



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23031.

Kl. 32 a, 35.

Corning Glass Works
(Corning, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

**Sposób wytwarzania przedmiotów ze szkła o dużej zawartości krzemionki
oraz wyrób, utworzony w ten sposób.**

Zgłoszono 31 sierpnia 1934 r.

Udzielono 28 marca 1936 r.

Pierwszeństwo: 19 marca 1934 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wyrobu przedmiotów szklanych i jest oparty na spostrzeżeniu, że szkło, posiadające pewien swoisty skład, mieszczący się w pewnych strefach układu potrójnego $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ (w którym R oznacza sód, potas, lit lub ich mieszaniny), dzieli się w razie poddania tego szkła specjalnej obróbce cieplnej, opisanej poniżej, na dwie fazy, które ujawniają się przez to, iż w szkle powstaje zjawisko opalescencji o kolorze blado niebieskim. Jedna z tych faz jest bardzo bogata w krzem (faza ta jest nazywana poniżej fazą nierozpuszczalną), a druga faza jest bardzo bogata w alkalia i tlenek boru (faza ta jest nazywana poniżej fazą rozpuszczalną).

Faza rozpuszczalna rozpuszcza się w kwasach i może być wyługowywana z fazy nierozpuszczalnej, której pozostałość posiada wtedy postać bryły o sztywnej budowie komórkowej i zachowuje pierwotne kształty bryły szkła, poddanego powyższej obróbce, przyczem ługowanie lub przepłókiwanie fazy nierozpuszczalnej czystą wodą prowadzi do dalszego oczyszczenia tej fazy.

Przedmiot, otrzymany w taki sposób i utworzony z bardzo bogatej w krzemionkę fazy nierozpuszczalnej, może być powoli nagrzewany w celu wydalenia zeń wody, a następnie może być ponownie zeszlony przez ogrzewanie do $900^{\circ}C$ lub nawet wyżej, w celu otrzymania jednorodnego wy-

robu przezroczystego, którego skład zawiera w przybliżeniu 5% B_2O_3 , 5% R_2O , resztę tworzy SiO_2 .

Wynalazek niniejszy, mówiąc ogólnie, obejmuje więc sposób, na który składają się zabiegi następujące: stapianie szkła, nadawanie mu określonego kształtu, rozdzielanie szkła na dwie fazy zapomocą odpowiedniej obróbki cieplnej oraz rozpuszczanie jednej z tych faz.

Na rysunku uwidocznione są trójosiowe wykresy, przedstawiające niektóre układy, potrójne, przyczem fig. 1 przedstawia wykres układu $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$; fig. 2 — wykres układu $K_2O-B_2O_3-SiO_2$, a fig. 3 — wykres układu $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$.

Przy stosowaniu wynalazku skład szkła dobiera się odpowiednio do rozważań, podanych szczegółowo poniżej przy rozpatrywaniu układu potrójnego $R_2O-B_2O_3-SiO_2$. Odpowiednie szkło będzie posiadało skład: 75% SiO_2 , 5% Na_2O i 20% B_2O_3 .

Obrane składniki szkła stapia się w zwykły sposób, najlepiej w piecu płomienym, lub w taki sposób, aby otrzymać możliwie najbardziej jednorodny stop, poczem szkło przerabia się w zwykły sposób na pożądane wyroby, np. dzbanki, butelki, rurki, talerze, arkusze i t. d.

Następnie szkło poddaje się obróbce cieplnej, której rodzaj zależy w pewnym stopniu od obranego składu szkła i która w razie obróbki szkła o podanym powyżej składzie polega (najlepiej) na ogrzewaniu szkła w ciągu 3 dni w temperaturze $525^{\circ}C$. Też same wyniki mogą być w praktyce osiągnięte przez ogrzewanie szkła w wyższej temperaturze w ciągu krótszego okresu czasu, np. w $600^{\circ}C$ w ciągu niewielu godzin, lub przez ogrzewanie w niższej temperaturze przez dłuższy okres czasu. Wybór rodzaju obróbki cieplnej zależy ponadto od szybkości, z jaką ochładzano obrabiany przedmiot podczas jego wytwarzania; np. przy grubości ścianek przedmiotu,

równej 4 — 6 mm, najlepsze wyniki (z najmniejszym odsetkiem późniejszych braków z powodu pęknięć) osiąga się przez obróbkę cieplną przedmiotów powyższych w temperaturze $600-650^{\circ}C$ w ciągu dwóch godzin lub nawet krócej, podczas gdy w razie obróbki przedmiotów o cienkich ściankach wyniki takie osiąga się przez ogrzewanie w temperaturze $525^{\circ}C$ w ciągu kilku dni.

