

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

65 979

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 32b,21/00

Zgłoszono: 09.II.1968 (P 125 152)

Pierwszeństwo: 27.IV.1967 dla zastrz. 1—5
Luksemburg
15.I.1968 dla zastrz. 6—10
Wielka Brytania

MKP C03c 21/00

Opublikowano: 20.VIII.1972

UKD

Twórca wynalazku: Maurice Boffe

Właściciel patentu: Glaverbel, Watermael-Boitsfort (Belgia)

Sposób obróbki chemicznej wyrobu wykonanego co najmniej w części ze szkła lub z tworzywa szklanokrystalicznego oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki chemicznej wyrobu wykonanego co najmniej w części ze szkła lub z tworzywa szklanokrystalicznego oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Przy tym sposobie obróbki zachodzi dyfuzja cząstek substancji w postaci atomów lub cząstek z kąpieli ze stopionego w zasadzie materiału do co najmniej części powierzchni wyrobu, a w szczególności — wymiana jonów metali alkalicznych między szkłem i ciałem ciekłym.

Znany jest sposób chemicznego hartowania szkła, który polega na tym, że zanurza się je w kąpieli z roztopionej jednej lub wielu substancji dostarczających jony, które dyfundują do szkła wymieniając inne jony. Zarówno rodzaj jonów przechodzących do szkła, jak też warunki temperaturowe w czasie wymiany jonów muszą być odpowiednio dobrane, aby ta wymiana jonów prowadziła do wytworzenia lub zwiększenia naprężeń ściskających w zewnętrznych warstwach szkła. Rozróżnić należy dwa rodzaje procesów hartowania chemicznego.

W procesach pierwszego rodzaju wymiana jonów zachodzi w wysokiej temperaturze wystarczającej do odprężenia szkła, przy czym przechodzące do szkła jony są tego rodzaju, że powodują zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej zewnętrznych warstw szkła. Procesy drugiego rodzaju prowadzą do wymiany jonów w zewnętrznych warstwach szkła na większe, przy czym wy-

2

miana ta zachodzi w warunkach nagrzania tych zewnętrznych warstw szkła do temperatury niższej od górnego punktu odprężania odpowiadającego lepkości $10^{18,2}$ puazonów, tak, że nie następuje żadne odprężanie szkła. Znany jest też proces wymiany jonów prowadzony w warunkach ruchu obrabianej płyny szklanej względnie roztopionego materiału w celu polepszenia przejmowania ciepła.

W praktyce okazało się trudne uzyskanie w wyniku takiej obróbki cieplnej, określonych z góry rezultatów z określonym stopniem dokładności. Ogólny wynik określony przez rozkład naprężeń odpowiada wprawdzie przewidywaniom, zachodzą tu jednak dostrzegalne odchylenia przypadkowe między poszczególnymi częściami obrabianego wyrobu szklanego, a także między wyrobami, mimo że kontrolowane warunki procesu są takie same.

Wykryto, że nie przewidziane różnice w działaniu temperatury tłumaczyć należy nieregularnymi zmianami w składzie i ruchach cieczy bezpośrednio przy powierzchni wyrobu szklanego. Zmiany te związane są pozornie w mniejszym stopniu z dostrzegalnymi nieregularnymi przepływami cieczy w kąpieli, niż wynikałoby to z przebiegu dyfuzji jonów. Obojętnie jednak jaka jest tego ścisła przyczyna, wykryto, że modyfikacja właściwości szkła w procesie hartowania może być w zadawalający sposób kontrolowana, jeśli się zmniejszy lub wręcz zahamuje takie nieregularne przepływy.

Omówiono obróbkę chemiczną szkła, gdyż wy-

nalazek zajmuje się głównie rozwojem w znanej dziedzinie chemicznego hartowania tego właśnie materiału, dotycząc w szczególności chemicznego procesu hartowania przez wymianę jonów alkalicznych. Jest jednak faktem, że podane wyżej stwierdzenia, zachowują swoją ważność także w odniesieniu do sposobów dyfuzji jonów do tworzyw szklanokrystalicznych, niezależnie od stopnia ich krystalizacji i do materiałów takich, jak marmur. Ponadto jego przydatność nie ogranicza się tylko do tych sposobów, w których zachodzi wymiana jonów, ale rozszerza się też na sposoby zwane cementowaniem, w których atomy lub cząsteczki przenikają do obrabianego materiału, na przykład do szkła, zwiększając jego odporność na działanie wody.

