

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03B 5/02 (2006.01)

C03B 5/193 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380104848.9

[45] 授权公告日 2008年2月13日

[11] 授权公告号 CN 100368326C

[22] 申请日 2003.12.2

[21] 申请号 200380104848.9

[30] 优先权

[32] 2002.12.6 [33] DE [31] 10257049.3

[86] 国际申请 PCT/EP2003/013576 2003.12.2

[87] 国际公布 WO2004/052797 德 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.2

[73] 专利权人 肖特股份公司

地址 德国美因茨

[72] 发明人 M·莱斯特 U·科尔贝格

W·基弗 S·尼特根斯

A·彭克特 S·沃尔夫

N·祖尔格斯

[56] 参考文献

WO0153222A1 2001.7.26

WO0114265A 2001.3.1

审查员 焦磊

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书6页 说明书21页 附图1页

[54] 发明名称

生产硼硅酸盐玻璃,硼酸盐玻璃和结晶含硼材
料的工艺

[57] 摘要

为了能够生产具有高纯度和均匀性的低碱材料,本发明提供了生产含硼酸盐,低碱材料的工艺,其中使用交变电磁场直接在器具中感应加热含硼的熔融材料,而且其中该熔融材料包含至少一种金属离子的化合价至少为2的金属氧化物作为组分,该金属氧化物的数量比至少为25mol%,且该熔融材料中二氧化硅与硼酸盐的物质质量比率小于或等于0.5。

1. 用于生产低碱金属的含硼酸盐材料的工艺,其中使用交变电磁场直接在器具中感应加热含硼的熔融材料,而且其中该熔融材料包含至少 25mol%的至少一种其金属离子的化合价至少为 2 的金属氧化物作为组分,且 $B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.5 。
2. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于使用高频场直接对该熔体进行感应加热。
3. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于使用频率范围为 50kHz 至 1500kHz 的交变电磁场直接对该熔体进行感应加热。
4. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于该低碱金属的含硼酸盐材料包括硼酸盐玻璃或具有高硼酸含量的硼硅酸盐玻璃。
5. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于熔融材料中含碱金属的化合物的物质量小于 2mol%。
6. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于该器具包括在其中熔炼熔融材料的凝壳坩埚。
7. 权利要求 6 中所要求的工艺,其中在凝壳坩埚中熔炼熔融材料,该坩埚壁包含彼此隔开的冷却管,且该管壁的间隔为 2mm 至 4mm。
8. 权利要求 6 中所要求的工艺,其特征在于将该凝壳坩埚的冷却管短路。
9. 权利要求 8 中所要求的工艺,其特征在于将所述管子在一个部位进行短路。
10. 权利要求 8 中所要求的工艺,其特征在于将所述管子在它们的末端进行短路。
11. 权利要求 6 中所要求的工艺,其特征在于该冷却管包括由铂,铂合金或铝制成管子。
12. 权利要求 6 中所要求的工艺,其特征在于用铂层或铂合金层包覆该凝壳坩埚的管子。

13. 权利要求 6 中所要求的工艺,其特征在于用塑料包覆该凝壳坍塌的管子。

14. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于以丸粒的形式加入配合料。

15. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于当该配合料熔化时对熔体进行搅拌。

16. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于向熔体中吹入气体。

17. 权利要求 15 中所要求的工艺,其特征在于向熔体中引入吹泡管并通过该吹泡管的喷嘴向熔体中吹入气体。

18. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于对熔融材料进行澄清。

19. 权利要求 18 中所要求的工艺,其特征在于在至少两个串联的器具中熔化配合料然后澄清熔融配合料。

20. 权利要求 18 中所要求的工艺,其特征在于在同一器具中熔化配合料然后澄清熔融配合料。

21. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于在器具中间歇式熔炼该熔融材料。

22. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于在器具中连续熔炼该熔融材料。

23. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于该熔融材料具有如下组成:

B_2O_3	15 至 75mol%
SiO_2	0 至 40mol%
$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$	0 至 25mol%
$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$	15 至 85mol%
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 20mol%, 和
$\Sigma M(I)_2O,$	小于 0.50mol%

而且其中

M(I) = Li, Na, K, Rb, Cs,

M(II) = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Cu,

M(III) = Sc, Y, ⁵⁷La-⁷¹Lu, Bi,

M(IV) = Ti, Zr, Hf,

M(V) = Nb, Ta,

M(VI) = Mo, W.

24. 权利要求 23 中所要求的工艺,其特征在于熔融材料中 B₂O₃ 的含量是 15 至 75mol%且 B₂O₃/(B₂O₃+SiO₂)摩尔比>0.52。

25. 权利要求 23 中所要求的工艺,其中该熔融材料中:

B₂O₃ 的含量是 20 至 70mol%,

而 $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 的含量是 15 至 80mol%,

且 B₂O₃/(B₂O₃+SiO₂)摩尔比>0.55。

26. 权利要求 23 中所要求的工艺,其特征在于该熔融材料中:

B₂O₃ 的含量是 28 至 70mol%,

B₂O₃+SiO₂ 的含量是 50 至 73mol%,

Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ 的含量是 0 至 10mol%,

而 $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 的含量是 27 至 50mol%,

且 B₂O₃/(B₂O₃+SiO₂)摩尔比>0.55。

27. 权利要求 26 中所要求的工艺,其特征在于为该熔融材料选择如下组成:

B₂O₃ 36 至 66mol%,

SiO₂ 0 至 40mol%,

B₂O₃+SiO₂ 55 至 68mol%,

Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ 0 至 2mol%,

$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 27 至 40mol%, 和

$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ 0 至 15mol%, 且

B₂O₃/(B₂O₃+SiO₂)摩尔比>0.65。

28. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于该熔融材料具有如下组成:

B_2O_3	45 至 66mol%,
SiO_2	0 至 12mol%,
$B_2O_3+SiO_2$	55 至 68mol%,
$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$	0 至 0.5mol%,
$\Sigma M(II)O$	0 至 40mol%
$\Sigma M_2(III)O_3$	0 至 27mol%,
$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$	27 至 40mol%, 和
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 15mol%, 且

