为了合理使用铂金容器, 延长容器使用寿命, 减少铂金提纯加工次数, 节省资金, 降低玻璃成本。我们根据多年来从事熔炼工作的实践经验, 谈谈以下几点体会。

二、关于铂金本身的某些性质介绍

1. 铂的挥发损失

铂金虽然是元素中最稳定的金属元素。但是它的催化活性也很高, 溶解氧的本领很强。因而在玻璃熔炉中加热时, 先是生成了 PtO_2 , 到高温阶段, 会造成铂本身的挥发损失。从文献中^[1]得知, 当 Pt, Ru, Pd 在氧中加热时, Pt 的重量损失最大。温度越高, 铂的挥发越大。气态 PtO_2 一部份随热气流上升跑掉。一部份又回到玻璃中。有的被还原或离解成金属铂。 PtO_2 与玻璃中某些组份化合可生成铂酸盐悬浮于玻璃中, 形成“闪点”, 造成玻璃的污染和Pt的损失。因此, 在使用铂坩埚熔炼玻璃时, 应根据原料组份的情况选择合适的熔化温度, 要尽量缩短高温时间, 这有利于减轻铂的挥发, 避免 Pt 对玻璃的污染。可有效地提高玻璃的质量。

我们在研制某牌号玻璃时, 由于配方析晶性能不好。熔制退火后的玻璃中出现了“闪点”和析晶。为了减少析晶, 最初我们采用了提高熔化温度及出炉温度的办法去解决, 得到了相反的结果。后来, 采用了低温工艺熔炼, 温度较前降低了 120°C 左右。“闪点”基本上看不到了, 玻璃本身的析晶也大大减轻, 取得了满意的结果。

2. Pt的高温强度

纯铂在长时间的高温环境下, 除了挥发损失明显加重外, 其持久强度也明显降低, 使得铂坩埚寿命变短。(铂在室温下的抗张强度为 12.7kg/mm^2 而在 1400°C 时为 0.4kg/mm^2 与室温

相比下降了32倍^[2]) 特别是在坩壁与底部交界的拐角处更为突出。根据工艺需要, 一般常使搅拌器叶浆位于距铂锅底部30mm处。在高温快速搅拌下, 玻璃液对铂的作用如图1所示。

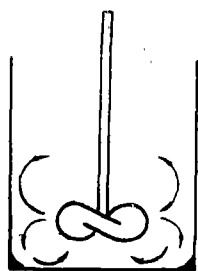


图 1

显而易见, 玻璃液流动时对该处的冲击力最大。此外, 在加工铂锅时, 在该处的操作也最复杂。从而一定程度上降低了铂的高温抗蠕变性能及持久强度, 两方面的综合影响使得拐角处的铂晶格沿着晶界散开, 结构遭到破坏, 发展下去就会产生铂的龟裂。这就要求我们尽量缩短在高温阶段的快速搅拌时间, 增加低温的搅拌时间。也可以适当提高搅拌器的位置, 增加搅拌器与底部之间距离, 以减少高速搅拌玻璃液对拐角处的冲击力。达到延长坩埚使用期的目的。但位置过高时, 要考虑到消除条纹的效果。

三、气氛和某些氧化物对铂坩的影响

Pt 在所有单质金属中最为稳定, 这主要是指在常温、常压、正常的情况下而言。当升到一定温度时就会和某些气体起反应。特别在还原性气氛中, 会和玻璃原料中某些低熔点的金属(如: As、Sb、Pb、Zn) 起反应, 生成金属间化合物, 使得铂的晶格组成发生明显的变化, 造成 Pt 坩严重损害。

1. Pt 与 NH₃ 反应

Pt 如在有 NH₃ 的气体中使用是非常危险的, 表面会变黑, 并产生孔隙及结晶现象, 对 Pt 有严重的破坏作用。我们曾有过二次严重的教训。

(1) 我们在某次熔炼 LaK₂ 玻璃时, 发现玻璃浇出炉后, 整个铂金坩埚内壁, 特别是在玻璃液面与空气交界处附近的坩壁上出现了极其严重的龟裂。整个铂坩成了上百块不规则的小碎片, 最大尺寸只有 40mm² 左右。这是一场重大事故。通过严肃认真的检查分析, 才确定是某厂生产的 H₃BO₃ 中含有大量的 NH₃, 这是造成事故的根本原因, 也是严重的教训。

下边是二种硼酸的测试数据

产 地	原料在未处理前每克含 NH ₃ 量	原料在 60℃ 烘干 8hr 后每克含 NH ₃ 量
北 京 产	0.0287mg	0.0256mg
某 厂 产	0.525mg	0.474mg

从表中可以看出, 某厂产品中的 NH₃ 较其他产品中 NH₃ 含量高 20 倍, 用这种含有大量 NH₃ 的原料在铂坩中熔制玻璃是极为有害的。经过烘干处理后, 指标也明显偏高, 根本不能在铂坩中使用。

(2) 八四年我们从某厂买进一批 CaCO₃ 做为玻璃原料, 由于使用之前未进行全面检查分析, 又造成一场与上例相似的严重结果。经分析, 发现原料未处理前含 NH₃ 量为 2.215mg 在 750℃ 烘干后, 含 NH₃ 量降为 0.02665mg。由此可见, 未经处理前 CaCO₃ 中含 NH₃ 量高的惊人, 而经过 750℃ 高温烘干处理后, NH₃ 量可明显下降, 允许在铂坩中使用。上述 CaCO₃ 不

