

УДК 666.0

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19

ВИРОБНИЦТВО ОПТИЧНОГО СКЛА 1-ОЇ КАТЕГОРІЇ ПУЗИРНОСТІ У КЕРАМІЧНИХ СУДИНАХ

Д. В. ПЕТРОВ^{1*}, С. В. ФІЛОНЕНКО¹, Л. Л. БРАГІНА²

¹ Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», Ізюм, УКРАЇНА

² Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА

*email: petrovdmityr@ukr.net

АНОТАЦІЯ Показана актуальність розробки та впровадження нових технологічних методів підвищення якості оптичного скла для використання його як у цивільних галузях, так і у приладах оборонної сфери. Проаналізовано існуючі методи підвищення якості скла за пухиристістю та виявлено їх недоліки при виробництві оптичного скла марки БК (баритовий крон). Здійснено розробку ефективного та економічного методу виробництва цього скла останнім циклом при його багатопередільному наварі із забезпеченням якості першої категорії за пухиристістю. Наведені результати промислових випробувань та впровадження розробленого методу виробництва оптичного скла марки БК.

Ключові слова: оптичне скло; баритовий крон; технології оптичного скловиробництва; оптико-електронні системи; багатоциклічне виробництво скла; підвищення виходу придатної продукції.

PRODUCTION OF OPTICAL GLASS OF THE 1ST CATEGORY OF BUBBLES IN CERAMIC CRUCIBLES

D. PETROV^{1*}, S. PHILONENKO¹, L. BRAGINA²

¹ State Enterprise «Izyum's Instrument-Making Plant», Izyum, UKRAINE

² Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT The urgency of the development and implementation of new technological methods for improving the quality of optical glass improving for its use in both civilian and defense equipment sectors is shown. The technological complexity of the production of the barite crown due to the high concentration (up to 35%) BaO is substantiated. The purpose of the work is to create a new technological method, which allows produce an optical glass of the first category of bubbles. According to industrial results, existing methods for improving the quality of optical glass of bubbles were considered. Existing methods fully fulfill the conditions of the task for the production of other types of optical glass (K-8, K-108 type). But the production of a barite crown in a pot furnace involves the active formation of gas in the melt, which requires the removal of the foam layer from its surface. Therefore, existing methods have significant drawbacks in the optical glass BC production. After studying the technological processes of optical glass-making, a new technological method has been implemented that achieves the required quality of bubbles and justifies its economic expediency. The main essence of the new method is the production of a barite crown by the last cycle in the multi-cycle melting of optical glasses similar in composition. To fully implement the method, it is necessary to correct the composition barite crown's batch to prevent the crystalline phase formation. The new method allows to abandon the production and use of ceramic crucibles with the expensive synthetic protective layer. The results of the industrial researches and introduction optical glass grade BC are presented.

Key words: optical glass; barite crowns; optical glass production technology; optoelectronic systems; multi-cycle glass production; increase in yield of suitable products.

Вступ

У зв'язку з високим рівнем конкуренції на світовому ринку на сьогоднішній день у галузі вітчизняного виробництва є гостра необхідність підвищення якості продукції. Особливо це стосується оптичного скловиробництва, унікального за своєю технологією та продукцією. Для підтримання його економічного рівня особлива увага приділяється тим маркам скла, на які є великий попит і, відповідно, на які припадають значні виробничі обсяги, або ж стеклам, унікальним за своїми оптичними характеристиками.

Деякі марки стекел характеризуються складністю навару, а також високими вимогами до їх якості [1]. Для кожного типу скла існує оптимальна якість, до котрої можливо наблизитися завдяки виробничому досвіду при систематичній оцінці дій, науковим дослідженням залежності властивостей стекел від їх складу та ступеня технічного використання цих результатів, тощо [2]. Це стосується й оптичних стекел типу БК (баритовий крон), з яких виготовляють пластини-сітки для шкали приладів та великогабаритної фотокіноапаратури.

