

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 80 21819

⑤④ Verres de fusion sans métaux alcalins, qui conviennent pour le molybdène.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 03 C 3/04, 27/02.

②② Date de dépôt..... 13 octobre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : RFA, 11 octobre 1979, n° P 29 41 215.5.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 17-4-1981.

⑦① Déposant : FIRMA JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN, résidant en RFA.

⑦② Invention de : Werner Sack.

⑦③ Titulaire : *idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova, Akerman, Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne des verres de fusion à base de silicates, dépourvus de métaux alcalins, qui, en raison de leurs coefficients de dilatation thermique (α) de $4,6$ à $5,1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ et de leurs températures de transformation (T_g) de 775 à 800°C conviennent pour la fusion au contact du molybdène et ainsi, par exemple, pour la fabrication des lampes à halogènes, c'est-à-dire des lampes à incandescence contenant un halogène à cycle de régénération, subissant de fortes contraintes thermiques.

Comme autres propriétés particulières ces verres ont des températures de ramollissement (T_r) de 936 à 969°C , des températures de travail (T_t) de 1232 à 1273°C , des masses volumiques de $2,638$ à $2,667 \text{ g/cm}^3$ et des valeurs $T_K 100$ de l'ordre de 600°C .

En calculant la différence $T_t - T_r$ on voit que ces verres ont un intervalle de travail technique supérieur à 300°C . De ce fait ils conviennent, pour la fabrication de tubes à la machine (par exemple à la machine Danner), mieux que les verres analogues connus mais dont l'intervalle correspondant est généralement plus court ($T_t - T_r < 300^\circ\text{C}$).

Enfin la tendance à la dévitrification des nouveaux verres est faible, ce qui constitue encore un avantage pour la fabrication. Ils subissent une faible dévitrification superficielle dans l'intervalle de température allant de 1020 à 1300°C avec un maximum entre 1150 et 1250°C et ils ont des vitesses de croissance des cristaux de $0,05$ à $0,40 \mu\text{m/minute}$ (déterminées par la méthode des gradients avec un temps de cuisson de 60 minutes, méthode qui est décrite dans Glastechn. Ber. 41 (1968), fascicule n° 4, pages 138 à 145).

L'intervalle de composition conforme à l'invention permet de fabriquer aussi bien des verres limpides, c'est-

à-dire incolores au sens technique, que des verres colorés en jaune dans la masse. Ces verres jaunes permettent ainsi de fabriquer directement et avantageusement des lampes à halogènes à lumière jaune sans emploi d'un
5 verre filtrant jaune supplémentaire.

Les contraintes de fusion des verres conformes à l'invention contre le molybdène (double réfraction de contrainte, exprimée par la différence de chemin optique en nm/cm) vont des faibles contraintes de traction (signe négatif) à l'intervalle des contraintes de
10 compression (signe positif), c'est-à-dire de -12 nm/cm à + 300 nm/cm. Ce sont là des valeurs qui garantissent une résistance mécanique parfaite d'une telle association molybdène-verre lors d'un emploi de longue durée.

15 Le premier fascicule publié de la demande de brevet de la R.F.A. n° 2 733 169 décrit déjà des compositions de verre à base de SiO_2 , d' Al_2O_3 et d'un oxyde de métal alcalino-terreux pour des joints d'étanchéité avec le molybdène; mais ces verres connus conviennent mal
20 pour la fabrication de tubes à la machine.

On souhaitait pouvoir tirer parti de la propriété connue qu'a l'oxyde de zirconium ZrO_2 d'augmenter la ténacité. Toutefois, ZrO_2 est en même temps connu pour sa très mauvaise solubilité.

25 Cela étant, le présent inventeur a trouvé qu'en introduisant en même temps de grandes quantités de CaO on peut augmenter beaucoup la solubilité de ZrO_2 dans des verres du système indiqué.

30 La propriété qu'a CaO d'augmenter la solubilité de ZrO_2 constitue donc une particularité importante des verres conformes à l'invention. On parvient ainsi à supprimer la mauvaise solubilité de ZrO_2 et, en même temps, à utiliser l'autre action de ZrO_2 , à savoir la

forte augmentation de la ténacité, en faveur d'une augmentation de la T_g .

La couleur jaune des verres conformes à l'invention s'obtient par une introduction simultanée de CeO_2 sous la forme du dihydrate et d'oxyde de titane (TiO_2), avec une somme $CeO_2 + TiO_2$ de 7,67 à 12,26 % en poids et un rapport CeO_2/TiO_2 de 1,56 à 2,29% en poids. Les valeurs de transmission de ces verres dans le domaine du visible, pour une épaisseur de couche de 0,5 mm, sont comprises entre 60 et 85 %.

