

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68992

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.IV.1968 (P 126 578)

Pierwszeństwo: 27.IV.1967 Luksemburg

Opublikowano: 15.I.1974

Kl. 32b,21/00

MKP C03c 21/00

CZYTELNIJA

UKD

Współtwórcy wynalazku: Emile Plumet, François Toussaint

Właściciel patentu: Glaverbel S.A., Watermael — Boitsfort (Belgia)

Sposób zwiększania własności mechanicznych przedmiotów ze szkła, materiału szklistokrystalicznego, ceramicznego lub skalnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania własności mechanicznych przedmiotów ze szkła, zwłaszcza ze szkła sodowo-wapniowego, materiału szklistokrystalicznego, ceramicznego lub skalnego.

Znany jest chemiczny sposób zwiększania własności mechanicznych polegający na dyfuzji jonów metali z ośrodka, w którym umieszczony jest przedmiot szklany do zewnętrznej powierzchni szkła. Procesy chemicznego hartowania szkła można podzielić na dwa rodzaje. W pierwszym przypadku wymiana jonów między szkłem i otaczającym go ośrodkiem przebiega w tak wysokiej temperaturze, że jednocześnie następuje odprężenie szkła, a przenikające jony są tego rodzaju, że powodują zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej powierzchniowej warstwy szkła. W drugim przypadku jony w zewnętrznej warstwie szkła są zastępowane przez jony o większych rozmiarach. W czasie trwania tej wymiany temperatura warstwy zewnętrznej jest niższa od temperatury odpowiadającej górnemu punktowi odprężania w której lepkość $10^{13,2}P$ tak, że odprężenie albo wcale nie następuje, albo też jest niewielkie.

Przez chemiczne hartowanie szkła można znacznie podnieść jego wytrzymałość na zrywanie. Taka obróbka jednakże albo wcale nie zwiększa, albo nieznacznie tylko zwiększa twardość powierzchniową szkła.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu zwiększania własności mechanicznych przedmiotów

2

ze szkła, materiału szklistokrystalicznego, ceramicznego lub skalnego, który nie tylko znacznie zwiększa wytrzymałość materiału na zrywanie ale również zwiększa powierzchnię twardość wymienionych materiałów.

Cel ten osiągnięto stosując sposób zwiększania własności mechanicznych przedmiotów ze szkła, zwłaszcza szkła sodowo-wapniowego, z materiału szklistokrystalicznego, ceramicznego, lub skalnego, w którym w warstwie powierzchniowej przedmiotów wytwarza się naprężenia ściskające przez hartowanie chemiczne na drodze wymiany jonów, zwłaszcza wymiany jonów metali alkalicznych z powierzchniowej warstwy przedmiotu i z otaczającego go ośrodka ciekłego lub gazowego. Istota wynalazku polega na tym, że wymianę jonów prowadzi się poprzez przylegającą do powierzchni przedmiotu powłokę, która zawiera co najmniej jedną fazę krystaliczną utworzoną z Al_2O_3 (korundu), SiC , SiO_2 , ZrC , ZrB_2 , TiN , TaC , AlB , B_4C , TiO_2 , cyrkonu ($ZrSiO_4$), berylu ($Al_2Be_3Si_6O_{18}$), topazu ($AlSiO_3$), $(FOH)_2$ lub Y_2O_3 . Powłoka taka jest wytwarzana w ten sposób, że najpierw na powierzchni przedmiotu przed hartowaniem chemicznym, względnie cieplnym nanosi się powłokę z krystalicznego albo niekrystalicznego materiału wyjściowego. Po rozpoczęciu procesu chemicznego hartowania struktura, albo skład powłoki ulega zmianie i następnie tworzy się powłokę krystaliczną lub częściowo kry-

staliczną o większej twardości powierzchniowej niż twardość pokrytej powierzchni.

Szczególnie korzystne jest zastosowanie sposobu według wynalazku do obróbki szkła o zwykłym składzie, to jest szkła produkowanego z łatwo dostępnych i tanich materiałów wyjściowych, jak krzemionka, soda, wapno i skaleń.

Korzystne jest, aby hartowanie chemiczne przy zastosowaniu sposobu według wynalazku związane było z wymianą jonów alkaloidów, na przykład z wymianą jonów sodu na jony potasu, albo litu.

