

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68993

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.04.1968 (P. 126 592)

Pierwszeństwo:

28.04.1967 dla zastrz. 2—6 8—12

Luksemburg

27.03.1968 dla zastrz. 1,7

Wielka
Brytania

Opublikowano: 30.04.1974

Kl. 32b,21/00

MPK C03c 21/00

CZYTELNIKA

Urząd Patentowy
Polski

Twórca wynalazku: Jean Duthoit

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

Sposób zwiększania własności wytrzymałościowych przedmiotów ze szkła lub materiału szklanokrystalicznego oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania własności wytrzymałościowych przedmiotów ze szkła lub z materiału szklanokrystalicznego oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Znane jest, że można spowodować dyfuzję do szkła jonów metali ze stykającego się ze szkłem ośrodka aktywnego na drodze wymiany z innymi jonami szkła. Jeśli dobierze się odpowiednio rodzaj jonów wnikaających w szkło, oraz warunki cieplne, to wymiana jonów doprowadzi w zewnętrznych warstwach szkła do wytworzenia lub wzrostu naprężeń ściskających. Inaczej mówiąc szkło zostaje ulepszone chemicznie.

Znane są dwa sposoby chemicznego ulepszania szkła. W jednym z nich, zwanym dalej wysokotemperaturowym wymiana jonów ma miejsce w temperaturze wystarczająco wysokiej dla wystąpienia w szkłe odprężenia, przy czym do szkła dyfundują takie jony, które nadają zewnętrznym warstwom szkła niższy współczynnik rozszerzalności cieplnej. W innym sposobie, zwanym dalej niskotemperaturowym, jony z zewnętrznych warstw szkła są zastępowane jonami o większym promieniu, a wymiana jonów ma miejsce wówczas, gdy zewnętrzne warstwy szkła znajdują się w temperaturze poniżej temperatury odprężania, która odpowiada lepkości przedmiotu $10^{18.2}$ paiza tak, że odprężenie nie występuje w ogóle lub występuje tylko w małym stopniu.

W znanych sposobach ulepszania chemicznego

2

i to zarówno w sposobie wysokotemperaturowym jak i w sposobie niskotemperaturowym, wymiana jonów odbywa się pomiędzy przedmiotem obrabianym a ośrodkiem aktywnym, na przykład kąpielą ze stopionych soli, stykającym się z przedmiotem, a temperatura obróbki przez cały czas wymiany jonów jest stała. Przedmiot obrabiany jest następnie studzony po oddzieleniu go od środka aktywnego.

Dotychczas sądzono, że jest konieczne przeprowadzenie wymiany jonów w temperaturze możliwie bliskiej górnej granicy zakresu temperatur dopuszczalnych, a to ze względu na to, że im wyższa jest temperatura, to tym wyższy jest współczynnik dyfuzji jonów do szkła. Mechanizm wymiany jonów, prowadzonej możliwie blisko górnej granicy zakresu temperatur dopuszczalnych wydaje się jednak prowadzić do niepożądanego skoncentrowania zastępujących jonów w powierzchniowej warstwie o grubości od 1 do 30 mikronów. Jony te są znajdowane w miejscach normalnie nie zajętych przez jony metali alkalicznych szkła przed obróbką.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymienionych niedogodności.

Cel ten osiągnięto stosując sposób zwiększania własności wytrzymałościowych przedmiotów ze szkła lub z materiału szklanokrystalicznego, na przykład ze szkła sodowo-wapniowego, za pomocą wymiany jonów metali alkalicznych pomiędzy

przedmiotem a stykającym się z nim ośrodkiem aktywnym, który zawiera jony metali alkalicznych nadające niższy współczynnik rozszerzalności cieplnej tym warstwom i o większym promieniu od promienia jonów przedmiotu, w celu wytworzenia naprężeń ściskających w tych warstwach, w których nastąpiła wymiana. Istota wynalazku polega na tym, że podczas co najmniej części okresu wymiany jonów obniża się temperaturę przedmiotu o co najmniej 40°C, przy czym temperatura po zakończeniu okresu wymiany jonów wynosi co najmniej 1,05 Tg, gdzie Tg jest temperaturą, w której lepkość ciała wynosi 10¹⁴ poaua w przypadku, gdy jony ośrodka aktywnego mają nadać warstwowi zewnętrznym przedmiotu niższą wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej, lub co najmniej 0,6 Tg w przypadku, gdy jony ośrodka aktywnego mają większy promień od promienia jonów przedmiotu.

