



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 06 02 79
(21) (PV 806-79)

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 30 03 83

202444
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 03 C 3/08

C 03 C 3/04

(75)

Autor vynálezu

KOCÍK JIŘÍ ing. CSc. a FANDERLIK IVAN ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Stabilizované optické sklo a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká stabilizovaného optického skla s vysokým indexem lomu nejméně 1,70 a s nízkou měrnou hmotností nejvýše 3100 kg . m⁻³, a způsobu jeho výroby.

Vysokodioptrická skla s vysokým indexem lomu a nízkou měrnou hmotností jsou známa, např. podle francouzského patentu č. 2 320 031 a československého patentu č. 172 984. Skla jsou určena především pro použití v oční optice ke korekci velkých očních vad, vhodná jsou též pro široké použití v optickém průmyslu.

Uvedená patentovaná skla, jakož i řada dalších skel, mají sklon ke krystalizaci, která je nežádoucím jevem zejména v oblasti teplot, při kterých jsou skla tvarována do finálních výrobků. V alkalickotitaničitokřemičitých sklech se obvykle vylučují krystaly hexatitaničitanu disodného Na₂O . 6 TiO₂.

Pro tvarování brýlových výlisků je velmi důležité co nejvíce omezit krystalizaci v průběhu tvarování; v podstatě se jedná o posun rovnovážné teploty liquidus směrem k nižší teplotě a dále zejména o zmenšení krystalizační rychlosti.

Uvedené požadavky splňují stabilizovaná optická skla s indexem lomu n_d větším než 1,7 a měrnou hmotností ρ menší než 3100 kg . m⁻³ podle vynálezu, jejichž podstata spočívá v tom, že sestávají, v hmotn. %, z 38 až 43 kysličníku křemičitého SiO₂, 23

2

až 27 kysličníku titaničitého TiO₂, 3 až 6 kysličníku zirkoničitého ZrO₂, 0,2 až 2,0 kysličníku wolframového WO₃, 3 až 10 kysličníku barnatého BaO, 5 až 15 kysličníku sodného Na₂O, 2 až 12 kysličníku draselného K₂O, přičemž celkové množství kysličníků alkalických kovů je 14 až 18. K ovlivnění vlastností je možno dále vnášet v hmotn. % stopy až 4 kysličníku niobičitého Nb₂O₅, stopy až 6 kysličníku strontnatého SrO, stopy až 6 kysličníku vápenatého CaO, stopy až 5 kysličníku zinečnatého ZnO, stopy až 4 kysličníku boritého B₂O₃, stopy až 2 kysličníku lithného Li₂O.

Způsob výroby skla uvedeného složení spočívá v tom, že promíchaný kmen se před nakládáním zahřívá po dobu 1 až 2 h na teplotu 600 až 680 °C a sklovina se při tavení čeří kombinací kysličníku arsenitého As₂O₃ v množství 0,2 až 0,6 a hydrofluoridu draselného KHF₂ v množství 0,3 až 0,8 hmotn. % vztaženo na celkové množství skloviny.

Skla podle vynálezu se v důsledku stabilizace kysličníku wolframového WO₃ vyznačují příznivými krystalizačními vlastnostmi z hlediska tvarování do finálních výrobků a splňují požadavek na vysoký index lomu ($n_d \geq 1,7$), nízkou měrnou hmotnost ($\rho \leq 3100$ kg . m⁻³), velmi dobrou chemickou odol-

nost a příznivý spektrální prostup. Jsou tedy výhodná zejména pro výrobu vysokodioptrických brýlových skel.

Příklady složení některých skel podle vynálezu:

	hmotnostní %			
	1	2	3	4
kysličník křemičitý SiO_2	40,4	39,0	40,4	42,0
kysličník boritý B_2O_3	3,0	3,5	3,0	—
kysličník titaničitý TiO_2	25,0	25,3	25,0	26,0
kysličník zirkoničitý ZrO_2	4,4	5,6	4,4	5,5
kysličník wolframový WO_3	0,7	0,7	0,3	0,5
kysličník barnatý BaO	4,3	7,3	4,7	8,0
kysličník strontnatý SrO	3,0	2,0	3,0	—
kysličník vápenatý CaO	1,0	—	1,0	—
kysličník zinečnatý ZnO	0,7	—	0,7	—
kysličník draselný K_2O	3,0	2,4	3,0	4,0
kysličník sodný Na_2O	14,0	14,2	14,0	14,0
kysličník lithný Li_2O	0,5	—	0,5	—
Vlastnosti:				
index lomu n_d	1,7022	1,7093	1,7010	1,7071
index lomu n_e	1,7075	1,7148	1,7062	1,7124
střední disperze $n_F - n_C$	0,0226	0,0233	0,0226	0,0229
součinitel délkové teplotní roztaž. $\alpha_{20-300^\circ\text{C}} \cdot 10^6 [\text{K}^{-1}]$	10,2	9,7	10,1	10,0
teplota liquidus $t_{\text{liq}} [^\circ\text{C}]$	925	938	915	940
chemická odolnost proti vodě ml 0,01 N $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ g}^{-1}$	0,35	0,33	0,35	0,40
měrná hmotnost $\rho [\text{kg m}^{-3}]$	3000	3050	2995	3055