其中

$B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.78

这里 $M(II) = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb$ 。

29. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于该熔融材料具有如下组成:

B_2O_3	30 至 75mol%,
SiO_2	<1 mol%,
$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$	0 至 25mol%,
$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$	20 至 85mol%, 和
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 20mol%, 且

其中

$B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.90 。

30. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于该熔融材料具有如下组成:

B_2O_3	20 至 50mol%,
SiO_2	0 至 40mol%,
$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$	0 至 25mol%,
$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$	15 至 80mol%, 和
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 20mol%, 且

其中

$B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.52 。

31. 权利要求 30 中所要求的工艺,其特征在于 $B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.55 。

32. 权利要求 30 中所要求的工艺,其特征在于物质的量为:

$\Sigma M(II)O$ 15 至 80mol%, 和

$M_2(III)O_3$ 0 至 5mol%, 且

$B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.60 。

33. 权利要求 30 中所要求的工艺,其特征在于选自 Al_2O_3 , Ga_2O_3 和 In_2O_3 的物质的量不超过 5mol%。

34. 权利要求 30 中所要求的工艺,其特征在于以这样的方式选择该熔融材料的组成: 选自 Al_2O_3 , Ga_2O_3 和 In_2O_3 的物质的数量比率不超过 3mol% 而其中 $\Sigma M(II)O$ 的数量比率的范围是 15 至 80mol%, 且其中 $B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.65 , 这里 $M(II) = Zn, Pb, Cu$ 。

35. 权利要求 1 中所要求的工艺,其特征在于为熔融材料选择如下组成:

B_2O_3 20 至 50mol%,

SiO_2 0 至 40mol%,

Al_2O_3 0 至 3mol%,

$\Sigma ZnO, PbO, CuO$ 15 至 80mol%,

Bi_2O_3 0 至 1mol%, 和

$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ 0 至 0.05mol%,

且其中

$B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.65 。

36. 权利要求 35 中所要求的工艺,其特征在于为熔融材料选择具有如下物质量的组成:

B_2O_3 20 至 42mol%,

SiO_2 0 至 38mol%,

$\Sigma ZnO, PbO$ 20 至 68mol%,

CuO 0 至 10mol%,

$\Sigma \text{ZnO, PbO, CuO}$ 20 至 68mol%, 且

Bi_2O_3 0 至 0.1mol%, 且

其中

$\text{B}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ 摩尔比 > 0.65 。

37. 权利要求 1 中所要求的工艺, 为熔融材料选择不含 PbO 和 CdO 的组成。

生产硼硅酸盐玻璃，硼酸盐玻璃和 结晶含硼材料的工艺

本发明涉及生产含硼材料的工艺。特别地，本发明涉及通过熔融材料的感应加热生产含硼，低碱金属的材料工艺。

在技术应用中，使用硼硅酸盐玻璃作为实验用玻璃，例如制药工业中的安瓿和作为白炽灯玻璃，因为它们具有良好的耐化学性和相对低的热膨胀。这些玻璃具有 73-86% 的高 SiO_2 含量，6-13% 的 B_2O_3 含量，1-5% 的 Al_2O_3 含量和 2-9% 的碱金属含量 (mol%)。

在光学玻璃的情形中， B_2O_3 的含量也可以超过 13% 而且可以高达 75mol% 以上。高的 B_2O_3 含量可产生高的 Abbe 数，即低水平的光散射。因此在透镜系统中使用这些玻璃来纠正色差。

将仅包含或主要包含 B_2O_3 作为网络形成剂 (network former) 的玻璃称为硼酸盐玻璃，与硅酸盐玻璃类似。硼硅酸盐玻璃同时包含 SiO_2 和 B_2O_3 作为网络形成体因此它们的组成介于硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃之间。

具有低 B_2O_3 含量，特别是 B_2O_3 含量小于 15% 的硼硅酸盐玻璃与具有高 B_2O_3 含量 (15% 以上的 B_2O_3) 的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃在它们的物理，化学和光学性能方面显著不同。例如，具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃通常具有非常陡的粘度曲线同时具有高的转变温度 T_g 却具有低的玻璃成型温度始点 V_A 从而具有低的熔点和澄清温度。这些玻璃的光学位置位于非常高的 Abbe 数，而且耐化学性通常比具有低 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硅酸盐玻璃差很多。

同样，通常在具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃中不使用碱金属氧化物，或仅有很少百分比的碱金属氧化物，因为一方面根据粘度曲线不需要碱金属氧化物用于熔化而另一方面

碱金属氧化物会引起耐化学性的进一步恶化。此外，使用含碱金属氧化物的硼酸盐玻璃不能得到期望的高 Abbe 数。

硅酸盐玻璃和高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃的玻璃熔体具有化学腐蚀性高的缺点。在这方面，仅需要参考在化学分析中硼酸的消化作用。

可以在陶瓷耐火材料中成功熔化硅酸盐玻璃和具有低 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃。然而对于光学应用，通常对光传输具有更高的要求，而且与之关联地对玻璃的纯度具有更高的要求。因此，通常在铂容器或熔融石英设备中生产用于光学应用的硅酸盐玻璃和具有低 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃。

与硅酸盐玻璃和具有低 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃不同，具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃会强烈侵蚀熔融石英设备以致玻璃熔体中易于形成 SiO_2 条痕。即使强力搅拌，这些 SiO_2 条痕也不能完全溶解。此外，更关键的原因是溶解的 SiO_2 在一些情形中会显著改变具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃的性质。

除使性能和均匀性显著恶化以外，对该耐火材料强烈侵蚀的进一步后果是该熔融石英设备具有非常短的使用寿命，这必然造成相当大的成本。成本的增加首先是由于需要更换熔融石英设备其次是由于必需经常停止生产。

然而，具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃不但会侵蚀熔融石英设备而且会侵蚀铂器具。溶解的铂也会对该玻璃的性质造成显著的有害影响。根据玻璃熔体的氧化状态，该玻璃熔体包含金属铂的颗粒或铂离子。着色铂离子会使这些玻璃的透光性，特别是紫外光区的透光性减小到许多应用无法容许的程度。

