
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8005498

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Vormbaar glas.**
- ⑤1 Int.Cl.: C03C3/30, C03C3/16, G02B1/00.
- ⑦1 Aanvrager: Corning Glass Works te Corning, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8005498.
- ②2 Ingediend 3 oktober 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 5 oktober 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 82150 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 7 april 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Vormbaar glas.

De uitvinding heeft betrekking op vormbaar glas, in het bijzonder voor optische doeleinden. In de laatste jaren is een intensief onderzoek uitgevoerd op het gebied van vormbare glasmassa's. In de praktijk geeft dit het grote voordeel dat lenzen kunnen worden geperst, die met de gebruikelijke slijp- en polijstmethoden moeilijk zijn te vervaardigen. In de Amerikaanse octrooischriften 4.093.469 en 4.098.596 wordt b.v. het opnieuw in de vorm brengen van een uitgangsvorm van een hydro-silicaatglas in een lens via persvormen beschreven. Het oppervlak van de lens neemt de vorm van het mal oppervlak aan en is equivalent aan een geslepen en gepolijst optisch oppervlak.

De toepassing van hydrosilicaatglassoorten als voorlopermaterialen voor persvormen heeft verschillende praktische nadelen. In de eerste plaats dient de glassamenstelling betrekkelijk gemakkelijk te kunnen worden gehydrateerd; aldus is het gebied van bruikbare samenstellingen en zijn de daarmee bereikbare eigenschappen van het eindprodukt zeer beperkt. In de tweede plaats dient het glas te worden onderworpen aan een hydratatiebehandeling. In de derde plaats is een extreem zorgvuldige regeling van de atmosfeer gedurende de vormgeving nodig. Aldus bestaat er behoefte aan glassoorten die onder druk bij betrekkelijk lage temperaturen, dat wil zeggen temperaturen beneden ongeveer 450°C en bij voorkeur beneden 400°C in een bepaalde vorm kunnen worden gebracht zonder de noodzaak van hydratatie. Het is uiteraard noodzakelijk dat dergelijke glassoorten de praktische basiseigenschappen demonstreren, die in de meer gebruikelijke glassoorten worden aangetroffen, zoals b.v. een goede glaskwaliteit gekoppeld met een redelijk chemische duurzaamheid en stabiliteit tegen verglazing.

Het is een hoofddoel van de uitvinding te voorzien in glassoorten, die men onder druk kan vormgeven of anderszins kan vormen bij temperaturen beneden ongeveer 450°C , terwijl de fundamentele praktische eigenschappen van gebruikelijke glassoorten worden behouden. Het is een meer praktisch voorkeursdoel van de uitvinding te voorzien in dergelijke glas-

soorten, die onder druk bij temperaturen beneden 400°C kunnen worden gepersvormd en die de noodzakelijke kwaliteiten voor toepassingen in optische en oogheelkundige toepassingen vertonen.

5 Er is nu gevonden dat de voornoemde doeleinden kunnen worden bereikt door middel van glassoorten met samenstellingen in het alkalimetaaloxys-aardalkalimetaaloxys-fluoride-fosfaatsysteem ($\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{F}-\text{P}_2\text{O}_5$). De aanwezigheid van fluoride (F) is noodzakelijk, aangezien door het opnemen daarvan het
10 gebied van bruikbare glasvormende samenstellingen in het basis fosfaatsysteem wordt uitgebreid maar tevens, hetgeen het meest belangrijk en gewenst is, daardoor de optische dispersie van het glas wordt verminderd en dikwijls de overgangstemperatuur (T_g) daarvan wordt verlaagd. Deze laatste eigenschap maakt het mogelijk de glasmengsels te smelten bij lage-
15 re temperaturen en de glaslichamen bij zeer lage temperaturen, b.v. bij temperaturen beneden 400°C , in de vorm te kunnen brengen. Andere eventuele toevoegingen, die bruikbaar zijn voor het modificeren van de fysische eigenschappen van
20 het glas, zoals de brekingsindex, de glasstabiliteit en de chemische duurzaamheid, omvatten PbO , ZnO , Al_2O_3 , B_2O_3 en La_2O_3 . De aanwezigheid van B_2O_3 blijkt bijzonder effectief te zijn voor het verbeteren van de chemische duurzaamheid van het glas, hoewel het aanleiding geeft tot een stijging
25 in de T_g van het glas. Al_2O_3 vermeerderd aanmerkelijk de T_g van het glas, zodat het de voorkeur heeft dat het niet aanwezig is, hoewel zeer beperkte hoeveelheden getolereerd kunnen worden.