是按一般流程生产，属于副产品，因而带入了大量的 NH_3 ，这种 CaCO_3 不宜做光学玻璃原料使用。

2. Pt 与 CO 的反应

由于CO有还原性，铂金应避免与CO等还原气体接触。在使用煤气加热铂金器件时，必须特别注意。除此之外，还要避免使用含碳素杂质的原料熔炼玻璃。这方面我们也有过教训。某次熔化玻璃时，由于 GeO_2 原料中含碳量高，产生了还原气氛，造成某些氧化物被还原，氧化物中的金属成份与Pt生成金属间的化合物和固熔体（把这种反应称之为“耦合还原反应”^[3, 4]），如： ZnO 被还原成 Zn ，生成 Pt_3Zn 或 PtZn_2 这种极其坚硬的黑灰色的四方形小块附着在Pt坩埚壁内部，导致铂坩的报废，损失很大。

3. Pt 与 SiO_2 的反应

以往用铂坩熔化玻璃时，我们在铂坩与外套的空隙间，常用石英砂来充填。保护套上部用耐火材料固定。发现往往在底部与壁部交界处铂坩易产生裂纹。这是Pt和 SiO_2 作用的结果。有人^[5]曾分别对Pt与某些高温氧化物如 Al_2O_3 ， MgO ， ZrO_2 ， SiO_2 ，等在高温下的反应进行了评述。认为 Al_2O_3 ， MgO ，即使在 $1650^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 接近铂的熔点情况下，与Pt长时间接触，反应亦很少，最为稳定。而 SiO_2 在 1100°C 左右在空气中很容易被铂还原，生成PtSi合金，尽管极其微量也能导致Pt的晶相结构被破坏，而导致铂坩产生裂纹。因此，我们使用了工业 Al_2O_3 充填铂与坩套间空隙，而在坩埚保护套与熔炉底座之间垫石英砂，避免了石英砂与铂金直接接触，保护了铂金。

总之，Pt在一定的气氛及一定的温度的特定条件下，能与低熔点的金属氧化物（如 ZnO ， PbO ， Sb_2O_3 等）甚至和难熔的氧化物（ SiO_2 ， Bi_2O_3 ）反应生成熔点较低金属化合物，由于沿着晶界裂开，造成了铂坩的局部脆裂。

通过对以上几起事故的分析，我们必须对Pt坩用的玻璃原料严格把关。不管是氧化物还是以盐类形式引入的，均须防止对Pt坩有害的杂质和气氛引入，确保铂坩的安全使用。

四、其他因素对坩埚的影响

在使用Pt坩熔化光学玻璃时，熔炼规程的制定及实际操作均对铂坩的使用寿命有不可忽视的影响。

1. 在制定玻璃熔炼规程时，要尽可能的降低熔化温度，特别是加料这段时间的温度。因为生料对铂坩的反应是最剧烈的。如采用高温加料工艺，对铂坩的腐蚀也随之加剧，不利于延长铂坩的使用寿命。我们认为采用提高加料温度，缩短加料时间的作法是不可取的。

2. 玻璃熔炼使用的硅碳棒（主要含Si, C）和硅化钼（主要含Si, Mo）加热带，高温下常局部起泡，挥发出大量气体（主要含Si, C）这些气体与Pt反应后生成PtC和PtSi。使铂坩遭到破坏。因此在实际操作中要特别注意发热体冒烟。一旦发现“冒烟”要立即采取有效措施。

3. 玻璃膨胀系数大会损害铂金制品及容器，在 400°C 的条件下，玻璃的膨胀系数 $\alpha < \text{Pt}$ 的 α ，但对氟磷玻璃（如FK₁的 $\alpha \sim 170 \times 10^{-7}$ ）来说，玻璃的 α 则大大超过Pt的 α （ \sim

94×10^{-7})^[6]。因此在熔化含氟、磷的玻璃，特别是当坩埚漏注时，由于漏注管管壁较薄，在封口时如果管内存有玻璃，当玻璃冷却后，由于玻璃与铂金膨胀系数差别太大，玻璃对管壁产生一定的张力，导致管壁出现小裂纹。因此在玻璃漏完了以后，必须升温把管内玻璃漏光，否则会影影响漏注管的使用寿命。

4. 注意文明生产，为避免铂金受污染，应采用不锈钢制做加料勺、取样勺、并且要尽量避免工具与 Pt 制品在高温下直接接触。要尽快缩短时间，动作敏捷。严禁使用铁器敲打带有玻璃渣的铂坩。发现铂制品有局部裂纹，需要氢氧焰焊补时，事先务必把裂纹附近杂质（包括玻璃在内）清除干净，要切切注意。

参 考 文 献

- [1] Raub and Plate.W.Z.;Metall Kunde, 1957, 48, 529.
- [2] 贵金属研究所; 贵金属, 1977, 1, 62~63.
- [3] Ott.D and Raub.C.J.;Metall,1978,32(1)35.
- [4] Ott.D and Raub.C.J.;Metall,1978,32(2)140.
- [5] A.S.Darling,Platinum Metals Review,1970,14(2),54~60.
- [6] 贵金属加工手册, 冶金工业出版社, 1978, 99.

Application and Maintenance of Platinum Crucible for Melting Optical Glasses

Ma Zhiqi

Abstract

In this paper some characteristics of platinum are introduced. Based on the experience in melting optical glasses, how to increase the using period of platinum crucible is also discussed.