Wynalazek może być więc zastosowany w takim procesie, w którym atomy sproszkowanego tytanu lub glinu dodanego do kąpeli jakiejś substancji ciekłej przenikają do warstw powierzchniowych obrabianego wyrobu, jak też w procesie, w którym atomy helu lub innego gazu szlachetnego wprowadzane są do wyrobu przez zastosowanie nasyconej tym gazem kąpeli, tak że tworzy on w niej dużą ilość małych pęcherzyków i wreszcie w procesie, w którym do wyrobu wprowadzane są cząsteczki jakiejś substancji, na przykład BaCl_2 , o bardzo wysokiej temperaturze topnienia.

Celem wynalazku jest zapobiegnięcie wyżej wymienionym niedogodnościom.

Sposób obróbki chemicznej wyrobu wykonanego co najmniej w części ze szkła lub z tworzywa szklanokrystalicznego, w którym następuje dyfuzja cząstek substancji w postaci atomów lub cząsteczek z kąpeli stopionego w zasadzie materiału co najmniej do części powierzchni wyrobu, a w szczególności zachodzi wymiana jonów alkalicznych między szkłem i substancją ciekłą, zgodnie z wynalazkiem polega na tym, że w pobliżu obrabianej powierzchni wytwarza się co najmniej jeden regulowany przepływ strumienia ciekłej substancji, przy czym obrabiany wyrób oraz zbiornik zawierający kąpiel pozostają w stanie spoczynku.

Zaleca się wywoływać przepływ co najmniej z jednej strony równoległe do powierzchni obrabianego wyrobu, na przykład laminarny strumień wzdłuż jego powierzchni.

Dla uniknięcia nieregularnych przepływów sposobem według wynalazku usuwa się czynnie i nieprzerwanie pewną ilość ciekłej substancji bezpośrednio przy tej powierzchni obrabianego wyrobu, gdzie zachodzi dyfuzja cząstek i zastępuje tę ilość substancji cieczą z innych części kąpeli. Nieregularne przepływy wywołujące podane wyżej ujemne efekty nie następują, jeśli zastosować czynne środki, które utrzymują ciekłą substancję kąpeli w stanie ciągłego ruchu, przy czym ruch ten może być powodowany przez umieszczony w tym ośrodku wirnik lub mieszadło. Każdy taki ruch ciekłej substancji kąpeli, jeśli tylko jest dostatecznie energiczny, zapewnia ciągle odnawianie cieczy stykającej się bezpośrednio z wyrobem tak, że nie następują żadne zmiany w jej składzie.

Ruch ten zapobiega również powstawaniu nieregularnych strumieni dyfuzji w pobliżu wyrobu

przez wyraźne zróżnicowanie w składzie między warstwą substancji ciekłej bezpośrednio przy powierzchni wyrobu i obszarami tej substancji znajdującymi się w pewnym odstępie od wyrobu jako następstwo lokalnego nasycenia kąpeli określonymi cząsteczkami, na przykład jonami wędrującymi od obrabianego wyrobu lub lokalnego zmniejszenia ilości jonów w kąpeli, na przykład wskutek ich dyfuzji do wyrobu. Takie zróżnicowanie w składzie między poszczególnymi obszarami kąpeli zdają się być przyczyną niepożądanych nieregularności w przebiegu procesu obróbki, występujących w dotychczas stosowanych sposobach chemicznego hartowania wyrobów. Ruch ciekłej substancji kąpeli, może być użyteczny do tego, aby utrzymać rozproszoną fazę stałą w stanie zawiesiny koloidowej, jeśli tylko w ośrodku występuje taki rozproszony składnik stały.

Jeśli obróbce podlega płyta lub wstęga umieszczona pionowo tak, że jej jedna lub obie powierzchnie znajdują się w niewielkim odstępie od ściany pionowej, w jednej lub w każdej pośredniej warstwie cieczy powstają w miarę postępu procesu dyfuzji przepływy ku górze i w dół. Jeśli w toku procesu wymiany jony ciekłej substancji kąpeli zastępowane są przez cięższe jony z płyty, następują przepływy cieczy ku dołowi, a w przypadku, gdy jony z płyty mają mniejszy ciężar, ciecz przepływa ku górze.

Wobec istnienia ścianki lub ścianek, przepływy te mają charakter ustalony, którego nie mogą zakłócić jakiejkolwiek przypadkowe przepływy boczne, mogące powstawać na różnych poziomach kąpeli, dzięki czemu proces dyfuzji może być dobrze sterowany. Przez przemieszczanie się w górę lub w dół tych warstw cieczy, z jakich zachodzi dyfuzja jonów, zmienia się koncentracja jonów w tych warstwach w kierunku przepływu cieczy tak, że następuje spadek skuteczności procesu wzdłuż powierzchni wyrobu, jednakże może to być z góry określone i może być dla pewnych wyrobów ze względu na ich zastosowanie bardzo pożądane.