De bruikbare glassoorten hebben basissamenstellingen,
30 die in wezen, uitgedrukt in molpercentage op oxydebasis, als berekend op de lading, bestaan uit ongeveer 25-55% P_2O_5 , 15-45% alkalimetaaloxiden (R_2O), bestaande uit 0-45% Li_2O , 0-20% Na_2O en 0-10% K_2O , alsmede 0-20% aardalkalimetaaloxiden (RO), bestaande uit 0-10% MgO , 0-15% CaO , 0-20% SrO en 0-20%
35 BaO , met ongeveer 0,3-3 gew.% F, als geanalyseerd in het

eindglas. Zoals hierna zal worden gedemonstreerd, is de retentie van fluoride in het glas zeer laag. Bovendien kan de hoeveelheid in het glas vastgehouden fluoride aanmerkelijk worden gewijzigd door de smeltomstandigheden van de lading te variëren, in het bijzonder de temperaturen, die vereist zijn voor het doen smelten van de ladingsmaterialen. Derhalve is de berekening van het fluoridegehalte uit de lading geen goede methode voor het specificeren van bruikbare hoeveelheden daarvan. Analyse daarvan in het eindglas is echter een bevredigende methode.

Als keuze-ingrediënt, uitgedrukt in molpercentage op oxydebasis als berekend uit de lading, kan PbO worden opgenomen in hoeveelheden tot ten hoogste 20%, La_2O_3 tot ten hoogste 7% en ZnO tot ten hoogste 12%. Desgewenst kan B_2O_3 gedeeltelijk worden vervangen door P_2O_5 . Vandaar dat, wanneer het P_2O_5 -gehalte kleiner is dan ongeveer 30%, B_2O_3 kan worden opgenomen in hoeveelheden tot ten hoogste ongeveer 25%. Een dergelijk glas wordt dan in wezen een borofosfaat-gebaseerde samenstelling. Bij P_2O_5 -concentraties van 45% en hoger, zal het B_2O_3 -gehalte op ten hoogste ongeveer 5% worden gehandhaafd, indien dit inderdaad opgenomen wordt. De totale hoeveelheid van alle facultatieve ingrediënten anders dan RO en B_2O_3 zal niet groter zijn dan ongeveer 25%, waarbij de totale hoeveelheid van alle facultatieve bestanddelen, met uitzondering van RO , kleiner is dan ongeveer 35%.

Op fosfaat-gebaseerde glassoorten zijn in de glastech-niek bekend. Het grootste nadeel daarvan is hun betrekkelijk slechte chemische duurzaamheid en hun neiging tot verglazing bij vormgeving en bewerking. Tevens vertonen op het gebied van optische en oogheelkundige toepassingen de fosfaatglas-soorten een verschillend slijp- en polijstgedrag ten opzichte van het gedrag gedemonstreerd door silicaatglassoorten.

Het Amerikaanse octrooischrift 2.227.082 beschrijft alu-minofosfaatglassoorten, die in wezen, in gewichtsprocent, bestaan uit 34-44% P_2O_5 en 20-30% Al_2O_3 , waarbij de rest van de

samenstelling bestaat uit Na_2O , K_2O , Li_2O , BaO , B_2O_3 en ZnO . Aan elk van deze glassoorten wordt geen speciale bruikbaarheid toegeschreven. Het Amerikaanse octrooischrift 2.390.191 beschrijft aluminoborofosfaatglassoorten, die naar vermeld
5 worden ontworpen voor het afdichten of tezamen smelten van glas en vuurvaste voorwerpen. De samenstellingen daarvan bestaan in wezen in gewicht uit 28-38% P_2O_5 , 8-16% Al_2O_3 , 13-22% B_2O_3 , 24-34% $\text{ZnO} + \text{MgO} + \text{BaO}$, en 6-10% Na_2O .

