

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 996

Patent dodatkowy
do patentu

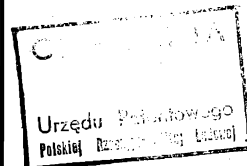
Kl. 32b, 21/00

Zgłoszono: 11.IV.1968 (P 126 389)

25.IV.1967 dla zastrz. 1-11
Pierwszeństwo: 30.VIII.1967 dla zastrz. 12-16
Luksemburg
08.II.1968 dla zastrz. 17-19
Wielka Brytania

MKP C03c:21/00

Opublikowano: 20.XII.1973



Współtwórcy wynalazku: Lucien Leger, Maurice Boffe, Francois Toussaint
Właściciel patentu: Glaverbel S.A., Watermael-Boitsfort (Belgia)

Sposób modyfikowania właściwości przedmiotów ze szkła z materiału szklanokrystalicznego lub ceramicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania właściwości przedmiotów ze szkła, z materiału szklanokrystalicznego lub ceramicznego.

Jest znane, że szkło można hartować, czyli może być wytwarzane lub zwiększane naprężenie ściskające w powierzchniowej warstwie lub warstwach szkła przez zanurzenie go w kąpeli roztopionej substancji dostarczającej jonów, które przenikają do szkła wymieniając się z innymi jonami. Rodzaj przenikających do szkła jonów oraz temperatura procesu wymian jonów muszą być tak dobrane, aby proces ten wzbudził lub zwiększył naprężenie ściskające w zewnętrznych warstwach szkła. Wyróżnia się dwa rodzaje hartowania chemicznego. Jeden z nich polega na tym, że wymianę jonów prowadzi się w temperaturze na tyle wysokiej, aby wywołać odprężenie w szkłe i stosuje się takie jony, które obniżają współczynnik rozszerzalności cieplnej w powierzchniowych warstwach szkła. Drugi z tych sposobów hartowania polega na tym, że jony z powierzchniowych warstw szkła zastępuje się większymi jonami, przy czym proces wymiany jonów prowadzi się w temperaturze niższej od temperatury odprężania (odpowiadającej lepkości $10^{13,2}$ puazów) tak, aby odprężenie nie następowało.

Podczas procesu chemicznego hartowania następuje zubożenie kąpeli w jony przenikające do szkła i wzbogacenie jej w jony pochodzące ze szkła. Przy masowej obróbce wyrobów szklanych zachodzi zatem konieczność częstego uzupełniania kąpeli, co znacznie zwiększa koszty procesu. Ponadto, zmiana składu kąpeli może wpłynąć na zwolnienie dyfuzji jonów, a nawet doprowadzić do przedwczesnego zakończenia procesu dyfuzji.

2

Celem wynalazku jest wyeliminowanie powyższych niedogodności.

Cel ten osiągnięto stosując sposób modyfikowania właściwości przedmiotów ze szkła, z materiału szklanokrystalicznego lub ceramicznego przez dyfuzję jonów, w którym wprowadza się przedmiot w kontakt z ośrodkiem ciekłym, korzystnie solą lub solami, lub z ośrodkiem gazowym zawierającym jony zamienne na jony przedmiotu, korzystnie jony metalu alkalicznego. Istota wynalazku polega na tym, że ośrodek wprowadza się w kontakt z regeneratorem, który tworzy oddzielną fazę, w celu wyprowadzenia z tego ośrodka jonów, które do niego przeszły z przedmiotu i dostarczenia mu jonów, które następnie przenikają do przedmiotu. Ośrodek może stanowić ciecz, w którą zanurza się dany przedmiot. Środowiskiem takim może być również gaz stykający się z regeneratorem stałym. Sposób według wynalazku może być stosowany do obróbki przedmiotów z innych materiałów niż szkło, np. z materiału szklanokrystalicznego, ceramicznego lub marmuru.

Podczas procesu prowadzonego sposobem według wynalazku następuje równoczesna wymiana jonów pomiędzy ośrodkiem a obrabianym przedmiotem z jednej strony, oraz pomiędzy ośrodkiem a regeneratorem z drugiej, przy czym ta druga reakcja przebiega w zależności od przebiegu pierwszej, a mianowicie w momencie ustania wymiany jonów pomiędzy ośrodkiem a obrabianym przedmiotem, pomiędzy ośrodkiem a regeneratorem następuje natychmiast stan równowagi i regeneratorski przestaje oddawać jony do ośrodka.

Ponieważ sposób według wynalazku ma szczególne, choć niewyłącznie zastosowanie do obróbki przedmiotów szkła-

nych, takich jak płyty, naczynia i wyroby kształtowe, w dalszym ciągu opisu szkło stanowi materiał, w obróbce którego stosuje się wymianę jonów sposobem według wynalazku. Inne wymienione materiały mogą być hartowane podobnie. Sposób według wynalazku ma szczególnie korzystne zastosowanie do hartowania zwykłego szkła, czyli szkła wytworzonego z łatwo dostępnych i niekosztownych składników, np. krzemionki, sody, wapna i skaleń, przez wywołanie obukierunkowej (do szkła i ze szkła) migracji jonów metalu alkalicznego.

Ośrodek, z którego przenikają do szkła jony może, jak wspomniano wyżej, być ośrodkiem gazowym, korzystnie stosuje się jednak ośrodek ciekły, na przykład kąpiel roztopionej soli lub mieszaniny takich roztopionych soli. Substancję regenerującą stosuje się korzystnie w stanie zdyspersgowanym, stałym lub ciekłym, nie łączącym się z ciekłym ośrodkiem. Zewnętrzna powierzchnia regeneratora w stosunku do objętości jest więc korzystnie duża, co sprzyja pożądanej regeneracji jonów.