Ta obróbka cieplna, o ile zostanie przeprowadzona właściwie, spowoduje rozdzielanie się szkła, bardziej lub mniej całkowite, na dwie wyraźnie odmienne fazy, z których jedna jest bardzo bogata w tlenek boru oraz alkalia i jest rozpuszczalna w kwasach, a druga — jest bardzo bogata w krzemionkę i nie rozpuszcza się w kwasach, jak to już wzmiankowano powyżej. W tem stadium procesu szkło może być scharakteryzowane bardziej lub mniej wyraźną opalescencją kolorem niebieskim, powodowaną rozdzieleniem się szkła na dwie fazy.

Po dokonaniu obróbki cieplnej i wyżrzeniu szkła zanurza się je w kąpeli kwasowej, zawierającej (najlepiej) 3n kwas solny oraz 5n kwas siarkowy, przyczem kąpiel najlepiej jest utrzymywać w temperaturze około $98^{\circ}C$.

Traktowanie kwasami jest uskuteczniaine w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze wyższej pod ciśnieniami, osiągalnymi w autoklawach.

Szkło pozostaje zanurzone w kąpeli kwasowej przez okres czasu, zależny od temperatury kąpeli oraz grubości warstw szkła, podlegających wylugowaniu.

W temperaturze $98^{\circ}C$ ten okres czasu wynosi w przybliżeniu jeden dzień na każdy mm grubości warstwy szkła, to jest przedmiot, którego ścianki posiadają grubość = 2 mm, musi pozostać zanurzony w kąpeli w ciągu dwóch dni, aby kwas przeniknął go całkowicie, lecz dłuższe zanurzenie (niż potrzeba do wylugowania szkła)

nie czyni żadnej szkody. Traktowanie kwasami, o ile zostanie przeprowadzone właściwie, spowoduje całkowite rozpuszczenie się w nich fazy rozpuszczalnej szkła.

Przy końcu tego zabiegu wyroby powyższe są bardziej czułe na zmiany temperatury niż przedtem, wobec czego należy być ostrożnym i unikać raptownych zmian temperatury.

Zamiast całkowitego wyługowywania fazy rozpuszczalnej szkła może okazać się w pewnych przypadkach bardziej pożądanem obrabianie szkła kwasami tylko na pewną określoną głębokość, z pozostawieniem wewnętrznej warstewki szkła nietkniętą. W takim przypadku traktowanie kwasami przerywa się po osiągnięciu przemiany szkła na pożądaną głębokość, co łatwo się ustala przez zbadanie brzegów względnie krawędzi przedmiotu.

Tak obrobione przedmioty podczas następujących zabiegów odwadniania i ponownego zeszklenia posiadają skłonność do pęknięcia wskutek naprężeń, wytwarzających się podczas tych zabiegów pomiędzy warstewką zewnętrzną (wyługowaną lub uwodnioną) oraz warstewką wewnętrzną (niezmienioną); lecz takie częściowe ługowanie i ponowne zeszklenie udawało się pomimo to pomyślnie w zastosowaniu do przedmiotów, posiadających postać małych płytek.

Szkło, po potraktowaniu go kwasami, zostaje wymyte w celu usunięcia wszelkich śladów fazy rozpuszczalnej oraz wszelkich rozpuszczalnych zanieczyszczeń, np. żelaza, potraktowanego już kwasami. Mycie szkła może być skutecznie przez zanurzenie go na przeciąg 10 lub 12 godzin w czystej wodzie bieżącej w taki sposób, aby wystawić wszystkie wyługowane powierzchnie szkła na działanie wody. Przypuszcza się, że usunięcie fazy rozpuszczalnej pozostawia fazę krzemionkową w postaci sztywnej i porowatej, podobnej do żelu. Faza ta zachowuje pierwotny kształt

obrabianego przedmiotu i może być przenoszona bez obawy pęknięć, lecz z łatwością absorbuje tłuszcze i inne obce materiały, które mogą pozostawić ślady na gotowym wyrobie. Najlepiej jest unikać dotykania tych przedmiotów gołymi rękami podczas całego okresu ich obróbki.

Skoro przedmiot został już w powyższy sposób wyługowany i wymyty, to poddaje się go zabiegowi zeszklenia przez działanie ciepła w celu usunięcia ze szkła wody i zmiany jego budowy komórkowej na nieporowatą budowę szklistą. Podczas odwadniania przedmiot staje się biały lub opalizuje, lecz staje się przezroczystym skoro temperatura zostaje podniesiona do w przybliżeniu 900°C . Osiągnięcie przezroczystości szkła oznacza zakończenie się procesu zeszklenia. Ciepłem należy działać podczas podnoszenia się temperatury o pierwsze kilkadziesiąt stopni tak powoli, aby przedmiot nie uległ rozerwaniu na kawałki przez raptowne wydzielenie się wody. Temperaturę podnosi się do maximum $900 - 1000^{\circ}\text{C}$ i na tej wysokości utrzymuje się ją w ciągu krótkiego czasu. Można również stosować temperatury wyższe z tym zastrzeżeniem, że przedmiot zostaje umieszczony w formie, w celu uniknięcia jego zniekształcenia się.