Het Amerikaanse octrooischrift 2.430.539 beschrijft
10 loodaluminofosfaatglassoorten, die geschikt zijn voor het maken van glas-op-koperafdichtingen. De glassoorten demonstreren, naar vermeld, een goede chemische duurzaamheid en een hoge thermische uitzettingscoëfficiënt en bestaan in wezen, in gewichtspercentages, uit 28-38% P_2O_5 , 8-20% Al_2O_3 ,
15 15-40% PbO , 10-20% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, en 0-20% B_2O_3 .

Het Amerikaanse octrooischrift 2.430.539 beschrijft een gebied van titaniumfluofosfaatglassoorten, die naar beweerd, voor optische toepassingen bruikbaar zijn. TiO_2 is in de samenstelling opgenomen om de duurzaamheid te verbeteren. De
20 glassoorten worden aangegeven door de formule $\text{AF-TiO}_2\text{-M}(\text{PO}_y)_z$, waarin AF een alkalimetaalfluoride en $\text{M}(\text{PO}_y)_z$ een fosfaat van aluminium of beryllium aanduiden, meestal een meta- of orthofosfaat.

Het Amerikaanse octrooischrift 2.496.824 beschrijft
25 ijzerfluofosfaatglassoorten, die vanwege de geringe kleuring daarvan, naar beweerd, geschikt zijn voor optische toepassingen. De samenstellingen bestaan in gewichtsprocent in wezen uit 20-40% NaF , 22-40% LiF , 2-15% Fe_2O_3 , en 55-76% $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

Het Amerikaanse octrooischrift 2.481.700 beschrijft
30 fluofosfaatglassoorten, die als bruikbaar worden aangegeven voor optische toepassingen en die voldoen aan de formule $\text{AF-MF}_2\text{-R}$, waarin AF een fluoride, gekozen uit LiF , NaF en KF voorstelt, MF_2 een fluoride voorstelt, gekozen uit de groep van MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 en ZnF_2 , en R een aluminium en/of
35 een berylliumfosfaat aangeeft. AF beslaat 7-54 gew.%, MF_2 om-

vat 0-58 gew.%, terwijl R tot 30-90 gew.% uitmaakt, waarbij de atoomverhouding van fluor tot fosfor in de glaslading tussen 0,23 en 2,9 ligt.

5 Het Amerikaanse octrooischrift 3.281.254 beschrijft glas-
soorten die, naar beweerd, bruikbaar zijn voor optische doel-
einden met samenstellingen, die in gewichtspercentage vari-
eren van ongeveer 15 tot 48% aluminiummetafosfaat, 16 tot
23,8% alkalimetaalmetafosfaat, 23,8 tot 41% aardalkalimetaal-
metafosfaat en 1 tot 21% van een fluoride, gekozen uit PbF_2 ,
10 LiF , KHF_2 , ZnSiF_2 , BaF_2 en MgF_2 .

Het Amerikaanse octrooischrift 3.656.976 beschrijft
fluofosfaatglassoorten, die als bruikbaar worden vermeld voor
optische toepassingen en die in wezen bestaan, uitgedrukt in
kationpercentage, uit 15-40% $\text{PO}_{2,5}$, 0,5-21% $\text{BO}_{1,5}$, waarbij de
15 verhouding B:P kleiner is dan 0,7, 0,7-40% alkalimetaalfluori-
de, 10-60% aardalkalimetaalfluoride en 10-25% AlF_3 .

Het Amerikaanse octrooischrift 3.732.181 beschrijft
laagsmeltende glassoorten met transformatietrajecten in het
temperatuurinterval van 100-400°C, die tezamen met organische
20 polymeren kunnen worden gevormd. Drie algemene glassamenstel-
lingstrajecten zijn bestudeerd:

(1) ten minste 95 mol % $\text{PbO} + \text{P}_2\text{O}_5$, waarbij het PbO -
gehalte varieert van ongeveer 20 tot 80 mol %;

25 (2) ten minste 95 mol % $\text{PbO} + \text{R}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$, waarbij PbO
aanwezig is in een hoeveelheid van 5-60 mol %, R_2O in 5-35%
en P_2O_5 tot ten hoogste 85 mol%; en