Powłoka, która znajduje się na powierzchni przedmiotu na początku procesu hartowania chemicznego posiada albo ten sam skład chemiczny i postać fizyczną, co i powłoka wytworzona początkowo na powierzchni przedmiotu, albo też powłoka na powierzchni przedmiotu podlega podczas wytwarzania pewnym przeobrażeniom i jest przygotowaniem do procesu hartowania chemicznego. Powierzchnia obrabianego przedmiotu może być na przykład pokryta początkowo substancją, lub substancjami bezpostaciowymi, z których następnie powstanie powłoka krystaliczna, albo powłoka, która może krystalizować. Ta przemiana może być reakcją pomiędzy składnikami wytworzonej początkowo powłoki, albo też reakcją pomiędzy jednym, lub kilkoma składnikami w wytworzonej początkowo powłoce i inną substancją, która jest doprowadzona do zetknięcia z powłoką. To stwarza szerokie możliwości, pozwala bowiem korzystać z wielu substancji, z których można wytwarzać pierwotne, cienkie warstwy przylegające do powierzchni przedmiotu.

Na ogół łatwiej jest wytworzyć powłokę przylegającą z materiału bezpostaciowego, niż z materiału krystalicznego.

Krystalizacja powłoki może następować, choćby częściowo, podczas obróbki chemicznej, na przykład podczas zanurzenia przedmiotu w chemicznej kąpieli hartującej. Kąpiel taka może składać się z jednej, lub kilku stopionych soli. Dodatkowo w skład kąpieli może wchodzić składnik, który przyspiesza krystalizację powłoki. Na przykład krystalizacja powłoki w skład której wchodzi aluminium może zostać przyspieszona przez zastosowanie dodatku z Ti, Mn, Mg, Co, Cu, Ni, Zn lub Cr.

Krystalizację powłoki zawierającej cyrkon przyspiesza dodatek Fe, Ca, Mg, Ti lub ziem rzadkich. Powłoki zawierające krzem mogą być traktowane dodatkiem halogenu, a dodatkami przyspieszającymi krystalizację powłok zawierających tytan są: Zn, Cd, Bi, Ni, Al, Cr, halogeny i para wodna. Wymienione pierwiastki przyspieszające krystalizację mogą być dodawane do kąpieli w postaci atomowej, lub molekularnej, mogą w tej kąpieli tworzyć jony proste lub złożone wskutek reakcji z substancją kąpieli i nie powoduje to zmniejszenia ich aktywności.

Wymienione pierwiastki przyspieszające krystalizację mogą być dodawane także w postaci związków, na przykład jako siarczany, chlorki lub tlenki. Krystalizację przyspiesza na ogół dodatek jonów litu, dodatek ten nie powinien być jednak większy niż 2%. Możliwe jest wreszcie wytworzenie ostatecznej powłoki o odpowiednim składzie

chemicznym ze składników naniesionych jako powłoka pierwotna i ze składnika otaczającego ośrodka, na przykład kąpieli z jednej, lub kilku stopionych soli, które służą do hartowania chemicznego. W procesie tego rodzaju, krystalizacja może co najmniej częściowo następować podczas hartowania chemicznego, albo też to hartowanie chemiczne może następować po zakończeniu wytwarzania ostatecznej powłoki.

Na przykład, przedmiot szklany może być pokryty jednym z wymienionych pierwiastków przy zastosowaniu jednej ze znanych metod wytwarzania powłok, na przykład przez naparowywanie w próżni, albo przez nachylanie katodowe, lub przez hydrolizę. Po wykonaniu takiej powłoki przedmiot może zostać zanurzony w kąpieli ze stopionych soli, w której w miarę zwiększania się wymiany jonów powłoka uzyskuje ostateczny skład chemiczny i podlega krystalizacji.