Zeszkłony przedmiot może być następnie ochłodzony raptownie nawet przez zanurzenie go w zimnej wodzie, ponieważ tworzywo przedmiotu stanowi teraz prawie czysta zeszkłona krzemionka; tworzywo to zawiera ponadto tylko około 5% B_2O_3 oraz około 5% Na_2O . Podczas ochładzania zachodzi skurczanie się przedmiotu, które w przypadku szkła o podanym powyżej składzie wynosi do 20%.

W razie życzenia zabieg ponownego zeszklenia przedmiotu może być pominięty i może być zachowana porowata budowa przedmiotu, dzięki czemu przedmiot ten staje się użytecznym do najrozmaitszych celów, np. do wyrobu napoły przenikal-

nych przepon, podłoży do katalizatorów wszelkiego rodzaju i t. d.

Podczas pierwszych zabiegów wyrobu przedmiotu z pierwotnej masy szklanej zachodzi pewne ułatwienie się tlenu boru i alkaliów. Wskutek tego warstewka zewnętrzna będzie posiadała nieco odmienny skład i będzie ulegała nieco gorzej opisanej powyżej obróbce. Ta cienka warstewka może działać jako błonka ochronna i zapobiegać działaniu kąpieli kwasowej na szkło.

Błonkę tę można jednak usunąć, poddając szkło krótkiemu zabiegowi wytrawiania, polegającemu na zanurzeniu przedmiotu w rozcieńczonym kwasie fluorowodorowym. Wytrawianie może być wykonywane przed lub po obróbce cieplnej przedmiotu. Wyrób gotowy będzie posiadał lepszy wygląd zewnętrzny, jeżeli wytrawianie będzie poprzedzało obróbkę cieplną, lecz w pewnych okolicznościach obróbka cieplna powoduje również ułatwienie się pewnych składników z powierzchniowej warstwy przedmiotu i wytwarzanie się niepożądanego błonki ochronnej. W tym przypadku dokonanie następnie zabiegu umiarkowanego wytrawienia wystarczy do usunięcia tej błonki, ponieważ jest ona zwykle cieńsza od błonki, wytwarzającej się w wyższej temperaturze podczas pierwszych zabiegów wytwarzania przedmiotów.

Ułatnianiu się wzmiankowanych składników, które ujawnia się podczas zabiegu obróbki cieplnej przedmiotu, można zapobiec przez utrzymywanie w atmosferze komory roboczej pieca właściwego stężenia (zawartości) par tlenu boru i tlenków alkaliów. Może to jednak prowadzić również do wytwarzania się błonki ochronnej, wskutek przyłączania się tych substancji do składników warstwy zewnętrznej przedmiotu.

Stwierdzono, że tlenki, zwłaszcza tlenki żelaza i kobaltu, gromadzą się przeważnie w rozpuszczalnej fazie podczas obróbki

cieplnej i odbywającego się podczas niej rozdzielania się faz. Takie tlenki zostają więc całkowicie usunięte (praktycznie biorąc) podczas zabiegu ługowania szkła kwasami.

Wskutek tego szkło o składzie odpowiednim, potraktowane według tego sposobu, przepuszcza z łatwością promienie pozafioletowe nawet w razie wytwarzania szkła z materiałów, zawierających żelazo.

Do należytego zrozumienia wynalazku niniejszego pomóc mogą rozważania następujące:

Przy wykonywaniu wynalazku, lepkość materiału posiada w temperaturach poniżej 750° taką wartość, że rozdzielanie się faz nie odbywa się szybko w zwykłej postaci zawiesin, czyli mnóstwa kropelek jednej fazy, rozproszonych w masie drugiej fazy, lecz faza rozpuszczalna wydziela się w podłożu, które tworzy faza nierozpuszczalna w postaci włóknistej masy o budowie ciągłej.

Faza rozpuszczalna, posiadająca taką budowę ciągłą, może być usunięta całkowicie z fazy nierozpuszczalnej. Po wylugowaniu zaś fazy rozpuszczalnej pozostaje druga faza o budowie sztywnej i porowatej, zachowująca pierwotne kształty przedmiotu.

Po wymyciu i wysuszeniu ta porowata bryła może być nagrzewana aż do chwili, w której lepkość (tarcie wewnętrzne) szkła, bogatego w krzemionkę, zmniejszy się o tyle, iż naprężenia powierzchniowe, istniejące dookoła porów bryły, spowoduje zamknięcie się kanalików porów, przyczem gazy, znajdujące się wewnątrz porów, zostają wypchnięte nazewnątrz. Wskutek tego otrzymuje się całkowicie przezroczyste, jednolite szkło o porowatości równej 0.