Tego rodzaju ustalone przepływy wzdłuż powierzchni wyrobu mogą być wzmoczone przez system pompowy lub inny podobny system, a także przez nałożenie cieplnych prądów unoszenia, na przykład przez umieszczenie źródeł ciepła wzdłuż drogi przepływu cieczy względnie pod dnem zbiornika kąpeli. Przepływy ku górze mogą być wzmocniane przez schładzanie cieczy. Z drugiej strony trzeba zwrócić uwagę na to, że natężenie takich przepływów wzdłuż powierzchni wyrobu zależy od lepkości substancji ciekłej i przez zwiększenie tej lepkości, na przykład przez dodanie do zawiesiny pewnej ilości cząstek stałych, można natężenie tych przepływów odpowiednio zmniejszyć.

W celu ułatwienia dyfuzji jonów między wyrobem i co najmniej jednym obszarem kąpeli z roztopionego materiału zaleca się wytworzyć odpowiednie pole elektryczne. Takie pole może być wytwarzane między elektrodami zanurzonymi do ciekłej substancji kąpeli. Obrabiany wyrób może być sam użyty jako elektroda pod warunkiem, że jest na tyle gorący, iż przewodzi prąd elektryczny.

Wynalazek obejmuje również urządzenie nadające się do zastosowania w opisanym sposobie obróbki. Urządzenie zawierające wannę z kąpielą ciekłej substancji, grzejniki utrzymujące kąpiel w temperaturze umożliwiającej dyfuzję cząstek z kąpeli, oraz aparat wprowadzający obrabiany wyrób do kąpeli i usuwający go z tej kąpeli, według wynalazku polega na tym, że ma wyposażenie wytwarzające co najmniej jeden regulowany strumień przepływu ciekłej substancji kąpeli wzdłuż powierzchni obrabianego wyrobu.

Zaleca się zastosowanie co najmniej jednego nie poziomego ekranu, wspornika utrzymującego obrabiany wyrób w pobliżu tego ekranu i połączenia górnej z dolną częścią obszaru wewnątrz urządzenia między ekranem i wyrobem z kąpielą z tym, że połączenie to powinno być wykonane na zewnątrz obszaru między ekranem i wyrobem. Urządzenie może mieć wyposażenie do przemieszczania cieczy kąpeli, na przykład pompę. Dalszą cechą wynalazku stanowią co najmniej dwie przewodzące, odizolowane od siebie elektrody płytowe tak zamocowane, aby można było umieścić między nimi obrabiany wyrób, przy czym są one przyłączone do źródła prądu elektrycznego. Urządzenie może też zawierać aparat do mieszania ciekłego materiału w kąpeli.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie w przekroju pionowym, fig. 2 — odmianę urządzenia w przekroju pionowym, fig. 3 — sposób hartowania szkła.

Fig. 1 pokazuje zbiornik 11 umieszczony w piecu (nie pokazanym na rysunku). Zbiornik ten może być metalowy, ceramiczny lub może być wykonany z innego trudnotopliwego materiału, na przykład ze stali nierdzewnej. Zbiornik 11 zawiera kąpiel 12 z jonami potasu, które mają być wprowadzone do płyty szkła 13 polerowanego, taflowego lub okiennego przez wymianę z jonami sodu. Najlepiej, jeśli kąpiel zawiera roztopioną sól potasową, na przykład niemal czysty azotan potasu.

Płyta 13 spoczywa swoją dolną krawędzią 15 na dwóch wspornikach 14 ustawionych w pewnym odstępie od siebie, przy czym na rysunku pokazano tylko jeden z nich. Wsporniki 14 utrzymują dwie pionowe płyty 16 o wymiarach długości i szerokości większych niż wymiary płyty 13. Odstęp między tymi płytami może być odpowiednio regulowany (w sposób nie pokazany na rysunku).

Odstęp ten jest tak ustawiany, że płyty znajdują się tuż przed odpowiednimi powierzchniami płyty 13, na przykład w odległości kilku milimetrów.