Różnorodne doświadczenia wykazały, że wymiana jonów jest na ogół szybsza poprzez powłoki niekrystaliczne i dlatego korzystne jest takie zastosowanie sposobu według wynalazku, w którym krystalizacja jest opóźniona i zachodzi pod koniec procesu wymiany jonów.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku uzyskuje się przedmioty szklane o bardziej ulepszonych własnościach, niż można uzyskać przez zastosowanie znanych sposobów hartowania chemicznego, a ponadto przedmioty obrabiane uzyskują stosunkowo twardą powłokę. Sposób według wynalazku umożliwia również obrabianie przedmiotów z innych materiałów, jak to uprzednio podano. Wymiana jonów poprzez powłokę prowadzi do niespodziewanego powiększenia wytrzymałości na zrywanie. Być może w pewnych przypadkach jest to związane z dostaniem się do powłoki cząstek ośrodka, które są źródłem jonów, albo też samych jonów w ten sposób, że podczas chłodzenia w powłoce wytwarzają się naprężenia ściskające. Prawdopodobnie zachodzi to, na przykład w takich przypadkach, w których jony wnikały w szkło, lub inne materiały są dostarczane przez stopione sole takie, jak KCl, albo LiNO₃, przy czym cząsteczki soli dyfundują do powłoki, zwłaszcza zaś wtedy, gdy po tym następuje krystalizacja. Jednakże przyczyna tej poprawy nie mogła zostać w pełni poznana.

Być może zmiana pod wpływem dyfuzji jonów, atomów lub cząsteczek z otaczającego ośrodka, a także być może z materiału podłoża ulega nie tylko skład chemiczny powłoki, ale także jedna, lub kilka substancji, które dostają się do powłoki i biorą udział w jej krystalizacji, co korzystnie wpływa na jej własności. Wielokrotnie zaobserwowano, że pod wpływem jonów przenikających z jednej strony z pokrytego przedmiotu do powłoki a z drugiej strony z otaczającego ośrodka do pokrytego przedmiotu i do powłoki, zarówno przedmiot pokryty, jak i sama powłoka ulegają modyfikacji, która polega na wytworzeniu takich samych siatek, w jednym przypadku szklistej, a w drugim przypadku krystalicznej, dzięki czemu znacznie zwiększa się przyczepność powłoki do przedmiotu.

W pewnych procesach wymiana jonów następuje

zarówno pomiędzy ośrodkiem i powłoką, jak i pomiędzy ośrodkiem i pokrytym przedmiotem tak, że i sama powłoka ulega zahartowaniu.

Aby uzyskać powłokę o dużej twardości powierzchniowej korzystne jest wytworzenie takiej powłoki, która posiada co najmniej jedną fazę krystaliczną utworzoną z Al_2O_3 (korundu), SiC , SiO_2 , ZrB_2 , TiN , TaC , ZrC , TiC , AlB , ZrO_2 , B_4C , TiO_2 , cyrkonu (ZrSiO_4), berylu ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$), topazu (Al_2SiO_5) (Fe OH) $_2$, Ta_2O_5 , Y_2O_3 , lub CeO_2 .

Wymiana jonów może być wymuszona przez pole elektryczne. Pole takie może pochodzić od prądu stałego, lub zmiennego. Może to być związane z takim umieszczeniem przedmiotu obrabianego, że styka się on z solą stopioną, która znajduje się po jego obu stronach. Wystarczające jest zastosowanie napięć rzędu kilkudziesięciu woltów.

Zamiast pola elektrycznego, albo niezależnie od niego wymiana jonów może być wymuszana przy pomocy substancji, która obniża dyfuzyjny opór przejścia, na przykład przez zmniejszenie hamującego działania tych jonów, które dyfundują z obrabianego przedmiotu do kąpeli stopionej soli, lub innego ośrodka. Substancjami, które mogą być zastosowane w celu zmniejszenia dyfuzyjnego oporu przejścia, są na przykład związki halogenów, które mogą dostarczać jonów metali ziem alkalicznych, zwłaszcza jonów wapnia i magnezu, a także substancje, które z jonami pochodzącymi z obrabianego przedmiotu tworzą jony kompleksowe, na przykład substancje grupy Fe , Ni , NH_4^+ , CN^- .

Wynalazek obejmuje oczywiście także taki sposób, w którym wymiana jonów, która następuje poprzez powłokę zachodzi tylko na części powierzchni przedmiotu. Na przykład w przypadku obrabiania szyb wynalazek obejmuje także taki sposób, w którym jedynie krawędzie szyby, albo krawędzie i przylegające do nich części powierzchni szyby podlegają hartowaniu, a cała pozostała powierzchnia szyby nie podlega obróbce.

