

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2010 (01.07.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/072566 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C03B 5/033 (2006.01) *C03B 5/43* (2006.01)
C03B 5/167 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066705
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2009 (09.12.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2008 061 871.3
15. Dezember 2008 (15.12.2008) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Quarzstrasse 8, 63450 Hanau (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRANZ, Bernhard** [DE/DE]; Kleebergstrasse 2, 35398 Gießen (DE). **WHIPPEY, Nigel** [GB/DE]; Trieler Ring 66c, 63500 Seligenstadt (DE). **BECKER, Joerg** [DE/DE]; Waldstrasse 16,

61194 Niddatal (DE). **LEBER, Helmut** [DE/DE]; Falckenring 8, 63454 Hanau (DE).

(74) Anwalt: **STAUDT, Armin**; Auf der Mauer 8, 63674 Altenstadt (DE).

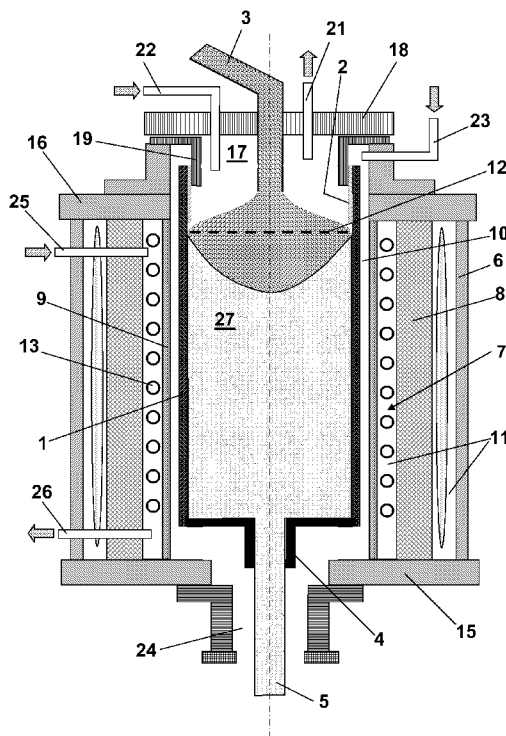
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MELTING CRUCIBLE FOR USE IN A CRUCIBLE DRAWING METHOD FOR QUARTZ GLASS

(54) Bezeichnung : SCHMELZTIEGEL FÜR DEN EINSATZ IN EINEM TIEGELZIEHVERFAHREN FÜR QUARZGLAS



(57) Abstract: In a known melting crucible for use in a crucible drawing method, it is provided that the interior face of the crucible wall facing a crucible interior space is covered at least partially with a protective layer made of a noble metal. The known melting crucible does not have good corrosion resistance with respect to the quartz glass melt, but the material costs are high because of the expensive coating metals. In order to provide a melting crucible for use in a crucible drawing method for quartz glass that exhibits good corrosion resistance at low material costs, it is proposed that the protective layer (2) be composed of a gas-tight, oxidic material that is not subject to a phase transition in the temperature range of 20°C to 1800°C, and that the crucible interior space (17) have a gas space (17) above the quartz glass mass (27) to be held, and that the protective layer (2) be provided exclusively on the surface of the melting crucible interior face adjacent to the gas space (17).

(57) Zusammenfassung: Bei einem bekannten Schmelztiegel für den Einsatz in einem Tiegelziehverfahren, ist vorgesehen, dass die einem Tiegelinnenraum zugewandte Innenseite der Tiegelwandung mindestens teilweise mit einer Schutzschicht aus einem Edelmetall bedeckt ist. Der bekannte Schmelztiegel weist zwar eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber der Quarzglasschmelze auf, jedoch sind die Materialkosten wegen der teuren Beschichtungsmetalle hoch. Um einen Schmelztiegel

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/072566 A1



SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

für den Einsatz in einem Tiegelziehverfahren für Quarzglas bereitzustellen, der bei geringeren Materialkosten eine gute Korrosionsbeständigkeit zeigt, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass die Schutzschicht (2) aus einem gasdichten, oxidischen Werkstoff besteht, der im Temperaturbereich von 20 °C bis 1800 °C keiner Phasenumwandlung unterliegt, und dass der Tiegelinnenraum (17) oberhalb der aufzunehmenden Quarzglasmasse (27) einen Gasraum (17) aufweist, und dass die Schutzschicht (2) ausschließlich auf der an den Gasraum (17) angrenzenden Oberfläche der Schmelztiegel-Innenseite vorgesehen ist.