具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃产生的强烈化学侵蚀意味着这些使用标准熔融工艺熔化的光学玻璃对于一些应用不再满足提高的透光性和均匀性相关的技术要求。

此外，该玻璃对贵金属熔化设备或陶瓷熔化设备产生的高水

平化学侵蚀也会带来相当大的额外成本，这妨碍了这些玻璃的广泛使用。

因此本发明是基于如下的目的：提供可以熔化含硼，特别是含硼酸盐，低碱金属的材料工艺，例如低碱金属的或甚至无碱金属的具有高纯度和均匀性的高 B_2O_3 含量硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃，或低碱金属/无碱金属结晶态含硼酸盐材料或这种性质材料的配合料并以这种方式生产非常纯净的材料。

通过权利要求 1 所述的工艺以极其出人意料简单方式实现了这个目的。从属权利要求中给出了该工艺的有利的细化。

因此，在用于生产低碱金属的含硼酸盐材料的依照本发明的工艺中，在利用交变电磁场的器具中直接进行感应加热，熔融中的材料包括至少一种金属氧化物作为组分，该金属氧化物的金属离子具有至少为 2 的化合价，该金属氧化物的数量比至少为 25mol%，且该熔融材料中二氧化硅与硼酸盐的物质量的比率小于或等于 0.5。

在这一点上，特别适合的交变电磁场是高频磁场，该磁场可通过感应作用向熔体中引入大量能量。

意外地，本发明者发现含硼熔体，例如特别是那些由具有高 B_2O_3 含量的低碱金属或无碱金属硼硅酸盐玻璃，和低碱金属或无碱金属硼酸盐玻璃可具有高的耦合频率，如果 $B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.5 ，即如果熔体材料中二氧化硅与硼酸盐的数量比小于或等于 0.5。

该发现越发令人意外，因为即使是具有低的 B_2O_3 含量且其中 $B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 <0.5 的含碱金属硼硅酸盐玻璃，在实践中不能耦合或只能在高温下耦合。对在凝壳坩埚中利用高频电磁能加热熔化的高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃产生不利影响的因素首先是具有高 B_2O_3 含量的低碱/无碱硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃与交变电磁场的预料之中的低耦合能力，其次是由于这些玻璃的粘度极低熔融玻璃发生透过的风险和相关联的飞弧风

险。

与预期相反，根据本发明的熔体实际上可以与高频电磁场耦合，该现象的解释可能是对于 <0.5 的 $B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比， SiO_2 是主要的网络形成体， B_2O_3 仅在 $B_2O_3/(B_2O_3+SiO_2)$ 摩尔比 >0.5 时决定结构。

由 H. Rawson 1967 年在 Academic Press London and New York 第 107 页发表的文章“无机玻璃形成系统 (Inorganic Glass-Forming systems)”可知，铝硼酸盐系统具有优异的电绝缘性能。这些玻璃甚至具有高于熔融石英的电阻。这意味着这些玻璃在固态具有极差的导电性。然而令人意外的是，据发现如果这种类型的玻璃具有如权利要求 1 给定的组成，它们仍然可以与高频耦合而且可以使用本发明的工艺进行生产。

通过高频交变场对熔体进行直接感应加热可以生产特别纯净的材料，因为熔体和加热设备之间没有直接的接触。此外，避免了顶部炉内气氛中的有机燃料在燃烧期间可能形成的杂质，例如残渣和燃烧产物。

在本文中，术语耦合，即熔体与交变电磁场特别是例如高频场的耦合可理解为意味着通过感应耦合引入熔体的能量大于由于热量耗散从熔体中释放的能量。因此，只有当熔体与高频场耦合时，才实际有可能通过高频加热对熔体进行加热和保留。

硅酸盐玻璃且特别是具有高碱金属含量的铝硅酸盐玻璃具有足够的导电性因此可以顺利地高频耦合，然而低碱金属硅酸盐玻璃只能在非常高的温度下与交变电磁场耦合，或者根本不能与这种磁场耦合。

通常，导电性会随温度的升高而提高。然而，不能将具有高硼酸含量的玻璃加热到非常高的温度，因为否则该碱金属硼酸盐或硼酸会显著蒸发，这意味着其组成会以不可控的方式改变。这尤其可能导致形成有害的结瘤 (knot)。

可以预料的是对于相同的碱金属含量，具有低 B_2O_3 含量的硼

硅酸盐玻璃与电磁场的耦合会显著差于硼酸盐玻璃，因为氧化硼会阻碍碱金属离子在玻璃结构中的迁移。这一点也可以由硼酸盐玻璃与铝硅酸盐玻璃相比相对不适合化学离子交换的事实所证实。因此，如果硼酸盐玻璃包含低含量的碱金属或不包含碱金属，这种类型的玻璃的耦合作用会变得差很多或甚至不可能发生。令人意外的是，只有依照本发明的工艺仍可使含硼酸盐的熔体与高频磁场耦合

令人意外的是，据发现如果硼酸盐是主要的网络形成剂而非氧化硅，即在硼酸盐玻璃的情形中如果硼酸盐的数量比超过氧化硅，这些熔体能够发生耦合。在该情形中，对于其它情形下熔体的充分电导耦合非常重要的碱金属离子，这时也可以用其它金属离子来替代。据发现在本文中数量比为 25%且含有二价或多价金属离子的氧化物，例如碱土金属氧化物足以满足。

具有高硼酸含量的低碱金属硼酸盐玻璃、硼酸盐玻璃和结晶态含硼酸盐材料是特别适合利用依照本发明工艺的生产的含硼酸盐材料。

虽然含有单价金属的金属氧化物，特别是例如碱金属氧化物，可显著提高玻璃的导电性从而提高耦合性能，可优选将熔融材料中包含碱金属的化合物的数量比，例如单价金属氧化物的数量比限制在小于或等于 0.5%，以便改善该玻璃的物理和化学性能而不会使该熔体损失其耦合性能。