Wynalazek obejmuje także sposób wytwarzania przedmiotów ze szkła, materiałów szkliskrystalicznych, lub ceramicznych, które posiadają jedną, lub kilka powierzchni utwardzanych chemicznie i które mają większą twardość powierzchniową, niż twardość powierzchniowa powłoki w innych częściach powierzchni. Wynalazek dotyczy zwłaszcza takich przedmiotów, w których w strefie obejmującej powierzchniową warstwę przedmiotu, a także przylegającą do niej dolną powierzchnię powłoki koncentracja jonów metali alkalicznych, które pochodzą od szkła, i jonów pochodzących z innych substancji niż te, z których składa się przedmiot i powłoka, zmienia się w sposób ciągły.

Wynalazek jest wyjaśniony na podstawie przykładów, w których opisano sposób postępowania i użyte materiały.

Przykład I. Szyba ze szkła sodowo-potasowego o zwykłym składzie, którego głównymi składnikami są: 72,4% SiO_2 , 13,7% Na_2O , 12,0% CaO i 1,9% Al_2O_3 w procentach wagowych, o grubości 2,5 mm została pokryta w komorze próżniowej przy próżni 10^{-5} mm Hg po obu stronach warstwą Al_2O_3 o grubości 350 Å. Napyłanie prowadzono sposobem katodowym z elektrody pokrytej tlenkiem

glinu przy napięciu 3,2 kV i przy gęstości prądu 20 mA/cm 2 .

Otrzymana warstewka miała strukturę krystaliczną. Tak pokryta szyba zanurzona została w kąpeli ze stopionego azotanu potasu o temperaturze 490°C na okres 40 godzin.

W tej fazie obróbki jony potasu dyfundowały poprzez warstewkę Al_2O_3 i zastępowały jony sodu szkła. Te ostatnie dyfundowały w kierunku kąpeli z azotanu sodu. W jednym z doświadczeń porównawczych do kąpeli azotanowej dodano 15% wagowych CaCl_2 i stwierdzono, że przeciwdziało to tendencji do blokowania dyfuzji jonów potasu przez jony sodu w kąpeli.

Po zanurzeniu szyby na okres 40 godzin, szybę wyjęto z kąpeli azotanowej i ochłodzono w powietrzu do temperatury otoczenia. Stwierdzono, że wytrzymałość szyby na rozciąganie wynosi 130 kg/mm 2 , a twardość powierzchniowa wynosi 9 stopni według skali Mohsa. Twardość powierzchniowa szyby przed obróbką wynosiła 5,5 stopnia.

Przykład II. Powierzchnię szyby szklanej ze szkła o takim samym składzie, jak w przykładzie I pokryto warstwą aluminium metodą naparowywania w próżni. Do nanoszenia aluminium zastosowano rozgrzany drut wolframowy. Szybę pokrytą warstwą aluminium podgrzano do temperatury 450°C i temperaturę tę utrzymywano podczas 1 godziny, aby przemienić warstwę aluminium w Al_2O_3 . Otrzymana warstewka miała strukturę amorficzną. W ten sposób wstępnie przygotowane szkło zanurzono na 45 godzin w kąpeli ze stopionej soli azotanu potasu, tak, jak to opisano w przykładzie I, z tą jednakże różnicą, że kąpiel ta zawierała dodatek soli chromu w takiej ilości, że na 100 jonów potasu przypadało 5% jonów chromu. Dodatek ten miał na celu oddziaływanie na krystalizację warstwy Al_2O_3 . Jony potasu dyfundowały z kąpeli azotanowej do szkła poprzez warstewkę Al_2O_3 i zastępowały w szkłe jony sodu, które dyfundowały w kierunku kąpeli. Warstwa Al_2O_3 uzyskała w kąpeli azotanowej strukturę krystaliczną, przy czym zwiększyła się jej twardość powierzchniowa. Twardość powierzchniowa szkła przed obróbką wynosiła 5,5 w skali Mohsa, a twardość powłoki korundowej wynosiła 9.

