



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 320977

(13) B1

(51) Int Cl.

*C03C 3/076 (2006.01)*

*C03C 4/00 (2006.01)*

**Patentstyret**

---

(21)	Søknadsnr	19985741	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1998.03.12 PCT/FR98/00508
(22)	Inng.dag	1998.12.08	(85)	Videreføringsdag	1998.12.08
(24)	Løpedag	1998.03.12	(30)	Prioritet	1997.03.13, DE, 19710289 1997.04.30, FR, 9705364 1997.06.17, FR, 9707521
(41)	Alm.tilgj	1999.01.12			
(45)	Meddelt	2006.02.20			
(73)	Innehaver	Saint-Gobain Vitrage SA, 18, avenue d'Alsace, "Les Miroirs", F-92400 Courbevoie, FR			
(72)	Oppfinner	René Gy, Bondy, FR Nathalie El Khiati, Deuil la Barre, FR Eric le Bourhis, Sarcelles Village, FR			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, NO			
(54)	Benevnelse	<b>Soda-kalk-silika glassblandinger og deres anvendelser</b>			
(56)	Anførte publikasjoner	DE A1 4325656			
(57)	Sammendrag				

En glassblanding av silika-soda-kalk-typen for fremstilling av substrater eller plater der glassblandingen har en  $\phi$ -koeffisient mellom 0,50 og 0,85 N/(mm<sup>2</sup> °C) og et arbeidspunkt under 1200°C.

Foreliggende oppfinnelse angår silika-soda-kalk-glassblandinger som er egnet for omdanning til en bane av glass hvorfra det kan skjæres glassplater som, særlig etter behandling, viser varmeresistens.

- 5 Slike plater kan særlig benyttes for fremstilling av brannsikre glasspaneler eller for å virke som substrater for fremstilling av plasmaskjermer, elektroluminescente skjermer og koldkatodeskjermer (feltemisjonsdisplay).

Med henblikk mer spesielt på glassplater som er brannresistente i henhold til G-brannresistensklassene, består disse av en termisk seiggjort plate av glass og har egenskapene til et sikkerhetsglass.

Glassplate-brannresistens i henhold til G-brannresistensglassene må, sammen med rammer og tetninger, gi resistens i en brannmotstandstest i henhold til standarden DIN 15 4102 eller standarden ISO/DIS 834-1, i et visst tidsrom, når det gjelder å holde tilbake brann og røk. I dette tidsrom må platene verken bryte under innvirkning av de belastninger som skjer som et resultat av temperaturgradienter mellom overflaten av glassplaten i kontakt med varme og den innleirede kant, eller overskride mykningspunktet, fordi de da ville miste sin stabilitet og således ville eksponere åpningen. De 20 rangeres i brannresistensklassene G 30, G 60, G 90 eller G 120, avhengig av den tid i minutter de kan motstå brann.

Generelt holdes brannresistente glassplater i rammer som, i større eller mindre grad, beskytter kanten av glassplatene fra innvirkning av varme. Temperaturgradienten som 25 således inntreffer mellom midten av glassplaten og kantene, genererer betydelige strekkbelastninger i de marginale kanter og resulterer i destruksjon av glassplatene hvis det ikke tas spesielle forholdsregler for å kompensere for disse strekkbelastninger. Disse forholdsregler består i termisk seiggjøring av glassplatene idet denne seiggjøring gjør det mulig å indusere store kompressive initialbelastninger i kantområdene. Den termiske 30 seiggjøring gir glassplatene ytterligere egenskaper som sikkerhetsglass når seiggjøringen gjennomføres på en slik måte at den, hvis platen skulle bryte, ikke ville gjøre dette ved fragmentering til små stykker.

Initialbelastningstilstanden bestemmes vanligvis ved hjelp av bøye/strekkstyrken som 35 oppnås ved seiggjøringstrinnet i henhold til standarden D 52303 eller standarden EN 12150. Forsøk har i dette tilfellet vist behovet for å garantere en bøye/strekkstyrke på minst 120 N/mm<sup>2</sup> slik at glassplaten kan motstå de strekkstyrker som genereres av

temperaturgradientene ved kanten. Gitt at ikke-seiggjorte glassplater har en basis-bøye/strekkstyrke på rundt 50 N/mm<sup>2</sup> betyr dette at det er nødvendig å øke denne styrke ved seiggjøring med minst 70 N/mm<sup>2</sup>. Verdien av denne økning i bøye/strekk-styrken tilsvarer direkte verdien for de kompresive initial-overflatebelastninger.

5

Det er også mulig å øke brannresistenstiden ved å øke dybden av innføringen av glassplaten i rammen. Når det gjelder en bøye/strekk-styrke for glassplaten på 120 N/mm<sup>2</sup> og en innføringsdybde på 10 mm tilfredsstillende glassplaten for eksempel brannresistens-glasset G 30 mens en innføringsdybde på 20 mm tillater å gi den en  
10 brannresistensklasse G 90.

Glassplater bestående av vanlig float-glass (soda-kalk-basert silikaglass) kan på hensiktsmessig måte seiggjøres ved hjelp av konvensjonelle seiggjøringsanlegg gitt at disse glassblandinger har relativt høye termiske ekspansjonskoeffisienter på over 85 x  
15 10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup>. De vanlige float-glass tillater at det oppnås bøye/strekk-styrke som eventuelt ligger helt opp til 200 N/mm<sup>2</sup>. Under innvirkning av strekkbelastningene som genereres av temperaturgradientene brister glassplatene som en konsekvens ikke hvis innføringsdybden er rundt 10 mm men de mister sin stabilitet på grunn av den relativt lave mykningsstemperatur på rundt 730°C. Seiggjorte glassplater som er fremstilt av float-  
20 glass tilfredsstillende derfor, under standard-installasjonsbetingelser, høyst brannresistensklasse G 30.