Na výsledný spektrální prostup skla má velký vliv čistota tavicích surovin; pro získání prakticky téměř bezbarvého skla s celkovým prostupem světla nad 88 % nesmí obsah kysličníku železitého Fe_2O_3 vnesený do skla tavicími surovinami přesáhnout 0,008 hmotn. procenta.

Teplota a doba spékání závisí na složení kmene; teplotu spékání lze stanovit např. z měření vázkové termické analýzy kmene. Cílem spékání je odstranit z kmene část plynných složek a omezit nežádoucí korozi platinové pánvičky. Tímto způsobem lze dosáhnout příznivého spektrálního prostupu skla.

Použití čerňící kombinace kysličníku arsenitého As_2O_3 a hydrofluoridu draselného KHF_2 v uvedeném množství podle vynálezu příznivě ovlivňuje výsledný barevný odstín skla. Použitím této kombinace k čerňení lze i z méně čistých surovin dosáhnout vyhovujícího spektrálního prostupu skla. Větší dávky fluoridových čerňiv zhoršují krystalizační vlastnosti a snižují povrchové napětí.

Příklad tavení 100 kg skla:

Sklo bylo taveno z kmene spékaného při 640°C po dobu 1 h, který obsahuje v hmotnostních dílech:

písek mletý SiO_2 39,1
kyselina boritá H_3BO_3 6,2

kysličník titaničitý TiO_2 25,4
kysličník zirkoničitý ZrO_2 5,7
wolframan sodný $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,9
dusičnan barnatý $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 12,5
dusičnan strontnatý $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 4,1
dusičnan draselný KNO_3 5,2
uhličitán sodný Na_2CO_3 25,0
kysličník arsenitý As_2O_3 0,3
hydrofluorid draselný KHF_2 0,4

Sklo se taví z dobře promíseného kmene při teplotě 1370 až 1400°C např. ve středofrekvenčně vyhřívané platinové pánvi s výtokovou trubicí ve dně. Po protavení a vyčerňení se sklovina strojně homogenizuje vrtulovým míchadlem z čisté platiny. Po sejítí na tvarovací teplotu je homogenní sklovina dávkována výtokovou trubicí umístěnou ve dně pánve a lisována na dioptrické výlisky. Dosažené vlastnosti skla jsou uvedeny v tabulce:

n_d 1,709
 n_e 1,715
 $n_F - n_C$ 0,0233
 ρ 3040 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 $\alpha_{0-300^\circ\text{C}} \cdot 10^6$ 9,7 K^{-1}
 t_{liq} 935°C

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Stabilizované optické sklo s indexem lomu n_d větším než 1,70, měrnou hmotností ρ menší než 3100 kg m^{-3} vyznačené tím, že obsahuje, ve hmotnostních %, kysličník křemičitý 38 až 43, kysličník titaničitý 23 až 27, kysličník zirkoničitý 3 až 6, kysličník wolframový 0,2 až 2,0, kysličník barnatý 3 až 10, kysličník sodný 5 až 15, kysličník draselný 2 až 12, přičemž celkové množství kysličníků alkalických kovů je 14 až 18.
2. Stabilizované optické sklo podle bodu 1 vyznačené tím, že obsahuje ve hmotnostních % kysličník niobičný stopy až 4, kysličník strontnatý stopy až 6, kysličník vápenatý stopy až 6, kysličník zinečnatý stopy až 5, kysličník boritý stopy až 4 a kysličník lithný stopy až 2.
3. Způsob výroby skla podle 1 vyznačený tím, že promíchaný kmen se před nakládáním zahřívá po dobu 1 až 2 h na teplotu 600 až 680 °C a sklovina se při tavení čerí kombinací kysličníku arsenitého v množství 0,2 až 0,6 a hydrofluoridu draselného v množství 0,3 až 0,8 hmotnostních % vztaženo na celkové množství skloviny.