Jako czynniki powodujące krystalizację mogą być zastosowane także inne substancje: zamiast jonów chromu można zastosować jony tytanu, manganu, magnezu, kobaltu, miedzi, niklu i cynku, uzyskując przy tym analogiczne wyniki. Korzystne jest, aby stężenie tych pierwiastków w kąpeli nie przekraczało 10% wagowych.

Przykład III. Szybę ze szkła borowo-krzemianowego o składzie: SiO_2 72,9%, Na_2O 9,8%, K_2O 0,1%, CaO 0,4%, MgO 0,2%, Al_2O_3 6,2%, B_2O_3 10,4% (w procentach wagowych) umieszczono w komorze próżniowej, w której ciśnienie było rzędu 10^{-5} mm Hg. W komorze tej powierzchnię szkła pokryto warstwą krzemionki metodą naparowywania termicznego krzemionki z tygla molibdenowego. Następnie szybę tę ogrzano w powietrzu do temperatury bliskiej temperaturze mięknięcia, wskutek czego krzemionka przeszła w stan częściowo krystaliczny, a częściowo bezpostaciowy.

Następnie szybę tę zanurzono na 35 godzin w kąpieli ze stopionego azotanu cezu o temperaturze 520°C, aby wywołać dyfuzję jonów cezu do szkła, w którym miały zastępować jony sodu. W celu przyspieszenia dyfuzji, do kąpieli, po obu stronach szyby przyłożono napięcie 200 V. Podczas tej obróbki w wannie krystalizacja powłoki następowała powoli i nie przeszkadzała dyfuzji jonów cezu do pokrytego szkła.

Po 19 godzinach zanurzenia szyby w kąpieli azotanowej, do kąpieli dodano 5% wagowo chlorku boru. Wprowadzone w ten sposób do kąpieli jony chlorkowe miały w dalszej obróbce dvojakie działanie. Z jednej strony powodowały one przyspieszenie krystalizacji warstwy SiO_2 , a z drugiej strony zwiększały one szybkość dyfuzji jonów cezu.

Po upływie przewidzianego czasu szybę z powłoką wyjęto z kąpieli i ostudzono w powietrzu. Wytrzymałość jej na rozrywanie wynosiła 110 kG/mm^2 , a twardość powierzchniowa wynosiła 7 w skali Mohsa. Twardość powierzchniowa szyby przed obróbką wynosiła 5,2 w skali Mohsa. Tak otrzymana szyba bardzo pomyślnie przeszła ostre próby ścierania i odporności na działanie HCl , HNO_3 i H_2SO_4 .

Przykład IV. Pojemnik szklany pokryto warstwą ZrB_2 i zahartowano chemicznie w kąpieli z azotanu potasu. Szkło sodowo-wapniowe miało taki sam skład jak szkło z przykładu I.

Przez naparowywanie w próżni pokryto wewnętrzną i zewnętrzną powierzchnię pojemnika warstwą składającą się z cyrkonu i boru. Cyrkon odparowywano z drutu wolframowego, a bor odparowywano z pręta węglowego, który był pokryty borem. Pręt węglowy podgrzewany był prądem elektrycznym. Naparowywanie obu substancji prowadzono tak długo, aż na powierzchni pojemnika utworzyła się warstewka o grubości 1000 Å.

Po takiej obróbce wstępnej pojemnik zanurzono na 25 godzin w kąpieli z azotanu potasu o temperaturze 470°C.

Do kąpieli dodano 3% części wagowych jonów tytanu i 0,5% części wagowych jonów litu (w odniesieniu do ciężaru jonów potasu). Pierwiastki te powodowały krystalizację ZrB_2 . Jony sodu w szkłe zostały zastąpione przez jony potasu. W czasie trwania wymiany jonów nastąpiło utworzenie ZrB_2 i jego krystalizacja.

Po tej obróbce pojemnik miał wytrzymałość na zrywanie 102 kG/mm^2 i miał znaczną wytrzymałość na ścieranie. Jego twardość powierzchniowa wynosiła 7,5 w skali Mohsa, podczas gdy twardość powierzchniowa pojemnika przed obróbką wynosiła 5,5.

