

Het continu en kroesloos bereiden van glas*

W.C.P.M. Meerman,
ing. T.L. van Rooy en
ing. M.C.M. Voss**,

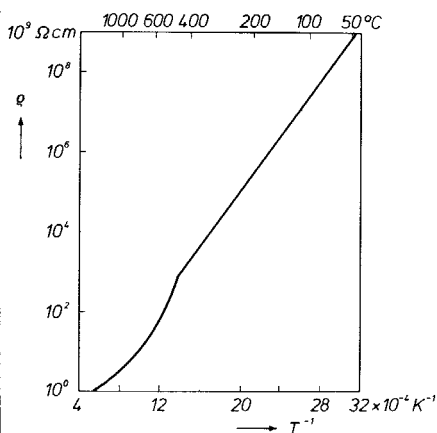
Philips Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven

Voor het vervaardigen van zuiver en homogeen zachtglas, bijvoorbeeld voor glasvezels voor datatransmissie, is de gebruikelijke portiegewijze bereidingswijze in een kroes of – in grotere hoeveelheid – in een wan ongeschikt. Op deze manier vervaardigd glas bevat namelijk altijd verontreinigingen die afkomstig zijn uit het wandmateriaal. Dit is in sterkere mate het geval als het gesmolten glas agressiever is. Bovendien sluit de portiegewijze fabricage van glas niet goed aan bij continu verlopende productieprocessen als de dubbele-kroesmethode voor glasvezelfabricage [1]. Met een experimentele opstelling volgens de "skull-melting"-methode kan in het Natuurkundig Laboratorium in Eindhoven zuiver en homogeen glas zonder insluitsels en gasbellen in een continu proces worden bereid.

De "skull-melting"-methode [2] is een bekende manier voor het vervaardigen van zuivere, bij hoge temperatuur smeltende materialen. Het gesmolten materiaal bevindt zich hierbij in een "skull" van zijn gekoelde, ongesmolten uitgangsmateriaal. Doordat het gesmolten materiaal niet in contact kan komen met een kroeswand, kunnen er geen verontreinigingen in de smelt terecht komen. Bovendien kan er, vergeleken met de productie van glas in een wan, snel van grondstof worden gewisseld. De verwarming van het materiaal vindt plaats door middel van hf-verhitting (hoogfrequentverhitting), dat is een verwarmingsmethode waarbij door een snel wisselend magnetisch veld kringstromen in het materiaal worden geïnduceerd, waardoor energie wordt "ingekoppeld".

De "skull-melting"-methode berust op het verschijnsel dat het elektrische geleidingsvermogen van gesmolten oxiden veel groter is dan van oxiden in vaste toestand, onder andere als gevolg van een grotere ionenbeweeglijkheid. Zuivere kristallijne oxiden vertonen bij hun smeltpunt een spronggewijze verandering van de soortelijke weerstand. Glas, dat zich bij het afkoelen gedraagt als een onderkoelde vloeistof, heeft geen smeltpunt maar een smelttraject. De kromme voor de soortelijke weerstand als functie van de temperatuur heeft voor glas dus een geleidelijke

verloop; zie figuur 1, waarin deze kromme voor een silicaatglas met 26,5 gew.% Na_2O is afgebeeld [3]. De knik in de kromme ligt in de buurt van de transformatietemperatuur, de temperatuur waarbij ook de krommen voor een aantal andere fysische grootheden een knik vertonen. Bij het doorlopen van het smelttraject verandert de viscositeit van circa $10^{19}\text{Pa}\cdot\text{s}$ bij 20°C naar circa $10^2\text{Pa}\cdot\text{s}$ bij 1200°C ; bij de transformatietemperatuur is de viscositeit van alle glassoorten ongeveer gelijk aan $10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s}$ [4].



Figuur 1 De soortelijke weerstand ρ van glas met 26,5 gew. % Na_2O , rest SiO_2 , als functie van de reciproke waarde van de absolute temperatuur [3] (Aan de bovenzijde is een schaal in $^\circ\text{C}$ aangegeven) De transformatietemperatuur van het glas ligt in de buurt van het knikpunt van de kromme bij 430°C . In het gebied van de lage temperaturen voldoet de kromme aan de functie $\rho = \rho_0 \exp(Q/RT)$, met ρ_0 een constante, Q de activeringsenergie en R de gasconstante, zodat bij de gekozen schaalverdelingen in dit gebied een rechte lijn wordt verkregen

* Dit artikel is gepubliceerd in Philips Technisch Tijdschrift 42 (1985) nr 3, mei 1985