Imidlertid er det også kjent monolittiske glassplater av brannresistens glass G 60 og høyere klasser. Disse glassplater består av glassblandinger med et høyt mykningspunkt  
25 på over 815°C og har som en konsekvens en lang resistenstid i en brannmotstandstest. I dette tilfellet viser borsilikat- og aluminosilikatbaserte, varmeresistente glass seg å være spesielt egnet. Imidlertid må disse glasstyper også seiggjøres termisk for å kunne være i stand til å motstå de høye strekkbelastninger som inntre i det marginale området av en  
brannmotstandstest.

30

Bruken av termisk seiggjøring for brannsikring av glassplater hvis glassblending er basert på varmeresistent borsilikat eller på varmeresistent aluminosilikat, er kjent fra dokumentene DE 2,313,442-B2 og US 3,984,252. I henhold til disse dokumenter er de eneste egnede for seiggjøring, glass der produktet av den termiske ekspansjon  $\alpha$  og  
35 elastisitetmodulen  $E$  når 1 til 5 kp.cm<sup>-2</sup>.°C<sup>-1</sup>, det vil si borsilikat- eller aluminosilikatbaserte glass med en termisk ekspansjon  $\alpha_{20-300} = 30$  til 65 x 10<sup>-7</sup>°C<sup>-1</sup>. Imidlertid kan den nødvendige seiggjøring av kanten av disse glassplater ikke gjennomføres ved hjelp av

konvensjonelle luft-temprings- eller seiggjøringsanlegg men krever en spesiell prosess der glassplatene anbringes mellom noe mindre keramiske fliser under oppvarmingen på en slik måte at kantene av glassplaten strekker seg noe ut over de keramiske fliser og derfor avkjøles hurtigere mens midten av glassplaten avkjøles langsommere på grunn av 5 virkningen av de keramiske fliser. Den nødvendige seiggjøring ved kanten kan, for å være sikker, oppnås på denne måte men glassplatene som er fremstilt på denne måte har ikke noen sikkerhetsglassegenskaper.

Fra EP-A-638,526 er det kjent, for fremstilling av monolittiske og brannsikre glass- 10 plater, å benytte glassblandinger som har en termisk ekspansjonskoeffisient mellom 30 og  $60 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , en  $\phi$ -koeffisient mellom 0,3 og 0,5 N/(mm<sup>2</sup>.K), et mykningspunkt (= temperaturen for en viskositet på  $10^{7.6}$  poise) på mer enn 830°C og et arbeidspunkt (= temperatur for en viskositet på  $10^6$  poise) mellom 1190 og 1260°C.  $\phi$ -koeffisienten eller den spesifikke termiske belastning, er den spesifikke parameter for glasset beregnet fra 15 den termiske ekspansjonskoeffisient  $\alpha$ , elastisitetsmodulen E og Poissons  $\mu$  i henhold til formelen  $\phi = \alpha \cdot E / (1 - \mu)$ . Glassplater som har disse fysikalske egenskaper kan, i et konvensjonelt luftseiggjøringsanlegg, oppnå både de kompressive initiale belastninger som er nødvendige ved kanten og seiggjøringsbelastningene som utøves over hele overflaten og som er nødvendig for å oppnå fragmentering til små stykker, slik at ingen 20 spesiell måling er nødvendig med henblikk på seiggjøringsoperasjonen og slik at fremstillingsprosessen derved betydelig forenkles. Imidlertid inneholder glassplater med disse fysikalske egenskaper nødvendigvis B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> og ZrO<sub>2</sub> i mengder som kompliserer smeltesprosessen og omdanningsprosessen. Disse glassplater kan således ikke fremstilles ved bruk av floatprosessen som har vist seg å være eksepsjonelt 25 økonomisk, idet deres omdanningspunkt er for høyt og smeltingen krever ytterligere forholdsregler.

Borsilikat-baserte glassblandinger er kjent fra FR 2.389.582 og tilveiebringes for anvendelse i brannsikringsglassplater som, på grunn av det relativt lave omdannings- 30 punkt, kan smelte under float-prosessen, men kan også seiggjøres ved hjelp av konvensjonelle seiggjøringsanlegg. Imidlertid inneholder disse glass fra 11,5 til 14,5 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> og har også fysikalske egenskaper tilsvarende de til glassene som er kjent fra EP-A-638.526. Selv når det gjelder disse glass er de kompressive initialbelastninger og bøye- eller strekkstyrken som kan oppnås ved luftseiggjøring, begrenset til relativt lave verdier 35 og disse glass har også de kjente mangler og vanskeligheter ved smelting av børsilikat-baserte glass.

Når det gjelder fremstilling av emissive skjermer av plasmaskjerm-typen blir substratet underkastet flere varmebehandlinger i den hensikt å stabilisere dimensjonene for substratet og å fiksere en serie sjikt av forskjellige forbindelser som emaljer, avsatt på overflaten. Fiksering av disse relativt tykke sjikt krever at substratet oppvarmes til

5 temperaturer over 550°C. Hvis ekspansjonskoeffisienten for silika-soda-kalkglass som benyttes er av samme størrelsesorden som den til forbindelsen som avsettes på overflaten er dens temperaturmotstand utilstrekkelig og det er nødvendig å anbringe glasset på et underlag under varmebehandlingen for å unngå deformering.

10 Nye familier av glassblandinger er utviklet og beskrevet i WO-96/11887 for å bøte på disse mangler, spesielt for å kunne være i stand til å fremstille plater eller substrater som så og si ikke underligger noen deformasjon under varmebehandlinger i størrelsesorden 550 til 600°C og i stand til, ved termisk seiggjøring, å gi belastningsnivåer sammenlignbare med de som oppnås ved standard silika-soda-kalkglass.