Jusqu'à présent on ne connaissait pas de verres jaunes de ce type.

Les verres conformes à l'invention sont caractérisés par les domaines de composition, en % en poids, indiqués ci-dessous.

DOMAINE POUR DES VERRS LIMPIDES, INCOLORES ET JAUNES :

	SiO_2	57,00 - 64,00 %	en poids
	Al_2O_3	12,50 - 16,50 %	en poids
	ZrO_2	1,00 - 5,50 %	en poids
20	$Al_2O_3 + ZrO_2$	15,00 - 19,00 %	en poids
	CaO	11,50 - 19,20 %	en poids
	BaO	0 - 6,50 %	en poids
	CeO_2	0 - 8,00 %	en poids
	TiO_2	0 - 4,50 %	en poids
25	$CaO + BaO + CeO_2 + TiO_2$	18,60 - 25,70 %	en poids
	As_2O_3	0 - 0,30 %	en poids comme agent de purge.

DOMAINE POUR DES VERRES LIMPIDES

	SiO_2	59,00 - 64,00 %	en poids	
	Al_2O_3	12,50 - 16,50 %	en poids	
	ZrO_2	1,00 - 5,50 %	en poids	
5	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	15,00 - 19,00 %	en poids	
	CaO	15,50 - 19,20 %	en poids	
	BaO	1,00 - 6,50 %	en poids	
	$\text{CaO} + \text{BaO}$	18,60 - 22,70 %	en poids	
	As_2O_3	0 - 0,30 %	en poids	} comme agents de pur- ge
10	CeO_2	0 - 0,20 %	en poids	

DOMAINE POUR DES VERRES JAUNES :

	SiO_2	57,00 - 60,00 %	en poids
	Al_2O_3	14,50 - 15,00 %	en poids
	ZrO_2	2,00 - 2,80 %	en poids
15	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	16,50 - 17,80 %	en poids
	CaO	11,50 - 15,30 %	en poids
	CeO_2	5,00 - 8,00 %	en poids
	TiO_2	2,70 - 4,50 %	en poids
	$\text{CaO} + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$	23,00 - 25,70 %	en poids
20	$\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$	7,70 - 12,30 %	en poids
	$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	1,56 - 2,29.	

Les Tableaux 1 et 2 suivants donnent 15
 exemples de composition (en % en poids) situés dans
 le domaine de composition conforme à l'invention, ainsi
 que les propriétés caractéristiques de ces verres.

TABLEAU 1 (suite et fin)
Exemples de composition en % en poids

Constituants	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	60,00	62,00	61,50	60,00	58,00	58,00	60,00	57,00
Al ₂ O ₃	16,50	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	14,50
ZrO ₂	2,50	2,50	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,80
CaO	18,50	16,50	16,00	15,30	13,50	12,70	11,50	14,20
BaO	2,50	4,00	6,50					
CeO ₂	0,20	0,20	0,20	5,00	8,00	8,00	7,00	7,30
TiO ₂				2,70	3,50	4,30	4,50	4,20
As ₂ O ₃								
Somme (%)	100,20	100,20	100,20	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Aspect	limpide	limpide	limpide	jaune clair	jaune	jaune foncé	jaune foncé	jaune foncé

TABLEAU 2 (première partie)
Propriétés des verres 1 à 15 du Tableau 1

Propriétés	1	2	3	4	5	6	7
$\alpha \cdot 10^6$ (20-300°C)/°C	5,05	4,99	4,84	4,73	4,96	5,10	5,03
T _g (°C); η env. 10 ^{12,5} Pa.s	797	800	800	800	800	795	783
T _r (°C); $\eta = 10^{6,6}$ Pa.s	940		958		969	942	950
T _t (°C); $\eta = 10^3$ Pa.s	1255	1273	1262	1271	1270	1242	1251
T _t - T _r (°C)	315		304		301	300	301
Masse ₃ volumique (g/cm ³)	2,709	2,679	2,638	2,65	2,652	2,638	2,665
T _{K100} (°C); $\rho = 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$	609		599				

.../...