(3) 5-30 mol % PbO , 5-30 mol % R_2O en 18-85 mol % P_2O_5 ,
waarbij $\text{PbO} + \text{R}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ ten minste 95 mol % vormen. Derge-
lijke glassoorten zijn bijzonder bruikbaar voor de vezelver-
sterking van thermoplastische organische polymeren.
30

Het Amerikaanse octrooischrift 3.926.649 heeft betrek-
king op laag-smeltende borofosfaatglassoorten, die een betrek-
kelijk goede weerstand tegen aantasting door water demonstre-
ren en die in wezen bestaan, in molpercentage, uit $75 \pm 2,5\%$
35 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$, waarbij de molverhouding $\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3$ 15:1-6:1 is,

alsmede $25 \pm 2,5\%$ van ten minste een oxyde gekozen uit R_2O , RO en ZnO .

5 De Amerikaanse octrooischriften 3.935.018 en 3.954.484 beschrijven boriumfosfaatglassoorten, die bij lage temperatu-
ren kunnen worden gevormd, dat wil zeggen temperaturen, die
gewoonlijk beneden $300^\circ C$ liggen. De samenstellingen daarvan,
uitgedrukt in molpercentage, bestaan uit $1,2-3,5\% B_2O_3$,
50-72% P_2O_5 , 0-30% PbO , 0,5% overgangsmetaaloxys, waarbij
10 de rest van het glas een alkalimetaaloxys en een aardalkali-
metaaloxys en/of ZnO bevat.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.964.919 omvat fosfaat-
glassoorten met lage verwekingspunten en verbeterde weerstand
tegen wateraantasting. De glassoorten bestaan in wezen, in
mol %, uit 50-75% P_2O_5 , 15-49% R_2O en/of RO , 0-2,6% CrO_3 ,
15 0-7% MoO_3 en 0-7% W_2O_3 , waarbij $CrO_3 + MoO_3 + W_2O_3$ 0,1-10% be-
draagt.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.046.540 beschrijft het
spuitgieten van fosfaatglassoorten met transformatietempera-
turen, die niet hoger liggen dan ongeveer $300^\circ C$. Bruikbare
20 glassoorten bevatten ten minste 25 mol % P_2O_5 , waarbij samen-
stellingen, die geschikt zijn voor optische lezen, in mol %,
bestaan uit 58-65% P_2O_5 , $1,2-3,5\% B_2O_3$, 4-6% PbO , 12-20% Na_2O
met als rest een keuze uit Li_2O , CaO en MgO .

Tabel A geeft verschillende voorbeelden van glaspartijen,
25 uitgedrukt op oxydebasis in delen per gewicht, die de parame-
ters van de uitvinding illustreren. Aangezien de som van de
bestanddelen in totaal gelijk is aan 100 of dit dicht bena-
dert, kunnen voor praktische doeleinden de waarden, die in
tabel A zijn vermeld, als gewichtspercentages worden beschouwd.
30 Bruikbare ladingsmaterialen omvatten: alkalimetaal- en aard-
alkalimetaalmeta- en -orthofosfaten. Het blijkt dat de toepas-
sing van BPO_4 , $Al(PO_3)_3$, $Pb(PO_3)_2$ en $Zn_3(PO_4)_2$ essentieel is
voor het verbeteren van de glaskwaliteit. P_2O_5 bleek een
slechte keuze van ladingsmateriaal te zijn, aangezien het
35 hygroscopisch is, niet in een kogelmolen kan worden behandeld

en gedurende de beginstadia van het smelten gemakkelijk vervluchtigt. Ammoniumfosfaat bleek tevens een niet-aanvaardbare uitgangskomponent te zijn omdat het, hoewel het in een kogelmolen kan worden gemalen, eveneens gedurende de eerste stadia van het smelten snel vervluchtigt. Bovendien is het een reductiemiddel, dat platina aantast en dergelijke gemakkelijk reduceerbare metaaloxiden als PbO kan reduceren. Aangezien het niet bekend is met welk kation of welke kationen het fluoride is gecombineerd, wordt het alleen aangegeven in termen van de ladingscomponent, waarmee het in het glas werd opgenomen. Tabel AI vermeldt de samenstellingen van de voorbeelden, uitgedrukt in mol %, op 0,1% nauwkeurig berekend.