Одним з головних критеріїв якості оптичного скла є мінімальна (за різними категоріями) кількість

пузирів, включень та звелів [3]. Вимоги до показника «пузирність» БК-стекло передбачають 3-7 бульбашок на кілограм. Але при виробництві таких стекло відбуваються інтенсивні процеси газовиділення [4], що пов'язано з особливостями їх складу, а саме значній кількості у шихті $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - до 35%. Процеси газоутворення при виробництві даного типу оптичного скла відбуваються аж до середини етапу студки. Для забезпечення вказаних вище вимог навар скла в основному здійснюється в платинових тиглях у індукційних печах[5]. Максимальна температура варіння в них становить 1400 °С, що обумовлено температурою розм'якшення платини. Так як температура варіння стекло марки БК складає близько 1480 °С, навар їх у платинових тиглях є неможливим.

Його здійснення безпосередньо в керамічних судинах у газовій регенераторній печі теж є дуже складним і проблематичним тому, що при виробництві оптичного скла у таких умовах неможливо забезпечити його високу категорію за кількістю пузирів через пористу структуру керамічних стінок та дна судини [6].

Мета роботи

Розробка технології отримання скла марки БК 1-ої категорії за пузирністю є складною, але важливою й актуальною науково - практичною задачею, вирішення якої дозволить суттєво підвищити процент виходу годного та якість кінцевої продукції. Тому мета даної роботи полягала у розробці промислового методу навару оптичного скла типу БК в керамічному посуді із забезпеченням 1- ої категорії за пузирністю.

Експериментальна частина

Виробництво оптичного скла здійснювалось у регенераторній горшковій печі з газовим нагрівом. Максимальна температура у пічному просторі складала 1580 °С. Заміри температури камери печі проводили з використанням термопар типу ТПР, температури поверхні скломаси – з використанням пірометрів типу Промінь М+. Навар оптичного скла здійснювали у керамічному тиглі з маси складу, мас. %: глина – 10-12, каолін – до 12, шамот – до 35, горшковий бій – 45-50%.

Контроль якості оптичного скла за пузирністю шляхом визначення кількості та розмірів пузирів проводили на лампових установках, згідно ГОСТ 3520-92.

Оцінку звельності здійснювали за тінювою картиною на проекційній установці, згідно ГОСТ 3521-81.

Для проведення промислової варки оптичного скла використовували сировинні матеріали марки ос. ч.

Усі прилади та методики відповідали діючому стандарту якості ISO 9001:2015.

Результати та їх обговорення

Для виробництва оптичного скла з високою якістю за пузирністю використовують *метод багатопередільного навару*, який включає (наприклад, для стекло марок К-8 та К-108) циклічне проведення від 2 до 6 варок[7]. Це пояснюється тим, що, як відмічалось раніше, при наварі в керамічних тиглях через пористі отвори в їх стінах утворюється значна кількість пузирів. При наступних наварх в цьому ж тиглі залишки скломаси на стінках перекривають доступ до цих пор. Тому після другої варки технологічного циклу є можливість отримати оптичне скло з малою кількістю пузирів. Так, при багатопередільному наварі марок К-8, К-108 вже після другого переділу, при дотриманні технологічного режиму, отримують скло 1-ої категорії за пузирністю.

Однак такий метод можна застосовувати далеко не до всіх видів стекло. В першу чергу це стосується характеру виділення газів з розплаву скломаси під час самої варки оптичного скла [8]. При інтенсивному виділенні газів з розплаву на етапі освітлення задля звільнення поверхні скломаси від пузирів проводиться технологічна операція «хальмовка» – видалення з поверхні скломаси пінно-газового шару металевим ковшем. При цьому частина зібраної піни потрапляє на подину печі. Подальший навар з такими дефектами дна печі є неприпустимим через неможливість установки керамічного тигля в піч за його рівнем. Розбіжність геометричної осі судини і осі обертання мішалки може привести до порушення утворення потоків скломаси при перемішуванні, що в підсумку призведе до затягування звельного шару на етапі студки. Тому даний метод можна застосовувати тільки у разі стекло з малоактивними процесами газовиділення на етапі освітлення[9]. Група стекло БК до таких марок не відноситься через, як було сказано раніше, значну кількість $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ у складі його шихти. Тому для таких стекло було розроблено спеціальний захисний шар для стінок і дна керамічних судин, який не вносив би істотних змін до складу розплаву і перекривав доступ до пор керамічних стінок судини.

