



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **259 099 A3**4(51) C 03 C 3/087
C 03 C 3/091

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 03 C / 289 512 4	(22)	23.04.86	(45)	17.08.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Werk für Technisches Glas Ilmenau, Straße der DSF 1, Ilmenau, 6300, DD
(72)	Dressel, Horst, Dipl.-Ing.; Bader, Ernst, Dr. Dipl.-Min.; Heym, Volker, Dipl.-Ing.; Ulitzsch, Fritz, Dr. Dipl.-Ing.; Eickemeier, Jürgen, Dipl.-Ing.; Jäger, Gerold, Dipl.-Chem., DD

(54)	Molybdäneinschmelzglas für die Herstellung von Halogenkreislaufampen
------	--

(57) Molybdäneinschmelzgläser werden entsprechend des Standes der Technik in Spezialschmelzwannen (Platinauskleidung) erschmolzen und mittels eines hohen technischen Aufwandes zu Glasröhren verzogen. Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird eine Glaszusammensetzung eines Molybdäneinschmelzglases vorgestellt, das mittels einer mit schmelzgegossenen Tonerdesteinen aufgebauten Schmelzwanne bei Temperaturen bis maximal 1600 °C geschmolzen, mittels dem Vello-Rohrziehverfahren verzogen wird und das bei einer weiteren thermischen Verarbeitung keinen „reboiling-Effekt“ aufweist und eine Lichtdurchlässigkeit > 90 % zwischen 400–800 nm besitzt.

Erfindungsanspruch:

Molybdäneinschmelzglas für die Herstellung von Halogenkreislaufampen, das blasenarm geläutert und bei einer Einsinkpunkt-Temperatur von 1200–1230°C mittels Vello-Rohrziehverfahren zu Glasrohren bis 35 mm Durchmesser in bezug auf eine weitere thermische Verarbeitung ohne „reboiling-Effekt“ verzogen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in einer aus schmelzgegossenen Tonerdesteinen zugestellten Schmelzwanne erschmolzen wird und aus folgenden Komponenten besteht:

SiO ₂	60,0 bis 61,0 Gew.-%
Al ₂ O ₃	17,0 bis 18,0 Gew.-%
B ₂ O ₃	3,0 bis 3,5 Gew.-%
CaO	8,5 bis 9,5 Gew.-%
BaO	0,5 bis 2,0 Gew.-%
MgO	7,5 bis 8,5 Gew.-%
Na ₂ O	0,6 bis 0,8 Gew.-%
As ₂ O ₃	0,05 bis 0,1 Gew.-%
Sb ₂ O ₃)	
und/ oder	
CeO ₂)	0,05 bis 0,2 Gew.-%

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Glas zur Herstellung von Glasbauteilen mit Molybdänverschmelzungen für die Lichtquellenindustrie, dessen Lichtdurchlässigkeit im Bereich des sichtbaren Lichtes größer als 90 % ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Molybdäneinschmelzgläser werden vorrangig zur Herstellung von Glaskolben für Halogenkreislaufampen geschmolzen. In US-PS 4060423 wird ein Molybdäneinschmelzglas beschrieben, das eine Liquidustemperatur von 1250°C hat und bei Schmelztemperaturen bis 1650°C erschmolzen wird.

Bei einem Erhitzen in Gasflammen neigt das Glas zum Aufschäumen.

In der DE AS 2941215 wird ein Molybdäneinschmelzglas vorgestellt, dessen Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit zwischen 1150 und 1250°C liegt.

Die DE OS 1496801 beschreibt ein Molybdäneinschmelzglas zur Herstellung von Elektronenröhren aus dem System SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaO, MgO, BaO, welches in platin ausgekleideten Schmelztiegeln geschmolzen wird. E-Seidengläser des Systems SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, B₂O₃ werden in Schmelzwannen, die mit Chromoxidsteinen zugestellt sind, erschmolzen.

Die in der US PS 4238705 genannten Zusammensetzungen für Molybdäneinschmelzgläser zeigen nicht das Nachschäumen der in US PS 4060423 aufgezeigten Lösung und liegen mit den Liquidustemperaturen im Bereich zwischen 1200 und 1325°C.