W celu spowodowania krystalizacji zamiast jonów tytanu można zastosować jony żelaza, wapnia, magnezu i metali ziem rzadkich w podobnych stężeniach.

W sposób analogiczny do opisanego można wytwarzać twarde powłoki z SiC , TiN , TaC , ZrC , TiC , AlB , B_4C , korundu i dwutlenku cyrkonu przez naparowywanie w próżni pierwastków, które wchodziły w skład tych związków. Pierwiastki te następnie reagują ze sobą w chemicznej kąpieli hartującej już na powierzchni szkła i tworzą powłokę kry-

staliczną. Krystalizacja tej powierzchni może być wywołana przez wymienione uprzednio substancje.

Przykład V. Przedmiot szklistokrystaliczny zanurzono w roztworze otrzymanym przez dodanie do roztworu 200 cm^3 tytanianu izopropylu w 200 cm^3 wody 1 l etanolu i 80 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Przedmiot po wyjściu z roztworu był pokryty cienką warstwą tego roztworu. Powłokę wysuszono przez 10 minut w temperaturze 150°C, a następnie ogrzano ją na 10 min. do temperatury 450°C. Wysuszona powłoka składała się z tytanu i tlenku żelaza i miała strukturę amorficzną. Tak pokryty przedmiot był następnie hartowany chemicznie w kąpieli z azotanu potasu z dodatkiem 6% wagowych jonów cynku w celu wywołania krystalizacji powłoki tlenkowej. Podczas procesu hartowania powłoka uległa krystalizacji. Końcowa twardość powierzchniowa przedmiotu wynosiła 7,5, podczas gdy twardość powierzchniowa przedmiotu przed obróbką wynosiła 7,0.

Czynnikiem powodującym krystalizację może być zamiast cynku para wodna, halogeny, kadm, lizmut, nikiel, lub aluminium. Korzystne jest, aby stężenie tych czynników nie przekraczało 10% wagowo. Krystalizację można wywoływać także przez zastosowanie kąpieli hartującej, w której występują jony litu. Stężenie tych jonów może wynosić przykładowo 0,5% wagowo w odniesieniu do masy innych jonów metali alkalicznych zawartych w kąpieli.

W podobny sposób można na mokro wytwarzać powłoki i SiO_2 , lub z mieszaniny SiO_2 i TiO_2 .

Przykład VI. Szybę ze szkła sodowo-wapniowego podobną do zastosowanej w przykładzie I pokryto po obu stronach warstwą tytanu. Grubość warstewki wynosiła 250 Å i naniesiono ją przez naparowanie w próżni. Następnie szybę zanurzono w kąpieli o temperaturze 450°C. W skład kąpieli wchodził azotan potasu oraz czynnik powodujący krystalizację. Kąpiel azotanowa spełniała trzy zadania: przemianę tytanu w dwutlenek tytanu, krystalizację powłoki oraz chemiczne hartowanie pokrytej szyby na drodze jonów pomiędzy kąpielą i materiałem szyby. Podczas tej wymiany jonu sodu w szkłe ulegały wymianie na jony potasu. Twardość powierzchniowa tak pokrytej szyby wyniosła 8,6 podczas, gdy twardość powierzchniowa szyby przed obróbką wynosiła 5,5 w skali Mohsa.

Sposób według wynalazku może mieć zastosowanie nie tylko do obróbki szkielek zwykłych, dla których pozwala na osiągnięcie największych korzyści, ale także do obróbki szkielek specjalnych, lub materiałów ceramicznych, a zwłaszcza materiałów szklisto-ceramicznych.

Przykład VII. Szyba ze szkła sodowo-wapniowego o składzie jak w przykładzie I w procesie napyłania katodowego została pokryta powłoką o składzie 90% wagowych Al_2O_3 i 10% wagowych boru i o grubości 5000 Å. Obydwa składniki napyłano jednocześnie. Następnie szybę poddano obróbce podobnej do obróbki opisaną w przykładzie I, z tym jednakże, że przez kąpiel azotanu potasu przedmuchiwano azot. Po zakończeniu obróbki stwierdzono, że jony sodu w zewnętrznej warstwie szkła zastąpione zostały przez jony potasu oraz,

że bor w powłoce utworzył azotek boru. Ponadto pewna ilość jonów azotu wniknęła do szyby do głębokości 10 mikronów, wytwarzając azotek glinu. Twardość powierzchniowa obrobionej szyby wynosiła 9 w skali Mohsa, a jej wytrzymałość na zrywanie wynosiła 145 kG/mm².