15

Imidlertid synes det som om disse glass kan være offer for brudd under avsetningen av visse sjikt inkludert når avsetningsmetodene for disse sjikt resulterer i lokale temperaturer i glasset som ikke overskrider rundt 100°C.

20 Foreliggende oppfinnere har søkt å bøte på disse mangler med brudd og som, selv om de ikke er alt for hyppige, avbryter fremstillingsprosessen.

Gjenstanden for foreliggende oppfinnelse er nye glassblandinger som tillater fremstilling av substrater hvis deformering forblir i det vesentlige 0 når de underkastes

25 temperaturer rundt 600°C og som ikke forringes ved avsetning av sjikt på overflaten, det vil si som ikke brister umiddelbart og som ikke har feil som kan føre til eventuelle brudd.

Gjenstanden for oppfinnelsen er altså nye glassblandinger for fremstilling av glassplater

30 som er flammemotstandsdyktige i henhold til G brannresistens-klassene som, på den ene side, kan være termisk seiggjort ved hjelp av konvensjonelle anlegg og som, på den annen side, kan smeltes uten noen økonomisk og/eller teknologiske problemer og som kan omdannes til flatt glass ved bruk av float-prosessen.

35 Gjenstanden for oppfinnelsen er altså glassblandinger som tillater fremstilling av glassplater hvis utseende og optiske egenskaper er sammenlignbare med de til kjente floatglass.

Disse gjenstander oppnås ifølge oppfinnelsen ved en glassblanding av silika-soda-kalktypen for fremstilling av substrater eller plater og som karakteriseres ved at glassblandingen har en koeffisient  $\phi$ , eller spesifikk termisk spenning, beregnet fra den termiske ekspansjonskoeffisient  $\alpha$ , elastisitetsmodulen E og Poissons tall  $\mu$  i henhold til formelen  $\phi = \alpha E / (1 - \mu)$  mellom 0,5 og 0,85 N/(mm<sup>2</sup>°C) og et arbeidspunkt på mindre enn 1200°C.

Som nevnt tidligere er  $\phi$ -koeffisienten definert i henhold til ligningen:

10

$$\phi = \alpha E / (1 - \mu)$$

der  $\alpha$  = ekspansjonskoeffisient

E = elastisitetsmodul og

15

$\mu$  = Poissons forhold.

Elastisitetsmodulen og Poissons forhold bestemmes ved følgende test: et glass-teststykke med dimensjonene 100 mm x 10 mm og en tykkelse på mindre enn 6 mm underkastes en 4 punkts bøyning der de ytre opplagringspunkter er adskilt fra hverandre i en avstand av 90 mm og de indre opplagringspunkter 30 mm. Et belastningselement bindes til sentrum av glassplaten. Hovedbelastningene (i lengderetning av platen og i dens bredderetning) deduseres derfra. Den belastning som legges på beregnes fra den pålagte kraft. Ligningene mellom belastninger og stress tillater bestemmelse av elastisiteten og Poissons forhold.

25

I henhold til en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen har glassblandingene ifølge oppfinnelsen et mykningspunkt (viskositet =  $10^{7.6}$  poise) på over 750°C. Også foretrukket er arbeidspunktet for glassblandingene ifølge oppfinnelsen mindre enn 1190°C.

30 I en fordelaktig variant av oppfinnelsen er den termiske ekspansjonskoeffisient  $\alpha_{20-300}$  for glassblandingene mellom 60 og 80 x  $10^{-7}$  °C<sup>-1</sup> og fortrinnsvis mindre enn 85 x  $10^{-7}$  °C<sup>-1</sup>.

Også foretrukket og mer spesielt når det gjelder produksjon av brannsikre glassplater, tilfredsstillende glassblandingen ifølge oppfinnelsen ligningen:

35

$$\phi^2 \cdot c/a < 2 \text{ MPa}^2 / \text{°C}^2.$$

“c/a”-verdien er definert ved sprøhetstesten som beskrevet nedenfor. Glasset blir først utglødet for å fjerne rest-spenninger. Glasset oppvarmes til sitt anneleringspunkt i 1 time og avkjøles så med 2°C/minutt til omgivelsestemperatur. Glass-test-stykket som skal utprøves belastes med en 200 g belastning i 30 sekunder ved omgivelsestemperatur. Diagonalene for Vickers-inntrykkene og størrelsen av de radiale sprekker (Lawn and Marshall, “J.Am.Cer.Soc.” 62, 347-350 (1979); Sehgal et al., “J.Mat.Sci.Let.” 14, 167-169 (1995)) måles 72 timer etter indentering. c:a-forholdet, det vil si lengden av de radiale sprekker/semi-diagonale sprekker, måles ved 10 indenteringer for å oppnå tilstrekkelig statistikk.

Fortrinnsvis tilfredsstillende glassblandinger ifølge oppfinnelsen ligningen:

$$\phi^2 \cdot c/a > 0,70 \text{ MPa}^2 / ^\circ\text{C}^2.$$

Også foretrukket er produktet  $\phi^2 \cdot c/a > 1$  og fortrinnsvis  $< 1,8$ .

I en utførelsesform av oppfinnelsen og mer spesielt når det gjelder fremstilling av substrater for plasmaskjerm har blandingen et belastningspunkt på over 570°C og helst over 600°C. Mer spesielt også for anvendelse av plasma-skjerm-typen er  $\phi$ -koeffisienten mellom 0,75 og 0,85 og fortrinnsvis mindre enn 0,8.