Використання в оптичному скловарінні спеціального захисного шару, або намазки, на внутрішній поверхні керамічного судини дозволяє істотно поліпшити якість скла за кількістю бульбашок[10]. Синтетична захисна намазка є спільною розробкою Ізюмського приладобудівного заводу та Державного оптичного інституту ім. Вавілова. Синтетичною ця намазка зветься через використання у її складі синтетичного шамоту на основі суміші з 40-60 % кварцової муки, 35-45 % оксиду алюмінію та 2-10 % спеціального скла, наявність якого й обумовила класифікацію шамоту як синтетичного.

При дослідно-промислових варках стекло марок К-8, ОЧК-6 і Ф-3 кількість пузирів в них розміром 0,25 мм становило 5-6 штук на 1 кг скла, як

свідчать дані, що наведені Сокольською А.Л. (Звіт № 44. Освоєння синтетичної намазки щодо стекел різних марок).

З урахуванням згаданого вище була здійснена розробка синтетичного складу захисного шару для керамічних судин при наварі стекел марок БК, до складу якої увійшли 80 % синтетичного шамоту та 20 % глини. Цю суміш перетирали й наносили на внутрішню поверхню лабораторного керамічного тигля об'ємом 500 мл. Випал відбувся в лабораторній печі з карбід-кремнієвими нагрівачами. При наварі в ній баритового крону в посудині з захисним шаром кількість бульбашок на 1 кг склала 7-8 штук, що задовольняє умови поставленого завдання.

Однак впровадження такого методу у виробництво викликало істотні труднощі, обумовлені тим, що повне спікання синтетичного шамоту відбувається при температурі 1600 - 1610 °С, які не досягаються на існуючому на ІПЗ теплотехнічному обладнанні. Неповне спікання синтетичного шамоту призводить до відшарування його від внутрішніх стінок керамічної судини і, як наслідок, до потрапляння захисного шару в розплавлену скломасу. За цієї причини, а також тому, що застосування синтетичної намазки може знизити показник світлопоглинання на 0,1 - 0,3% [11], було розглянуто можливість виробництва скла марки БК **останнім циклом при багатопередільному наварі**.

При ретельному аналізі даних було виявлено, що найближчими до БК за елементним складом є стекла марок К-8 та К-108, які, до всього іншого, виробляються багатопередільним наваром. Однак його використання потребує коригування синтетичного складу стекел марки БК, оскільки при такому методі навару на стінках і дні судини присутні залишки скломаси попереднього скла. За результатами відповідних розрахунків було прийнято, що масова частка залишку скла К-8 становить 50 кг.

Важливим моментом при коригуванні складу шихти, яка буде засипатися останнім циклом в посудину із залишками попередньої скломаси іншої марки, є дотримання оксидного балансу, у даному випадку ВаО і SiO₂. Це пов'язано з необхідністю запобігти утворенню кристалічних фаз: кварцу та дісіліката барію, – на стадії варки скла [12].

На графіку температурних меж кристалізації скла типу БК (рис.1) зображені температурні зони, в яких може відбуватися кристалізація скла, що відображено пунктирної лінією. Оскільки для виробництва скла дуже важливі значення його динамічної в'язкості η при певних так званих характеристичних температурах, які відповідають окремим технологічним етапам, коригування слід проводити за кристалізаційною здатністю скла та значеннями η . Тому на рис.1 наведено також технологічну шкалу в'язкості.