在本文中，应注意在具有高 B_2O_3 含量的硼酸盐玻璃和硼酸盐玻璃的情形中，对于依照本发明使用高频加热的熔体的耦合性能优于碱金属含量高于 0.5%的情形。使用数量比仅为 2%的含碱金属的化合物可实现特别好的耦合。术语低碱金属熔体应理解为尤其是碱金属化合物的数量比至多为 2%，优选至多 0.5%的熔体。

除传统的陶瓷坩埚或贵金属容器之外，还具体可以使用凝壳坩埚来依照本发明熔化陶瓷和玻璃。特别在以本申请者名义申请的较早德国申请第 102 44 807.8 中描述了适合于进行依照本发明

的生产工艺的设备，这里整体引用该公开的内容在本发明的主题中。适合的凝壳坩埚也是已知的，例如 EP0 528 025 B1 中的凝壳坩埚。

该凝壳坩埚包括冷却坩埚壁。该坩埚壁可以是例如圆柱形并由优选为金属管的竖直管圈组成。所使用的冷却流体优选是水。然而也可以使用其它冷却流体例如空气或气溶胶进行冷却。

相邻的管之间存在狭缝。该坩埚底部也可以由管子构成。在它们的末端，该管与竖直管相连以便提供冷却剂和/或排出冷却剂。

通过环绕该坩埚壁的感应线圈进行加热而且由此可以将电磁能，且优选高频电磁场形式的电磁能耦合到坩埚的内容物中。

根据一个优选的实施方案，使用频率范围为 50kHz 至 1500kHz 的交变磁场对熔体进行直接感应加热。在该情形中，优选使用邮局许可（post office-approved）的频率，例如德国的 386kHz。合适频率的选择还取决于所用坩埚的容量。随频率的升高，磁场透入熔体的深度降低。因此，较低的频率对大坩埚有利而较高的频率对较小的坩埚有利，以确保即使在坩埚的中心也具有足够高的加热功率。

凝壳坩埚基本以如下方式工作：向坩埚内装入配合料混合物或装入碎玻璃或两者的混合物。必需首先对该玻璃或玻璃熔体进行预热以便达到最低的玻璃熔体导电性。当达到耦合温度时，可以通过引入高频能量实现进一步的能量供应。

通过凝壳坩埚中的直接感应加热进行熔化的优点是在冷却壁例如包含水冷金属管的壁上形成凝壳层，该凝壳层包含与配合料相同类型的材料。这不但可以阻止熔体与加热设备接触而且可防止熔体与坩埚壁接触。因此可以在这种类型的坩埚中熔化特别纯净的材料，因为不会向熔体中引入外来物质，例如来自坩埚壁的着色离子。

该凝壳层形成于冷却管上。在这些管之间，玻璃熔体会在一

定程度上渗透到间隙中直到被两侧充分冷却形成玻璃薄层，从而封闭管子之间的空隙。如果金属管之间的间隔过宽或凝壳层过薄，该凝壳层可能无法承受玻璃熔体的压力，从而该玻璃将从金属管之间流出。

利用感应加热凝壳坩锅的熔炼优选用于熔化晶体或高熔点玻璃。当熔化晶体时，该凝壳层由轻微烧结的晶体粉末组成，然而在玻璃的情形中，会形成玻璃态或结晶层。

为了实现在凝壳坩锅中使用高频率进行熔化，通过高频率引入玻璃熔体的能量必需大于由于经该凝壳坩锅的凝壳层和冷却壁热辐射或耗散而消耗的能量。仅仅如果该玻璃熔体具有足够的导电性从而具有足够好的耦合性能才能作到这一点。

与硅酸盐玻璃和具有低 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃不同，具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃在熔化温度下具有极低的粘度。这些具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃非常短暂。这意味着从高粘度状态到低粘度状态的转变发生在非常窄的温度范围之内。因此，在融化温度下这些玻璃具有近似于水的低粘度。在这些低的粘度下，可能只形成非常薄的凝壳层，而且该层不能承受熔体的重量，因此该熔体将穿透该层。在本文中，熔体穿透应理解为意指玻璃熔体从凝壳坩锅的水冷金属管之间流出。

本发明者发现玻璃熔体的粘度越低这种流出会变得越严重。据发现，在高熔点玻璃的情形中，这时金属管之间存在相对较大间隙，熔体会相对较深的透入金属管之间的间隙但是仍可以在该金属之间形成凝壳层。

在低粘度玻璃熔体的情形中，金属管之间玻璃熔体的流速可能过高以致通过金属管的热量耗散已不能充分阻止玻璃的流动和形成凝壳层。

如果使用凝壳坩锅来熔化“短暂”的含硼酸盐玻璃，为了防止熔体的穿透，坩锅金属管之间的短间距是有利的。然而，必需

在管子之间维持一定的间距以尤其防止高频磁场被屏蔽。

尤其对于高熔点高粘度的熔体可特别选择 5mm 或更小的间距。

据发现，如果凝壳坩埚冷却管之间的距离小于或等于 4mm，优选小于或等于 3.5mm，可以有效防止尤其是高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃流出。对于粘度较大的玻璃优选使用较大的间距。

玻璃熔体的粘度越低，优选使用的间距越窄。

不能任意减小金属管之间的距离，因为一方面这会使得该凝壳坩埚的生产更加困难，即使金属管的焊接成钎焊更加困难，另一方面在金属管之间存在增加的飞弧风险。据发现对于生产和控制飞弧大于或等于 2mm，优选大于或等于 2.5mm 的金属管间距是最有利的。

为使两种条件都得到满足，金属管壁之间的距离在 2mm 和 4mm 之间，优选介于 2.5mm 和 3.5mm 之间时是有利的。在具有极低熔点的玻璃的情形中，2.5mm 的间距是有利的。

此外，当熔化玻璃时，另一个问题可能是熔体中由一个冷却金属管到另一个金属管的飞弧。该凝壳层的绝缘作用越低，这种风险会变得越大。由于薄的凝壳层，相应地在极低粘度熔体中这种风险特别高。特别是在高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃的情形中，这两种玻璃通常都只能形成薄的凝壳层，在金属管之间存在飞弧的趋势。飞弧是通过玻璃熔体和薄的凝壳层发生。该凝壳层越薄且该凝壳层的电阻越低，飞弧发生的可能性越大。