For brannsikre glassplate-anvendelser er  $\phi$ -koeffisienten fortrinnsvis mindre enn 0,8 og helst større enn 0,7.

Foreliggende oppfinnere har vært i stand til å påvise at glass med egenskaper ifølge oppfinnelsen ikke bare relativt lett kan smeltes med er i tillegg spesielt egnet for fremstilling av monolittiske, brannsikre glassplater idet, selv når det gjelder konvensjonell luftseiggjøring, glassplatene har en bøyestrekstyrke som er markert større enn den til kjente borsilikat- og aluminosilikat-baserte glass for fremstilling av brannsikre glassplater. På grunn av deres høye termiske ekspansjonskoeffisient og deres høyere  $\phi$ -koeffisient er det således, ved hjelp av standard-seiggjøringsanlegg, mulig å oppnå bøyestrekstyrker som er markert større, det vil si markert større kompressive initialspenninger, for derved vesentlig å øke resistensen mot temperaturforskjeller som kan eksistere mellom den innleirede kolde kant og den varme midtre del av glassplatene. Videre var det åpenbart at resistensen for disse glass var helt og holdent tilstrekkelig til å tilfredsstillende brannresistens klasse G 30 krav selv med en innføringsdybde i rammen på

kun 10 mm. Imidlertid gjør glassene som fremstilles ifølge oppfinnelsen det også mulig å oppnå overlegne brannresistens-glass av klasse G 60, G 90 og sågar G 120 når det etter behov benyttes tykkere glassplater og det benyttes rammer der platene er dypere omhyllet, det vil si en ramme som dekker kantene av glassplatene i større grad, for eksempel opp til 25 mm.

Ifølge en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen inneholder glassblandingene de nedenfor angitte bestanddeler i de følgende vektandeler:

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7 %
ZrO <sub>2</sub>	0 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	5 - 10 %
K <sub>2</sub> O	0 - 8 %
CaO	8 - 12 %

10

I henhold til en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen inneholder glassblandingene bestanddelene nedenfor i følgende vektandeler:

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7 %
ZrO <sub>2</sub>	0 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	2 - 8 %
K <sub>2</sub> O	2 - 8 %
CaO	4 - 11 %
MgO	0 - 4 %

- 15 I henhold til en ytterligere variant og mer spesielt når det gjelder fremstilling av substrater for emisjonsskjermer har glassblandingen ifølge oppfinnelsen en  $\phi$ -koeffisient på mindre enn 0,84 N/(mm<sup>2</sup>.°C), idet spenningspunkt-temperaturen er større enn 507°C og dens elektriske resistivitet er slik at  $\log \rho_{(250^\circ\text{C})}$  er større enn 6,6.
- 20 Det er generelt akseptert at glass ikke lenger oppfører seg på viskøs måte under en karakteristisk temperatur kalt spenningspunkttemperaturen eller belastningspunkttemperaturen som tilsvarer en viskositet i størrelsesorden 10<sup>14,5</sup> poise. Denne temperatur er derfor et brukbart referansepunkt for bedømmelse av temperatur-stabiliteten i et glass.

Det har vist seg å være tilfelle i tester at særlig kombinasjonen av disse verdier av spenningspunkt-temperaturen og  $\phi$ -koeffisienten tillater produksjon av et substrat eller en plate som er termisk stabil og som ikke undergår forringelse eller brekkasje under behandlingsfaser med sjiktavsetning. De elektriske resistivitetsverdier begrenser særlig diffusjonen inn i glasset av for eksempel sølvioner inneholdt i sjiktene som avsettes på overflaten av substratet.

I henhold til en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen er ekspansjonskoeffisienten for glassblandingen mellom  $65$  og  $88 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Slike verdier er særlig fordelaktige på grunn av kompatibiliteten med de til de glassfritter som vanligvis benyttes for eksempel for fremstilling av barriærer for plasmaskjerm.

Også foretrukket er det at ekspansjonskoeffisienten er mellom  $80$  og  $85 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

En mer spesielt fordelaktig glassblending ifølge oppfinnelsen, særlig uttrykt ved termisk brudd-resistens og omkostninger, har en  $\phi$ -koeffisient på mindre enn  $0,8 \text{ N}/(\text{mm}^2 \text{ } ^\circ\text{C})$  og fortrinnsvis større enn  $0,7 \text{ N}/(\text{mm}^2 \text{ } ^\circ\text{C})$ .

For også å redusere omkostningene ved glassblandingen har den sistnevnte fortrinnsvis en spenningspunktstemperatur på under  $590^\circ\text{C}$  og fortrinnsvis mindre enn  $580^\circ\text{C}$ .

Også fordelaktig og særlig for å redusere kompaktering av substratet under behandlingen ved relativt høy temperatur, har glassblandingen en spenningspunktstemperatur på over  $530^\circ\text{C}$  og fortrinnsvis større enn  $550^\circ\text{C}$ . Slike spenningspunkttemperaturverdier tillater god kontroll og høy presisjon i avsetningsoperasjonene som kan gjennomføres ved temperaturer rundt  $600^\circ\text{C}$ .

Også foretrukket er det at den elektriske resistivitet for glassblandingen ifølge oppfinnelsen er slik at  $\log \rho_{(250^\circ\text{C})}$  er større enn  $8$ ; dette gjør det ennu mer mulig å forhindre diffusjon inn i glasset av ioner som stammer fra de avsatte sjikt.

I henhold til en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen inneholder glassblandingen bestanddelene nedenfor i de følgende vektandeler:

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 5 %
ZrO <sub>2</sub>	3 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	4,5 - 8 %
K <sub>2</sub> O	3,5 - 7,5 %
CaO	7 - 11 %

De forskjellige familier av glassblandinger ifølge oppfinnelsen har særlig fordelene av å være i stand til å kunne smeltes og omdannes til glassbaneform ved bruk av float-  
 5 prosessen ved temperaturer nær de som benyttes for fremstilling av konvensjonelle silika-soda-kalkglass.