Podczas tego zabiegu zostaje również zachowany pierwotny kształt przedmiotu, aczkolwiek zachodzi pewne jego skurczenie się wskutek zmniejszenia się objętości, odpowiadającego ilości usuniętej fazy, mianowicie o około 20% w razie obróbki szkła

o podanym powyżej składzie. Ostatecznie otrzymane szkło posiada wszystkie właściwości szkła, które mogłyby być otrzymane w zwykły sposób przez stopienie i przetworzenie na gotowy wyrób szkła o takimże składzie, gdyby taki proces był wogóle możliwy.

Zwykłej krystalizacji czyli pozbawienia masy szkła właściwości „szklistości”, która jest zwykłą postacią, pod jaką zachodzi rozdzielanie się faz podczas obróbki cieplnej szkła o zwykłym składzie, nie należy łączyć z rozdzielaniem się faz według wynalazku niniejszego, opisanego powyżej.

Faza krystaliczna, wydzielająca się podczas znanych procesów pozbawiania masy szkła (o podanym wyżej składzie) „szklistości”, jest utworzona z jednej z odmian krzemionki, trwalej w wysokich temperaturach; stan płynności tej fazy osiąga się tu w temperaturze około 1000°C , zmieniającej się w zależności od obranego składu szkła.

Działanie sił krystalizacyjnych wzmacnia się wraz z obniżaniem się temperatury szkła od podanej powyżej wartości, przyczem skoro krystalizacja raz już się rozpoczęła, to proces ten staje się nieodwracalnym, to jest kryształy nie mogą już być rozpuszczone ponownie we wszelkich temperaturach niższych od temperatury stanu płynności szkła.

Zjawisko rozdzielania się faz, wykryte teraz i stanowiące podstawę wynalazku niniejszego, zachodzi tylko w temperaturach poniżej temperatury stanu płynności szkła (około 750°C) oraz może być usunięte lub jego przebieg może być nawet odwrócony (to jest zmieniony na ponowne rozpuszczanie się wzajemne faz) w temperaturach powyżej temperatury płynności szkła (około 750°C), lecz poniżej 1000°C .

Pomiędzy 750° i 1000°C może mieć miejsce tylko proces krystalizacji szkła, podczas gdy poniżej 750°C może zachodzić zarówno krystalizacja (pozbawienie masy

szklistości), jak i rozdzielanie się masy na dwie mieszające się ze sobą fazy.

Wskutek znacznego tarcia wewnętrznego w masie krystalizacja (proces pozbawiania masy „szklistości”) jest znacznie powolniejsza poniżej 750°C , niż rozdzielanie się faz, co jest powodowane tem, iż obie fazy rozpuszczają się wzajemnie.

Oczywiście, obróbka cieplna posiada znaczny wpływ na kształt, wielkość i liczebność porów lub kanalików, w których tworzy się faza rozpuszczalna.

Jeżeli szkło zostanie przetrzymane zbyt długo w wysokiej temperaturze, to faza rozpuszczalna przekształca się tak, iż możliwość wylugowania jej znika całkowicie. Przypuszcza się, że w tym przypadku kanaliki (pory) zostają zastąpione kropelkami wskutek działania sił powierzchniowych, których działanie wzmacnia się w miarę obniżania się temperatury. Z drugiej strony temperatury poniżej 500°C są pod tym względem bezwartościowe, że tarcie wewnętrzne jest przytem zbyt duże, aby możliwe było pożądane rozdzielanie się faz.

Uprzednia obróbka szkła pod względem cieplnym posiada pewien wpływ na obróbkę cieplną według wynalazku, którą należy zastosować w celu osiągnięcia najlepszych wyników. Przedmioty o ściankach grubszych ponad 4—6 mm ulegają już pewnej obróbce cieplnej podczas ich wytwarzania w zwykły sposób i następujące potem ochładzanie, wskutek czego dodatkowa obróbka cieplna takich przedmiotów może różnić się od obróbki, niezbędnej przy przetwarzaniu tworzywa cienkościennych przedmiotów wydymanych, które uległy znacznie szybszemu chłodzeniu podczas ich wyrobu.

Stężenie kwasów również posiada wyraźny wpływ na szybkość ich przenikania do wewnątrz ścianek przedmiotu, to jest szybkość lugowania fazy rozpuszczalnej. Roztwory kwasów zbyt słabe lub zbyt moc-

ne przenikają, w najlepszym razie bardzo powoli. Największą szybkość rozkładu fazy rozpuszczalnej osiąga się wtedy, gdy stężenie jonu wodorowego w roztworze ługującym odpowiada w przybliżeniu stężeniu $3n$ roztworu kwasu solnego.