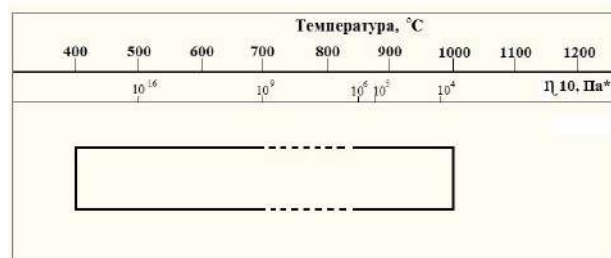


Рис. 1 – Графік температурних меж кристалізації та технологічна шкала в'язкості скла типу БК

Вміст SiO₂ в склі К-8 становить до 70%, а в БК - до 50%, вміст ВаО в К-8 - до 3%, в БК - до 23% [7]. З цих пропорцій видно, що при коригуванні складу БК необхідно зменшувати в ньому кількість SiO₂ і додавати ВаО. Відповідні розрахунки масових пропорцій виконували з урахуванням значень показника заломлення n_e стекел К-8 та БК, які суттєво відрізняються. Так, для скла К-8 воно дорівнює $n_e = 1,5183$, для скла БК $n_e = 1,5713$. Тобто різниця між ними становить 0,0530, яка при наступних розрахунках буде визначатися, як 530 одиниць.

Теоретична маса скла БК становить 2100 кг. Відношення залишку маси К-8 на загальну масу скла позначимо, як K :

$$K = M(K-8)/M(БК), \quad (1)$$

де $M(K-8)$ – залишок маси К-8, $M(БК)$ – теоретична маса БК.

За цією формулою K становить 0,0238. Щоб визначити, скільки одиниць (E) внесе цей залишок К-8 на загальну масу БК, необхідно розрахувати

$$E = K \times D \quad (2)$$

де K – відношення залишку маси скла К-8 на загальну масу БК, D – різниця між значеннями n_e .

За цією формулою E складає 12,61.

З цих розрахунків видно, що 50 кг скла марки К-8 зменшать n_e БК на 12,61 одиниць. Відповідно, потрібно зробити коригування на збільшення n_e , зберігаючи при цьому оксидний баланс ВаО і SiO₂.

З практичного досвіду та документації Ізюмського приладобудівного заводу відомо, що 1% SiO₂ зменшує значення n_e на 13 одиниць, тоді як 1% ВаО збільшує значення n_e на 18 одиниць. У нашому випадку необхідно зменшити SiO₂ і додати ВаО, при цьому збільшивши n_e на 12-13 одиниць. Віднявши 0,4% SiO₂ ($13 \times 0,4 = + 5,2$) і додавши 0,4% ВаО ($18 \times 0,4 = + 7,2$), ми скорегуємо n_e на 12,4 одиниць, що задовольняє умові збереження n_e скла типу БК.

При розрахунку шихти без коригування слід враховувати, що в 2100 кг скломаси входить 700 кг склобою. Тому розрахунок слід проводити з врахуванням його маси, тобто на 1400 кг. Кількість компонентів в шихті здійснюється за формулою:

$$N(x) = W \times P \times C \times B \quad (3)$$

де W – маса шихти, P – відсотковий вміст речовини на загальну масу шихти, C – коефіцієнт чистоти матеріалу, B – шихтний множник.

За розрахунками маса кварцового піску у шихті дорівнює 700 кг, нітрату барію – 505 кг.

Розрахунок остаточного коригування проводиться на загальну масу скла, тобто на 2100 кг, за формулою (3), тільки необхідно підставляти загальну масу 2100 кг, -0,4% вмісту SiO_2 і + 0,4% вмісту BaO . У результаті було виявлено, що в новому складі шихти кварцового піску повинно бути менше на 8,41 кг (тобто 691,6 кг), а нітрату барію – на 14,4 кг більше (тобто 519,4 кг). Таким чином, виконання розрахунків через значення n_e дозволило скоригувати склад шихти для виробництва оптичного скла марки БК.

Використання методу навару останнім переділом дозволило отримати оптичне скло марки БК з якістю першої категорії за пузирністью. Обсяг виробничої варки склав 1,4 т, що задовольняє щомісячну потребу.

Висновки

Розроблено метод варки останнім циклом багатопередільного навару оптичного скла марки БК, з використанням якого у промислових умовах отримано згадане скло із якістю першої категорії за пузирністью.