I denne forbindelse spiller SiO<sub>2</sub> en vesentlig rolle. Innenfor oppfinnelsens kontekst må SiO<sub>2</sub>-innholdet ikke overskride rundt 75 %; over denne verdi krever smelting av satsen  
 10 og raffinering av glasset høye temperaturer som gir aksellerert slitasje på det ildfaste ovnmaterialet. Under 55 vekt-% SiO<sub>2</sub> er glassene ifølge oppfinnelsen ikke tilstrekkelig stabile.

Aluminiumoksyd virker som stabilisator. Dette oksydet øker i en viss grad den kjemiske  
 15 resistens for glasset og øker spenningspunktstemperaturen. Prosentandelen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> overskrider fortrinnsvis ikke 5 % og helst ikke 3 %, særlig for ikke uakseptabelt å øke viskositeten i glasset ved høye temperaturer.

ZrO<sub>2</sub> virker også som stabilisator. Dette oksyd øker i en viss grad den kjemiske resistens  
 20 for glasset og øker spenningspunktstemperaturen. Prosentandelen av ZrO<sub>2</sub> må ikke overskride 8 % da man ellers må frykte å gjøre smelteoperasjonen for vanskelig.

Selv om dette oksyd er vanskelig å smelte har det fordelene av ikke å øke viskositeten i  
 glassene ifølge oppfinnelsen ved høye temperaturer på samme måte som SiO<sub>2</sub> og Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 25 Oksydet B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kan også være tilstede med et innhold på høyst 3 % og fortrinnsvis mindre enn 2 %. Dette oksyd gjør det mulig å øke fluiditeten av glasset uten å redusere spenningspunktet.

Totalt blir smelting av glassene ifølge oppfinnelsen innen aksepterbare temperatur-  
 30 grenser så lenge summen av SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> og ZrO<sub>2</sub> forblir ≤ 75 %. Uttrykket "aksepter-

bare grenser” er her ment å bety at temperaturen i glasset tilsvarende  $\log \eta = 2$  ikke overskrider rundt 1550°C og fortrinnsvis 1510°C.

I tillegg synes det som om glassene fører til liten korrosjon av det ildfaste materialet av  
5 AZS (alumina-zirconia-silica)-typen som vanligvis benyttes i denne type ovner. Disse glass garanterer således at driftstiden for ovnene optimaliseres.

I tillegg er det en tilstrekkelig differanse i glass-sammensetningene ifølge oppfinnelsen mellom den glassdannende temperatur og dets likvidus-temperatur, dette fordi, særlig  
10 ved float-glass-teknikken, det er viktig at likvidus-temperaturen i glasset forblir lik eller mindre enn temperaturen tilsvarende  $\log \eta = 3,5$ , noe som er tilfelle med glass ifølge oppfinnelsen. Denne differanse er fortrinnsvis minst 10 til 30°C. Disse forskjeller eller arbeidsområder som kan synes “snevre” for standard silika-soda-kalk-glass som er ment for fremstilling av glassplater, er her tilstrekkelig til å sikre høykvalitetstildanning uten å  
15 adoptere overdrevent ekstreme betingelser, for å drive ovnen. Dette fordi glassene er meget spesielle for anvendelse på høyteknologi og høytilført verdi-område som plasma-skjermer der man kan kreve meget presis kontroll og egnethet for driften av ovnen og der det opprettholdes “tilgjengelige” arbeidsområder uten å belaste ovnen eller utsette den for risiki.

20 Innvirkningen av de andre oksyder på evnen hos glassene ifølge oppfinnelsen til å kunne smeltes og floates på et metallbad såvel som deres egenskaper, er som følger: oksydene  $\text{Na}_2\text{O}$  og  $\text{K}_2\text{O}$  gjør det mulig å holde smeltetemperaturen i glassene ifølge oppfinnelsen og deres høytemperaturviskositeter innen de ovenfor angitte grenser. For å  
25 oppnå dette er summen av innholdene av disse oksyder større enn 8 % og fortrinnsvis større enn 10 %. Sammenlignet med et ordinært silikasoda-kalk-glass øker det samtidige nærvær av disse to oksyder i glassene ifølge oppfinnelsen, enkelte ganger i like andeler, ganske betydelig deres kjemiske resistens og mer spesielt deres hydrolytiske resistens såvel som deres elektriske resistivitet. En økning av den elektriske resistivitet for  
30 glassene reduserer diffusjonen av ioner, for eksempel sølvioner, som kommer fra sjikt avsatt på overflaten av substratene, inn i glasset, særlig når det gjelder fremstilling av plasmaskjermer. Å øke den elektriske resistivitet for glassene er også fordelaktig ved enkelte anvendelser og mer spesielt når de benyttes som et substrat for koldkatode-skjermer. I disse skjermer blir elektriske overflatefelt skapt som danner en lokalisert  
35 konsentrasjon av elektroner. Denne konsentrasjon kan så forårsake uønsket migrering av alkalielementer hvis resistiviteten i glasset ikke er høy nok slik tilfellet er for et ordinært silika-soda-kalk-glass.

Selv om imidlertid begge typer alkalimetalloksyd, altså  $\text{Na}_2\text{O}$  og  $\text{K}_2\text{O}$ , er nødvendige, er det foretrukket, hvis det er ønskelig å øke deres totale innhold, å favorisere en økning av  $\text{K}_2\text{O}$ -innholdet som har fordelen av å øke fluiditeten for glasset uten å redusere spenningspunktet, og derfor uten overdrevent å kompromittere hårdhetsegenskapene for glasset etter forming. I tillegg fører  $\text{K}_2\text{O}$  til å redusere elastisitetsmodulen i glassblandingene ifølge oppfinnelsen. Fortrinnsvis benyttes det et  $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$  vekt-%-forhold på minst 1,2 og aller helst minst 1,4.