De ladingsingrediënten werden samengesteld, in een kogelmolen gemalen, teneinde een homogene smelt te verkrijgen en daarna gedeponneerd in een 96% silica- of platinasmeltkroes. Hoewel de voorbeelden gerangschikt in tabel A smelten op laboratoriumschaal aangeven, zal het duidelijk zijn, dat grote smelten met de voornoemde samenstellingen in potten of continue smelttanks kunnen worden toegepast. De smeltkroes werd naar een oven bewogen, die werkzaam was bij ongeveer $600-900^{\circ}C$ en de lading werd gedurende een uur, al dan niet onder roeren, gesmolten. De smelt werd daarna geschonken in een stalen mal of vorm, waarbij een glasplaat werd verkregen met afmetingen van ongeveer $15 \times 15 \times 1,3$ cm, welke plaat onmiddellijk naar een gloeioven werd overgebracht, die werkte bij ongeveer $325^{\circ}C$.

TABEL A

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>	<u>XIII</u>
P_2O_5	63,4	52,9	52,6	65,8	65,8	55,1	53,0	36,2	78,0	73,0	48,2	47,0	40,0
Li_2O	5,5	8,3	2,0	4,9	4,8	4,1	-	-	-	-	-	-	-
Na_2O	11,5	17,2	3,9	10,1	10,1	8,4	-	-	-	-	-	-	-
MgF_2	7,7	7,7	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-
B_2O_3	2,0	4,0	-	-	-	-	2,0	2,0	2,0	2,0	-	24,0	20,0
ZnO	10,0	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,0	-
PbO	-	-	19,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaF_2	-	-	20,0	4,8	9,7	16,2	30,0	-	-	-	-	-	25,0
BaO	-	-	-	15,4	9,7	16,2	-	-	-	-	-	-	-
LiF	-	-	-	-	-	-	7,5	7,5	7,5	7,5	4,7	16,0	15,0
NaF	-	-	-	-	-	-	7,5	7,5	7,5	7,5	-	-	-
ZnF_2	-	-	-	-	-	-	-	6,8	-	10,0	6,8	-	-
PbF	-	-	-	-	-	-	-	40,0	-	-	40,2	-	-

TABEL A I

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>	<u>XIII</u>
P ₂ O ₅	40,9	30,2	53,0	50,6	50,9	45,3	35,9	26,1	48,8	46,5	45,3	22,7	21,7
Li ₂ O	16,9	22,6	9,3	18,0	17,6	15,9	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	17,0	22,5	9,3	18,0	17,8	15,8	-	-	-	-	-	-	-
MgF ₂	11,2	10,0	-	-	-	-	-	-	7,1	-	-	-	-
B ₂ O ₃	2,6	4,7	-	-	-	-	2,8	2,9	2,5	2,6	-	23,6	22,5
ZnO	11,3	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,4	-
PbO	-	-	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaF ₂	-	-	15,9	3,0	6,7	10,7	16,4	-	-	-	-	-	11,1
BaO	-	-	-	10,4	7,0	12,3	-	-	-	-	-	-	-
LiF	-	-	-	-	-	-	27,8	28,2	25,7	26,1	24,1	42,3	44,7
NaF	-	-	-	-	-	-	17,1	19,5	15,9	16,1	-	-	-
ZnF ₂	-	-	-	-	-	-	-	6,7	-	8,7	8,8	-	-
PbF ₂	-	-	-	-	-	-	-	16,6	-	-	21,8	-	-

Brekingsindices, n_D , (onder toepassing van de Becke-lijn-methode) en Abbe-getallen (V_e), werden van verschillende monsters gemeten en deze waarden worden in tabel B aangegeven.

TABEL B						
5	Voorbeeld no.	n_D	V_e	Voorbeeld no.	n_D	V_e
	I	1,530	64,3	VIII	1,654	-
	II	1,530	64,4	IX	1,502	67,8
	III	1,599	50,7	X	1,507	-
	IV	1,523	65,9	XI	1,652	-
10	V	1,523	66,7	XII	1,55	-
	VI	1,552	64,5	XIII	1,564	-
	VII	1,542	-			

15 Zoals verwacht vertonen de glassoorten in het algemeen lage dispersies met uitzondering van die samenstellingen, die aanzienlijke hoeveelheden lood bevatten.