Schmelztiegel
für den Einsatz in einem Tiegelziehverfahren für Quarzglas

5 **Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Schmelztiegel für den Einsatz in einem Tiegelziehverfahren, der einen Tiegellinnenraum zur Aufnahme einer erweichten Quarzglasmasse aufweist, der von einer Wandung aus Wolfram, Molybdän, Niob oder Tantal oder einer hochtemperaturbeständigen Legierung dieser Metalle begrenzt ist, wobei die Wandung eine dem Tiegellinnenraum zugewandte Innenseite aufweist, welche mindestens teilweise mit einer Schutzschicht bedeckt ist.

Stand der Technik

Schmelztiegel dieser Art werden in Tiegelziehverfahren für die Herstellung zylinderförmiger Bauteile aus Quarzglas mit beliebigem Querschnittsprofil eingesetzt.

15 Ein derartiger Schmelztiegel ist aus der EP 1 160 208 A2 bekannt. Dem Schmelztiegel wird von oben kontinuierlich körniges SiO₂-Ausgasungsmaterial zugeführt und bei hoher Temperatur (> 2050 °C) unter reduzierend wirkendem Schutzgas (Wasserstoff) erweicht, so dass sich eine zähflüssige Quarzglasmasse ausbildet, die im unteren Bereich des Schmelztiegels über eine im Bodenbereich des Tiegels vorgesehene Ziehdüse nach unten in Form eines Quarzglasrohres abgezogen wird. Für die Zufuhr des teilchenförmigen Rohmaterials ist ein Schütttrichter vorgesehen, der in den Schmelztiegel hineinragt, und dessen unteres Ende oberhalb der Oberfläche der zähflüssigen Glasmasse (im Folgenden als „Schmelzoberfläche“ bezeichnet) endet.

25 Die eingesetzten Schmelztiegel-Werkstoffe sind in der Regel Wolfram (W), Molybdän (Mo) oder Legierungen davon. Allerdings sind diese refraktären Metalle nicht vollkommen korrosionsbeständig und neigen bei hoher Temperatur zur Reaktion mit Sauerstoff oder anderen gasförmigen Reaktanten, wie etwa Chlorver-

bindungen, die aus Reinigungsprozessen des körnigen SiO₂-Rohmaterials in den Tiegelraum eingeschleppt werden können oder die als Zersetzungsprodukte aus dem Rohmaterial freigesetzt werden. Durch Reaktion mit dem Metall der Tiegelwandung bilden sich flüchtige Metallverbindungen, die von der Tiegelwandung
5 entweichen und in der reduzierenden Schmelztiegel-Atmosphäre wieder zu feinteiligem Metall reduziert werden. Das Metall gelangt in die Quarzglasschmelze, oder es reichert sich vorwiegend an der Tiegelwandung und im Bodenbereich des Schmelztiegels an, von wo es von diskontinuierlich mit dem Schmelzfluss der Glasschmelze in konzentrierter Form abgezogen wird und sich - dann in Form
10 nicht gelöster Metalloxidpartikel - in der Quarzglasschmelze als Schlieren oder Verfärbungen des Quarzglasstrangs bemerkbar macht und zu Ausschuss führen kann.

Schmelztiegel aus hochschmelzenden Metallen der Gruppe Iridium, Rhenium, Osmium und Ruthenium zeigen zwar eine wesentlich bessere Korrosionsbeständigkeit gegenüber der Quarzglasschmelze, sie sind jedoch sehr teuer. Als Alternative wurde vorgeschlagen, nur die Innenseite eines ansonsten aus Wolfram oder Molybdän bestehenden Schmelztiegels durch eine Schutzschicht aus Edelmetall vor dem korrosiven Angriff zu schützen. Schmelztiegel dieser Art sind beispielsweise aus der oben bereits genannten EP 1 160 208 A2 sowie aus der EP 1
15 355 861 B1 und aus der US 6,739,155 B1 bekannt. Dabei wird die Innenseite eines Wolfram-Tiegels mit einer Schutzschicht aus Iridium, Rhenium, Osmium oder Legierungen dieser Metalle versehen. Die Schutzschicht ist entweder mit der Tiegelwandung metallurgisch verbunden oder sie bildet ein separates Einsatzteil, das an der Tiegelwandung anliegt und an dieser mechanisch fixiert ist. Typische
20 Dicken derartiger Schutzschichten liegen im Bereich von 0,5 mm bis 1,27 mm.