Stwierdzono, że zarówno wysokotemperaturowy jak i niskotemperaturowy sposób ulepszenia chemicznego jest bardziej skutecznym jeśli w czasie wymiany jonów temperatura ciała znajdując się w zakresie temperatur określonym rodzajem ulepszenia chemicznego, jest stopniowo obniżana.

Jest pożądane w czasie wymiany jonów, aby temperatura powierzchni szkła była obniżana o co najmniej 40°C. Obniżanie temperatury może być znacznie większe i może wynosić ponad 100°C na przykład 150°C lub nawet 200°C.

Jeśli w czasie wymiany jonów temperatura zostanie wystarczająco obniżona, to unika się nadmiernego stężenia lub zmniejsza się to stężenie, co prowadzi do korzystnych wyników. Sposobem hartowania według wynalazku zwiększa się wytrzymałość szkła na rozciąganie, przy czym uzyskiwane zwiększenie wytrzymałości jest większe niż wówczas, gdy temperatura jest utrzymywana na stałym poziomie odpowiadającym średnim temperaturom stosowanym w czasie hartowania. Wytrzymałość na rozciąganie uzyskana przez hartowanie jest utrzymywana przez dłuższy czas wówczas, gdy ulepszenie jest przeprowadzone sposobem według wynalazku.

Stwierdzono również, że w wielu przypadkach powierzchnia szkła hartowanego według wynalazku posiada zwiększoną odporność chemiczną na działanie czynników atmosferycznych.

Sposób według wynalazku może być korzystnie stosowany przy hartowaniu chemicznym przedmiotów z materiału szklanokrystalicznego o dowolnym stopniu krystalizacji. Przedmiot szklanokrystaliczny może być hartowany chemicznie wskutek tego, że w temperaturze wystarczająco wysokiej dla zmniejszenia naprężeń, jony w zewnętrznych warstwach przedmiotu są zastępowane jonami nadającymi tym warstwom większe wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej, względnie wskutek tego, że jony w zewnętrznych warstwach przedmiotu są zastępowane jonami o większym promieniu wówczas, gdy warstwy te posiadają temperaturę niższą od temperatury odprężania fazy lub faz szklanych przedmiotu. Podane niżej dane dotyczące zastosowania wynalazku do chemicznego hartowania szkła, dotyczą również zastosowania

wynalazku do hartowania chemicznego przedmiotów z materiału szklanokrystalicznego.

Wynalazek jest szczególnie przydatny do hartowania szkła wykonanego ze zwykłych, tanich składników, na przykład krzemionki, sodu, wapna, skalenia. Wymiana jonów może być wymianą jonów metali alkalicznych, to znaczy może polegać na zamianie jonów sodu w szkło jonami litu w przypadku sposobu wysokotemperaturowego lub jonami potasu w przypadku sposobu niskotemperaturowego. Kąpiel może składać się ze stopionej soli potasu na przykład azotanu potasu, soli litu, chlorku litu lub też z mieszaniny substancji zawierających sól potasu lub litu.

Podczas chemicznego hartowania, przedmiot przesuwany się w kąpeli, której temperatura stopniowo się obniża. Gradient temperatury w kąpeli może być z łatwością uzyskany przez użycie grzejników nurnikowych o różnych temperaturach. Przez odpowiednie dobranie ilości, rozstawienia i wymiarów grzejników umieszczonych w kąpeli wzdłuż drogi przedmiotu, można w żądany sposób zaprogramować temperaturę każdej z części przedmiotu w czasie trwania wymiany jonów. Szybkość poruszania się przedmiotu w kąpeli może być również zmieniana. Przy zastosowaniu tego rodzaju sposobu, każda z kolejnych części przedmiotu poczynając od krawędzi przedniej a kończąc na krawędzi tylnej jest poddana działaniu temperatury zmniejszającej się w czasie wymiany jonów.

