



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 653 656 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 03 B 5/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 5809/81

㉔ Anmeldungsdatum: 08.09.1981

③① Priorität(en): 22.10.1980 DE 3039749

㉔ Patent erteilt: 15.01.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1986

㉔ Inhaber:
Heraeus Quarzschmelze GmbH, Hanau a.M. (DE)

㉔ Erfinder:
Brüning, Rolf, Dr., Bruchköbel (DE)
Breidenbach, Poul-Erik, Bruchköbel (DE)
Cibis, Norbert, Frankfurt a.M. (DE)
Aldinger, Fritz, Dr., Rodenbach 2 (DE)
Werdecker, Waltraud, Hanau (DE)

㉔ Vertreter:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von blasenfreiem, glasigem Werkstoff.**

⑤⑦ Zur Herstellung von blasenfreiem, glasigem Werkstoff, insbesondere blasenfreiem Quarzglas, wird der blasenhaltige, glasige Werkstoff in einem Ofen bei einer Temperatur, die seine Viskosität auf einen Wert im Bereich von $10^{13,5}$ bis 10^8 Pa . s vermindert, einem allseitigen Gasdruck eines im glasigen Werkstoff nicht löslichen Gases im Bereich von 100 bis 3000 bar für eine Zeit von wenigstens 10 Minuten ausgesetzt und anschliessend abgekühlt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von blasenfreiem, glasigem Werkstoff aus einem blasenhaltigen glasigen Werkstoff durch Beaufschlagen mit erhöhtem Gasdruck in erhitztem Zustand, dadurch gekennzeichnet, dass der blasenhaltige glasige Werkstoff in einem Ofen auf einem Träger angeordnet bei einer Temperatur, die seine Viskosität auf einen Wert im Bereich von $10^{13,5}$ bis 10^8 Pa · s vermindert, einem allseitigen Gasdruck eines im glasigen Werkstoff nicht lösbaren Gases im Bereich von 100 bis 3000 bar für eine Zeit von wenigstens 10 min ausgesetzt wird und anschliessend in weniger als 10 Stunden auf Zimmertemperatur abkühlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als blasenhaltiger glasiger Werkstoff Quarzglas verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der glasige Werkstoff bei einer Temperatur behandelt wird, die seine Viskosität auf einen Wert im Bereich von 10^{11} bis 10^9 Pa · s vermindert.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gasdruck im Bereich von 200 bis 1000 bar verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Gas Argon verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der behandelte glasige Werkstoff in einem Zeitraum von weniger als drei Stunden auf eine Temperatur von 373 K abgekühlt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als glasiger Werkstoff ein mittels Flamme erschmolzener verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme erschmolzenes Quarzglas verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Quarzglas bei einer Temperatur im Bereich von 1559 bis 1700 K einer allseitig wirkenden Argon-Atmosphäre eines Drucks von 300 bis 1000 bar während einer Zeit von 30 bis 90 min ausgesetzt wird und danach in weniger als einer Stunde auf eine Temperatur von weniger als 1200 K abkühlt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aussenschicht des behandelten, abgekühlten glasigen Werkstoffs vor einer weiteren Heissbearbeitung bis zu einer Dicke von höchstens 2 mm abgetragen wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aussenschicht eines behandelten Quarzglaskörpers mittels wässriger Flusssäure abgeätzt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von blasenfreiem, glasigem Werkstoff, insbesondere blasenfreiem Quarzglas, aus einem blasenhaltigen, glasigen Werkstoff, insbesondere aus Quarzglas, durch Beaufschlagen mit erhöhtem Gasdruck in erhitztem Zustand.

Auf dem Gebiet der Optik und der Lampen werden seit langem Gläser benötigt, die möglichst blasenfrei sein sollen. Für die Lösung der Aufgabe, blasenfreie, glasige Werkstoffe herzustellen, wurden daher auch schon verschiedene Vorschläge veröffentlicht.

So erfolgt nach der DE-PS 31 01 34 die Herstellung von blasenfreiem geschmolzenem Quarz dadurch, dass der Quarz unter Vakuum geschmolzen und der geschmolzene Quarz so lange unter Überdruck gehalten wird, bis er erstarrt ist. Es wird ein solcher Überdruck angewandt, um die Gasbläschen auf ein solches Volumen zu verkleinern, das sie bei gewöhnlicher Tem-

peratur haben würden. Von der Anwendung eines zu hohen Druckes wird abgeraten, da dann das erkaltete Quarzstück eine hohe innere Spannung besitzen würde, die es für optische Zwecke untauglich macht.