Aus der US 4,806,385 A ist eine Schutzschicht für ein Bauteil aus Molybdän bekannt, das hoher Temperatur unter korrosiven Bedingungen widersteht. Bei dem Molybdän-Bauteil handelt es sich beispielsweise um Elektroden für den Einsatz in Glasschmelzen. Die Schutzschicht wird lagenweise durch Plasmaspritzen eines
30 Pulvergemisches aus Molybdän und Al₂O₃ erzeugt, wobei der Al₂O₃-Anteil von innen nach außen zunimmt.

Technische Aufgabe

Die zuletzt beschriebenen Schmelztiegel weisen eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber Quarzglasschmelzen auf. Die Materialkosten für die Herstellung der Tiegel sind wegen der teuren Beschichtungsmetalle für die Herstellung der Schutzschicht jedoch sehr hoch.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Schmelztiegel für den Einsatz in einem Tiegelziehverfahren für Quarzglas bereitzustellen, der bei geringeren Materialkosten eine gute Korrosionsbeständigkeit zeigt.

- 10 Diese Aufgabe wird ausgehend von einem Schmelztiegel der eingangs genannten Gattung erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Schutzschicht aus einem gasdichten, oxidischen Werkstoff besteht, der im Temperaturbereich von 20 °C bis 1800 °C keiner Phasenumwandlung unterliegt, und dass der Tiegelinnenraum oberhalb der aufzunehmenden Quarzglasmasse einen Gasraum aufweist, und
- 15 dass die Schutzschicht ausschließlich auf dem an den Gasraum angrenzenden Oberfläche der Schmelztiegel-Innenseite vorgesehen ist.

Die Tiegelwandung besteht im Wesentlichen aus einem hochtemperaturbeständigen Metall, wobei außer Wolfram auch Niob, Molybdän und Tantal in Betracht kommen. Zumindest die im Kontakt mit der heißen Gasatmosphäre stehende Innenwandung des Tiegels ist ganz oder teilweise mit einer möglichst dichten

20 Schutzschicht versehen, die aus einem oxidischen Werkstoff besteht.

Die Schutzschicht vermindert die Einwirkung korrosiver Gase, insbesondere von Sauerstoff und chlorhaltigen Verbindungen, auf die Tiegel-Innenwandung und vermindert so den Eintrag von Tiegelmetall in die Quarzglasmasse. Im Vergleich

25 zu den bekannten Schmelztiegeln mit Edelmetallauskleidung ist der zur Herstellung der verwendete Werkstoff jedoch oxidischer Natur und dadurch besonders kostengünstig.

Wichtig ist, dass die Schutzschicht beim Aufheizen oder während des Einsatzes des Schmelztiegels wenigstens im Gasraum oberhalb der Quarzglasmasse nicht

abplatzt. Die Maximaltemperatur beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Schmelztiegels liegt typischerweise im Bereich von 2000 °C und 2300°C, wobei der Gasraum oberhalb der erweichten Quarzglasmasse deutlich geringere Temperaturen um 500 °C aufweist. Die metallische Tiegelwandung kann sich jedoch
5 auch im Bereich des Gasraums durch Wärmeleitung aufheizen, so dass nur solche Oxide zur Ausbildung der Schutzschicht geeignet sind, die bis zu einer Temperatur von etwa 1800 °C keiner Phasenumwandlung unterliegen, und demnach auch unterhalb dieser Temperatur nicht aufschmelzen.

Der Tiegelinnenraum weist oberhalb der aufzunehmenden Quarzglasmasse einen
10 Gasraum auf, wobei die Schutzschicht ausschließlich auf der an den Gasraum angrenzenden Oberfläche der Schmelztiegel-Innenseite vorgesehen ist.