In der US PS 4255138 werden Molybdängläser, die eine Liquidustemperatur über 1175°C aufweisen und Schmelztemperaturen von 1650°C erfordern, vorgestellt.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Glas zur Herstellung von Glaskolben für Halogenkreislaufampen in kostengünstigen Schmelzanlagen (bei einem effektiven Verhältnis) und günstigem Schmelz- und Energieaufwand so herzustellen, daß es nach dem Vello-Rohrziehverfahren ausgehoben und verformt werden kann sowie im folgenden thermischen Verarbeitungsprozeß einer sehr geringen Reboiling-Effekt aufweist und eine Lichtdurchlässigkeit von >90 % zwischen 400–800 nm besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe besteht darin, eine solche geeignete Glaszusammensetzung für die Realisierung der Zielstellung zu finden, die aus den Rohstoffen Sand, Tonerdehydrat oder Tonerde, Dolomit, basischen Magnesiumkarbonat oder Kalkstein und Magnesiumoxid, Borsäure, Barium- und Natriumnitrat oder Sand sowie Arsenik und/oder Antimonoxid oder Ceroxid besteht und bei Temperaturen von 1500–1600°C zu einem homogenen blasen- und reliktfreien Glas in Schmelzanlagen mit schmelzgegossenen Tonerdesteinen geschmolzen werden kann.

Die aus diesen Gläsern hergestellten Glaskolben müssen eine hohe Deformationsstabilität bis 700°C und eine Lichtdurchlässigkeit von >90 % zwischen 400–800 nm besitzen.

Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient, gemessen im Bereich von 20 bis 400°C soll zwischen $4,4$ bis $4,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ betragen. Im Verarbeitungsprozeß muß die Blasenbildung bei Wiedererwärmung gering sein.

Die unvermeidbare Korrosion der Feuerfestmaterialien darf die Qualität des Glases nicht mindern, bei der Berechnung der Ausgangssynthese und Schmelze des Glases sind sowohl die Flüchtigkeit der Schmelzbestandteile als auch die Aufnahme von

Korrosionsprodukten des Feuerfestmaterials der Schmelzwannen zu berücksichtigen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem das Glas aus folgenden Komponenten (Angabe in Ma.-% auf Oxidbasis) besteht:

SiO ₂	60,0–61,0 %
Al ₂ O ₃	17,0–18,0 %
B ₂ O ₃	3,0– 3,5 %
CaO	8,5–9,5 %
BaO	0,5– 2,0 %
MgO	7,5–8,5 %
Na ₂ O	0,6– 0,8 %
A ₂ O ₃	0,05– 0,1 %
Sb ₂ O ₃	
oder CeO ₂	0,05– 0,2 %

Die erfindungsgemäße Glaszusammensetzung kann durch ihre abgestimmte Komposition bei Temperaturen bis 1600°C geschmolzen werden, so daß eine Zustellung der Schmelzwanne mit schmelzgegossenen Tonerdesteinen eingesetzt werden kann. Die unvermeidbaren Korrosionsprodukte lösen sich im Schmelzfluß so auf, daß eine Qualitätsminderung nicht eintritt. Das Glas zeigt in seiner erfindungsgemäßen Zusammensetzung — auch bei entsprechender Berücksichtigung der Korrosionsrate — bei Wiedererwärmung in den Flammen keine Neigung zu „reboil-Effekten“. Innerhalb der erfindungsgemäßen Grenzen der Oxidkomposition ist eine thermische Weiterverarbeitung ohne Blasenbildung gewährleistet.

Die Kristallisationsneigung der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung muß im Zusammenhang mit der Viskosität im Formgebungsbereich betrachtet werden, da es für das Vello-Rohrziehverfahren erforderlich ist, daß die Temperatur der Formgebungsviskosität weit weg von der Temperatur der beginnenden Kristallisation (Liquidustemperatur) liegt, um ein qualitätsgerechtes Rohr zu ziehen.

Diese Forderung wird durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung realisiert, was die besondere Eignung dieses Glases für das Vello-Rohrziehverfahren (charakterisiert) hervorhebt.

Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäße Lösung soll durch die folgenden Ausführungsbeispiele erläutert werden:

Tabelle 1

Kennwerte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ma.-% SiO ₂	60,7	60,9	61,5	58,3	59,1	63,5	55,6	57,6	62,4	60,4
Al ₂ O ₃	17,7	17,7	17,4	17,4	17,7	13,4	21,3	17,3	17,1	17,4
B ₂ O ₃	3,3	3,4	3,4	3,4	4,5	3,4	3,4	3,4	1,7	3,4
Na ₂ O	0,8	0,8	0,8	2,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,1
CaO	8,9	8,8	9,1	9,1	9,2	9,1	9,1	11,0	8,7	8,9
MgO	7,8	7,6	5,7	7,7	7,8	7,7	7,7	8,7	7,9	7,7
As ₂ O ₃	0,07	0,07	0,05	0,1	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
BaO	0,8	0,7	2,0	2,0	0,8	2,0	2,0	1,1	1,2	2,0
Sb ₂ O ₃	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—	0,05
CeO ₂	—	—	—	—	0,05	—	—	—	—	—
lin. Ausd. (20–400°C·10 ⁻⁶ /K ⁻¹)	4,42	4,44	4,26	4,8	4,43	4,4	4,5	4,6	4,42	4,25
Einsinkpunkt °C	1215	1215	1240	1180	1180	1220	1190	1200	1225	1230
°C Transformationspunkt	715	715	715	710	715	715	720	710	735	730
°C Liquidustemperatur	1170	1160	1160	1180	1160	1210	1250	1180	1190	1160
max. Kristallwachstumsge- schwindigkeit um/h ⁻¹	40	40	25	96	35	260	150	120	60	34