** Ing. M.C.M. Voss is momenteel werkzaam bij Philips' Hoofdindustrie-groep Licht, Maarheeze.

Bij hf-verhitting van gesmolten oxiden in een schil van ongesmolten materiaal is deze schil als het ware "transparant" voor de energie in het magnetische veld. Het veld kan echter wel energie afgeven aan het gesmolten materiaal. Er kan alleen voldoende energie worden ingekoppeld als de soortelijke weerstand, bij bepaalde afmetingen van de schil, lager is dan een zekere grenswaarde, die evenredig is met de frequentie van het hf-veld. Bij de door ons toegepaste frequentie van 2,6 MHz is deze grenswaarde ongeveer $100 \Omega \cdot \text{cm}$. Het starten van het smeltproces is dus een probleem, waarop we nog terug zullen komen.

Tot nu toe wordt de "skull-melting"-methode alleen toegepast voor het bereiden van porties materiaal. Dit gebeurt in een "kroes" die wordt gevormd door vrijstaande, axiaal gerichte en watergekoelde koperen vingers binnen de spoel voor de hf-verhitting [2]. De spoel is daarbij steeds uitgevoerd als een koperen buis waar koelwater doorheen stroomt. De afstand tussen spoel en kroes moet dan relatief groot zijn, daar anders door ionisatie van de lucht spanningsdoorslagen zouden kunnen optreden. Bovendien kunnen er in een dergelijke opstelling ook doorslagen in de lucht tussen de windingen onderling ontstaan, aangezien het spanningsverschil per winding wel 1000 V kan bedragen.

De kans op spanningsdoorslagen wordt door de hoogte van de frequentie extra vergroot. De energie-inkoppeling is evenredig met de vierde macht van de verhouding van de buitendiameter, het vloeibare glas en de binnendiameter van de spoel [5]. Voor een goede energie-inkoppeling moet deze verhouding dus zo groot mogelijk zijn, wat in strijd is met het streven naar grote luchtwegen ter vermindering van doorslagen. Er werd daarom in het Philips Natuurkundig Laboratorium een continu werkend proces zonder kroes ontwikkeld, dat is gebaseerd op geheel andere uitgangspunten en waarbij het risico van gevaarlijke spanningsdoorslagen is geëlimineerd.

Figuur 2a laat de nieuwe opstelling zien. De spoel is omgeven door een koelmantel van water, dat – ter wille van een hoge soortelijke weerstand – is gedeïoniseerd. De grondstoffen die tezamen

het glas moeten vormen, worden in een conisch verlopende kwartsglazen binnenpijp gestort. Rondom deze pijp, waarin het eigenlijke proces plaatsvindt, is een kwartsglazen buitenpijp aangebracht. Tussen deze concentrische pijpen wordt een krachtige stroom gedeïoniseerd koelwater in stand gehouden.

In de glasmassa in de binnenpijp kunnen we tijdens het proces drie zones onderscheiden.

* De buitenste, ringvormige "skull" van gekoeld, ongesmolten materiaal, waarin tengevolge van de hoge soortelijke weerstand geen energie uit het hf-veld wordt opgenomen; de radiale temperatuurgradient kan in deze zone wel 500°C/mm bedragen.

* Een hete, buitenste vloeibare zone waarin de soortelijke weerstand kleiner is dan 100 Ω.cm en waarin de kringstromen zich ten gevolge van het skineffect concentreren; de maximale temperatuur in deze zone bedraagt 1650°C.

* Een koudere, binnenste vloeibare zone waarin de soortelijke weerstand weliswaar voldoende laag is, maar tengevolge van het skineffect geen kring-

stromen lopen; de temperatuur in deze zone bedraagt circa 1550°C.

De warmte-overdracht van de buitenste naar de binnenste vloeibare zone vindt plaats door middel van convectie en straling. Figuur 2b laat de stroming zien die in het gesmolten glas ontstaat. Deze stroming wordt in stand gehouden door dichtheidsverschillen ten gevolge van de temperatuurgradiënt in de smelt. Door de intensieve stroming en de lage viscositeit van het hete glas kunnen grote gasbellen aan de buitenzijde makkelijk ontwijken. De kleine gasbellen concentreren zich in het bovenste vloeibare gedeelte, waardoor het onderste gedeelte vrij is van verontreinigingen (vergelijkbaar met de situatie bij het zgn. zonesmelten).

