MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

BREVET D'INVENTION

P.V. nº 66.190

N° 1.484.178

SERVICE de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE Classification internationale:

С 03 с

Verre à faible coefficient de dilatation.

Société dite : OWENS-ILLINOIS, INC. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 20 juin 1966, à 16^h 56^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 2 mai 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 23 du 9 juin 1967.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 juin 1965, sous le nº 465.699, aux noms de MM. Nils Tryggve et Emanuel Alfredsson BAAK.)

La présente invention se rapporte à des compositions de verre nouvelles et vise plus particulièrement des compositions de verre présentant les caractéristiques d'une faible dilatation thermique et d'une température de fusion relativement basse.

Un nombre comparativement faible de verres présente une dilatation thermique voisine de zéro pour la gamme de températures comprise entre 0 et 300 °C. De plus, même lorsque l'on peut disposer de verres présentant des propriétés de dilatation thermique relativement faible, un problème important s'élève souvent, étant donné que les fournées de ces verres sont extrêmement difficiles à fondre même à des températures d'environ 1 700 °C.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet des compositions de verre présentant les propriétés et caractéristiques désirables précitées.

La présente invention vise encore des compositions de verre présentant des coefficients de dilatation thermique relativement faibles.

La présente invention vise encore des compositions de verre présentant une dilatation thermique relativement faible et des caractéristiques de fusion relativement bonnes.

La présente invention vise encore des verres à base de silice et d'oxydes de titane présentant une bonne résistance aux chocs thermiques et des températures de fusion relativement basses.

La présente invention vise encore des compositions de verre à la silice et aux oxydes de titane présentant des propriétés avantageuses les rendant appropriées à une grande variété d'utilisations.

La présente invention vise en plus des verres à la silice et aux oxydes de titane présentant de faibles coefficients de dilatation thermique et une excellente résistance aux chocs thermiques les rendant particulièrement appropriés à la préparation de dispositifs optiques.

La présente invention vise également les objets produits à partir des compositions nouvelles de verre à la silice et aux oxydes de titane présentant des propriétés avantageuses.

La présente invention vise enfin des dispositifs optiques mis en forme présentant des propriétés ainsi que des caractéristiques avantageuses.

Dans l'obtention des fins précitées, une caractéristique de la présente invention réside dans des compositions de verre présentant certaines propriétés et caractéristiques avantageuses, lesdites compositions étant basées sur la silice et les oxydes du titane auxquels on a ajouté de l'alumine ou bien de l'oxyde borique, ou bien ces deux corps à la fois.

Sous son aspect le plus particulier, cette caractéristique de la présente invention s'applique à des compositions de verre renfermant du SiO₂ en proportion de 60 à 94 moles %, du TiO₂ en proportion de 1,5 à 22 moles %, de B₂O₃ dans une proportion de zéro à 18 moles % et d'Al₂O₃ en proportion de zéro à 10 moles %, tous ces chiffres étant basés sur la composition totale, soit du B₂O₃ soit de l'Al₂O₃, soit ces deux corps étant présents dans la composition.

Une autre caractéristique de la présente invention est qu'elle s'applique à des compositions de verre d'un mélange d'oxydes de silicium, de titane et de bore (SiO₂-TiO₂-B₂O₃), dans lequel la silice est présente en proportion de 60 à 94 moles %, le TiO₂ étant présent en proportion de 1,5 à 22 moles % et l'oxyde borique étant présent en proportion de 0,1 à 18 moles % en se basant sur la composition totale.

Une autre caractéristique de la présente invention est qu'elle s'applique à des compositions de verre du genre silice-oxyde de titane-alumine (SiO₂-TiO₂-Al₂O₃), dans lesquelles la silice est présente en proportion de 60 à 94 moles %, l'oxyde de titane étant présent en proportion de 1,5 à 22 moles % et l'alumine étant présente en proportion de 2 à 10 moles %.

7 210382 7 🔷

Prix du fascicule: 2 francs

Une autre caractéristique de la présente invention réside dans le fait qu'elle s'applique à une composition de silice, d'oxyde de titane et d'alumine (SiO₂-TiO₂-Al₂O₃), dans laquelle la silice est présente en proportion de 84 à 86 moles %, l'oxyde de titane étant présent en proportion de 8 à 11 moles % et l'alumine étant présente en proportion de 5 à 7 moles % en se basant sur la composition totale.