Die in der Tabelle 1 angegebenen Glaszusammensetzungen wurden in einer mit schmelzgegossenen Tonerdesteinen zugestellten Glasschmelzwanne bei Glasbadtemperaturen von maximal 1600°C erschmolzen und nach dem Vello-Rohrziehverfahren verarbeitet. Die erfindungsgemäßen Gläser 1 und 2 ließen sich entsprechend der geforderten Qualitätsparameter schmelzen, verziehen und zu Lampenkolben verarbeiten.

Eine Unterschreitung des erfindungsgemäßen Erdalkaligehalts führt zu einer Reduzierung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so daß eine Eignung als Molybdäneinschmelzglas nicht mehr gegeben ist (Beispiel 3). Bei Überschreitung des Erdalkaligehaltes (Summe CaO, MgO), entsprechend Beispiel 8, tritt eine deutliche Verschlechterung des Kristallisationsverhaltens ein. Mit der Erhöhung des Alkaligehalts zur Verbesserung des Schmelzverhaltens über die erfindungsgemäße Grenze tritt neben der erhöhten Kristallisationsfähigkeit gleichzeitig eine Verringerung der Formgebungsviskosität ein. Dadurch ist es nicht möglich, das Glas qualitätsgerecht nach dem Vello-Ziehverfahren zu verziehen (Beispiel 4). Eine Unterschreitung des erfindungsgemäßen Alkaligehaltes führt zur Verschlechterung der Glasqualität und zu einer Verringerung der Ausdehnung (Beispiel 10). Im Beispiel 5 wurde der B₂O₃-Gehalt erhöht. Es wird eine Verbesserung des

Schmelzverhaltens erreicht, die Viskosität jedoch bei Beibehaltung der Liquidustemperatur erniedrigt, so daß erhebliche Probleme bei dem Vello-Rohrziehen eintreten. Das Glas 9 kann wegen seines niedrigen B_2O_3 -Gehaltes unter den erfindungsgemäßen Bedingungen nicht qualitätsgerecht erschmolzen werden.

Die Beispiele 6 und 7 zeigen die negativen Auswirkungen der Veränderungen von Al_2O_3 und SiO_2 über die angegebenen Grenzen hinaus auf die Kristallisationsstabilität.

Während bei Unterschreitung der Liquidustemperaturen bei Beispiel 6 Christobalit und Pyroxene als Kristallphasen nachgewiesen werden, tritt bei Kristallisation des Glases nach Beispiel 7 vorwiegend Anorthit auf.

Tabelle 2

Kennwerte		11	12	13	14	15	16	17	18	19
Ma.-%	SiO_2	60,7	60,7	60,8	60,8	60,6	60,8	60,8	60,8	60,8
	Al_2O_3	17,7	17,7	17,6	17,7	17,7	17,5	17,5	17,5	17,7
	B_2O_3	3,5	3,5	3,4	3,3	3,4	3,5	3,5	3,5	3,3
	Na_2O	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	0,75	0,8	0,8
	CaO	8,9	8,8	8,9	8,8	8,9	9,0	8,9	9,0	8,9
	MgO	7,5	7,5	7,5	7,6	7,6	7,5	7,5	7,6	7,6
	As_2O_3	0,05	0,14	0,05	0,12	0,05	—	—	—	0,05
	BaO	—	—	0,06	0,05	0,25	0,1	0,25	—	—
	Sb_2O_3	—	—	0,06	0,05	0,25	0,1	0,25	—	—
	CeO_2	—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,05

Die in Tabelle 2 angegebenen Glaszusammensetzungen wurden unter den gleichen Schmelzbedingungen wie die Gläser 1–10 erschmolzen. Sie ließen sich alle qualitätsgerecht schmelzen und verziehen. Bei der Weiterverarbeitung traten jedoch deutliche Unterschiede auf. Die Gläser 12, 14, 15 und 17 zeigten bei der Herstellung von Lampenkolben und der damit verbundenen Wiedererwärmung in der Flamme stärkere Blasenbildung, so daß die Kolben verworfen werden mußten. Die erfindungsgemäßen Gläser 11, 13, 16, 18 und 19 konnten jedoch in hervorragender Weise zu Halogenkreislaufpumpen weiterverarbeitet werden. Thermoanalytische Untersuchungen im Hochvakuum bestätigen, daß der Gasgehalt der erfindungsgemäßen Gläser sehr niedrig ist und dadurch Reboilerscheinungen beim Weiterverarbeiten ausbleiben.