Het ontwijken van vluchtige bestanddelen (bijvoorbeeld B₂O₃ of ZnO) door oververhitting van het gesmolten glas is onmogelijk, omdat deze bestanddelen condenseren in de koudere zone waar materiaal wordt toegevoerd. De warmte-overdracht vanuit de gesmolten zone naar het koelwater vindt voornamelijk plaats door straling. Het kwarts van de binnenpijp laat straling

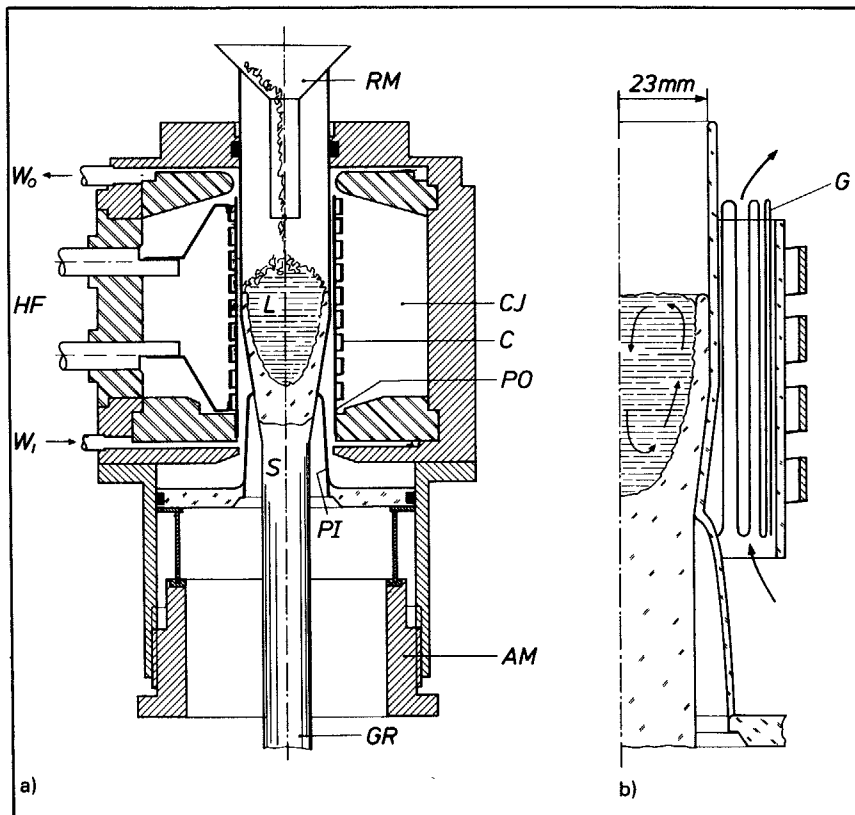
met een golflengte kleiner dan 4 μm nagenoeg ongehinderd door, waardoor deze warmtestraling, zonder temperatuurstijging van de kwartswand te veroorzaken, rechtstreeks door het koelwater wordt geabsorbeerd. (Bij de conventionele vingerkroes moet de warmtestroom via het koper aan het koelwater worden overgedragen.)

Aan het begin van het proces sluit men de doorgang in het conische deel van de binnenpijp af door middel van een glazen staaf. Vervolgens wordt het uitgangsmateriaal – "gemeng" genoemd – in de binnenpijp gestort. Het proces start door in het gemeng een kwartspijp te steken waarin zich onder schutgas een staaf koolstof bevindt. De staaf koolstof absorbeert door zijn lage soortelijke weerstand energie uit het hf-veld, waardoor de staaf wordt verhit en deze het omringende gemeng doet smelten. Als er zich voldoende vloeibaar glas heeft gevormd, wordt de kwartspijp met de staaf koolstof verwijderd. De massa wordt dan verder verwarmd, waardoor een bad van gesmolten glas binnen het gemeng ontstaat. Als de juiste temperatuurverdeling in het conische vernauwing is bereikt, kan hieruit met een geringe kracht een staaf van helder glas worden getrokken.

De viscositeit van het gesmolten glas ter plaatse van de vernauwing in de binnenpijp is bepalend voor de massastroom. Deze viscositeit hangt af van de temperatuur en dus van het ingekoppelde vermogen. Men kan de massastroom van het glas dus variëren door verandering van de positie van de vernauwing ten opzichte van de hf-spoel, en wel met behulp van het in figuur 2a aangegeven mechaniek voor de justering van de binnenpijp. De snelheid waarmee de staaf uit de binnenpijp wordt getrokken, is bepalend voor de diameter. De huidige opstelling heeft een productie van 75 à 100 gram glas per uur, bij een continu vermogen van de hf-generator van 10 à 15 kW en een nominaal vermogen van 25 kW.