Wymiana jonów zapewniająca hartowanie szkła prowadzona jest w zakresie temperatur 300 do 550°C, na przykład w temperaturze 450°C. W miarę jak postępuje proces wymiany jonów, w warstwach roztopionej soli, zajmujących wąskie przestrzenie 17 między płytą 14 i płytami 16, następuje wzrost ilości jonów sodu przy jednoczesnym zmniejszeniu się ilości jonów potasu. Jony sodu mają mniejszy ciężar od jonów potasu i dlatego ciekła substancja w przestrzeniach 17 ma mniej-

szą gęstość od substancji w pozostałym obszarze kąpeli, przez co w przestrzeniach 17 następuje ruch cieczy ku górze. Płyty 16 chronią te występujące przepływy przed zakłóceniami, jakie mogłyby wywoływać nieregularne przepływy w kąpeli 12 i utrudniają boczne przepływy dyfuzyjne, jakie musiałyby w innych warunkach następować między cieczą znajdującą się w bezpośrednim pobliżu płyty 13 i podstawową masą substancji ciekłej jako rezultat różnicy w koncentracji jonów sodu i potasu.

Hartowanie przebiega dzięki temu na całej powierzchni płyty 13 bez nieoczekiwanych różnic. Każda zadana ilość substancji ciekłej w przestrzeni 17 nasycona jest stopniowo jonami potasu w miarę, jak unosi się ona w tej przestrzeni, a w następstwie tego faktu powstaje równomierny spadek stopnia hartowania płyty 13 od dolnej ku górnej części płyty przedstawionej na fig. 1.

Chociaż przykład wykonania wynalazku pokazany na fig. 1 odnosi się do hartowania szkła obejmującego zastępowanie jonów sodu przez jony potasu w temperaturze poniżej punktu odprężania względnie górnego punktu schładzania szkła, to samo urządzenie może być użyte do przeprowadzania procesu hartowania innego rodzaju, w którym jony sodu zastępowane są przez jony litu w temperaturze powyżej punktu odprężania szkła, na przykład w temperaturze około 600°C. Również inne jeszcze procesy mogą być prowadzone w tym kierunku.

Jako dalszy przykład, można bowiem podać zastępowanie jonów szkła przez mniejsze jony, na przykład litu, w temperaturze poniżej górnego punktu odprężania, lub przez większe jony, na przykład potasu, w temperaturze powyżej górnego punktu odprężania, co przy starannej kontroli prowadzi do wytworzenia mikroskopijnych rys w szkłe, co nadaje mu wygląd mleczny i umożliwia łatwe łączenie lub stapianie wyrobów szklanych między sobą i z wyrobami wykonanymi z innych materiałów.

Na fig. 2 poddawana obróbce płyta 13 szklana umieszczona jest między dwiema ściankami 18, 19, z których jedna stanowi ściankę 18 zbiornika 11 kąpeli. Ścianka 19 rozciąga się na całą szerokość zbiornika wydzielając wraz ze ścianką 18 wąską przestrzeń w postaci kieszeni mającą połączenie z resztą zbiornika kąpeli jedynie od dołu i od góry. Przewody: 20 i 21 doprowadzający i odprowadzający pompy 22 są doprowadzane do zbiornika w takich miejscach, że pozwalają na utrzymanie obiegu ciekłej substancji kąpeli poprzez wymienioną wąską przestrzeń w kierunku od dołu do góry. W ten sposób skierowane ku górze przepływy w przestrzeni 17 doprowadzają do regulowanego kontaktu cieczy kąpeli z płytą 13 w taki sposób, że wytwarza się w niej ustalony z góry spadek naprężeń. Przez zwiększenie prędkości tych przepływów zwiększa się wymianę jonów, jako że w przestrzeni 17 następuje wtedy szybsze uzupełnianie cieczy w jony potasu.

Ścianki 18 i 19 mają wbudowane elektryczne grzejniki oprowe, które za pośrednictwem przewodów 23 przyłączone są do źródła 24 prądu. Po

włączeniu napięcia skierowane ku górze przepływy w przestrzeni 17 są na skutek działania ciepłego przyspieszane. Następnie także może wspierać działanie pompy lub wprost ją zastępować.

Na fig. 3 pokazana jest butla 25 szklana podczas hartowania jej w kąpeli 12. Pewna ilość ciekłej substancji oznaczona przez 26 znajduje się wewnątrz butli 25 tak, że wymiana jonów może następować zarówno na wewnętrznej jak też na zewnętrznej powierzchni wyrobu. Ciecz 26 wewnątrz butli może mieć ten sam skład, co substancja 12 tworząca kąpiel lub też inny. Butla utrzymywana jest za pomocą ramion 27 sztywno na wsporniku 14. Podczas procesu hartowania w kąpeli 12 obraca się wirnik 28 tak, że ciecz stykająca się z powierzchnią zewnętrzną butli jest w sposób ciągły czynnie odnawiana.