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zwiększania własności mechanicznych przedmiotów ze szkła, zwłaszcza ze szkła sodowo-wapniowego, materiału szklistokrystalicznego, ceramicznego, lub skalnego przez wytworzenie w warstwie powierzchniowej przedmiotów naprężeń ściskających przez hartowanie chemiczne na drodze wymiany jonów, zwłaszcza wymiany jonów metali alkalicznych z powierzchniowej warstwy przedmiotu i z otaczającego go ośrodka ciekłego, lub gazowego, **znamienny tym**, że wymianę jonów prowadzi się poprzez przylegającą do powierzchni przedmiotu powłokę, która zawiera co najmniej jedną fazę krystaliczną utworzoną z Al_2O_3 (korundu), SiC, SiO_2 , ZrC, ZrB_2 , TiN, TaC, AlB, B_4C , TiO_2 , cyrkonu ($ZrSiO_4$), berylu ($Al_2Be_3Si_6O_{18}$), topazu (Al_2SiO_5), $(F.OH)_2$, albo Y_2O_3 , przy czym powłoka wytwarzana jest w ten sposób, że najpierw na powierzchni przedmiotu, przed hartowaniem chemicznym względnie cieplnym nanosi się powłokę z krystalicznego, albo z niekrystalicznego materiału wyjściowego, której po rozpoczęciu hartowania chemicznego, struktura lub skład ulega zmianie i następnie tworzy się powłokę krystaliczną lub częściowo krystaliczną o większej twardości powierzchniowej niż twardość pokrytej powierzchni.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na obrabiany przedmiot nanosi się powłokę z materiału niekrystalicznego, przez którą rozpoczyna się wymianę jonów a w chwili, gdy proces wymiany jonów jest już zakończony, albo jest zakończony w znacznej części, powłokę tę poddaje się modyfikacji do postaci krystalicznej, lub częściowo krystalicznej.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że składniki powłoki, przez którą rozpoczyna się wymianę jonów nanosi się oddzielnie na powierzchnię przedmiotu i poddaje się reakcji, w celu wy-

tworzenia warstwy powłoki, przez którą rozpoczyna się wymiana jonów.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że podczas procesu wymiany jonów skład powłoki 5 poddaje się reakcji chemicznej z substancją, lub z substancjami znajdującymi się w ośrodku powodującym wymianę jonów.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że nadaje się powłoce co najmniej częściowo strukturę 10 krystaliczną.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że przyspiesza się wymianę jonów przez przyłożenie pola elektrycznego.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że przeprowadza się wymianę jonów pomiędzy ma- 15 teriałem przedmiotu i stopioną solą.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że stosuje się ośrodek powodujący krystalizację powłoki.

9. Sposób według zastrz. 7 i 8, **znamienny tym**, że ośrodek powodujący krystalizację powłoki do- 20 daje się do stopionej soli, którą stosuje się do wymiany jonów.

10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że ośrodkiem powodującym krystalizację powłoki 25 są jony litu w niewielkim stężeniu dodawane do stopionej soli, między którą i materiałem przedmiotu następuje wymiana jonów.

11. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że dla powłoki, której składnikiem jest glin, sto- 30 suje się ośrodek powodujący krystalizację wybrany z grupy Ti, Mn, Mg, Co, Cu, Ni, Zn lub Cr.

12. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że dla powłoki, której składnikiem jest cyrkon, sto- 35 suje się ośrodek powodujący krystalizację wybrany z grupy: Fe, Ca, Mg, Ti lub metale ziem rzadkich.

13. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że dla powłoki, której składnikiem jest krzem jako 40 ośrodek powodujący krystalizację stosuje się halogen.

14. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że dla powłoki, której składnikiem jest tytan, sto- 45 suje się ośrodek powodujący krystalizację wybrany z grupy: Zn, Cd, Bi, Ni, Al, Cr halogeny lub para wodna.