Ein ähnliches Verfahren wird nach der DE-PS 85 40 73 vorgeschlagen. Kleinstückiger Bergkristall oder körnige Kieselsäure wird in einem Ofen geschmolzen, dann wird in dem Ofen bis zum Erreichen der Schmelztemperatur und auch noch während des 10 Minuten währenden Schmelzvorganges eine unter einem Druck von 10 bis 150 Torr stehende Wasserstoffatmosphäre aufrechterhalten, deren Druck nach Beendigung des Schmelzvorganges auf etwa 1 bis 2 Atm. erhöht wird. Das so hergestellte Quarzglas enthält gelösten Wasserstoff. Es kann beispielsweise nicht ohne weiteres für die Herstellung von Quecksilberdampflampen verwendet werden, weil beim Betrieb solcher Lampen aus dem Quarzglas Wasserstoff austritt, der u.a. zu einer Erhöhung der Zündspannung führt.

Die bekannten vorerwähnten Verfahren gewährleisten die sichere Beseitigung von Makroblasen, also Blasen, die mit dem blossen Auge sichtbar sind.

Demgegenüber hat sich die Erfindung die Aufgabe gestellt, Formkörper aus blasenfreiem, glasigem Werkstoff, insbesondere blasenfreiem Quarzglas, herzustellen, die nicht nur frei von Makroblasen, sondern auch frei von Mikroblasen sind, also Blasen, die mit dem blossen Auge nicht mehr sichtbar sind, und einen mittleren Durchmesser von weniger als 0,1 mm aufweisen.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäss dadurch, dass der blasenhaltige glasige Werkstoff in einem Ofen auf einem Träger angeordnet bei einer Temperatur, die seine Viskosität auf einen Wert im Bereich von $10^{13,5}$ bis 10^8 Pa · s vermindert, einem allseitigen Gasdruck eines im glasigen Werkstoff nicht lösbaren Gases im Bereich von 100 bis 3000 bar für eine Zeit von wenigstens 10 min ausgesetzt wird und anschliessend in weniger als 10 Stunden auf Zimmertemperatur abkühlt.

Vorteilhafterweise wird der glasige Werkstoff bei einer Temperatur behandelt, die seine Viskosität auf einen Wert im Bereich von 10^{11} bis 10^9 Pa · s vermindert. Bevorzugt wird ein Gasdruck im Bereich von 200 bis 1000 bar und als Gas Argon. Die Zeit, in der der behandelte glasige Werkstoff auf eine Temperatur von 373 K abkühlt, wird vorzugsweise weniger als drei Stunden gewählt. Es hat sich herausgestellt, dass das Verfahren besonders geeignet ist, um glasige Werkstoffe, die mittels einer Flamme erschmolzen wurden, insbesondere mittels einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme erschmolzenes Quarzglas, durch das erfindungsgemässe Verfahren mikro- und makroblasenfrei herzustellen.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren handelt es sich nicht um eine vorübergehende Verkleinerung der Blasen, die durch nachfolgende Erhitzung bei Normaldruck wieder rückgängig gemacht werden kann, sondern um eine dauerhafte Entfernung auch von Mikroblasen. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass das erfindungsgemässe Verfahren blasenfreie, glasige Formkörper liefert, die auch bei einer nachfolgenden z.B. glasbläserischen Weiterverarbeitung keine erneute Blasenbildung mehr zeigen. Zurückgeführt wird dies vermutlich darauf, dass das erfindungsgemässe Verfahren eine vollständige Schliessung der Blasen ermöglicht.

Der allseitig auf den blasenhaltigen, glasigen Werkstoff einwirkende Druck wird, wie angegeben, mittels eines Gases bewirkt, das sich in dem glasigen Werkstoff nicht löst; unter dem Begriff «nicht lösbaren Gases» soll nach der Erfindung auch ein solches verstanden werden, das unter den angegebenen Temperatur-, Druck- und Zeitbedingungen nicht schnell in den glasigen Werkstoff eindiffundiert. Hierdurch wird verhindert, dass Moleküle des Behandlungsgases in den erhitzten Werkstoff eindringen und in noch nicht geschlossenen Blasen einen Druckausgleich herbeiführen, der jede weitere Verkleinerung des Blasen Volumens verhindert.