W miarę usuwania fazy rozpuszczalnej, pory zostają zapełnione roztworem kwasów, zastępującym szkło, przyczem zjawisko włoskowatości, ujawniające się w tych warunkach, powoduje pewne pęcznienie tej warstwy. W miarę zaś postępowania procesu ługowania, ta pęczniąca warstwa staje się coraz grubsza, a pozostała warstwa wewnętrzna, niepotraktowana jeszcze roztworem, staje się coraz cieńsza, przyczem powstają tak silne naprężenia, że szkło pęka. Niedogodności tej można zapobiec przez właściwe dobranie składu szkła, rodzaju obróbki cieplnej oraz szybkości ługowania; czynniki te zmieniają się nieco w zależności od rodzaju przedmiotów obrabianych.

Rozkład naprężeń, powstających podczas ługowania, odpowiada schematowi prostokątnemu, to jest prawie niezmiennie naprężenie ściskające w warstwie nawodnionej zmienia raptownie swój znak i staje się prawie jednostajnym naprężeniem rozciągającym w warstwie jeszcze nieobrobionej.

Doświadczenie wykazało, że jest rzeczą korzystną użyć podczas zabiegu ługowania lub nawodniania, jako środka, ułatwiającego usunięcie powyższej niedogodności, roztworu kwasów, nasyconego chlorkiem amonu. Inne sole zachowują się podobnie pod względem zmniejszania stopnia pęcznienia warstwy obrabianej oraz pod względem wielkości naprężeń, ujawniających się podczas tego zabiegu. Powyższe zjawisko można wyjaśnić zapomocą przypuszczenia, iż stężenie wody w roztworze kwasów zostało zmniejszone, co z kolei powoduje zmniejszenie się ilości wody, absorbowanej przez krzemionkę, a przez to i zmniejszenie się

stopnia pęcznienia warstwy obrabianej, spowodowanego absorbcją wody.

Na fig. 1, 2 i 3 krzywa X ogranicza powierzchnie, nazywane poniżej „powierzchniami X “, w obrębie których znajduje się przeważająca liczba składów szkła, w których rozdzielenie się faz następuje tak gwałtownie, że obróbka cieplna (zwykle działanie ciepła), której wyroby z takiego szkła ulegają podczas normalnego procesu przetwarzania szkła na wyroby gotowe, nie wystarcza do spowodowania takiego rozdzielenia się faz, jakie jest niezbędne do następującego po niem ługowania lub nawodniania szkła.

Na fig. 1 i 2 inna krzywa Y ogranicza powierzchnię nazywaną powyżej „powierzchnią Y “.

Powierzchnia ta mieści się pomiędzy krzywami X i Y i obejmuje przeważnie te składy szkła, w których podział na dwie fazy zachodzi podczas obróbki cieplnej szkła w temperaturach około 600°C , po czem szkło może być poddane zabiegowi nawodniania lub ługowania. W niższej temperaturze powierzchnia ta zwiększa się nieco, aczkolwiek to zwiększenie posiada pewne znaczenie raczej teoretyczne niż praktyczne, ponieważ szkło, którego skład jest najbardziej zbliżony do krzywej Y , ługuje się powoli i nie nadaje się specjalnie do uskuteniania zabiegu nawodniania.

W układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, przedstawionym na fig. 3, wszystkie, praktycznie biorąc, składy szkła, które nadają się do powyższych celów, mogą być nawodniane lub ługowane kwasami bez konieczności stosowania specjalnej obróbki cieplnej poza normalną obróbką (działaniem ciepła), zachodzącą podczas zwykłego przetwarzania szkła na wyroby. Takie składy szkła mieszczą się w granicach powierzchni X na fig. 3. Wskutek tego w składzie tym nie ma, praktycznie biorąc, takich składów szkła, które wymagałyby dodatkowej obróbki cieplnej w celu spowodowania roz-

dzielenia się faz, wobec czego na fig. 3 nie ma żadnej takiej krzywej, jaka odpowiadałaby krzywej Y na fig. 1 i 2.

Na fig. 1, 2 i 3 nie uwidoczniło się żadnej linii, odpowiadającej minimum zawartości krzemionki, ponieważ składy, znajdujące się w obrębie powierzchni, zaznaczonych na rysunku, nie wydzielają tak dużej ilości fazy, bogatej w krzemionkę, którąby mogła wystarczyć do utworzenia dość sztywnej bryły o budowie komórkowej, mogącej utrzymać swój kształt po dokonaniu zabiegu ługowania.

Na fig. 1 punkt A odpowiada składowi szkła, który przyjęto powyżej jako skład typowy. Fazy nierozpuszczalnej, którą wydziela to szkło podczas właściwej obróbki cieplnej, odpowiada punkt B . Drugiej fazy, zawierającej tylko około 10% krzemionki, odpowiadałby punkt, niezaznaczony na rysunku, który leżałby na przedłużeniu linii prostej, przechodzącej przez punkty A i B .

To samo rozumowanie może być zastosowane do układów, przedstawionych na fig. 2 i 3, aczkolwiek rozumowanie to nie jest specjalnie poparte w tych układach jakimikolwiek wyraźnie określonymi składami szkła.