Door de capacatieve koppeling met het elektrostatische veld van de hf-spoel zouden er plasma-ontladingen kunnen ontstaan in ontwijkende gassen in het gemeng. (Het gas heeft een lagere dielektrische constante dan het omringende materiaal). Er is daarom in het koelwater een aardscherm aangebracht tussen de spoel en de binnenpijp. Het scherm bestaat uit verticale koperdraden, zie figuur 2b, waardoor het magnetische veld wordt doorgelaten en het elektrostatische veld wordt afgeschermd.

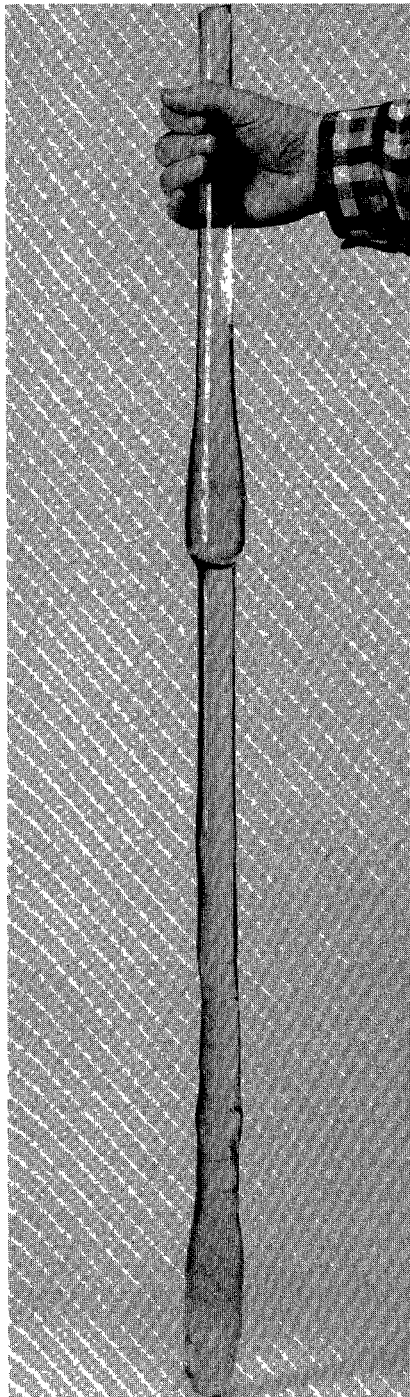
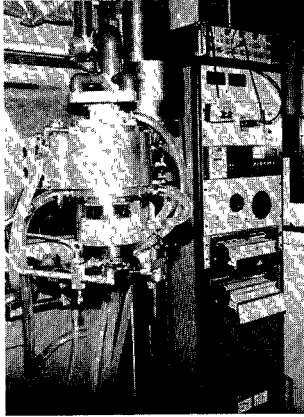
Het ingekoppelde vermogen wordt beheerst door de anodestroom door de eindbuis van de hf-generator met be-



Figuur 2 a) De opstelling voor het experimenteel vervaardigen van zuivere glazen staven. PI kwartsglazen binnenpijp. PO kwartsglazen buitenpijp. C hoogfrequent spoel. CJ koelmantel met gedeïoniseerd water. RM toevoer van grondstoffen ("gemeng"). L gesmolten glas. S gestold glas. (In werkelijkheid is de overgang van S naar L veel geleidelijker dan hier is getekend). HF aansluitingen hoogfrequent generator. W₁, W₀ aan- en afvoer van koelwater. GR de geproduceerde glazen staaf. AM mechaniek voor het justeren van de binnenpijp.