10 Man kan også sørge for å innarbeide litiumoksyd  $\text{LiO}_2$  i glassblandingene ifølge oppfinnelsen, særlig som flussmiddel, med innhold eventuelt helt opp til 3 % men fortrinnsvis ikke over 1 %.

Jordalkalimetalloksyder som innføres i glassene ifølge oppfinnelsen har den totale virkning av å heve spenningspunkt-temperaturen og det er av denne grunn av summen av deres vekt-innhold må være minst lik 12 %. Over ca. 20 % kan evnen for glasset til devitrifisering økes i en grad som er uforenelig med prosessen for floating på et metallbad. For å holde devitrifiseringen av glassene innen aksepterbare grenser må deres  $\text{CaO}$ - og  $\text{MgO}$ -vekt-innhold ikke overskride 12 %, fortrinnsvis 11 % og 5 %.  $\text{MgO}$ -innholdet er fortrinnsvis  $\leq 2$  %.

$\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  og i en mindre grad  $\text{SrO}$  gjør det mulig å øke spenningspunkttemperaturen;  $\text{BaO}$  og  $\text{SrO}$  gjør det mulig å øke den kjemiske resistens for glassene ifølge oppfinnelsen såvel som deres resistivitet. Jordalkalimetallene har også virkningen av å redusere smeltetemperaturen og høytemperaturviskositeten i glassene.

Imidlertid er  $\text{BaO}$  fortrinnsvis tilstede med et innhold på mindre enn 2 %; disse lave innhold gjør det mulig å begrense dannelsen av bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ )-krystaller som kan forringe den optiske kvalitet. Selv om fullstendig fravær av  $\text{BaO}$  ikke er utelukket er et lavt innhold foretrukket på grunn av de ovenfor nevnte egenskaper for  $\text{BaO}$ . Når imidlertid  $\text{BaO}$  er tilstede er det mulig også å modifisere substrat-varmebehandlingsbetingelsene noe for å gjøre tilbøyeligheten til dannelsen av  $\text{BaSO}_4$ -krystallene mindre.

Fordelene som oppnås med glassblandingene ifølge oppfinnelsen vil fremgå nærmere av de nedenfor anførte eksempler.

Det første eksempel angår mer spesielt blandinger ment for fremstilling av brannsikre glass.

Det fremstilles en glassblanding som inneholder bestanddelene nedenfor i de følgende andeler på vektbasis idet den første kolonne antyder de ønskede verdier og i den andre kolonne de målte verdier:

	<u>Ønsket</u>	<u>Målt</u>
SiO <sub>2</sub>	69,60 %	69,60 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90 %	0,90 %
ZrO <sub>2</sub>	2,60 %	2,62 %
Na <sub>2</sub> O	7,10 %	7,07 %
K <sub>2</sub> O	2,90 %	2,91 %
CaO	10,50 %	10,50 %
MgO	2,00 %	1,98 %
SrO	3,90 %	3,86 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,15 %	0,055 %
Andre oksyder	< 0,50 %	0,505 %

Glassblandingen hadde følgende egenskaper:

10	-	φ-koeffisient:	0,77 N/(mm <sup>2</sup> ·°C)
	-	ekspansjonskoeffisient α <sub>20-300</sub> :	76,7 x 10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup>
	-	elastisitetsmodul:	78,6 x 10 <sup>3</sup> N/mm <sup>2</sup>
	-	Poissons koeffisient	0,22
15	-	φ <sup>2</sup> .c/a	1,64 MPa <sup>2</sup> /°C <sup>2</sup>
	-	mykningspunkt	805°C
	-	likvidus-temperatur T <sub>liq</sub> :	1160°C
	-	temperatur T <sub>logη=2</sub> , tilsvarende en viskositet slik at logη = 2:	1500°C
20	-	temperatur T <sub>logη=3,5</sub> , tilsvarende en viskositet slik at logη = 3,5:	1176°C
	-	temperatur T <sub>logη=4</sub> , tilsvarende en viskositet slik at logη = 4:	1100°C
25			

-	relativ densitet	2,59
-	TL	84,48 %
-	TE	81,46 %.

- 5 Det er fremfor alt klart, fra likvidus-temperaturen, fra  $T_{\log \eta=2}$ , som er temperaturen i smeltebadet, og fra  $T_{\log \eta=3,5}$ , som er den valgte inngangstemperatur for glasset på badet av smeltet metall, at glassblandingen kan smeltes i en smelteovn og at formingsprosessen (float-prosessen) på et bad av tinn ikke gir noen problemer.
- 10 Plater av glass ble således fremstilt med en tykkelse mellom 5 og 10 mm. Etter å ha underkastet deres kanter en poleringsbehandling ble glassplatene seiggjort i horisontal posisjon i et konvensjonelt luftseiggjøringsanlegg.

15 Derefter ble glassplatene tilpasset i rammer med rammedybder som varierte fra 10 til 25 mm.

Det har vist seg å være tilfelle at glassplatene som fremstilles på denne måte ifølge oppfinnelsen ved brannmotstandstestene i henhold til DIN 4102 eller standardene ISO/DIS 834-1, viste at de tilfredsstilte betingelsene ved brannmotstandsglass G 30 til G 20 120 avhengig av tykkelse og dybden i rammens spor.