Przestudjowanie tych schematów układów potrójnych prowadzi do wniosku, że istnieją następujące warunki i zależności, jeżeli literą K oznaczony zostanie nadmiar zawartości krzemionki ponad pewne określone minimum.

Jeżeli zasadą jest tlenek sodu, to zawartość krzemionki w składach szkła, znajdujących się w obrębie powierzchni Y , może zmieniać się od minimum, wynoszącego 60%, do maximum = 82%; zawartość zasady może wahać się od 11% — $0,25 K$ do 3% + $0,05 K$, a zawartość tlenku boru może zmieniać się od 29% — $0,75 K$ do 37% — $1,05 K$.

Jeżeli zaś zasadą jest tlenek potasu, to zawartość krzemionki w szkłe w obrębie

powierzchni Y może wahać się od minimum = 58% do maximum 77%; zawartość zasady może wahać się od 12% — $0,40 K$ do 3,25%, a zawartość tlenku boru — od 30,0% — $0,60 K$ do 38% — $0,25 K$.

Jeżeli zasadą jest tlenek sodu, to zawartość krzemionki w szkłe w obrębie powierzchni X może wahać się od minimum = 60% do maximum = 76%; zawartość zasady od 9% — $0,19 K$ do 4% + $0,37 K$, wreszcie zawartość tlenku boru od 31% — $0,81 K$ do 36% — $1,04 K$.

Jeżeli zasadą jest tlenek potasu, to zawartość krzemionki w szkłe w obrębie powierzchni X może zmieniać się od minimum = 58% do maximum = 70%; zawartość zasady — od 10,5% — $0,4 K$ do 4%, a zawartość tlenku boru od 32% — $0,65 K$ do 38% — K .

W razie użycia tlenku litu, jako zasady, zawartość krzemionki w szkłe w obrębie powierzchni X może wahać się od minimum = 60% do maximum = 82,5%, zawartość zasady — od 15% — $0,375 K$ do 4%, a zawartość tlenku boru — od 24,5% — $0,6 K$ do 35,5% — K .

Z powyższego jasno wynika wyraźne podobieństwo działania wyszczególnionych tlenków.

W granicach każdej z dwóch powierzchni Y , przytoczonych powyżej, najmniejsza zawartość zasady jest zasadniczo niezmienna, niezależnie od zawartości krzemionki i wynosi około 3,5%, podczas gdy największa zawartość zasady jest jednakowa, w razie użycia któregośkolwiek ze wzmiankowanych dwóch tlenków, przy zawartości krzemionki = 60% i zmniejsza się o $\frac{1}{4}\%$ na każdy procent H w razie użycia tlenku sodu, a o $\frac{1}{2}\%$ — w razie użycia tlenku potasu.

Podobnie, zarówno w szkłe sodowym, jak i potasowym, największa zawartość tlenku boru jest zasadniczo taka sama i wynosi około 37% przy 60% krzemionki oraz zmniejsza się w stosunku prawie pro-

cent za procent w miarę wzrostu zawartości krzemionki, podczas gdy najmniejsza zawartość tlenku boru jest również prawie jednakowa przy 60% krzemionki i zmniejsza się w razie wzrostu zawartości krzemionki o 0,7% na każdy procent tej nadwyżki.

Takiż stosunek istnieje pomiędzy składami szkła, mieszczącymi się w obrębie powierzchni X .

Najmniejsza zawartość zasady wynosi około 4%; największa jej zawartość przy 60% krzemionki jest zasadniczo jednakowa i wynosi około 9,5%, a w miarę wzrostu zawartości krzemionki zmniejsza się, w razie użycia tlenku potasu, nieco szybciej niż w razie użycia, jako zasady, tlenku sodu.

W razie użycia tlenku litu dopuszczalna jest większa zawartość zasady, która zmienia się w razie zmian zawartości krzemionki w takim samym stosunku.

Najmniejsza zawartość tlenku boru wynosi we wszystkich przypadkach w przybliżeniu 36% przy 60% krzemionki i zmniejsza się w stosunku 1% na każdy procent wzrostu zawartości krzemionki. Zarówno sodowe, jak potasowe szkło wykazuje w przybliżeniu taką samą maksymalną zawartość tlenku boru przy 60% krzemionki, przyczem w miarę wzrostu zawartości krzemionki zawartość tlenku boru zmniejsza się mniej więcej w takim samym stosunku, jak w przykładzie poprzednim.

W razie użycia tlenku litu dopuszczalna jest mniejsza minimalna jego zawartość, wynosząca mianowicie 24,6%, która zmienia się jednak w razie zmian w zawartości krzemionki w takim samym stosunku, jak zawartość tlenku sodu lub potasu.