20 Voor het onderzoeken van de chemische duurzaamheid van de glassoorten werden de in voorbeeld III gegeven samenstellingen, onderworpen aan een versnelde weervastheidsproef. De procedure betreft het in een kamer blootstellen van gepolijste glasplaten aan een bewegende luchtatmosfeer met een relatieve vochtigheid van ongeveer 98%, waarbij de temperatuur op ongeveer 50°C wordt gehouden.

25 Aangezien van fosfaatglassoorten bekend is dat zij gewoonlijk een slechte weersvastheid bezitten, wordt meestal een anti-reflecterende bekleding, in het algemeen MgF_2 , op glassoorten aangebracht, die bestemd zijn voor optische doeleinden. Dergelijke bekledingen verminderen niet alleen de reflectie maar bieden tevens een bescherming van het glasoppervlak tegen aantasting door vocht van de omgeving. Bijgevolg 30 werd een dergelijke bekleding op monsters van de glassoorten volgens de uitvinding aangebracht en werd de boven beschreven weervastheidsproef uitgevoerd ten aanzien van monsters van al dan niet beklede glassoorten.

35 Monsters ten gebruike in de weersvastheidsproef bestaan uit vierkante plaatjes met afmetingen van 2,5 x 2,5 x 0,3 cm,

waarvan alle oppervlakken zijn gepolijst. Bekledingen van MgF_2 met een dikte van bij benadering 132 nanometer werden op één vlak van elk monster opgedampt volgens gebruikelijke technieken met behulp van een commerciële verdamper. Reactiekwaliteit MgF_2 werd uit een wolframboot bij omgevingstemperatuur (23°C) opgedampt bij een vacuum van ongeveer 5×10^{-6} Torr. De monsters werden voor de bekleding met zeep en water schoongemaakt.

Inspectie van de proef-vierkanten toonde een intensieve corrosie en matwording van de niet-beklede vierkanten na 4 uur, terwijl een soortgelijke aantasting van de beklede monsters slechts na ongeveer 48 uur werd waargenomen. Onderzoek van de beklede oppervlakken onthulde de aanwezigheid van blaasjes, die rond de puntgaatjes in de MgF_2 -films aanwezig waren. Verder bleken de verouderingsprodukten van de niet-beklede randen te zijn uitgebreid over de beklede oppervlakken en werd de film daardoor aangetast.

Aldus gaf samengevat de MgF_2 -bekleding een significante verbetering van de weersbestendigheid van het glas. Een falen van de bekledingen lijkt, naar wordt gemeend, het resultaat te zijn van daarin aanwezige defecten, waarschijnlijk te wijten aan verkeerde afzettingstechnieken.

Voor het beoordelen van de bestendigheid van de glas-soorten volgens de uitvinding ten opzichte van vloeistoffen met verschillende pH-waarden, werden de vierkante plaatjes van voorbeeld III met afmetingen van ongeveer $2,5 \times 2,5 \times 0,3$ cm met gepolijste oppervlakken aan de volgende drie proeven onderworpen:

gedurende 1 uur onderdompelen in kokend gedestilleerd water;
gedurende 15 minuten bij kamertemperatuur onderdompelen in een waterige 10 gew.-%'s NaOH-oplossing;
gedurende 10 minuten bij kamertemperatuur onderdompelen in een waterige 10 gew.-%'s HCl-oplossing.

De monsters werden met methanol gereinigd en bij 150°C vóór en aansluitend aan de beproeving gedroogd.

Tabel C vermeldt de duurzaamheden van de verschillende monsters als uitgedrukt in gewichtsverlies per oppervlakte-eenheid (mg/cm^2).