In der Regel ist bereits vor dem bestimmungsgemäßen Einsatz des Schmelztiegels die voraussichtliche Schmelzbathöhe der erweichten Quarzglasmasse in etwa bekannt. Aus Gründen der Prozessstabilität wird die Schmelzbathöhe auch
15 während des Einsatzes bevorzugt in etwa konstant gehalten.

Die erweichte Quarzglasmasse kann die oxidische Schutzschicht auflösen. Eine Schutzschicht, die unterhalb des Schmelzspiegels endet, wird daher mit der Zeit abgetragen. Dabei gelangen die in der Schutzschicht enthaltenden Elemente und etwaige Verunreinigungen in die Quarzglasmasse. Dies ist in der Regel akzeptabel,
20 solange die Auflösung der Schutzschicht während des Einfahrens des Ziehofens erfolgt und eine lange Einfahrdauer akzeptabel ist, also bei großen Chargen. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass die danach verbleibende, nicht aufgelöste Schutzschicht ziemlich genau am Schmelzspiegel endet. Daher ist es
25 unschädlich oder sogar bevorzugt, wenn die Schutzschicht von Anfang an so ausgelegt ist, dass sie in die Quarzglasmasse hineinragt.

Bei der erfindungsgemäßen Ausführungsform des Schmelztiegels ist jedoch vorgesehen, dass die Schutzschicht von Anfang an, das heißt, vor dem bestimmungsgemäßen Einsatz des Schmelztiegels, nur im Gasraum vorgesehen ist, und demnach mit der Quarzglasschmelze nicht in Berührung kommt.

Die Schutzschicht endet genau an der vorbestimmten Schmelzbadhöhe oder etwas darüber, wobei im erstgenannten Fall Schwankungen des Schmelzspiegels ein Auflösen der Schutzschicht über eine gewisse, wenn auch geringe Höhe bewirken können, und im zuletzt genannten Fall ein kleiner Flächenbereich mit nicht
5 geschützter Tiegelwandung in Kauf genommen werden muss. Je kleiner dieser Flächenbereich gehalten werden kann, umso geringer ist der korrosive Angriff durch die Gasatmosphäre. Ein ungeschützter Flächenbereich mit einer Höhe um 2 cm ist in der Regel akzeptabel.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Schmelztiegels ist darin zu sehen,
10 dass nur ein verhältnismäßig kleiner Flächenbereich zu beschichten ist, nämlich derjenige Flächenbereich der Schmelztiegel-Innenseite, der mit der korrosiven Atmosphäre im Gasraum in Kontakt kommt. Daher ist vorzugsweise vorgesehen, dass die mit der Schutzschicht versehene Oberfläche weniger als 30 %, vorzugsweise weniger als 25 %, der gesamten Innenseiten-Oberfläche ausmacht.

15 Es hat sich als günstig erwiesen, wenn die Schutzschicht ein Oxid aus folgender Gruppe enthält: Aluminium, Magnesium, Yttrium, Zirkonium und Seltenerdmetalle.

Die Oxide oder Mischoxide dieser Metalle zeigen eine gute Haftung auf Tiegeloberflächen, insbesondere aus Wolfram. Unter dem Begriff „Seltene Erden“ werden hier die Lanthaniden (einschließlich Lanthan) sowie Sc und Y zusammenge-
20 fasst. Im Fall von Zirkoniumoxid wird stabilisiertes ZrO_2 bevorzugt, welches eine gewisse Menge an Y_2O_3 enthält.

Besonders bewährt hat sich dabei eine aus Al_2O_3 bestehende Schutzschicht.

Al_2O_3 ist Bestandteil von natürlich vorkommenden Quarzglasrohstoffen und für die meisten Anwendungen des Quarzglases unschädlich. Dies gilt gleichermaßen
25 für ZrO_2 , das als Dotierstoff bis zu einem Gehalt von 0,7 Gew.-% für viele Anwendungen von Quarzglas akzeptabel und spezifiziert ist.