Glassblandingen som beskrevet ovenfor og som også kan smeltes og oppnås i form av en bane ved bruk av float-teknikken, kan også benyttes for fremstilling av brannsikre glass som tilfredsstillende betingelsene ved G-brannresistensglass:

25

SiO <sub>2</sub>	74,40 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95 %
Na <sub>2</sub> O	9,05 %
K <sub>2</sub> O	0,45 %
CaO	9,10 %
MgO	5,65 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10 %
Andre oksyder	0,30 %

Glasset hadde følgende egenskaper:

-	$\phi$ -koeffisient:	0,71 N/(mm <sup>2</sup> .°C)
-	ekspansjonskoeffisient $\alpha_{20-300}$ :	$75,6 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$
5 -	elastisitetsmodul:	$75,4 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$
-	Poissons koeffisient	0,20
-	$\phi^2 \cdot c/a$	$1,56 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2$

10 Glassblandingen som beskrives i tabellen nedenfor kan også smeltes og oppnås i form av glass ved bruk av float-teknikken og kan benyttes for å fremstille brannsikre glassplater som tilfredsstillende betingelsene for G-brannresistensglass. Glassblandingen som er gitt i denne tabell har et ennu høyere (Littleton) mykningspunkt sammenlignet med de foregående blandinger, noe som derved ytterligere øker brannresistensen.

SiO <sub>2</sub>	70	66,1	65,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0,5	0,5
ZrO <sub>2</sub>	3	6,5	6,5
MgO	2	1	2
CaO	6	7	5
SrO	8,5	7,5	9
BaO	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	5	5	5
K <sub>2</sub> O	5,4	5,9	6,4
Mykningspunkt °C	811	825	821
Spenningspunkt, °C	577	581	574
Ekspansjonskoeffisient $\alpha_{20-300}$ , °C <sup>-1</sup>	77,8	78	80
Elastisitetsmodul, 10 <sup>3</sup> N/mm <sup>2</sup>	75	76,7	76
$\phi$ -koeffisient, N/(mm <sup>2</sup> .°C)	0,75	0,77	0,78
T <sub>log <math>\eta=3,5</math></sub> , °C	1182	1197	1191
T <sub>log <math>\eta=2</math></sub> , °C	1582	1522	1515

15

Den andre serie eksempler angår mer spesielt glassblandinger ment for fremstilling av substrater for plasmaskjerm. Disse eksempler er kombinert i tabellen som følger etter den herværende beskrivelse.

Denne tabell gir, for hvert av eksemplene, de kjemiske formuleringer med innholdende uttrykt i vekt-%-andeler, verdiene av  $\phi$ -koeffisienten uttrykt i  $N/(mm^2 \text{ } ^\circ C)$ , spenningspunkt-temperaturverdiene for glassene  $T_{sp}$ , de termiske ekspansjonskoeffisienter  $\alpha_{(25-300^\circ C)}$  for glassene i  $^\circ C^{-1}$ , log for deres resistiviteter  $\log \rho$  i  $ohm.cm$ , deres likvidustemperaturer  $T_{liq}$ , deres temperaturer ved viskositeter i poise som respektivt tilsvarer  $\log \eta = 2$  og  $\log \eta = 3,5$ ,  $T_{\log \eta=2}$  og  $T_{\log \eta=3,5}$ . Alle temperaturer er uttrykt i  $^\circ C$ .

Fra de tester som er utført og/eller gitt i tabellen nedenfor, og mer spesielt fra de siste tre linjer, når målingene ble gjort, som antyder temperaturer tilsvarende, med henblikk på den første, viskositeten  $T_{\log \eta=2}$  som er temperaturen i smeltebadet, med henblikk på den andre på viskositeten  $T_{\log \eta=3,5}$  er den valgte inngangstemperatur for glasset på badet av smeltet metall, og til slutt med henblikk på den siste, som er likviditeten, verifiseres det at glassene i henhold til oppfinnelsen kan smeltes i en smelteovn og at deres dannelse på et bad av tinn ikke gir noen problemer.

15

Det var således mulig å oppnå glasset ifølge oppfinnelsen ved bruk av float-teknikken i form av en bane med en kontrollert tykkelse som kan variere fra 0,5 til 10 mm. Plater av glass ble så skåret til ønsket format og underkastet en varmebehandling hvis forhold var å stabilisere dimensjonene på platene. Derefter ble sjikt avsatt på disse plater, for eksempel de som ble benyttet i fremstilling av plasmaskjermer.

20

Fremfor alt viste substratene meget tilfredsstillende termisk stabilitet. Under sjiktavsetningsbehandlingene opptrådte det videre heller ingen brudd.

Glassblandingen som således presenteres ifølge oppfinnelsen tilfredsstiller derfor de stipulerte krav, det vil si at de gjør det mulig å fremstille substrater eller plater som er termisk stabile og som har en øket termisk brudd-resistens i forhold til kjente glass.

25

TABELL

Sammen- setning	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	68	65	64,5	65	67,5	64,5	66	65	69	67,5	69,5	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1	1	1	1	0	1	0	0	1	0,5
ZrO <sub>2</sub>	4	7,5	7	6	3	6,5	6,5	6,5	4	4,5	3	3
Na <sub>2</sub> O	5	5	5	5,5	5	7,5	7	9	6	5	6,5	6,5
K <sub>2</sub> O	7,5	7,5	7,5	7,5	7	5,5	4,5	4	4	6	3,5	3,5
CaO	11	11	11	10,5	10,5	10	11	9,5	11	11	11	11
MgO	0,5	0	0	0	1,5	2	2	2	2	2	2	1,5
BaO	0	0	0	0	1,5	0	0	0	0	0	0	0
SrO	4	4	4	3,5	4	3	3	3	4	3,5	3,5	4
φ	0,75	0,79	0,79	0,79	0,75	0,79	0,8	0,8	0,74	0,76	0,75	0,73
T <sub>sp</sub>	580	583	581	582	573	567	570	558	-	-	-	-
logP(250°C)	-	-	-	-	-	7,9	-	-	-	-	-	-
α	82	81	81	81	81	79,8	80,1	83,2	78,1	77,4	73,1	75,5
T <sub>logT=2</sub>	1496	1491	1497	1491	1498	1500	1490	1480	1490	1485	1500	1498
T <sub>log T=3,5</sub>	1171	1186	1189	1186	1171	1185	1175	1170	1170	1173	1180	1169
T <sub>lig</sub>	-	-	-	-	-	1120	1140	1090	-	-	-	-

“-”: verdien ikke målt.