TABEL C

5	<u>Proef</u>	<u>Gewichtsverlies</u>
	kokend water	$2,02 \text{ mg}/\text{cm}^2$
	10% NaOH	$1,64 \text{ mg}/\text{cm}^2$
	10% HCl	$1,7 \text{ mg}/\text{cm}^2$

10 Tabel D vermeldt de overgangstemperatuur (T_g) en de kristallisatietemperatuur (T_c) van samenstellingen, die als voorbeelden zijn gegeven in tabel A, bepaald uit DSC (Differential Scanning Calorimetry)-krommen. Elk van deze metingen is bruikbaar voor het aangeven van het aanzienlijke effect op de glasviscositeit, die ondergeschikte veranderingen of toevoegingen in de samenstelling kunnen hebben.

TABEL D

	<u>Voorbeeld no.</u>	<u>T_g</u>	<u>T_c</u>	<u>Voorbeeld no.</u>	<u>T_g</u>	<u>T_c</u>
	I	300°C	geen	IX	270°C	geen
	II	300°C	460°C	X	230°C	geen
20	III	270°C	geen	XI	270°C	geen
	IV	270°C	500°C	XII	325°C	
	V	280°C	430°C	XIII	345°C	
	VI	300°C	475°C			

25 Voorgevormde glasvormen kunnen tot voorwerpen met gewenste geometrische waarden worden geperst bij temperaturen, die enigszins boven het overgangstemperatuurpunt van de individuele glassoorten liggen. In het algemeen heeft een glasviscositeit tussen ongeveer 10^9 - 10^{10} poises de voorkeur, welke viscositeit gewoonlijk wordt bereikt wanneer het glas bij benadering 50°C of meer boven de overgangstemperatuur daarvan is.

30 Met dergelijke viscositeiten kan men de vormgeving uitvoeren bij drukken, die niet groter zijn dan 1750 bar overdruk. Zoals duidelijk is, kunnen glassoorten bij hogere viscositeiten worden toegepast, maar de persdruk dient noodzakelijkerwijze

35 te worden verhoogd. Aldus wordt een praktische minimale vor-

mingstemperatuur geacht te liggen in het gebied dat begint bij ongeveer 25°C boven de overgangstemperatuur van het glas. Glasprodukten met viscositeiten die zo laag zijn als 10⁶ poise, kunnen met succes worden gevormd, maar onder voorwaarde, dat hogere temperaturen worden toegepast, waardoor de kristalontwikkeling in gevaar komt en geen aanmerkelijke verbetering van de produktkwaliteit wordt verkregen.

Bij onderzoek van het vormgevingsvermogen van de verschillende glassoorten werd een 1,3 cm diameter-mal vervaardigd van wolfraamcarbide en bekleed met een losbekleding van een edele metaallegering gebruikt. De mal had een concave oppervlakteconfiguratie met een wolfraamcarbide huls en werd verhit door een inductiespoel.

Tabel E vermeldt een aantal pervormprodukten, gemaakt uit glassoorten van tabel A, met inbegrip van de temperatuur, de verblijfstijd en de druk, die in al deze gevallen werden toegepast. Elk van de vormprodukten liet gemakkelijk uit de mal los.

TABEL E

	Voorbeeld	Persvorm-	Persvorm-	Verblijfs-
	<u>no.</u>	<u>temperatuur</u>	<u>druk</u>	<u>tijd</u>
	I	370°C	560 bar	geen
	III	370°C	140 bar	0,5 minuten
	III	350°C	560 bar	geen
25	VIII	300°C	560 bar	geen
	IX	300°C	560 bar	geen

In het algemeen zal de boventemperatuurgrens afhangen van twee praktische parameters:

(1) de kruipweerstand van het perssubstraat, die op zijn beurt een functie is van de temperatuur en de aangelegde druk en (2) de weerstand tegen oxydatie van de mal-losbekleding, die op de mal is aangebracht. B.v. wordt in het begin een chroomlaag aangebracht op de wolfraamcarbide-mal, die werkt als een kleefstof voor de edelmetaallegeringsbekleding. Deze chroomlaag wordt geoxydeerd bij temperaturen boven 600°C.

Indien bijgevolg persvormtemperaturen hoger dan 600°C worden toegepast, zal een omgeving van inert gas noodzakelijk zijn om oxydatie van het chroom te voorkomen. Aldus hebben persvormtemperaturen, die niet hoger zijn dan 400°C sterk de voorkeur.