Une dernière caractéristique de la présente invention est qu'elle s'applique à des verres du type silice-oxyde de titane-oxyde borique-alumine (SiO₂-TiO₂-B₂O₃-Al₂O₃). Dans cette dernière composition, la silice est présente en proportion de 63 à 87 moles %, l'oxyde de titane est présent en proportion de 1,5 à 22 moles %, le B₂O₃ est présent en proportion de 4 à 14 moles % et l'Al₂O₃ est présent en proportion de 2 à 10 moles %.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront en consultant la description détaillée qui va en être faite.

Les compositions de verre de la présente invention présentent les caractéristiques extrêmement avantageuses d'un faible coefficient de dilatation linéaire ainsi qu'une température de fusion relativement basse. Jusqu'à présent, les verres présentant une dilatation thermique voisine de zéro dans une gamme de températures comprise entre zéro et 300 °C ont été en nombre relativement restreint et, de plus, la plupart de ces verres à faible dilatation des techniques antérieures présentent des caractéristiques de fluidité relativement médiocres et, de ce fait, les fournées de ces verres étaient extrêmement difficiles à fondre à des températures praticables. La présente invention vise des verres présentant une dilatation thermique linéaire faible et en même temps pouvant être fondus à des températures raisonnables.

Les verres objets de la présente invention sont avantageux pour une variété étendue de matériels et la fabrication de nombreux objets avantageux.

Étant donné leurs propriétés excellentes, les verres de la présente invention sont particulièrement avantageux pour tous les instruments d'optique dans lesquels la nécessité de matières à faible dilatation est essentielle. De façon plus particulière, les verres de la présente invention conviennent à la fabrication de miroirs à faible dilatation destinés à être utilisés dans les télescopes astronomiques et appareils du même genre. De plus, les verres de la présente invention sont d'utilisation avantageuse en tant que matériaux de base pour les circuits imprimés où une faible dilatation thermique est essentielle, pour des blocs de jauge, ainsi que pour la fabrication de matériel de laboratoire.

Conformément à la présente invention, on a conçu des compositions de verre comportant au moins trois des produits constitutifs qui vont être énoncés avec le pourcentage indiqué basé sur la composition totale.

Produits constitutifs —	Pourcentoge en moles	
SiO ₂	60 - 94	
TiO ₂		
B_2O_3		
Al_2O_3		

Ces verres étant caractérisés par de faibles coefficients linéaires de dilatation thermique. Les compositions préférées sont celles dans lesquelles la somme de $SiO_2 + TiO_2$ est au moins de 80 moles O_2 .

Il rentre dans le cadre des verres ci-dessus décrits des verres extrêmement avantageux constitués par de la silice, de l'oxyde de titane et de l'oxyde borique présentant les produits constitutifs suivants, avec le rapport molaire indiqué:

Produits constitutifs	Pourcentage en moles
SiO_2	60 - 94
TiO ₂	
B_2O_3	0,1- 18

Les compositions préférées sont celles dans lesquelles la somme $SiO_2 + TiO_2$ est d'au moins 80 moles %, la somme de $B_2O_3 + TiO_2$ étant d'au moins 5 moles %.

Conformément à une autre caractéristique de la présente invention, on a conçu des compositions de verre à faible dilatation du genre contenant de la silice, de l'oxyde de titane et de l'alumine, basées suivant les proportions de pourcentage molaires indiquées, en se basant sur la composition totale :

Produits constitutifs	Pourcentage en moles	
SiO_2	60 - 94	
TiO ₂	1,5- 22	
Al ₂ O ₃	2 - 10	

La composition qui va suivre rentre dans le cadre de la composition précitée à titre d'aspect plus particulier de la présente invention:

Produits constitutifs	Pourcentag en moles —
$\mathrm{SiO}_2.\ldots.$	84–86
$\mathrm{TiO}_{2}^{-}\dots\dots$	
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3\ldots\ldots$	5–7

Des verres du type renfermant de la silice, de l'oxyde de titane et de l'oxyde borique, ainsi que de l'alumine constituent une autre caractéristique de la présente invention et présentent la composition ci-après, avec la composition en pourcentage molaire indiquée :

Produits constitutifs	Pourcentage en moles
SiO ₂	68 –87
TiO_2	1,5–22 4 –14
B_2O_3 Al_2O_3	2,0-10

Conformément à un mode préféré de réalisation de la présente invention, on a également conçue des compositions renfermant les produits constitutifs ci-après avec le pourcentage molaire indiqué:

Produits constitutifs —	Pourcentage en moles	
SiO ₂	87 –93	
$TiO_2B_2O_3$		

D'autres compositions préférées et conformes aux moyens généraux de la présente invention, qui sont du genre contenant de la silice, de l'oxyde de titane, de l'alumine, de l'oxyde borique renferment les produits constitutifs ci-après suivant le pourcentage molaire indiqué ci-dessous :

Produits constitutifs —	Pourcentage en moles
SiO_2	80,0-87,0
TiO_2	
Al_2O_3	3,0- 6,5
B_2O_3	4,2- 9,17

Dans la préparation des exemples qui seront décrits par la suite, les fournées sont mélangées à la main afin d'obtenir un mélange bien homogène. Des dispositifs mécaniques peuvent être aussi utilisés dans la fabrication des verres décrits. Toutes ces compositions de verre sont fondues dans des creusets en alliage platin-rhodium. On a aussi utilisé à cet effet des creusets de silice fondue. Dans les exemples cités, la dimension des lots ou fournées est variable. Un échantillon représentatif pèse 100 g. La fusion est exécutée au four électrique, dans lequel la température de fusion est, dans la plupart des cas, aux alentours de 1 600 à 1700 °C. Dans certains cas, les produits constitutifs de la fournée ont été frittés à 1500 °C, puis ensuite refroidis, broyés et refondus à 1650 °C. On a observé qu'après seize à dix-sept heures, on avait obtenu une fusion généralement suffisante pour produire un verre satisfaisant. En ce qui concerne les essais de dilatation thermique, on a fabriqué des tiges obtenues par étirage des lots

fondus, par exemple. Pour produire lesdites tiges, on plonge une tige de silice ou de mullite dans le verre en fusion pour la mise en route de l'étirage de la tige. En effectuant les essais de dilatation thermique destinés à l'accumulation des données s'appliquant aux exemples, on a utilisé un procédé de dilatométrie classique (de 0 à 300 °C) sur des éprouvettes de 100 mm de long. Un nombre limité de déterminations d'éprouvettes recuites et d'éprouvettes non recuites couvrant une gamme de température plus large ont été effectuées sur le dilatomètre Carson-Dice.

L'exemple ci-dessous servira d'illustration aux processus et aux matériaux de départ utilisés dans les fournées citées aux tableaux ci-après.

Exemple I

Composition

	Pourcentage en poids	Poids
		eg e
9,5	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9,5 réactif «Baker».

Le quartz Kona présente l'analyse	e suivante:
Al_2O_3	
Fe_2O_3	0,0034
Na ₂ O	
K ₂ O	0.0000
TiO ₂	0.004
SiO ₂	T) 1
$\mathfrak{S}_1\mathfrak{O}_2\mathfrak{.}\ldots\mathfrak{.}$, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,

L'analyse chimique du réactif Fischer indique 96 % de B₂O₃. L'analyse du TiO₂ fournie par le fabricant est la suivante :

Sels solubles dans l'eau	0,05
Arsenic (As)	0,0001
Fer (Fe)	
Plomb (Pb)	0,010
Zinc (Zn)	0,010
TiO ₂	Complément

On effectue la fusion dans un creuset de platine à 1600 °C dans un four. On observe qu'après deux heures vingt minutes, la fournée a bien fondu.

Les matériaux de départ utilisés dans l'exemple ci-desuss sont représentatifs des matières premières brutes utilisées dans la préparation des fournées décrites au tableau ci-dessous.

Le tableau ci-dessous est destiné à illustrer la

présente invention et n'est en aucune façon limitatif. Toutes les quantités des diverses quantités des produits constitutifs du verre sont exprimées en pourcentage molaire de la composition totale.

Tableau I

Type silice-alumine-oxyde de titane
(Pourcentage molaire)

α × 10 ⁷	SiO ₂	$\mathrm{Al_2O_3}$	TiO,
9,2	85,64	6,31	8,05
	84,70	5,17	10,13

Tableau II

Genre silice-oxyde borique-oxyde de titane

(Pourcentage molaire)

	T	1	
2 × 10 ⁷	SiO ₂	B ₂ O ₃	TiO ₂
15,1	82,76	13,12	4,12
12,7	85,47	10,66	3,87
15,3	82,76	13,12	4,12
10,4	87,31	8,60	4,09
4,7	91,80	4,14	4,06
2,9	87,78	4,46	7,77
0,2	92,51	0,53	6,95
	91,76	1,77	6,47
	91,18	2,65	6,16
	90,18	4,42	5,40
	93,23	5,25	1,52
	91,4	1,0	7,6
	92,06	0,62	7,32
	87,0	3,0	10,0
	80,0	11,0	9,0
	86,0	4,0	10,0
	92,0	4,0	4,0
	90,0	1,5	8,5
	89,5	1,0	9,5
ļ	82,0	6,0	12,0
	84,0	8,0	8,0
	62,0	20,0	18,0
<u> </u>			