Bez zastosowania mieszania cieczy kąpeli nieregularne przepływy powstające na zetknięciu się jej z wyrobem wywołują tendencję do nieregularnych zmian w stopniu hartowania poszczególnych części wyrobu. Proces może być przyspieszony przez wytworzenie zmiennego pola elektrycznego małej częstotliwości poprzez powierzchnię rozgraniczającą szkło od stykającej się z nim cieczy kąpeli. W pokazanym rozwiązaniu pole to wytwarzane jest przez prądnicę 30, przyłączoną jednym biegunem do kąpeli 12 za pośrednictwem przewodu 31 a drugim biegunem do elektrody 32 zanurzonej w substancji 26 ciekłej wewnątrz butli.

W podanym wyżej opisie nawiązującym do załączonych rysunków uwzględniono w szczególności obróbkę chemiczną szyb szklanych i naczyń szklanych, jednakże podobnie może też być w odpowiedni sposób hartowane szkło prasowane i wyroby z tworzywa szklanokrystalicznego a także cenne kamienie względnie minerały, na przykład marmur.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki chemicznej wyrobu wykonanego co najmniej w części ze szkła lub z tworzywa szklanokrystalicznego, w którym następuje dyfuzja cząstek substancji w postaci atomów lub steczek z kąpeli stopniowego w zasadzie materiału co najmniej do części powierzchni wyrobu, a w szczególności zachodzi wymiana jonów alkalicznych między szkłem i substancją ciekłą, **zna-**

mienny tym, że w pobliżu obrabianej powierzchni wytwarza się co najmniej jeden regulowany przepływ strumienia ciekłej substancji, przy czym obrabiany wyrób oraz zbiornik zawierający kąpiel pozostają w stanie spoczynku.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się przynajmniej jeden strumień przepływu w zasadzie równoległy do powierzchni obrabianego wyrobu, o obiegu zamkniętym.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że według powierzchni obrabianego przedmiotu wytwarza się przepływ laminarny substancji kąpeli.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, **znamienny tym**, że wytwarza się pole elektryczne między obrabianym wyrobem i co najmniej jednym obszarem kąpeli z ciekłej substancji w celu ułatwienia dyfuzji.

5. Sposób według zastrz. 1 lub 4, **znamienny tym**, że wytwarza się przepływy wirowe w kąpeli z ciekłej substancji za pomocą mieszania.

6. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, zawierające wannę z kąpielą roztopionej substancji, grzejniki utrzymujące kąpiel w temperaturze umożliwiającej dyfuzję cząstek z kąpeli, oraz aparat wprowadzający obrabiany wyrób do kąpeli i usuwający go z tej kąpeli, **znamienny tym**, że ma organ wytwarzający co najmniej jeden regulowany strumień przepływu kąpeli w pobliżu powierzchni obrabianego wyrobu.

7. Urządzenie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że zawiera co najmniej jeden w przybliżeniu ekran (16), wspornik (14) do utrzymywania obrabianego wyrobu (13) w pobliżu tego ekranu i połączenia górnej i dolnej części obszaru kąpeli wykonane na zewnątrz górnej i dolnej części obszaru kąpeli wykonane na zewnątrz obszaru między ekranem i wyrobem.

8. Urządzenie według zastrz. 6 lub 7, **znamiennie tym**, że organ wytwarzający regulowany strumień przepływu kąpeli ma postać pompy (22).

9. Urządzenie według zastrz. 7 lub 8, **znamiennie tym**, że zawiera co najmniej dwie przewodzące prąd, a odizolowane od siebie elektrody (18, 19) w postaci płyt, rozmieszczone w ten sposób, że może być między nie wstawiony obrabiany wyrób (13), przy czym elektrody (18, 19) są przyłączone do źródła (24) prądu.

10. Urządzenie według zastrz. 6 do 9, **znamiennie tym**, że zawiera mieszadło (28) umieszczone w kąpeli z ciekłej substancji.

Errata

łam	wiersz	jest	powinno być
5	61	między płytą 14 i płytami 16,	między płytą 13 i płytami 16,
6	31	kierunku.	urządzeniu.
6	64	grzejniki oprowe,	grzejniki oporowe,
8	11	według powierzchni	wzdłuż powierzchni
8	31	jeden w przybliżeniu ekran	jeden w przybliżeniu pionowy ekran