Die zur Beseitigung von Blasen in dem glasigen Werkstoff erforderliche Behandlungszeit unter erhöhtem Druck ist abhängig von der Art der im Blasenvolumen enthaltenen Gase. Leicht diffundierende bzw. leicht lösbare Gase, wie z.B. Helium, Wasserstoff oder Wasserdampf, erfordern eine relativ kurze Behandlungszeit.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens liegen darin, dass es mit Hilfe dieses Verfahrens möglich ist, blasenhaltige Formkörper aus glasigem Werkstoff unter weitestgehender Beibehaltung ihrer äusseren Abmessungen von Makro- und Mikroblasen zu befreien. Das Verfahren kann daher sowohl bei Halbzeug aus glasigem Werkstoff als auch bei Fertigungsprodukten aus glasigem Werkstoff zur Anwendung gebracht werden. Verarbeitungsbedingte Blasen, die nach dem Schmelzen in den Formkörper eingebracht werden, lassen sich mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens sicher entfernen.

In der Figur ist schematisch eine Vorrichtung der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens dargestellt.

Mit der Bezugsziffer 1 ist der Hohlzylinder eines handelsüblichen Hochdruckautoklaven bezeichnet, der in seinem Inneren einen elektrischen Ofen 2 in Hohlzylinderform aufweist. Innerhalb des Ofens befindet sich ein Träger 3, auf dem die zu behandelnden blasenhaltigen Formkörper 4 aus glasigem Werkstoff angeordnet werden. Der Ofen ist von einer Isolierhaube 5 mit Druckausgleichsöffnungen 11 umgeben, die eine Erwärmung des Autoklavenzylinders sowie dessen Deckel 6 verhindert. Die Beschickung des Autoklaven erfolgt über den stirnseitig angeordneten Deckel 6 oder den Boden 7. Zur Einleitung des Behandlungsgases ist die Zuleitung 8 vorgesehen, die mit einem Einleitungsstutzen 9 und einem Auslassstutzen 10 verbunden ist.

Zur Behandlung von in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flam-

me erschmolzenen Quarzglas-Formkörpern 4 werden diese auf dem Träger 3 angeordnet. Die Behandlung erfolgt bei einer Temperatur zwischen 1550 und 1700°K entsprechend einer Viskosität von 10^{11} bis 10^9 Pa · s. Hierdurch ist sichergestellt, dass die äusseren Abmessungen der Formkörper sich während der Behandlung nicht verändern. Der anzuwendende Druck wird im Bereich zwischen 300 bis 1000 bar eingestellt. Die Verweilzeit der Formkörper während der Druckbehandlung beträgt zwischen 30 und 90 Minuten. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, den Autoklaven in kaltem Zustand nur bis zu einem geringeren als dem Enddruck mit Gas zu befüllen und die thermische Expansion des Gases zur Erreichung des gewünschten Enddrucks zu nutzen. Als Behandlungsgas hat sich insbesondere Argon bewährt, das nur sehr langsam in Quarzglas diffundiert. Es lässt sich allerdings nicht vermeiden, dass bei dem erfindungsgemässen Verfahren Argon bis zu einer Tiefe von weniger als 1 mm in die Oberfläche der Quarzglas-Formkörper während der Behandlung eindringt. Daher hat es sich bewährt, Argon aus dem behandelten Quarzglas dadurch zu entfernen, dass eine dünne Oberflächenschicht des behandelten Formkörpers mechanisch oder chemisch abgetragen wird. Hierfür hat sich eine Abätzung mit wässriger Flusssäure am besten bewährt. Durch diese Behandlung wird vermieden, dass erfindungsgemäss behandelte glasige Werkstoffe bei nachfolgendem plötzlichem Erwärmen eine schaummassenartige Oberflächenschicht aufweisen, die wohl darauf zurückzuführen ist, dass das Behandlungsgas, insbesondere Argon, durch das schnelle plötzliche Erwärmen nicht rasch genug aus dem Formkörper herausdiffundieren kann. Die Dicke der Oberflächendiffusionsschicht ist naturgemäss von der Verweilzeit unter hohem Druck und auch der Temperatureinwirkung abhängig, weshalb die Abkühlung der behandelten Formkörper in möglichst kurzer Zeit erfolgen sollte.