(Voir tableau III, colonne ci-contre)

Il est bien connu que les divers composants du verre final peuvent être introduits sous diverses formes dans la masse. On peut, par exemple, utiliser les oxydes ou n'importe quelle autre forme des ingrédients à la condition qu'ils ne sont pas gênants ou nuisibles à la composition finale. De même, on peut introduire de petites quantités de divers autres additifs qui peuvent être présents comme impuretés dans les matières premières, pourvu qu'ils ne soient pas nuisibles au produit final ou à ses propriétés.

Tableau III

Type

silice-oxyde borique-alumine-oxyde de titane

(Pourcentage molaire)

α × 10 ⁷	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO,
10,8 11,0 8,6 8,6 9,8 13,1 16,7 6,7 9,9 13,9 5,5 15,7 8,0	79,70 79,70 83,91 85,91 83,21 76,13 72,45 84,62 80,88 76,05 85,13 75,0 87,0	9,17 9,17 9,05 9,03 9,57 8,75 8,34 4,29 4,65 9,37 4,59 5,0 4,5	3,13 3,13 3,13 3,09 3,08 3,27 3,00 2,85 3,12 6,36 6,40 6,27 10,0 6,5	8,00 8,00 3,95 1,97 3,95 12,12 16,36 7,97 8,11 8,17 4,00 10,0 2,0
7,9 8,7	85,0 83,0	4,5 4,5	6,5 6,5	4, 0 6,0

Le tableau ci-après indique une dilatation très faible et les caractéristiques de contraction pour un verre représentatif de l'invention ayant la composition en pourcentage :

Produits constitutifs —	Pourcentag en moles —
SiO ₂	. 92,51
B_2O_3	. 0,53
TiO_2	6,95

(Voir tableau IV et V, page suivante)

Dans la description ci-dessus les moles pour cent des divers ingrédients sont calculées par rapport à la matière de départ. En outre, les moles pour cent de B₂O₃ sont basées sur la supposition qu'il n'y a pas de perte de B₂O₃ au cours de la fabrication, perte qu'il convient d'éviter. Une faible perte par volatilisation se produit cependant pour certaines compositions.

Il est bien entendu que la présente invention peut recevoir de nombreuses variantes et modifications sans que l'on sorte de son cadre.

Tableau IV. — Courbe de dilatation

•C	CM	Temp.	Δмм	$\Delta L \times 10^{5}$	ΔL × 10 ⁴	α×1
0	10,00	0	0	0	0	_
50	9,95	0- 50	 0,5	- 0,394	- 0,202	_ 4
100	9,90	0-100	- 1,0	- 0,787	- 0,404	_ 4
150	9,90	0-150	- 1,0	- 0,787	- 0,404	_ 2
200	9,86	0-200	- 1,4	- 1,102	0,566	_ 2
250	9,86	"	- 1,4	- 1,102	- 0,566	_ 2
300	9,84	<i>"</i>	- 1,6	- 1,260	- 0,647	- 2
350	9,78	"	- 2,2	1,732	- 0,889	— 2
400	9,80	"	- 2,0	- 1,575	- 0,808	- 2
450	9,80	"	- 2,0	- 1,575	0,808	- 1
500	9,80	#	- 2,0	- 1,575	- 0,808	_ 1
550	9,80	<i>"</i>	- 2,0	1,575	- 0,808	<u> </u>
600	9,80	//	- 2,0	- 1,575	- 0,808	1
650	9,80	"	- 2,0	- 1,575	- 0,808	- 1
700	9,80	<i>"</i>	- 2,0	- 1,575	- 0,808	- 1
750	9,84	//	- 1,6	- 1,260	- 0,647	0
775	9,86	11	1,4	- 1,102	- 0,566	- 0
	•	_	1	1	1	i
					$\frac{1}{L} = 0,5133$	