Das Dotieren mit Al_2O_3 bewirkt eine Erhöhung der Viskosität des Quarzglases, was sogar erwünscht sein kann. Daher ist eine gewisse Anreicherung der Quarzglasmasse mit dem aus der Schutzschicht eingetragenen Al_2O_3 in aller Regel un-

schädlich. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Aluminiumoxid liegt im Bereich von $5,5$ bis $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und damit in der Größenordnung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Wolfram ($4,3$ bis $4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Molybdän ($5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Die ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten tragen zu einer
5 guten Haftung der Schicht an der Tiegelwandung bei.

In dem Zusammenhang hat es sich auch als günstig erwiesen, wenn die Schutzschicht eine mittlere Schichtdicke im Bereich von $50 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von $100 \mu\text{m}$ und $200 \mu\text{m}$ aufweist.

Die Schutzschicht wirkt als Diffusionssperre für den Zutritt korrosiver Gase zur
10 Wandung des Tiegelbasiskörpers. Die Funktion als Diffusionssperrschicht ist umso ausgeprägter, je dicker die Schutzschicht ist. Andererseits nimmt mit zunehmender Dicke der Schutzschicht auch die Gefahr von Abplatzungen aufgrund Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Tiegelwandung zu. Im Hinblick hierauf haben sich Schichtdicken im Bereich von 50 bis
15 $500 \mu\text{m}$, insbesondere solche im Bereich von 100 bis $200 \mu\text{m}$, als geeigneter Kompromiss erwiesen.

Die Schutzschicht ist vorzugsweise durch thermisches Spritzen erzeugt.

Beim thermischen Spritzen werden oxidische oder leicht oxidierbare metallische Ausgangspulverteilchen in Form einer fluiden Masse, wie etwa als fließfähiges
20 Pulver, Sol oder Suspension (Dispersion) einem Energieträger zugeführt darin mindestens teilweise aufgeschmolzen und mit hoher Geschwindigkeit auf die zu beschichtende Tiegeloberfläche geschleudert. Der Energieträger ist in der Regel eine Brenngas-Sauerstoff-Flamme oder ein Plasmastrahl, kann aber auch als Lichtbogen, Laserstrahl oder dergleichen ausgebildet sein.

25 Besonders bevorzugt ist eine durch Plasmaspritzen erzeugte Schutzschicht.

Das hochenergetische Plasmaspritzverfahren ermöglicht einen vergleichsweise hohen Energieeintrag sowie eine hohe Geschwindigkeiten beim Aufschleudern der auf- oder angeschmolzenen Ausgangspulverteilchen auf die zu beschichtende Oberfläche. Dadurch lassen sich in kurzer Zeit verhältnismäßig dicke und fest

haftende Schutzschichten erzeugen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff in der Plasmaflamme können außerdem metallische Ausgangspulverteilchen eingesetzt werden, die in der Plasmaflamme oder während des Ablagerns auf der Oberfläche oxidiert werden. Dabei können besonders feine Partikel eingesetzt werden,
5 was die Herstellung dünner Schutzschichten erleichtert.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigt

Figur 1 eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schmelzriegels in
10 einem Ziehofen zur Herstellung von Quarzglasrohren.

Vorversuch

In einem Vorversuch wurden auf Platten aus Wolfram durch Vakuum-Plasmaspritzen (VPS-Verfahren) jeweils mit einer oxidischen Schutzschicht versehen. Dabei wurden die Beschichtungsparameter variiert. Als Ausgangssubstanz
15 für die Schutzschichten wurden verschiedene oxidische Pulver mit einer Körnung im Bereich zwischen 10 und 100 µm eingesetzt.

Die so mit unterschiedlichen Schutzschichten versehenen W-Platten wurden anschließend auf eine Temperatur von 1800 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 40 Tage lang in einer Atmosphäre aus Wasserstoff mit 1 Vol.-% HCl gehalten.
20 Danach wurden die Platten abgekühlt und der Zustand der Schutzschichten und die Qualität der Grenzfläche zwischen Plattenkörper und dem jeweiligen Schichtwerkstoff anhand von Schliffbildern beurteilt. Die chemische Zusammensetzung, die mittlere Schichtdicke und andere qualitativ beurteilte Eigenschaften der oxidischen Schutzschichten sind aus Tabelle 1 ersichtlichen.