正如所述，不但打算利用该凝壳层阻止玻璃熔体流出，而且防止金属管之间通过玻璃熔体的飞弧。该凝壳层越厚且冷却金属管之间的距离越大，绝缘作用变得越大。

试验显示对于主张了权利的玻璃，凝壳层厚度和主张了权利的金属管间距通常不足以防止经过玻璃熔体的飞弧。

然而，通过对金属管进行短路特别是在用于辐射交变电磁场

的感应线圈如高频线圈的区域进行短路，能够以简单的方式有利地避免金属管之间的飞弧。该短路可防止在交变电磁场中在所述管之间积累高的电势差。

本发明者还发现当在凝壳坩锅中进行熔化时，玻璃熔体的粘度，玻璃熔体流出的程度和熔体中的飞弧之间存在非常密切的关系。

意外的是，对于具有高 B_2O_3 含量的低熔点硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃的组成范围，在依照本发明使用凝壳坩锅进行熔化期间，发现可以找到冷却金属管之间的一个距离范围，在该范围下玻璃熔体不会流出而且可以在附加措施的帮助下避免飞弧。

试验显示主张了权利的具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃只能形成非常薄的凝壳层从而具有非常强的熔体流出趋势。

本发明者发现飞弧不仅取决于凝壳层和金属管的间距而且还取决于所用金属管的导电性。

特别是当使用具有高导电性的水冷管例如铜管时，一个短路部位就足够了。由于具有高的导电性，如果这些管子具有至少一个短路部位或者在每种情形中该金属管在一个部位短路，不能在该管子之间建立大的电势差。

另一方面，如果使用导电性较低的管子例如铬镍铁合金（Inconel）制成的管子而不使用铜管，两个短路部位较为有利，这些部位优选位于该管子的末端，即每种情形中在其末端将金属管短路。

本发明的另一个目的是生产具有高 B_2O_3 含量的高纯硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃。

意外的是，已确定尤其是高腐蚀性的高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐和硼酸盐玻璃甚至会透过薄的凝壳层侵蚀金属管，或者还会发生凝壳层与凝壳坩锅的管体材料之间的反应。该管子，特别是那些由金属制成的管子还会被这些玻璃在玻璃熔体之上的蒸发产物和

装料所侵蚀。

如果对光学玻璃在透光性上具有极高的要求，从而对熔体的纯度具有极高的要求，特别是当熔化具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃时，如果该水冷金属管包含由铂、铂合金或铝制成的管，或者对铜，黄铜，或铬镍铁合金制成的管用铂或铂合金进行包覆，是有利的。

对于依照本发明熔化的玻璃和材料，已证实该管子适合用塑料，优选含氟塑料进行包覆，因为如 DE100 02 019 证实即使腐蚀性非常强的玻璃也不能侵蚀该含氟层，这里同样将该公开的内容整体并入本发明的主题中。

对于具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃所用的配合料具有非常强的飞尘 (dusting) 趋势。该高水平的飞尘对于环境保护是非常有害的。然而各种组分的强烈飞尘同时会导致折射率的波动，这不能通过随后配合料的修正来充分补偿。

根据本发明，如果以丸粒的形式加入配合料，能够极大地抑制该配合料的飞尘。

虽然配合料粒化在玻璃工业中是熟知的，但是在工业池窑中进行粒化的目的是回收熔炉产生的热量。通常，工业等级的玻璃中对于飞尘没有大的问题。

玻璃工业中丸粒的使用仍是一个争论激烈的问题，因为大多数情形中粒化的花费并不值得。

然而，本发明者意外发现在配合料主要包含氧化物或硅酸盐的情形中，可以将丸粒直接搅拌到玻璃熔体中。直接将丸粒搅拌到玻璃熔体中可以在配合料熔化期间极大地降低飞尘水平。在凝壳坩埚中熔化期间飞尘的极大降低是由于凝壳坩埚中的强烈对流该丸粒可非常迅速地进入玻璃熔体，从而被玻璃熔体所包围。

此外，意外发现丸粒而非松散配合料的使用，除降低飞尘之外还可以显著缩短熔化时间从而可以显著提高产量。这也意味着由于熔融材料在器具中更短的停留时间可减少高挥发性组分的蒸

发，在生产过程中该蒸发可导致不利的化学计量改变。倘若对均匀性的要求非常高，应基本上抑制熔体中组分的大量蒸发，因此使用丸粒还特别有利于生产高等级玻璃，例如光学玻璃。

当配合料熔化时通过对熔体进行搅拌可有利地实现产量的进一步提高。可以在例如凝壳坩埚的熔化区段进行该处理。

还可以通过向熔体中吹入气体以便尤其获得良好的搅拌作用。在这种方式中，可以在无接触的情况下对熔体进行搅拌，从而避免了外来离子的引入和与搅拌器表面的反应。

例如，可以向器具例如凝壳坩埚中的熔体引入或插入吹泡管，通过吹泡管的喷嘴可以将气体吹入熔体。然而，当向熔体中引入气体时，应注意可能发生化学反应。如果引入含氧气体，可能将玻璃熔体部分氧化。

根据本发明的工艺还可以优选包括熔体材料的澄清以便防止在依照本发明生产的材料中产生气泡。为进行依照本发明的工艺，可以在器具中间歇或连续地熔化配合料。

特别是在连续熔化的情形中，可以在同一坩埚或者在至少两个串连的坩埚或器具中进行配合料的熔化和澄清。优选使用凝壳坩埚，因为它们允许在相同类型的材料中熔化配合料，从而可以生产特别纯净的材料。

高频加热可以在坩埚特别是凝壳坩埚的壁区域和中心产生大的温度梯度。该温度梯度会产生向上的流动，引起熔体中的对流，从而使熔体在靠近侧壁的边缘区域下降。这也有利于允许在一个凝壳坩埚内进行配合料的熔化和澄清。在下降运动中，使配合料熔化，然后在上升流动中得到澄清。