Również z rozpatrzenia obydwóch powierzchni Y wynika, że najwyższą granicę zawartości zasady stanowi 11,5% mniej G razy różnica zawartości tlenku boru, mianowicie różnica pomiędzy 30% a rzeczy-

wistą zawartością, przyczem G wynosi w razie użycia tlenku sodu — 0,37, tlenku potasu — 0,65; zawartość tlenku boru mieści się w granicach 29% — 0,6 D i 39% — D , przyczem D oznacza nadwyżkę zawartości krzemionki ponad 60%.

Z rozpatrzenia powierzchni X wypływa, że najwyższą granicę zawartości zasady stanowi wartość równa $E - G$ razy różnica pomiędzy 32% a rzeczywistą zawartością tlenku boru, przyczem E jest równe 9% w razie użycia tlenku sodu, jako zasady, tlenku potasu — 10,5% i tlenku litu — 15,5%, a G jest równe w razie użycia tlenku sodu — 0,35, tlenku potasu — 0,64; tlenku litu — 0,38. Zawartość tlenku boru waha się w granicach $C\% - F \times D$ i 36% — D , przyczem C jest równe 31% w razie użycia tlenku sodu lub tlenku potasu jako zasady i 24,5% w razie użycia litu; $F = 0,85$ gdy zasadą jest tlenek sodu, 0,75 — gdy użyty jest tlenek potasu i 0,6 w razie użycia tlenku litu; D oznacza nadwyżkę zawartości krzemionki ponad 60%.

Układy potrójne, przedstawione na fig. 1, 2 i 3, były już stosowane również jako podstawa, do której dodawano innych substancji jako czwartego składnika układu. Takie dodawanie czwartego składnika wymaga zwykle pewnej zmiany w stosunku zawartości zasady do zawartości tlenku boru; aczkolwiek wytworzono już wiele odmian takiego czteroskładnikowego szkła, to okazało się, iż nie stanowi to postępu w porównaniu z wytwarzaniem szkła trójskładnikowego.

Do pewnych celów może okazać się korzystne dodatkowe wprowadzanie tlenku do ostatecznego składu szkła i wynalazek niniejszy nie jest ograniczony tylko do układów potrójnych.

Obecność tlenku glinu zmniejsza szybkość nawodniania lub ługowania się szkła, przyczem szkło, zawierające 2,5% lub więcej glinu, poddaje się zabiegowi nawodniania nadzwyczaj powoli, jeżeli wogóle u-

lega temu zabiegowi. Jeżeli w składzie szkła obecny jest czwarty składnik, to zwykle wykazuje on wyraźną dążność do wchodzenia w skład fazy rozpuszczalnej.

Należy zaznaczyć, że faza nierozpuszczalna, po uwolnieniu jej od fazy rozpuszczalnej, posiada zwykle właściwości, podobne do właściwości szkła, i posiada szklisty wygląd zewnętrzny, lecz posiada przytem budowę porowatą, dającą się stwierdzić zapomocą mikroskopu. Ta budowa porowata staje się nieporowatą w razie odpowiedniego nagrzania szkła i wyraz „zeszklenie” był używany powyżej tylko z powodu braku lepszego wyrazu, który mógłby określić zabieg zmiany budowy porowatej na budowę nieporowatą przez nagrzewanie.

Określenie „obróbka cieplna” (o ile nie była specjalnie ograniczona w niektórych przypadkach i o ile dotyczy rozdzielania się szkła na dwie fazy) obejmuje zarówno działania ciepła podczas procesu wytwarzania wyrobu (jeżeli ciepła tego wystarcza do opisanego celu) jak i osobną i niezależną obróbkę cieplną, uskutecznianą już po wytworzeniu wyrobu. Zdanie „rozpuszczenie jednej z faz” lub równoważne mu, ma obejmować nie tylko całkowite usunięcie fazy rozpuszczalnej, lecz również i usunięcie tej fazy z pewnych tylko warstw obrabianego szkła.

Określenie „stosunkowo znaczna zawartość tlenu boru” oznacza każdą zawartość tlenu boru, przewyższającą 14%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania przedmiotów ze szkła o dużej zawartości krzemionki, znamienny tem, że szkło o małej zawartości krzemionki, kształtuje się najpierw w odpowiedni kształt, poczem usuwa ze szkła większą część alkaliów, zawartych w niem, bez uszkodzenia kształtu wyrobu, a następnie poddaje szkielec, pozostający po