Zastosowanie chemicznej kąpeli ulepszającej o gradientcie temperatury zmniejszającym się w kierunku ruchu przedmiotu przez kąpiel, ma szczególne znaczenie przy ulepszaniu wyciąganej taśmy szklanej podczas jej ruchu w strefie wyciągania, w której szkło posiada wysoką temperaturę. W urządzeniu do wyciągania szkła typu Colburne'a wyciągana taśma szklana przechodzi przez rolkę gnącą, a następnie przez odprężarkę tunelową, w której szkło jest stopniowo chłodzone. Sposób na drodze wymiany jonowej według wynalazku może odbywać się w odprężarce tunelowej, w której może znajdować się kąpiel i w której taśma szklana może być tak prowadzona przez kąpiel, aby hartowanie odbywało się w temperaturze zmniejszającej się w miarę zbliżenia do wylotu kąpeli.

Hartowanie sposobem według wynalazku może się odbywać w każdej z co najmniej dwóch kolejnych kąpeli, mających stopniowo coraz niższe temperatury. Przy hartowaniu szkła ciągnionego, szkło może być cięte pomiędzy kolejnymi kąpielami, przed tym, zanim wskutek postępującego hartowania dokonanie czystego cięcia mogłoby nastręczać trudności.

Jony są wymieniane pomiędzy szkłem a stykającym się z nim stopionym ośrodkiem aktywnym, którym może być warstwa naniesiona na szkło, lub kąpiel, względnie kąpiele, w których jest zanurzany przedmiot szklany. Przy użyciu kąpeli, przedmiot może być podgrzewany wstępnie przed zetknięciem z kąpielą, a to w celu uniknięcia lub zmniejszenia udaru cieplnego i dla skrócenia czasu obróbki. Również i warstwa ośrodka aktywnego może być наносzona na przedmiot szklany podgrzewany wstępnie.

Wynalazek obejmuje urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku posiadające co najmniej jeden zbiornik mieszczący kąpiel ośrodka aktywnego, środki przesuwające hartowany przedmiot wzdłuż drogi przebiegającej zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz zbiornika oraz środki utrzymujące w kąpeli gradient temperatury zmieniający się wzdłuż kierunku przesuwu przedmiotu, w którym zgodnie z wynalazkiem środki przesuwające przedmiot stanowi przenośnik bez końca.

Przenośnik może być typu przenośnika bez końca unoszącego stojaki lub inne podpory dla przedmiotów poddawanych hartowaniu lub może zawierać wałki odpowiednio ustawione dla kierowania ciągłej taśmy szkła do wanny i z wanny.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie do chemicznego hartowania arkuszy szkła, w przekroju pionowym, fig. 2 — fragment urządzenia do hartowania taśmy szkła, w przekroju pionowym.

Urządzenie przedstawione na fig. 1 składa się ze zbiornika 1, komory 2 wstępnego ogrzewania i komory 3 chłodzenia. Zbiornik 1 zawiera dno 4 i boczne ściany 5, 6 oraz kąpiel 7 ze stopionej soli potasowej. Wewnątrz zbiornika znajdują się wymienniki 8 ciepła, które są umieszczone w pobliżu dna 4, w których krąży strumień cieczy dla utrzymania w nich odpowiedniej temperatury, która patrząc na rysunek wzrasta od strony lewej do strony prawej zbiornika.

Komora 2 ogrzewania wstępnego, ograniczona przez poprzeczne ściany 9, 10, wyposażona jest w nagrzewnicę (nie pokazaną) dla umożliwienia lekkiego lub znacznego ogrzewania wstępnego przedmiotów, gdy przechodzą one przez tę komorę. Komora 3 chłodzenia, ograniczona poprzecznymi ścianami 11, 12, jest wyposażona w chłodnicę (nie pokazaną) dla umożliwienia powolnego lub szybkiego chłodzenia przedmiotów, po ich przejściu przez zbiornik 1.

Miedzy komorą 2 ogrzewania wstępnego i zbiornikiem 1 oraz między komorą 3 chłodzenia i zbiornikiem 1 znajdują się stawidła 13, które otwierają się i zamykają zależnie od przemieszczania wyrobów poddawanych obróbce cieplnej. Dodatkowo, stawidła 13 umieszczone na górze komory ogrzewania wstępnego i komory chłodzenia, oddzielają te komory od górnej komory 14, w której arkusze 15 szkła są załadowywane do stojaków 16 dla przygotowania do hartowania i w której są one wyjmowane po hartowaniu.

Stojaki 16 zawieszane są na przenośniku 17 bez końca, który przesuwa się w kierunku przeciwnym obrotowi wskazówek zegara.