Tabelle 1

Ver- such	Schutzschicht		
	Zusammensetzung	Dicke [μm]	Ergebnis
1	100 % Al_2O_3	150	gute Haftung, Schicht ist dicht; geringe Korrosion
2	50% Al_2O_3 50% MgO	100	akzeptable Haftung; Korrosion in geringem Umfang,
3	100 % Y_2O_3	150	Gute Haftung; Schicht ist dicht; keine nennenswerte Korrosion
4	100 % stabilisiertes ZrO_2	200	Gute Haftung; Schicht ist dicht; Löcher an der Phasengrenze

Einsatz des erfindungsgemäßen Schmelztiegels in einem Ziehofen

- 5 Auf der Innenwandung eines Tiegelbasiskörpers aus Wolfram wurde die beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Schmelztiegels zu erwartende Schmelzbadhöhe der weichen Quarzglasmasse durch eine umlaufende Linie markiert. Der Oberflächenbereich oberhalb dieser Linie ausmacht, wurde durch Vakuum-Plasmaspritzen (VPS-Verfahren) mit einer im Mittel 150 μm dicken Schutzschicht
- 10 aus reinem Al_2O_3 beschichtet. Der so beschichtete Tiegel wurde in einen Ziehofen eingesetzt, wie er im Folgenden anhand **Figur 1** näher beschrieben wird.

Der Ziehofen umfasst den Schmelztiegel 1 aus Wolfram, in den von oben über einen Zufuhrstutzen kontinuierlich SiO_2 -Körnung 3 eingefüllt wird. Im Bodenbereich des Schmelztiegels 1 ist eine Ziehdüse 4 eingesetzt, durch die erweichte

15 Quarzglasmasse 27 austritt und als Strang 5 abgezogen wird.

Der Schmelztiegel 1 ist von einem wassergekühlten Ofenmantel 6 unter Beibehaltung eines Ringspalts 7 umgeben, der durch eine Trennwand 9 aus Molybdän, die im Bereich ihrer beiden Stirnseiten gegenüber einer Bodenplatte 15 und einer Deckplatte 16 des Ofenmantels 6 abgedichtet ist, in einen innenliegenden Ringraum 10 und in einen außenliegenden Ringraum 11 aufgeteilt wird.

Innerhalb des außenliegenden Ringraums 11 ist eine poröse Isolationsschicht 8 aus oxidischem Isolationsmaterial untergebracht, und innerhalb des außenliegenden Ringraums 11 ist eine Widerstandsheizeinrichtung 13 zum Erhitzen des Schmelztiegels 1 vorgesehen.

- 10 Der Schmelztiegel 1 umschließt einen Gasraum 17 oberhalb der erweichten Quarzglasmasse 27, der ebenfalls gegenüber der Umgebung mittels einer Abdeckung 18 und einem Dichtelement 19 abgedichtet ist. Die Abdeckung 18 ist mit einem Einlass 21 und einem Auslass 22 für ein Tiegelinnenraum-Gas in Form von reinem Wasserstoff versehen.
- 15 Ebenso ist der innenliegende Ringraum 10 im oberen Bereich mit einem Gaseinlass 23 für reinen Wasserstoff versehen. Nach unten hin ist der innenliegende Ringraum 10 offen, so dass der Wasserstoff über die Bodenöffnung 24 des Ofenmantels 6 entweichen kann.

Der außenliegende Ringraum 11 weist im Bereich des oberen Endes einen Einlass 25 für ein Schutzgas in Form eines Stickstoff-Wasserstoffgemischs (5 Vol.-% H₂) auf und in seinem unteren Bereich einen Auslass 26 für das Schutzgas. Das Schutzgas durchströmt die poröse Isolationsschicht 8 und die umströmt die Außenwandung der Trennwand 9.