wzmiankowanem usunięciu alkaliów, działaniu ciepła, wystarczającemu co najmniej do związania cząstek szkieletu ze sobą lub do wywołania początkowego stadium zeszklenia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ukształtowany przedmiot szklany poddaje się działaniu ciepła w celu rozdzielania szkła na dwie fazy, z których jedna jest rozpuszczalna w kąpeli kwasowej, druga zaś — nierozpuszczalna.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że szkło, poddane obróbce cieplnej, jest następnie łągowane zapomocą kąpeli kwasowej, zawierającej w roztworze sole, w celu usunięcia ze szkła fazy rozpuszczalnej, poczem fazę nierozpuszczalną przepłókuje się wodą.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że warstwę zewnętrzną wyrobu szklanego o nieco odmiennym składzie, powstałym wskutek ulatniania się tlenu boru i alkaliów, usuwa się przed usunięciem jednej z faz przez jej rozpuszczenie.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że stosuje się szkło o początkowym składzie, zawierającym w przybliżeniu 75% krzemionki, 20% tlenu boru oraz 5% tlenu sodu, a obróbka cieplna wytworzonego już wyrobu jest uskuteczniata w temperaturze, leżącej między 500 i 750°C, w celu osiągnięcia rozdzielania się szkła na dwie fazy.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że do wyrobu przedmiotów stosuje się szkło o składzie, mieszczącym się w obrębie pewnej ograniczonej powierzchni schematu układu potrójnego $R_2O-B_2O_3-SiO_2$, która to powierzchnia obejmuje składy szkła, rozdzielającego się podczas obróbki cieplnej na dwie fazy, z których jedna jest łatwo rozpuszczalna, druga zaś jest nierozpuszczalna.

7. Wyrób szklany, wykonany sposobem według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że jest wykonany ze szkła, zawierającego

od 60 do 82% krzemionki, tlenku sodu od 11% — 0,25 K do 3% + 0,05 K oraz tlenku boru od 29% — 0,75 K do 37% — 1,05 K , przyczem K oznacza nadwyżkę zawartości krzemionki ponad 60%.

8. Wyrób szklany, wykonany sposobem według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że jest wykonany ze szkła, zawierającego od 58 do 77% krzemionki, tlenku potasu od 12% — 0,40 K do 3,25% oraz tlenku boru od 30% — 0,60 K do 38% — 0,95 K , przyczem K oznacza nadwyżkę zawartości krzemionki ponad 58%.

9. Wyrób szklany, wykonany sposobem według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że jest wykonany ze szkła, zawierającego od 60 do 75% krzemionki, tlenku sodu od 9% — 0,19 K do 4% + 0,37 K oraz tlenku boru od 31% — 0,81 K do 36% — 1,04 K , przyczem K oznacza nadwyżkę zawartości krzemionki ponad 60%.

10. Wyrób szklany, wykonany sposobem według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że jest wykonany ze szkła, zawierającego od 58 do 70% krzemionki, tlenku potasu

od 10,5% — 0,4 K do 4% oraz tlenku boru od 32% — 0,65 K do 38% — K , przyczem K oznacza nadwyżkę zawartości krzemionki ponad 58%.

11. Wyrób szklany, wykonany sposobem według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że jest wykonany ze szkła, zawierającego od 60 do 82,5% krzemionki, tlenku litu od 15% — 0,375 K do 4% oraz tlenku boru od 24,5% — 0,6 K , przyczem K oznacza nadwyżkę zawartości krzemionki ponad 60%.

12. Wyrób ze szkła, zawierającego krzemionkę, tlenek boru i zasadę, wykonany sposobem według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że zawartość w szkłe zasady jest mniejsza od 1%, krzemionki jest większa od 94%, a tlenku boru — mniejsza od 6%.

13. Wyrób szklany według zastrz. 11, znamieny tem, że szkło jest porowate.

Corning Glass Works.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

Fig. 1

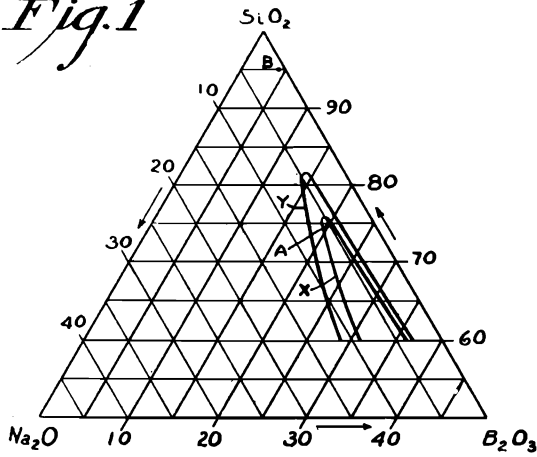


Fig. 2

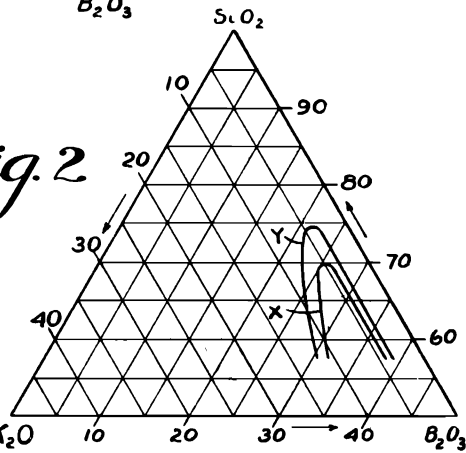


Fig. 3