P a t e n t k r a v

1.

Glassblanding av silika-soda-kalk-typen for fremstilling av substrater eller plater, karakterisert ved at den har en koeffisient  $\phi$ , eller spesifikk termisk spenning, beregnet fra den termiske ekspansjonskoeffesient  $\alpha$ , elastisitetsmodulen E og Poissons tall  $\mu$  i henhold til formelen  $\phi = \alpha E / (1 - \mu)$  mellom 0,5 og 0,85 N/(mm<sup>2</sup>°C) og et arbeidspunkt på mindre enn 1200°C.

10 2.

Glassblanding ifølge krav 1, karakterisert ved at den har et mykningspunkt på over 750°C.

3.

15 Glassblanding ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at arbeidspunktet er under 1190°C.

4.

20 Glassblanding ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 3, karakterisert ved at den termiske ekspansjonskoeffisient  $\alpha_{20-300}$  er mellom 60 og 88 x 10<sup>-7</sup>°C<sup>-1</sup>.

5.

25 Glassblanding av silika-soda-kalk-typen for fremstilling av substrater eller plater ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den tilfredsstillter ligningen:

$$\phi^2 \cdot c/a < 2 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2.$$

30 6.

Glassblanding ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den tilfredsstillter ligningen:

$$0,70 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2 < \phi^2 \cdot c/a.$$

35

7.

Glassblending ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 6, k a r a k -  
t e r i s e r t v e d at den har et spenningspunkt over 570°C og  
fortrinnsvis over 600°C.

5

8.

Glassblending ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -  
t e r i s e r t v e d at den inneholder de nedenfor angitte bestanddeler i  
vekt-%:

10

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7 %
ZrO <sub>2</sub>	0 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	5 - 10 %
K <sub>2</sub> O	0 - 8 %
CaO	8 - 12 %.

9.

Glassblending ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at den  
inneholder de nedenfor angitte bestanddeler i vekt-%:

15

SiO <sub>2</sub>	69,60 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90 %
ZrO <sub>2</sub>	2,60 %
Na <sub>2</sub> O	7,10 %
K <sub>2</sub> O	2,90 %
CaO	10,50 %
MgO	2,00 %
SrO	3,90 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,15 %
Andre oksyder	< 0,50 %.

10.

Glassblending ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at den  
inneholder de nedenfor angitte bestanddeler i vekt-%:

20

SiO <sub>2</sub>	74,40 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95 %
Na <sub>2</sub> O	9,05 %
K <sub>2</sub> O	0,45 %
CaO	9,10 %
MgO	5,65 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10 %
Andre oksyder	0,30 %.

11.

Glassblending ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7, k a r a k -  
 5 t e r i s e r t v e d at den inneholder de nedenfor angitte bestanddeler i  
 vekt-%:

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7 %
ZrO <sub>2</sub>	0 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	2 - 8 %
K <sub>2</sub> O	2 - 8 %
CaO	4 - 11 %
MgO	0 - 4 %.

12.

10 Glassblending for fremstilling av et termisk stabilt substrat eller plate ifølge et hvilket  
 som helst av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at den  
 har en  $\phi$ -koeffisient under 0,84, at spenningspunktet er over 507°C og at den elektriske  
 resistivitet er slik at  $\log \rho_{(250^\circ\text{C})}$  er større enn 6,6.

15 13.

Glassblending ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at  $\phi$ -  
 koeffisienten er mindre enn 0,84 og fortrinnsvis større enn 0,75.

14.

20 Glassblending ifølge kravene 12 eller 13, k a r a k t e r i s e r t  
 v e d at spenningspunktet er mellom 530 og 590°C og fortrinnsvis mellom 550 og  
 580°C.

15.

Glassblanding ifølge et hvilket som helst av kravene 12 til 14, k a r a k -  
t e r i s e r t v e d at den elektriske resistivitet er slik at  $\log \rho_{(250^{\circ}\text{C})}$  er  
5 større enn 8.

16.

Blanding ifølge et hvilket som helst av kravene 12 til 15, k a r a k -  
t e r i s e r t v e d at den inneholder bestanddelene nedenfor i vekt-%:

10

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 5 %
ZrO <sub>2</sub>	3 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	4,5 - 8 %
K <sub>2</sub> O	3,5 - 7,5 %
CaO	7 - 11 %.

17.

Anvendelse av glassblandingen som angitt i et hvilket som helst av de foregående krav  
for fremstilling av monolittiske glassplater som er resistente mot brann i henhold til G-  
15 brann-resistensklassene.

18.

Anvendelse av glassblandingen som angitt i et hvilket som helst av kravene 1 til 16 for  
fremstilling av substrater for emissive skjermer av typen plasmaskjermer, elektrolumin-  
20 escens-skjermer eller kold-katode-skjermer, særlig ved bruk av en plate av glass skåret  
fra en bane av glass oppnådd ved float-produksjon av glasset på et bad av smeltet  
metall.