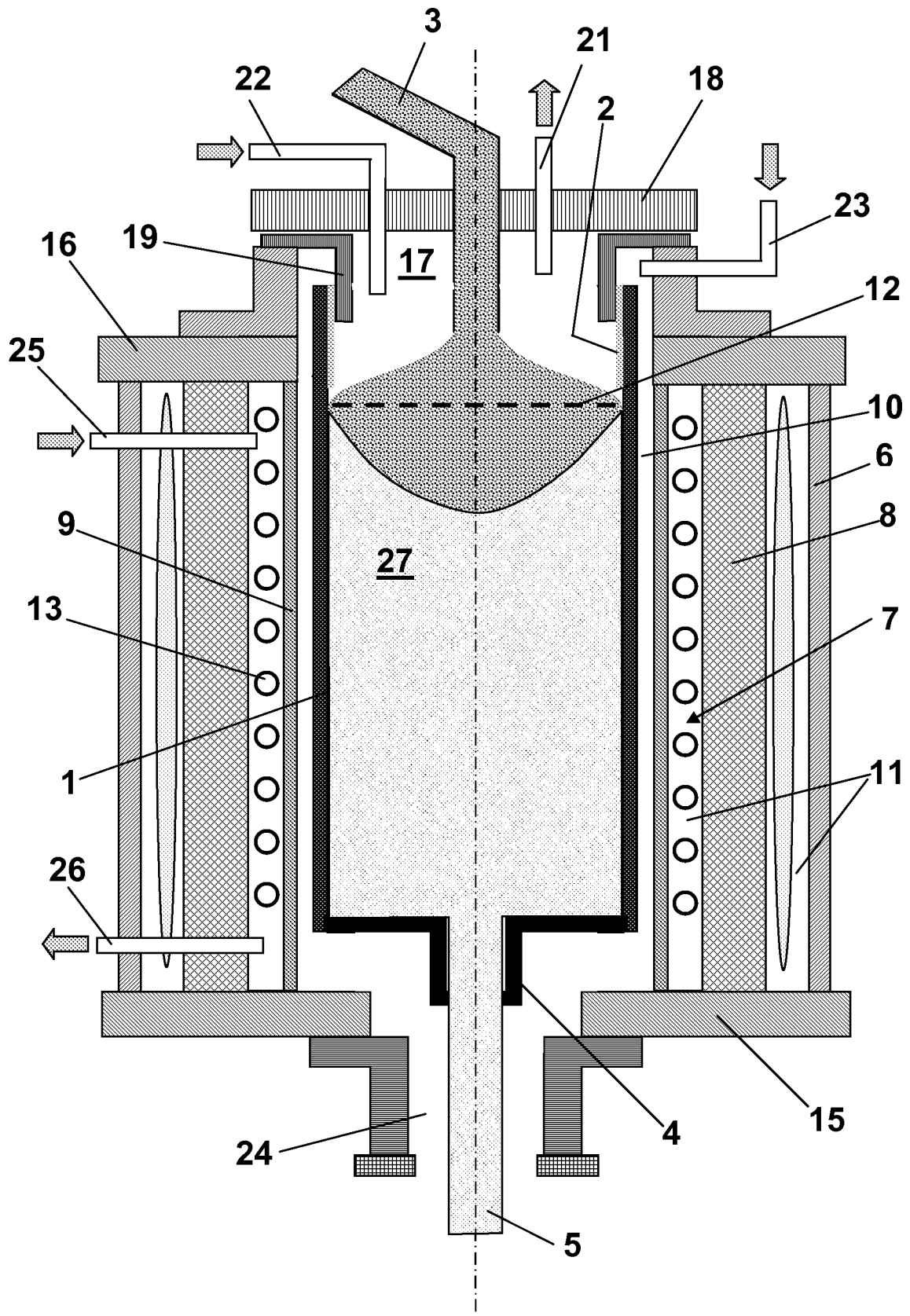
Der Gasraum 17 endet am „Schmelzspiegel“ der Quarzglasmasse 27, der durch die gestrichelte Linie 12 angedeutet ist. Der an den Gasraum 17 angrenzende Oberflächenbereich der Schmelztiegel-Innenwandung, der etwa 20 % der gesamten Innenoberfläche des Schmelztiegels 1 ausmacht, ist fast vollständig mit der Schutzschicht 2 aus Al₂O₃ versehen. Die Schutzschicht 2 erstreckt sich von einer Höhe von knapp oberhalb (ca. 2 cm) des Schmelzspiegels 12 bis unter das Dicht-

element 19. Somit hat die Atmosphäre innerhalb des Gasraums 17 keinen oder allenfalls einen geringen Zugang zu freier Wolfram-Oberfläche.