De persvorminstallatie kan andere materialen dan wolframcarbide omvatten, zolang deze inert zijn ten opzichte van de glassamenstelling. Door de goede machinale bewerkingseigenschappen wordt wolframcarbide echter bij voorkeur toegepast bij het persvormen van optisch glas van hoge kwaliteit.

Glassoorten die gedurende een DSC-proef blijken te kristalliseren kunnen met succes worden gepersvormd zolang de kiemvormingstemperatuur gedurende de vormmethode niet wordt bereikt.

De retentie van fluoride in de glassoorten volgens de uitvinding blijkt van de orde van ongeveer 10-15% te zijn. Dit blijkt bij onderzoek van tabel F, waar een analyse van voorbeeld III van tabel A wordt vergeleken met de hoeveelheden van de ladingsingrediënten (waarden aangegeven in gewichtspercentage op oxydebasis). Voor een gemakkelijke vergelijking wordt het fluoridegehalte eenvoudig aangegeven in F. 100 %.

TABEL F

		<u>III</u>
25	P ₂ O ₅ in lading	52,6
	analyse	48
	PbO in lading	19,5
	analyse	23,8
	BaO in lading	16,5
30	analyse	21,43
	Li ₂ O in lading	2,0
	analyse	2,09
	Na ₂ O in lading	3,9
	analyse	4,08
35	F in lading	5,4
	analyse	0,56

5 Teneinde de beste optische kwaliteitsprodukten te bereiken, gekoppeld met een uitstekende vormbaarheid, dat wil zeggen het vermogen tot bij temperaturen van 350°C en lager in een bepaalde vorm te worden gebracht, dienen de basisklassamenstellingen in wezen te bestaan, uitgedrukt in molpercentages op oxydebasis, uit ongeveer 50-55% P_2O_5 , 17-25% Li_2O + Na_2O , 10-15% BaO en 10-15% PbO met ongeveer 0,3-1 gew.% F, geanalyseerd in het eindglas.

10 Voorbeeld III van tabel A geeft de uitvoeringsvorm aan die de meeste voorkeur heeft.

C o n c l u s i e s

1. Glas, geschikt om bij temperaturen beneden ongeveer 450°C te worden gepersvormd of op andere wijze in een bepaalde vorm te worden gebracht, met een basissamenstelling, die in wezen bestaat, uitgedrukt in molprocent op oxydebasis berekend op de lading, uit ongeveer 25-55% P_2O_5 , 15-45% R_2O , waarin R_2O bestaat uit 0-45% Li_2O , 0-20% Na_2O en 0-10% K_2O , alsmede 0-20% RO , waarin RO bestaat uit 0-10% MgO , 0-15% CaO , 0-20% SrO en 0-20% BaO , met ongeveer 0,3-3 gew.% F als geanalyseerd in het eindglas.
2. Glas volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat dit tevens tot ten hoogste 20% PbO , tot ten hoogste 7% La_2O_3 en tot ten hoogste 12% ZnO bevat, waarbij het totaal van deze ingrediënten niet groter is dan ongeveer 25%.
3. Glas volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat dit tevens tot ten hoogste 25% B_2O_3 bevat, wanneer het genoemde P_2O_5 -gehalte kleiner is dan ongeveer 30%.
4. Glas volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat dit tevens tot ten hoogste 5% B_2O_3 bevat, wanneer het genoemde P_2O_5 -gehalte groter is dan ongeveer 45%.
5. Glas volgens conclusie 1 geschikt om bij temperaturen beneden ongeveer 350°C onder druk te worden gepersvormd of op andere wijze in een bepaalde vorm te worden gebracht, gekenmerkt door een basissamenstelling, die in wezen bestaat uit ongeveer 50-55% P_2O_5 , 17-25% $Li_2O + Na_2O$, bestaande uit 5-15% $Li_2O + 5-15\%$ Na_2O , 10-15% BaO , alsmede 10-15% PbO met ongeveer 0,3-1% F.
6. Glas volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat dit de volgende benaderde samenstelling heeft: P_2O_5 53%, PbO 12,5%, BaF_2 15,9%, Li_2O 9,3% en Na_2O 9,3%.