特别地在相对难熔化的玻璃或为得到更高产量的情形中，使用两个独立的坩埚或器具用于熔化和澄清是有利的。由于熔化期间会发生更强的化学侵蚀，因此至少一个熔化坩埚应当是凝壳坩埚。如果对纯度的要求非常高，精炼坩埚也可以包括凝壳坩埚。可以将两个凝壳坩埚串连。

利用依照本发明的工艺，还可以生产硼硅酸镧玻璃。这些玻璃也被称为镧冕，镧火石或镧重火石玻璃。依照本发明生产的玻璃在光学特性方面不同于已知的玻璃，特别是具有显著提高的透光性，而且可以使用该工艺以较低的成本生产该玻璃。

由于所有用来计算特定透镜系统的计算机程序都是与商品化玻璃和它们的性能相匹配的，所以当依照本发明生产用于透镜系统的这种类型的玻璃时，优选以这样的方式对这些玻璃的组成进行选择：使例如折射率和色散的光学性质与商品化玻璃的光学特性一致。

除玻璃结构之外，网络修饰剂同样对耦合性能起着重要作用。二价和三价金属氧化物对于耦合性能最为重要。根据本发明的一个实施方案，优选以这样的方式对熔融材料的组成进行选择：熔融材料中二价和三价金属氧化物的浓度，或者它们的数量比至少为 25mol%。

然而在硼酸盐玻璃和结晶态的含硼酸盐材料中，总的 Al_2O_3 ， Ga_2O_3 ，和 In_2O_3 的含量可以为 25%，特别是在具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃的情形中网络形成体 Al_2O_3 ， Ga_2O_3 和 In_2O_3 的总含量不应超过 10%。

根据依照本发明的工艺的一个实施方案，生产了低碱金属的含硼酸盐材料，例如具体为低碱金属或无碱金属的高硼酸含量的硼硅酸盐玻璃或硼酸盐玻璃或晶态的含硼酸盐材料，而且为了生产该材料对含硼酸盐的熔融材料的组成进行选择，其中：

存在

B_2O_3	15 至 75mol%
SiO_2	0 至 40mol%
Al_2O_3 ， Ga_2O_3 ， In_2O_3	0 至 25mol%
$\Sigma M(II)O$ ， $M_2(III)O_3$	15 至 85mol%
$\Sigma M(IV)O_2$ ， $M_2(V)O_5$ ， $M(VI)O_3$	0 至 20mol%，和
$\Sigma M(I)_2O$ ，	小于 0.50mol%

而且其中

$$X(B_2O_3) > 0.50$$

这里

$$X(B_2O_3) = B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2),$$

$$M(I) = Li, Na, K, Rb, Cs,$$

$$M(II) = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Cu,$$

$$M(III) = Sc, Y, {}^{57}La-{}^{71}Lu, Bi,$$

$$M(IV) = Ti, Zr, Hf,$$

$$M(V) = Nb, Ta,$$

$$M(VI) = Mo, W$$

在这里，求和指标“ Σ ”代表该求和指标之后所列的所有数量比率的总和。该百分比是以 mol% 表示的数量比。此外， $X(B_2O_3) = B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$ 代表网络形成体 B_2O_3 相对于 SiO_2 的摩尔分数。

根据特定的应用可以使用其它的周期系统元素的氧化物 (Ge, P, Sn, 着色氧化物)，以及标准数量的澄清剂，但对于该材料的性能和熔体的耦合能力并不是必需的。

在该组成范围内，特别是为了生产玻璃质材料，例如具有高硼酸含量的硼硅酸盐玻璃或硼酸盐玻璃，优选以这样的方式选择该熔体的组成： B_2O_3 的数量比例是 15 至 75 mol% 而摩尔分数 $X(B_2O_3) > 0.52$ 。特别优选的熔融材料的组成是， B_2O_3 的含量范围是 20 至 70 mol%， $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 的含量即具有二价和三价金属离子的氧化物的数量比总数的范围是 15 至 80 mol%，且 $X(B_2O_3) > 0.55$ 。

此外，对于在上述给定的范围内的含硼熔融材料的组成，其中熔融材料的组成范围如下：

B_2O_3 的含量是	28 至 70 mol%，
$B_2O_3 + SiO_2$ 的含量是	50 至 73 mol%，
$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ 的含量是	0 至 10 mol%，
而 $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 的含量是	27 至 50 mol%，
且 $X(B_2O_3)$	> 0.55 ,

对于玻璃的光学性能是特别有利的。

在这一点，为了生产具有高硼酸含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃，特别优选的熔融材料组成是其中：

B_2O_3	36 至 66mol%，
SiO_2	0 至 40mol%，
$B_2O_3 + SiO_2$	55 至 68mol%，
$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$	0 至 2mol%，
$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$	27 至 40mol%， 和
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 15mol%， 且
$X(B_2O_3)$	>0.65 。

根据本发明的另一个实施方案，该实施方案特别适合于生产用于光学应用的高硼酸含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃，以如下方式选择该熔融材料的组成：

B_2O_3	45 至 66mol%，
SiO_2	0 至 12mol%，
$B_2O_3 + SiO_2$	55 至 68mol%，
$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$	0 至 0.5mol%，
$\Sigma M(II)O$	0 至 40mol%
$\Sigma M_2(III)O_3$	0 至 27mol%，
$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$	27 至 40mol%， 和
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 15mol%。

在该情形中，另外以 $X(B_2O_3) > 0.78$ 的方式选择 B_2O_3 和 SiO_2 的数量比率。在工艺的这个变体中，加入的二价金属离子 $M(II)$ 具体为 $Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb$ 。此外，如果该熔融材料不含任何强烈着色的 CuO ，可以改善以这种方式得到的光学玻璃的透光性。已知网络修饰剂 PbO 和 CdO 具有毒性作用。因此优选并且在一些情形中法定要求在熔体组成中去掉这些成分和选择不含 PbO 和 CdO 的组成。

如果该熔体材料具有如下组成：

B_2O_3	30 至 75mol%,
SiO_2	<1mol%,
$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$	0 至 25mol%,
$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$	20 至 85mol%, 和
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 20mol%, 且