TABLEAU 2 (suite)
Propriétés des verres 1 à 15 du Tableau 1

Propriétés	8	9	10	11	12	13	14	15
$\alpha \cdot 10^6$ (20-300°C)/°C	5,03	4,92	5,05	4,90	4,78	4,67	4,60	4,85
T_g (°C); η env. $10^{12,5}$ Pa.s	794	810	788	782	775	775	775	777
T_r (°C); $\eta = 10^{6,6}$ Pa.s	951		966				936	
T_t (°C); $\eta = 10^3$ Pa.s	1255	1269	1268		1233	1232	1236	1232
$T_t - T_r$ (°C)	304		302				300	
Masse volumique (g/cm ³)	2,665	2,661	2,67	2,712	2,758	2,756	2,731	2,767
T_{K100} (°C); $\rho = 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$								

..../....

TABLEAU 2 (suite)
Propriétés des verres 1 à 15 du Tableau 1

Propriétés	1	2	3	4	5	6	7
Contrainte de fu- sion contre le molybdène (nm/cm)	+ 92	- 12	+ 52	+ 170	+ 110	+ 11	+ 90
Coordonnées de chromaticité x, y, et τ_{ges} (%) x selon DIN 5033 pour une lumière normalisée C et y une épaisseur de 0,5 mm							
τ_{ges}							

TABLEAU 2 (suite et fin)
Propriétés des verres 1 à 15 du Tableau 1

Propriétés	8	9	10	11	12	13	14	15
Contrainte de fusion contre le molybdène (nm/cm)	+ 59	+ 25	+ 162	+ 92	+ 225	+ 300	+ 260	+ 215
Coordonnées de chromaticité x, y, et z selon DIN 5033 pour une lumière normalisée C et une épaisseur de 0,5 mm				0,3277	0,3581	0,3991	0,4165	
				0,3426	0,3797	0,4198	0,4343	
τ				85	74	62	60	

REVENDEICATIONS
=====

1.- Compositions de verre dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -oxydes de métaux alcalino-terreux à coefficients de dilatation thermique compris entre 4,6 et $5,1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ dans l'intervalle de températures allant de 20 à 300°C , pour des associations de molybdène et de verre fondu capables de supporter de fortes contraintes thermiques, compositions caractérisées en ce que, pour donner des verres ayant des températures de transformation (T_g) comprises entre 775 et 810°C , des températures de ramollissement (T_r) supérieures à 930°C , des températures de travail (T_t) comprises entre 1232 et 1273°C et un intervalle de travail technique $T_t - T_r$ supérieur à 300°C , elles renferment les constituants suivants, en oxydes dont les quantités sont données en % en poids :

	SiO_2	57,00 - 64,00 %	en poids
	Al_2O_3	12,50 - 16,50 %	en poids
	ZrO_2	1,00 - 5,50 %	en poids
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	15,00 - 19,00 %	en poids
20	CaO	11,50 - 19,20 %	en poids
	BaO	0 - 6,50 %	en poids
	CeO_2	0 - 8,00 %	en poids
	TiO_2	0 - 4,50 %	en poids
25	$\text{CaO} + \text{BaO} + \text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$	18,60 - 25,70 %	en poids
	As_2O_3	0 - 0,30 %	en poids.

2.- Compositions de verre incolores selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles renfer-

ment, en oxydes, les constituants suivants dont les quantités sont données en % en poids :

	SiO ₂	59,00 - 64,00 %	en poids
	Al ₂ O ₃	12,50 - 16,50 %	en poids
5	ZrO ₂	1,00 - 5,50 %	en poids
	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	15,00 - 19,00 %	en poids
	CaO	15,50 - 19,20 %	en poids
	BaO	1,00 - 6,50 %	en poids
	CaO + BaO	18,60 - 22,70 %	en poids
10	As ₂ O ₃	0 - 0,30 %	en poids
	CeO ₂	0 - 0,20 %	en poids.

3.- Compositions de verre jaunes selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles renferment, en oxydes, les constituants suivants dont les quantités sont données en % en poids :

	SiO ₂	57,00 - 60,00 %	en poids
	Al ₂ O ₃ +	14,50 - 15,00 %	en poids
	ZrO ₂	2,00 - 2,80 %	en poids
	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	16,50 - 17,00 %	en poids
20	CaO	11,50 - 15,30 %	en poids
	CeO ₂	5,00 - 8,00 %	en poids
	TiO ₂	2,70 - 4,50 %	en poids
	CaO + CeO ₂ + TiO ₂	23,00 - 25,70 %	en poids
	CeO ₂ + TiO ₂	7,70 - 12,30 %	en poids
25	CeO ₂ /TiO ₂	1,56 - 2,29.	