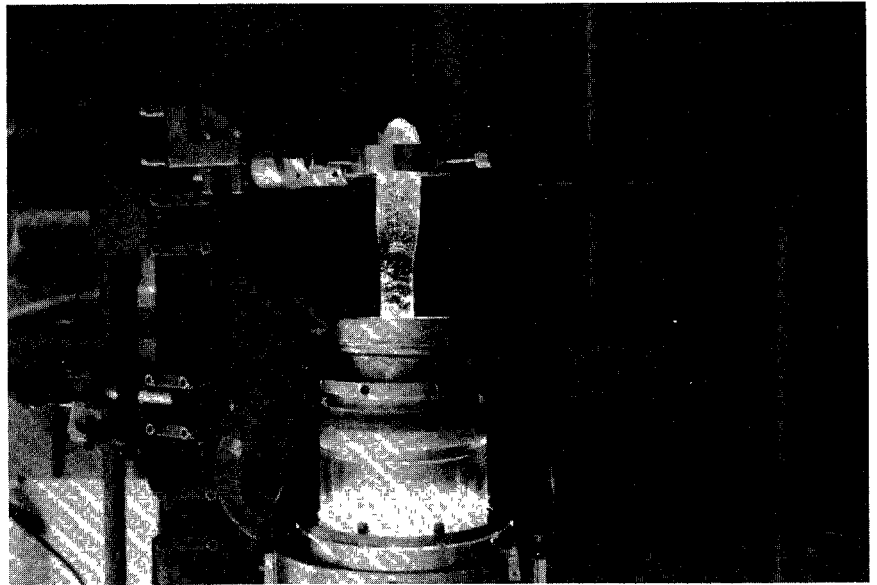
b) Het inwendige van de opstelling op grotere schaal. (De afstand van de beide pijpen is terwille van de duidelijkheid vergroot). G geaard scherm van verticale koperdraden, dat zich over de gehele omtrek tussen de binnen- en buitenpijp in het koelwater bevindt.

a)



b)

c)



Figuur 3 a) De opstelling met de bijbehorende regelapparatuur.
 b) De opstelling in bedrijf. De gloeiende glasstaaf is duidelijk zichtbaar.
 c) Het produkt. (De diameterveranderingen zijn een gevolg van het wijzigen van procesparameters).

hulp van een PID-regelaar op een constante waarde te houden. Aangezien bijna het gehele ingekoppelde vermogen in het koelwater terechtkomt, is het produkt van de volumestroom en de temperatuurstijging van het koelwater een maat voor dit vermogen. Daarom worden voortdurend beide grootheden gemeten en gecontroleerd. Regelen van de anodespanning van de generator is niet geschikt, omdat een geringe verhoging van de spanning een bijna explosieve toeneming van het ingekoppelde vermogen tot gevolg heeft. Met dit vermogen veranderen namelijk ook andere procesparameters als de soortelijke weerstand en de dikte van de "skull", en daardoor de genoemde diameterverhouding, waardoor het ingekoppelde vermogen nog verder toeneemt.

De glasproductie wordt – zoals gezegd – bepaald door de temperatuur van het vloeibare glas ter plaatse van de vernauwing van de binnenpijp, en dus door de warmtehuishouding in de binnenpijp. Daarom wordt het niveau van het glasbad voortdurend gecontroleerd en, indien nodig, gewijzigd door het veranderen van de toegevoerde hoeveelheid menging per tijdseenheid.

Het gemengniveau wordt gemeten met behulp van stralingsdetectoren aan de omtrek van de binnenpijp.

Bij de traditionele bereidingswijze van glas is de verblijftijd in de wan lang: tientallen uren en soms zelfs meer dan een week. Bij de hier beschreven bereidingswijze is de maximale verblijftijd van het glas in de hete zone slechts twee uur. Als men uitgaat van een "klassiek"

menging bestaande uit droog gemengde kristallijne korrels, is dit bij het inleggen doorgaans onvoldoende homogeen van samenstelling. Aangezien er in het glasbad niet voldoende tijd is voor het diffunderen van de bestanddelen, is het beter de bestanddelen zodanig te prepareren dat bij het inleggen de juiste samenstelling is verzekerd. Een bruikbare methode is bijvoorbeeld het nat granuleren of pelletiseren van het menging.

Met de beschreven opstelling zijn door ons glazen staven vervaardigd met een diameter van circa 4 cm. Deze staven zijn geheel vrij van gasinluitsels en bovendien zuiver van samenstelling. Figuur 3 toont foto's van de opstelling en van een experimenteel vervaardigde staaf.

Literatuur

- [1] H.M.J.M. van Ass, P. Geittner, R.G. Gosink, D. Koppers en P.J.W. Severin, De vervaardiging van glasvezels voor optische communicatie, Philips Techn. T. 36, 190–197, 1976
- [2] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov en V.M. Tatarintsev, Synthesis and crystal growth of refractory materials by RF melting in a cold container, in E. Kaldis (red.), Current topics in materials science, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam 1978, blz. 421–480.
- [3] R.H. Doremus, Glass science, Wiley, New York 1973
- [4] H. Scholze, Glas, 2de druk, Springer, Berlijn 1977.
- [5] J.F. Wenckusen, W.P. Menashi, Growth of high purity oxygen-free silicon by cold crucible techniques, Report RADC-TR-82-171 (NTIS Order No. AD-A118992), 1982