其中以使 $X(B_2O_3) > 0.90$ 的方式选择硼酸盐与氧化硅的数量比, 使用依照本发明的工艺的这个实施方案, 有可能例如不仅可以生产硼酸盐玻璃而且可以生产晶态的含硼材料, 特别是例如玻璃-陶瓷。

依照该工艺的另一个实施方案, 该实施方案特别适合于生产晶态的含硼材料, 例如玻璃-陶瓷, 为熔融材料选择如下组成, 其中数量比为:

B_2O_3	20 至 50mol%,
SiO_2	0 至 40mol%,
$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$	0 至 25mol%,
$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$	15 至 80mol%, 和
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 20mol%, 且
其中 $X(B_2O_3)$	>0.52

为了实现良好的耦合, 在依照本发明的这个实施方案中优选以 $X(B_2O_3) > 0.55$ 的方式选择熔体材料的组成。

在该情形中, 如果具有如下数量比率可进一步提高这种类型的熔体的耦合:

$\Sigma M(II)O$	15 至 80mol%,
$M_2(III)O_3$	0 至 5mol%, 熔融材料中, 且
$X(B_2O_3)$	>0.60,

依照该工艺的又一个有利变体, 使选自 Al_2O_3, Ga_2O_3 和 In_2O_3 的物质的数量比率也不超过 5mol%。

依照本发明工艺的这个实施方案的变体是特别优选的, 其中选自 Al_2O_3, Ga_2O_3 和 In_2O_3 的物质的数量比率不超过 3mol%且其中熔

体中 $\Sigma M(II)O$ 的数量比率的范围是 15 至 80mol%，且 $M(II)$ 选自 Zn, Pb 和 Cu。另外在该情形中，以 $X(B_2O_3) > 0.65$ 的方式选择熔体的组成。

根据另一个实施方案，为熔融材料选择如下组成，其中的数量比率是：

B_2O_3	20 至 50mol%，
SiO_2	0 至 40mol%，
Al_2O_3	0 至 3mol%，
$\Sigma ZnO, PbO, CuO$	15 至 80mol%，
Bi_2O_3	0 至 1mol%，和
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 0.05mol%。

另外在这个实施方案中，以 $X(B_2O_3) > 0.65$ 的方式选择组成。

依照该工艺的这个实施方案的一个优选变体，选自如下数量比率：

B_2O_3	20 至 50mol%，
SiO_2	0 至 40mol%，
Al_2O_3	0 至 3mol%，
$\Sigma ZnO, PbO, CuO$	15 至 80mol%，
Bi_2O_3	0 至 1mol%，和
$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 至 0.05mol%。

在该情形中，优选以 $X(B_2O_3) > 0.65$ 的方式选择硼酸盐和氧化硅的数量比率。

下面根据一些实施例对本发明进行更详细的说明。

实施例 1:

对于耦合试验，在 30 升的凝壳坩锅中对玻璃进行试验。为此目的，向凝壳坩锅中引入配合料并使用燃烧器熔化。熔化之后，接通高频并关掉燃烧器。然后使用高频进一步加热该玻璃熔体。如果可以将该玻璃熔体加热到更高的温度，则玻璃与该高频耦合。

如果不能发生这种情况或者不能将高频成功接入，以致玻璃

熔体再次冷却，则认为该玻璃熔体不能耦合。

如果玻璃熔体去耦合，则该凝壳坩埚和玻璃表面释放的热量大于高频接入的能量。

表 1 显示了不发生耦合的具有高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃的实例。

表 1: 不耦合玻璃，以 mol% 表示详细数据。

玻璃	1	2	3	4	5
氧化物					
B_2O_3	18	25	32.5	28	80
SiO_2	60	52	44.5	32.5	-
Al_2O_3	2	2.5	2.5	-	-
PbO	20	20.5	20.5	-	-
La_2O_3	-	-	-	4.5	-
BaO	-	-	-	34.4	20
TiO_2	-	-	-	-	-
ZrO_2	-	-	-	0.4	-
WO_3	-	-	-	0.04	-
Sb_2O_3	-	-	-	0.06	-
合计	100	100	100	100	100
$B_2O_3 / B_2O_3 + SiO_2$	0.23	0.32	0.42	0.46	1.00

在不耦合玻璃 1 至 4 中，硼酸盐与氧化硅的数量比小于 0.5。因此在这些玻璃中氧化硅是主要的网络形成体。由于碱金属离子不存在或仅存在少量碱金属离子而且由于硼酸盐 B_2O_3 与氧化硅 SiO_2 的所述数量比，凝壳坩埚中的这些熔体不能与高频磁场感应耦合。虽然在表 1 中的玻璃 5 的情形中，硼酸盐是唯一的网络形成体，化合价至少为 2 的金属离子的氧化物的数量比仅为 20%。这同样意味着该熔体的导电性对凝壳坩埚中的耦合是不够的。

在表 2 中，实施例 6 至 8 是高 B_2O_3 含量的硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃的极限情况，其中必需非常仔细的选择实验条件以便仍然实现耦合。例如，要求 $>1300^\circ C$ 的温度，可引起高频的高线圈电压和足够的高频发生器功率以便接入足够的能量。另一方面，不应选择过高的温度以便防止 B_2O_3 的蒸发。这意味着用于这些玻璃

的工艺范围非常窄。

表 2: - 耦合玻璃的极限情况 (以 mol% 表示详细数据)

玻璃 氧化物	6	7	8
B ₂ O ₃	75	34	40
SiO ₂		32	36.5
Al ₂ O ₃		-	2.5
PbO		-	21
La ₂ O ₃		2	-
BaO	25	31	-
ZrO ₂		0.9	-
Sb ₂ O ₃		0.1	-
合计		100	100
B ₂ O ₃ / B ₂ O ₃ +SiO ₂	1.00	0.52	0.52

表 3 给出了能够与高频磁场耦合不发生问题且能够在凝壳坩堝中熔炼的高 B₂O₃ 含量硼硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃的实例。

表 3: - 耦合玻璃 (以 mol% 表示详细数据)