 $\Delta L = 0.7874 \times 10^{-4} \Delta MM$

Tableau V. — Courbe de contraction

∘C	СМ	Temp.	Δмм	$\Delta L \times 10^4$	ΔL × 10 ⁴	α × 1
0	10,00	0	0	0	0	
50	10,07	0- 50	0,7	0,551	0,283	5,
100	10,07	0–100	0,7	0,551	0,283	2,
150	10,02	0–150	0,2	0,157	0,081	0,
200	10,02	0-200	0,2	0,157	0,081	0,
250	10,02	"	0,2	0,157	0,081	0,
300	9,98	"	- 0,2	- 0,157	- 0,081	- 0,
350	9,98	"	- 0,2	- 0,157	- 0,081	0,
400	9,98	"	- 0,2	- 0,157	- 0,081	— 0,
450	9,98	"	- 0,2	- 0,157	- 0,081	- 0,
500	9,87	"	- 1,3	- 1,024	0,526	– 1,
550	9,87	"	- 1,3	- 1,024	- 0,526	— 1,
600	9,83	"	- 1,7	- 1,339	- 0,687	— 1,
650	9,83	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	- 1,7	- 1,339	- 0,687	— 1,
700	9,83	<i>"</i>	- 1,7	- 1,339	- 0,687	- 1,
750	9,83	"	- 1,7	- 1,339	- 0,687	— 0 ,
775	9,83	"	- 1,7	- 1,339	- 0,687	_ 0 ,

 $\frac{1}{L}=0.5133$

 $\Delta L = 0.7874 \times 10^{-4} \Delta MM$

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

A. Le produit industriel nouveau que constitue un verre à faible dilatation contenant essentiellement au moins trois des composants ci-après, ceci en moles pour cent par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs	Pourcentage en moles
SiO_2	60-94
TiO_2	1,5–22
B_2O_3	0–18
AI_2O_3	0-10

Ce verre peut en outre présenter les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- 1º La somme de $SiO_2 + TiO_2$ est d'au moins 80,0 moles %;
- 2º Le verre contient essentiellement en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs	Pourcentage en moles —
SiO ₂	
TiO_2 B_2O_3	

 3° La somme de $SiO_2 + TiO_2$ est d'au moins 80,0 moles %;

 4° La somme de $B_2O_3 + TiO_2$ est d'au moins 5,0 moles %;

5º Le verre contient essentiellement en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs	Pourcentage on moles
SiO_2	6094
TiO_2	1,5-22
Al_2O_3	2–10

6º Le verre contient essentiellement en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs	Pourcentage en moles —
SiO ₂	. 84–86
TiO ₂	. 8–11
Al_2O_3	. 5–7

7º Le verre contient essentiellement en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs —	Pourcentage en moles
SiO ₂	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4-14
Ai_2O_3	2,0-10

8º Le verre contient essentiellement en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs	Pourcentage en moles	
SiO ₂	. 6,95	

9º Le verre contient essentiellement en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs	Pourcentage en moles —
SiO_2	87–93
$TiO_2 \dots \dots$	4,0-8,0
B_2O_3	0,1-2,7

10° Le verre contient essentiellement en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs	Pourcentage en moles —
SiO ₂	80,0-87,0
${ m TiO}_2$	
Al_2O_3	
B ₀ O ₂	4.2-9.17

11º Le verre contient essentiellement en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs		Pourcentage en moles	
SiO ₂ TiO ₂		8,05	

12º Le verre contient essentiellement en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

Produits constitutifs	Pourcentage en moles
SiO ₂	
TiO_2	
Al_2O_3	5,17

B. A titre de produits industriels nouveaux les articles en verre obtenus à partir de la composition décrite sous A, 2°, 5°, 6°, 8° et 9° et plus particulièrement :

13º Des miroirs astronomiques fabriqués avec les compositions indiquées sous A, 2º, 5º et 6º, ainsi que des télescopes astronomiques contenant des miroirs ou lentilles de ce type;

C. Un procédé pour fabriquer un verre à faible dilatation, contenant au moins trois des composants ci-après indiqués en moles pour cent, par rapport à la composition totale :

•	11.404.11	
Produits constitutifs	Pourcentage en moles	
SiO_2	. 60–94	
TiO_2	. 1,5–22	
B_2O_3		
Al_2O_3	. 0–10	

procédé caractérisé par le fait qu'on fait fondre du quartz Kona, du dioxyde de titane, qualité de réactif, et l'autre ingrédient également, en qualité de réactif, dans un creuset de platine placé dans un four à 1 600 °C pendant au moins deux heures, afin d'obtenir une masse de verre fondu homogène.

Société dite : OWENS-ILLINOIS, INC.

Par procuration:
Alain Casalonga