Urządzenie działa w sposób następujący: arkusze 15 szkła o grubości 2 mm, załadowywane są do stojaków 16, które w tym czasie znajdują się w komorze 14. Dzięki przesuwaniu się przenośnika 17 arkusze szkła przenoszone są przez komorę 2 ogrzewania wstępnego, w której ogrzewane są do temperatury 500°C. Następnie arkusze przenoszone są do kąpeli 7 stopionego azotu potasowego, oraz wzdłuż kąpeli w stronę prawej części zbiornika

1, z której arkusze są wydobywane i przenoszone do komory 3 chłodzenia. Arkusze pozostają w kąpeli w ciągu piętnastu godzin i podczas tego okresu czasu temperatura arkuszy zostaje obniżona z 500°C do 350°C. Ten spadek temperatury określony jest temperaturą kolejnych wymienników 8 ciepła, z których pierwszy (wymiennik skrajny po lewej stronie rysunku) ma temperaturę 500°C, a temperatura każdego z pozostałych jest stopniowo niższa o 37,5°C.

Podczas zanurzania arkuszy do kąpeli jony sodowe w zewnętrznych warstwach szkła zostają zamienione jonami potasowymi i ta wymiana jonów prowadzi do wytworzenia naprężeń ściskających w zewnętrznych warstwach szkła. W okresie czasu, gdy arkusze są w wysokiej temperaturze, szybko postępuje wymiana jonów. W tym obszarze wysokiej temperatury może mieć miejsce pewna część reakcji dającej w rezultacie zapęszczanie narastania jonów potasowych w zewnętrznych warstwach szkła płaskiego, lecz skłonność do tego narastania stopniowo zmniejsza się w miarę spadku temperatury. W obecnie opisanym procesie znaczna część wymiany jonów zachodzi w niskich temperaturach.

Poddane obróbce arkusze są powoli schładzane w komorze 3 chłodzenia i kolejno wyjmowane są ze stojaków 16, gdy ponownie znajdują się w górnej komorze 14.

Podobnej obróbce można poddać arkusze z materiału szklanokrystalicznego posiadającego następujący skład w procentach wagowych:

SiO_2	42,9%
Al_2O_3	31,2%
Na_2O	10,4%
K_2O	8,2%
CaO	1,5%
TiO_2	7,4%
As_2O_3	0,7%

Urządzenie do wyciągania szkła (fig. 2) zawiera komorę 18 wyciągania, w której taśma szkła ciągniona jest do góry ze stopionego szkła, przemieszczając się wzdłuż poziomej komory 20 chłodzenia, oraz wannę 21 umieszczoną w poziomej komorze 22.

Komora 18 zawiera pionowe ściany 23, 24, a w górze tej komory znajduje się wałek 25 ciągnący, po którym taśma szklana przesuwa się do poziomej komory 20. Komora pozioma ograniczona dnem 26 oraz ścianą górną 27 zawiera poziome wałki 28 do przesuwania taśmy szklanej. Wanna 21, ograniczona dnem 29 i bocznymi ścianami 30, 31, zawiera kąpiel 32, składającą się z mieszaniny soli sodowych i litowych. Wewnątrz wanny znajdują się wymienniki 33 ciepła, umieszczone w pobliżu dna 29. Strumień cieczy o różnych temperaturach krąży w kolejnych wymiennikach ciepła dla utrzymania określonej temperatury kąpeli. Dwa wałki 34 umieszczone są wewnątrz wanny i taśma szklana przechodzi pod tymi wałkami przez kąpiel stopionej soli.

Działanie urządzenia jest następujące: prędkość przesuwu taśmy szklanej i wymiary wanny 21 są takie, aby każda część taśmy pozostała w zamurzeniu w wannie 21 w ciągu dziesięciu minut. Wy-

miennik ciepła znajdujący się po lewej stronie (według rysunku) posiada temperaturę 800°C, a następnie spadek temperatury między kolejnymi, sąsiednimi wymiennikami ciepła wynosi 50°C, tak, że temperatura kąpieli w pobliżu części końcowej zbiornika, przy wyjściu (prawa strona rysunku) wynosi 600°C i jest wyższa niż temperatura odprężania szkła. W czasie, gdy dana część taśmy szklanej znajduje się w kąpieli, jony litu dyfundują do warstw powierzchniowych szkła i zastępują jony sodowe i ta wymiana jonów następuje, gdy temperatura szkła obniży się. Po opuszczeniu wanny taśma szklana jest wygięta nad wałkiem 28 i przesuwana się w dalszym ciągu poziomo wzdłuż komory 20. W następnej części komory taśma w dalszym ciągu pozostaje chłodzona i płukana wodą dla usunięcia śladów soli pozostałej z chemicznej kąpieli hartującej i następnie jest suszona gorącym powietrzem. Stanowiska mycia i suszenia nie są pokazane.