玻璃 氧化物	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
B ₂ O ₃	34	26	22.5	40	52	60	65.5	50	62	31.7
SiO ₂	-	12.6	9	36.5	11.5	4	-	9	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	2	2.5	-	-	-	-	-	13.9
PbO	66	1	23.5	21	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	60	36	-	5	7.5	-	5	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	18.5	13.5	-	20	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	4.5	-	-	5.5	-	-
CaO	-	-	-	-	-	11	21	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	38	48.8
TiO ₂	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	8	4	1.5	9	-	5.6
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
Nd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	9	-	-	-
Pr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-
CuO	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-
CeO ₂	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-
As ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	0.15	-	-	0.04	0.02	-	0.05	-	-
合计	100	100	100	100	100.04	100.02	100.02	100.05	100	100
B ₂ O ₃ / B ₂ O ₃ +SiO ₂	1.00	0.67	0.71	0.52	0.82	0.94	1.00	0.85	1.00	1.00

实施例 2:

作为实例,根据表 3 中能够发生耦合的玻璃 14 来显示与铂坩埚中的常规熔炼相比,使用凝壳熔炼技术并结合高频加热带来的透光率的提高。

在镀有铂的不锈钢凝壳坩埚中熔炼选自镧系硼硅酸盐玻璃体系的光学玻璃。使用下列熔炼参数:

装料: 1240-1260℃

澄清: 1280℃

冷却: 1240-1200℃

铸造: 坩埚中约 1200℃; 进料器中约 1100℃。

将该熔体注入不同几何形状的模具中(矩形块,杆,棒)然而从 650℃ 冷却到室温。

测得下列值:

$n_d = 1.71554;$ (1.71300)

$v_d = 53.41$; (53.83)

$\Delta P_{g,F} = -0.0084;$ (-0.0083)

$\tau_i(400\text{nm}; 25\text{mm}) = 0.972;$ (0.94)。

这里, n_d 代表 $\lambda = 587.5618\text{nm}$ 时 Fraunhofer 谱线的折射率, v_d 是该 Fraunhofer 谱线下的 Abbe 数。 $\Delta P_{g,F}$ 对应于 Fraunhofer 谱线 g 和 F 下测得的相对局部色散 $P_{g,F}$ 的异常。而 τ_i 代表净透射率。

括号内给出的参考值是基于具有相同组成并使用传统熔炼技术,即在感应加热的铂坩埚内熔炼的玻璃测得的值。

由蓝色光谱区域内净透射率显著提高的事实可确认该提高。蓝光区内的吸收导致发黄的有色铸件,从而对于观测用途,例如摄影,显微镜和望远镜,希望具有最小的可能吸收。该新技术略微较高的飞尘率可引起折射率和 Abbe 数的偏差,这可以通过对配合料进行微调或使用丸粒而非松散配合料容易地纠正。

在下列熔炼条件下使用相同的玻璃进行连续熔炼试验:

1280℃ 下在高频加热的凝壳坩埚内熔化。1400℃ 下在铂制澄

清室中澄清之后，产生下列值：

$$\begin{aligned} n_d &= 1.70712; & (1.71300) \\ v_d &= 53.68 & ; & (53.83) \\ \Delta P_{s,r} &= -0.0084; & (-0.0084) \\ \tau_i(400\text{nm}; 25\text{mm}) &= 0.965; & (0.94) \\ \tau_i(365\text{nm}; 25\text{mm}) &= 0.831; & (0.72)。 \end{aligned}$$

如上，在括号内给出的参考值是基于相同组成并使用感应加热的铂坩埚熔炼的玻璃的测量值。

在该情形中，还测定了 365nm 下的透射率值，这是许多紫外应用中的特性。该波长和用于许多应用的 Hg 蒸汽灯的一个重要发射谱线相对应。与现有技术已知的玻璃相比，依照本发明生产的玻璃在该波长下的光输出可增加 0.111 或 15%，这可导致显著的产品优势。此外，可以实现上述的纠正措施使折射率的偏差变得更小。

组分 B_2O_3 和 Ln_2O_3 ($Ln = Sc, Y, La, Gd, Yb, Lu$) 是依照实施例 2 的玻璃的特性。可以在宽广的浓度范围内对它们进行变动。所有的其它成分均为可选而且可以通过另外的成分来补充。以这种方式，可以在宽的折射率和 Abbe 数范围内生产属于镧冕玻璃，镧火石和镧重火石玻璃的光学玻璃。

实施例 3:

使用表 2 中具有耦合性能的玻璃 8 的熔体来证实水冷金属管的间距应 $<4\text{mm}$ ，优选 $<3.5\text{mm}$ ，以便防止玻璃熔体流出。

将配合料引入 10 升的凝壳坩埚中，该坩埚的金属管的间隔最大 4.5mm ，而且开始使用燃烧器熔化配合料。初始配合料熔化后，启动高频并关闭燃烧器。从那以后，只使用高频熔炼配合料。一旦该凝壳坩埚充满约 $3/4$ 的玻璃熔体，则该玻璃熔体便会透过。玻璃熔体会从两个水冷金属管之间非常快速地流出。

第二个试验使用金属管间隔为 3.5mm 的凝壳坩埚。如上所述重复该试验。可以毫无问题地使熔融配合料充满该凝壳坩埚而不

会发生熔体的流出。

实施例 4:

附图显示了具有一定熔融材料组成的熔体的导电性的变化，该组成中熔体材料的二氧化硅与硼酸盐的摩尔数比率小于 0.5。测量了通过熔体的电流和为了产生该电流所施加的电压。将测量值作为 BaO 即具有二价金属离子的金属氧化物的数量比率的函数并绘出其曲线图。

从该曲线图可以看出，在 BaO 的数量比率为 25mol%处，通过熔体的电流存在一个突然的增加。同时在这个数量比率之上需要用来产生该电流的电压存在一个显著的下降，因此该熔体导电性存在进一步的提高。由于在该图中以 BaO 为例显示的这种效果，在超越 25%或更多的二价或多价金属氧化物的数量比率的条件下，依照本发明可以使熔融材料中二氧化硅与硼酸盐的摩尔数量之比小于 0.5 的熔体耦合。