Застосування розробленого методу дозволило відмовитись від виготовлення та використання керамічних судин з вартісним синтетичним захисним шаром, що забезпечило не тільки високу якість такої складної продукції, але й технологічність та економічність її виготовлення.

Список літератури

1. Петров, Д. В. Дослідження спектральних властивостей скломатриці оптичного кольорового скла для інтерференційного фільтру / Д. В. Петров, Л. Л. Брагіна, С. В. Філоненко // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 32 (1254). – С. 139-143. – doi:10.20998/2413-4295.2017.32.22.
2. Yaitskiy, S. Analysis of the Bacor Refractories after their Service in Glass Furnace / S. Yaitskiy, L. Bragina, Y. Sobol // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 10, No.3 – P.373 - 377. – doi: 10.23939/chcht10.03.373.
3. Зверев, В. А. Оптические материалы. Часть 2/ В. А. Зверев, Е. В. Кривопустова, Т. В. Точилина. – СПб.: ИТМО, 2013. – 248 с.
4. Немилов, С. В. Оптическое материаловедение: Оптическое стекло: учебн. пособие/ С. В. Немилов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с.
5. Петров, Д. В. Применение метода высокочастотного нагрева при наваре стекла. Тези доповідей X регіональної наукової студентської конференції,

- присвяченої 125-річчю НТУ «ХПІ»./ Д. В. Петров, Т. И. Храмова. – Харків, 2010. – 95 с., 139 с.
6. Петровский, Г. Т. Отчет 1Ф08-10-79/ТТ14-508-79. Разработка технологий изготовления прижимных стекол с малой пузырьностью для крупногабаритной фото-кино аппаратуры / Г. Т. Петровский – ИПЗ, 1980 г. – 65 с.
 7. Бесцветное оптическое стекло. Каталог. – Изюм: Изюмский казенный приборостроительный завод, 2009 – 52 с.
 8. Ross, C. Ph. Glass Melting Tegnology: A Technical and Economic Assessment/ C. Ph. Ross, G. L. Tinchet. – Westerville: Glass Manufactory Industry Council, 2004. – 274 p.
 9. Shelby, J. E. Introduction to Glass Science and Technology / J. E. Shelby. – New York: The royal society of chemistry, 2003. – 288 p.
 10. McCollm, I. J. Dictionary of Ceramic Science and Engeering/ I. J. McCollm. – New York: Springer, 2010. – 384 p.
 11. Hartmann, P. Optical Glass / P. Hartmann. – Bellingham: SPIE, 2014. – 180 p.
 12. Savvova, O. Development of glass-ceramic high-strength material for personal armor protection elements/O Savvova, L. Bragina, G.Voronov, Y. Sobol, O. Babich, O.Shalygina, M. Kuriakin // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, No.2 – P.214-219. – doi 10.23939/chcht11.02.214.
 13. Marker, A. J. Optical Glass Technology/ A. J. Marker Geometrical Optics, 1985, – No.3. –P.32-41. – doi: 10.1117/12.946499.

Bibliography (transliterated)