Zrozumiałe jest, że wyniki hartowania mogą zmieniać się zależnie od odpowiedniego ustawienia temperatur w wymienniku ciepła.

Jak już wyżej omówiono, wymiana jonów w procesie według wynalazku może nastąpić między szkłem i ośrodkiem aktywnym tworzącym powłokę na szkło. Poniżej podany jest przykład postępowania, w którym arkusz szkła sodowo-wapniowego ogrzewa się wstępnie do 490°C i szybko zanurza się i wyciąga z kąpieli azotanu potasowego w tej samej temperaturze. W wyniku zanurzenia, wyciągnięty arkusz został pokryty wyłącznie cienką warstewką soli potasowej. Po wyjęciu z kąpieli arkusz poddano powolnemu ochładzaniu z temperatury 490°C do 350°C, w komorze chłodzenia w ciągu dziesięciu godzin. Następnie arkusz szkła płucze się i suszy. W rezultacie obróbki, w powierzchniowych warstwach szkła wywołuje się naprężenia ściskające.

Przy obróbce arkuszy płaskiego szkła o tym samym składzie co szkło poddawane obróbce w urządzeniu przedstawionym na fig. 2, przechodzą one te same stadia obróbki, za wyjątkiem tego, że temperaturę arkusza utrzymuje się w granicach 490°C, przez cały dziesięciogodzinny okres. Naprężenia ściskające wywołane w powierzchniowych warstwach są mniejsze niż naprężenia ściskające panujące wewnątrz szkła, obrabianego w urządzeniu przedstawionym na fig. 2. Poza tym ten arkusz jest mniej podatny na działanie chemiczne wody, niż arkusz, który był hartowany przy zachowaniu niezmiennej temperatury.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zwiększania własności wytrzymałościowych przedmiotów ze szkła lub z materiału szklano-krystalicznego na przykład ze szkła sodowo-wapniowego, za pomocą wymiany jonów metali alkalicznych pomiędzy przedmiotem a stykającym się z nim ośrodkiem aktywnym, który zawiera jony metali alkalicznych nadające niższy współczynnik rozszerzalności cieplnej tym warstwom, o większym promieniu od promienia jonów przedmiotów, w ce-

lu wytworzenia naprężeń ściskających w tych warstwach, w których nastąpiła wymiana, **znamienny tym**, że podczas co najmniej części okresu wymiany jonów obniża się temperaturę przedmiotu o co najmniej 40°C, przy czym temperatura początkowa okresu wymiany jonów wynosi co najmniej 1,05 Tg, gdzie Tg jest temperaturą, w której lepkość przedmiotu wynosi $10^{12.2}$ poauza w przypadku, gdy jony ośrodka aktywnego mają nadać warstwom zewnętrznym przedmiotu niższą wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej, lub co najmniej 0,6 Tg w przypadku, gdy jony ośrodka aktywnego mają większy promień od promienia jonów przedmiotu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jony sodowe przedmiotu zastępuje się jonami potasowymi lub litowymi ośrodka aktywnego.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że ośrodek aktywny składa się ze stopionej soli potasowej lub litowej, lub z mieszaniny stopionych substancji zawierającej sól potasową lub sól litową.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że hartowany chemicznie przedmiot poddaje się działaniu dużej ilości ośrodka aktywnego zawierającego jony dyfundujące do przedmiotu, przy czym obniża się temperaturę ośrodka wzdłuż drogi przemieszczania materiału.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że przedmiot ma postać taśmy szkła, którą stopniowo przepuszcza się przez ośrodek aktywny.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że taśmę szkła przesuwana się w sposób ciągły w ośrodku aktywnym ze strefy wyciągania, aż do urządzenia odprężającego.

7. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że na przedmiot nakłada się powłokę z ośrodka aktywnego w celu wymiany jonów.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że przedmiot poddaje się wstępnemu ogrzewaniu, po czym doprowadza się go do zetknięcia z ośrodkiem aktywnym posiadającym temperaturę wystarczającą dla zapoczątkowania wymiany jonów.

9. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1—8, posiadające co najmniej jeden zbiornik mieszczący kąpiel ośrodka aktywnego, **środki** przesuwające hartowany przedmiot wzdłuż drogi przebiegającej zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz zbiornika, oraz **środki** utrzymujące w kąpieli gradient temperatury zmniejszający się wzdłuż kierunku przesuwu przedmiotu, **znamiennie tym**, że **środki** przesuwające przedmiot stanowi przenośnik (17) bez końca.

10. Urządzenie według zastrz. 9, **znamiennie tym**, że **środki** utrzymujące gradient temperatury zmniejszający się wzdłuż kierunku przesuwu przedmiotu stanowią wymienniki (8) ciepła rozstawione w odstępach w pobliżu dna (4) zbiornika (1).

11. Urządzenie według zastrz. 9—10, **znamiennie tym**, że przenośnik (17) zawiera co najmniej jedną podporę (16) na nim zamocowaną, na której jest umieszczony przedmiot (15) poddawany obróbce.

12. Odmiana urządzenia według zastrz. 9, 10 **znamienna tym**, że **środki** przesuwające hartowany przedmiot wzdłuż drogi przebiegającej zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz zbiornika stanowią wałki (25, 28, 34.)

Fig.1.

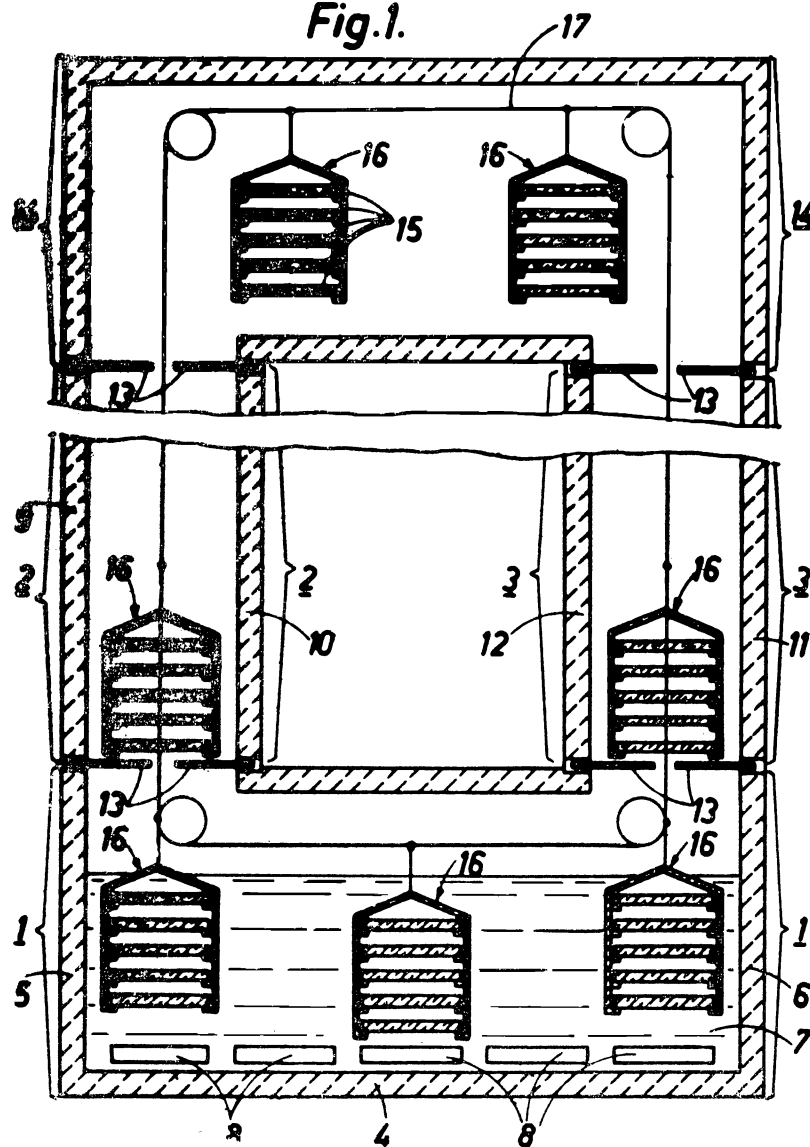


Fig. 2.