Patentansprüche

1. Schmelztiegel für den Einsatz in einem Tiegelziehverfahren, der einen Tiegelinnenraum (17) zur Aufnahme einer erweichten Quarzglasmasse (27) aufweist, der von einer Wandung (1) aus Wolfram, Molybdän, Niob oder Tantal oder einer hochtemperaturbeständigen Legierung dieser Metalle begrenzt ist, wobei die Wandung (1) eine dem Tiegelinnenraum (17) zugewandte Innenseite aufweist, welche mindestens teilweise mit einer Schutzschicht (2) bedeckt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (2) aus einem gasdichten, oxidischen Werkstoff besteht, der im Temperaturbereich von 20 °C bis 1800 °C keiner Phasenumwandlung unterliegt, und dass der Tiegelinnenraum oberhalb der aufzunehmenden Quarzglasmasse (27) einen Gasraum (17) aufweist, und dass die Schutzschicht (2) ausschließlich auf dem an den Gasraum (17) angrenzenden Oberfläche der Schmelztiegel-Innenseite vorgesehen ist.
2. Schmelztiegel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mit der Schutzschicht (2) versehene Oberfläche weniger als 30 %, vorzugsweise weniger als 25 %, der gesamten Innenseiten-Oberfläche ausmacht.
3. Schmelztiegel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (2) ein Oxid aus folgender Gruppe enthält: Aluminium, Magnesium, Yttrium, Zirkonium und Seltenerdmetalle.
4. Schmelztiegel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (2) aus Al_2O_3 besteht.
5. Schmelztiegel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (2) eine mittlere Schichtdicke im Bereich von 50 μm bis 500 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 100 μm und 200 μm aufweist.

6. Schmelztiegel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (2) durch thermisches Spritzen, vorzugsweise durch Plasmaspritzen, erzeugt ist.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/066705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03B5/033 C03B5/167 C03B5/43

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 739 155 B1 (GIDDINGS ROBERT ARTHUR [US] ET AL) 25 May 2004 (2004-05-25) cited in the application column 1, line 66 - column 2, line 5; figures 1,2 column 2, lines 52-57 column 3, lines 12-20 column 5, lines 32-53	1-6
A	US 4 806 385 A (TIMMONS GEORGE A [US]) 21 February 1989 (1989-02-21) cited in the application column 1, lines 24-63; example 1	1-6
A	US 2 683 305 A (GOETZEL CLAUS G) 13 July 1954 (1954-07-13) column 1, line 1 - column 2, line 41	1-6
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2010

Date of mailing of the international search report

23/02/2010

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Creux, Sophie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/066705

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 788 121 A2 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 23 May 2007 (2007-05-23) paragraph [0002]; claims 1,3,4 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/066705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6739155	B1	25-05-2004	US 2005072191 A1 07-04-2005
US 4806385	A	21-02-1989	NONE
US 2683305	A	13-07-1954	NONE
EP 1788121	A2	23-05-2007	JP 2007136553 A 07-06-2007 KR 20070053608 A 25-05-2007 SG 132582 A1 28-06-2007 US 2007116972 A1 24-05-2007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C03B5/033 C03B5/167 C03B5/43

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C03B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 739 155 B1 (GIDDINGS ROBERT ARTHUR [US] ET AL) 25. Mai 2004 (2004-05-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 2, Zeile 5; Abbildungen 1,2 Spalte 2, Zeilen 52-57 Spalte 3, Zeilen 12-20 Spalte 5, Zeilen 32-53	1-6
A	US 4 806 385 A (TIMMONS GEORGE A [US]) 21. Februar 1989 (1989-02-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeilen 24-63; Beispiel 1	1-6
A	US 2 683 305 A (GOETZEL CLAUS G) 13. Juli 1954 (1954-07-13) Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 41	1-6
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Februar 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/02/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Creux, Sophie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 788 121 A2 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 23. Mai 2007 (2007-05-23) Absatz [0002]; Ansprüche 1,3,4 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 6739155	B1	25-05-2004	US 2005072191 A1	07-04-2005
US 4806385	A	21-02-1989	KEINE	
US 2683305	A	13-07-1954	KEINE	
EP 1788121	A2	23-05-2007	JP 2007136553 A	07-06-2007
			KR 20070053608 A	25-05-2007
			SG 132582 A1	28-06-2007
			US 2007116972 A1	24-05-2007