1. Petrov, D., Bragina, L., Philonenko, S. Investigation of spectral properties of the glass matrix of the optical color glass for interference filter. Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017 32 (1254), 139–143. - doi:10.20998/2413-4295.2017.32.22.
2. Yaitskiy, S. Analysis of the Bacor Refractories after their Service in Glass Furnace, Chemistry & Chemical Technology.2017, 10 (3), 373 - 377. – doi: 10.23939/chcht10.03.373.
3. Zverev, V. A., Krivopustova, E. V., Tochilyna, T. V. Opticheskie materialy. Part 2, SPb.: ITMO, 2013, 248.
4. Nemilov, S. V. Opticheskoe materialovedenie: Opticheskoe steklo: uchebn. posobie. – SPb: SPbU ITMO, 2011, 175p.
5. Petrov, D. Primenenie metoda vysokochastotnogo nagreva pri navare stekla [Application of the high-frequency heating method for glass production]. Abstracts of the X regional scientific student's conference devoted to the 125th anniversary of NTU "KhPI". – Kharkiv: NTU "KhPI", 2010, 95.
6. Petrovskiy, G. Otchet 1F08-10-79/ТТ14-508-79. Razrabotka tehnologiy izgotovleniya priyimnih stekol s maloy puzirnost'yu dlya krupnogabaritnoy foto-kinoy apparatury [Development of manufacturing technologies for pressure glasses with small bubbles for large-size photo-cinema equipment] – Izyum: IPZ, 1980, 65.
7. Beszvetnoe opticheskoe steklo. Katalog. – Izyum: IKPZ, 2009, 126.
8. Ross, C. Ph., Tinchet, G. L. Glass Melting Tegnology: A Technical and Economic Assessment, Westerville: Glass Manufactory Industry Council, 2004, 274.
9. Shelby, J. E. Introduction to Glass Science and Technology, New York: The royal society of chemistry, 2003, 288.

10. **McColm, I. J.** Dictionary of Ceramic Science and Engineering, New York: Springer, 2010. 384.
11. **Hartmann, P.** Optical Glass Bellingham: SPIE, 2014. 180.
12. **Savvova, O.** Development of glass-ceramic high-strength material for personal armor protection elements, *Chemistry & Chemical Technology*, 2017, **11**, (2), 214-219. – doi: 10.23939/chcht11.02.214.
13. **Marker, A. J.** Optical Glass Technology. *Geometrical Optics*, 1985, **3**, 32-41. – doi: 10.1117/12.946499.

Відомості про авторів (About authors)

Петров Дмитро Вікторович – Інженер відділу головного метролога, Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», Ізюм, Україна; e-mail: petrovdmitry@ukr.net.

Dmitry Petrov – Engineer of a Chief Metrologist's Department, State Enterprise «Izyum's Instrument-Making Plant», Izyum, Ukraine; e-mail: petrovdmitry@ukr.net.

Філоненко Сергій Вікторович – Директор підприємства, Державне підприємство «Ізюмський приладобудівний завод», Ізюм, Україна; e-mail: ipz@ipz.com.ua.

Sergey Philonenko – Director of Enterprise, State Enterprise «Izyum's Instrument-Making Plant», Izyum, Ukraine; e-mail: ipz@ipz.com.ua.

Брагіна Людмила Лазарівна – Доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна; e-mail: bragina_l@ukr.net.

Liudmyla Bragina – Dr. Sci, Professor of Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine; e-mail: bragina_l@ukr.net.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Петров, Д. В. Виробництво оптичного скла 1-ої категорії бульбистості у керамічних судинах / **Д. В. Петров, С. В. Філоненко Л. Л. Брагіна** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 132-136. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19.

Please cite this article as:

Petrov, D., Philonenko, S., Bragina, L. Production of optical glass of the 1st category of bubbles in ceramic crucibles. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 132–136, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Петров, Д. В. Производство оптического стекла 1-ой категории бульбистости в керамических сосудах / **Д. В. Петров, С. В. Філоненко Л. Л. Брагіна** // *Вестник НТУ «ХПІ»*, Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 132-136. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.19.

АННОТАЦІЯ Показана актуальність розробки і впровадження нових технологічних методів підвищення якості оптичного скла для використання продукції з нього як в цивільних галузях, так і в приладах оборонної сфери. Проаналізовані існуючі методи підвищення якості оптичного скла по бульбистості і виявлені їх недоліки при виробництві оптичного скла марки БК (баритовий крон). Розроблено ефективний і економічний метод виробництва цього скла останнім циклом при його багатоперіодному наварі, який забезпечує першу категорію якості по бульбистості. Приведені результати промислових випробувань і впровадження розробленого методу виробництва оптичного скла марки БК.

Ключевые слова: оптическое стекло; баритовый крон; технологии оптического стекловарения; оптико-электронные системы; многоциклическое производство стекла; повышение выхода годной продукции.

Поступила (received) 05.12.2017