Jako regenerator stosuje się korzystnie substancję, która sama może być łatwo regenerowana i w razie potrzeby stosowana ponownie lub zastępowana świeżym regeneratorem, przy czym w celu ułatwienia tej regeneracji lub zastępowania, substancja regenerująca winna dać się łatwo wydzielić z ośrodka. W przypadku stosowania regeneratora w postaci zdyspersgowanej w ciekłym ośrodku, faza ta winna posiadać zatem znacznie wyższą lub niższą gęstość od gęstości ośrodka. Fazę zdyspersgowaną, w postaci zawiesiny lub emulsji, utrzymuje się w tym stanie za pomocą mieszania, przy czym po ustaniu mieszania substancja regenerująca tonie lub wypływa na powierzchnię ośrodka i może być łatwo z niego wydzielona. Mieszanie sprzyja również szybkiemu usuwaniu z fazy ciekłej jonów pochodzących ze szkła i zastępowaniu tych jonów jonami z regeneratora.

W procesie prowadzonym na dużą skalę można usuwać regenerator i zastępować go świeżą substancją (na przykład substancją regenerowaną po uprzednim użyciu) podczas obróbki przedmiotów w kąpeli. W razie potrzeby, proces może być przerwany podczas regeneracji substancji regenerującej. Regenerację taką prowadzi się na przykład w kąpeli bogatej w jony, którymi ma być naładowana substancja regenerująca.

Jako substancję regenerującą można stosować niezbyt kosztowne minerały naturalne, zdolne do wychwytywania jonów ze szkła i wysyłania jonów regenerujących ośrodek, przy czym korzystne jest stosowanie substancji chemicznie czystych, eliminujące ryzyko wprowadzenia domieszek, które mogłyby wpłynąć niekorzystnie na przebieg procesu.

Na ogół jony przenikają łatwiej w przypadku szkła niż w przypadku materiałów krystalicznych; z tego więc względu korzystnie jest stosować substancję regenerującą o postaci szklistej lub zawierającej fazę o takiej postaci. Im łatwiej substancja regenerująca wychwytuje i uwalnia jony, tym mniejsza jej ilość jest potrzebna dla określonej wydajności, przy czym w przypadku prowadzenia procesu w kąpeli ciekłej, pożądane jest, aby nie stosować większej ilości regeneratora niż to jest konieczne, ponieważ zwiększenie stężenia regeneratora w ośrodku wpływa na zmniejszenie szybkości przenikania jonów do szkła. Regenerator powinien korzystnie absorbować jony szkła szybciej zanim jony te przenikną do ośrodka podczas procesu. W celu osiągnięcia wyższej wydajności wychwytywania jonów, zaleca się stosować regenerator w postaci jak najbardziej rozdrobnionej.

Korzystnym zjawiskiem jest szybsze wychwytywanie i uwalnianie jonów przez substancję regenerującą niż przez

szkło poddawane obróbce. Celem osiągnięcia tej korzyści, stosuje się regenerator, który w temperaturze reakcji występuje w postaci roztopionej i wykazuje mniejszą lepkość niż obrabiany przedmiot. Podobny rezultat osiąga się stosując regeneratory, które w temperaturze reakcji mają postać krystaliczną, lecz topią się w temperaturze tylko nieco wyższej. Łatwość wychwytywania i uwalniania jonów przez substancję regenerującą jest ważna również dla regeneracji tej substancji, jeżeli przewiduje się taką regenerację.

Jako regeneratory można również stosować substancje uprzednio naładowane lub wzbogacone w żądane jony. Możliwość takiej obróbki wstępnej znacznie rozszerza zakres odpowiednich regeneratorów. Substancje naładowane lub wzbogacone w jony drogą wstępnej obróbki dają się zasadniczo łatwo regenerować, na przykład w obwodzie regenerującym, przez który zużyty regenerator zostaje ponownie przesłany do strefy reakcji. Wiele spośród znanych wymieniających jonowych wytrzymuje temperatury stosowane w reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku i takie wymieniające mogą być stosowane po uprzednim naładowaniu ich odpowiednimi jonami. Szczególnie odpowiednimi wymieniającymi jonowymi są glinki, na przykład bentonit i montmorillonit, ze względu na ich dużą powierzchnię reaktywną i wysoką wydajność jonowymienną, krzemiany, borany, szkliste i nieszkliste glinokrzemiany oraz stałe żele wiążące protony i jony metalu alkalicznego.

Mimo korzyści jakie daje stosowanie regeneratorów w postaci emulsji lub zawiesiny w ośrodku ciekłym, z którego jony przenikają do szkła, nie jest to warunek konieczny; można również stosować kąpiel zawierającą regenerator, który w temperaturze reakcji występuje w postaci stałej lub ciekłej oraz lżejszy lub cięższy od ośrodka i dzięki temu tworzy warstwę pływającą na powierzchni kąpeli lub masę osadzającą się na dnie.

Ośrodek, z którego jony przenikają do hartowanego przedmiotu zawiera korzystnie co najmniej jedną substancję nazywaną dalej domieszką, która w warunkach reakcji osłabia barierę dyfuzyjną, występującą na powierzchni styku hartowanego przedmiotu z ośrodkiem reakcyjnym. Wielkość bariery dyfuzyjnej można ustalić na przykład przez zmierzenie różnicy potencjałów elektrycznych pomiędzy elektrodą połączoną z hartowanym przedmiotem a elektrodą umieszczoną w ośrodku reakcyjnym, w pobliżu powierzchni stykowej. Wskazania elektrometru w miliwoltach określają wielkość bariery dyfuzyjnej. Wielkość ta jest ważnym czynnikiem wpływającym na ilość jonów przenikających do hartowanego przedmiotu w jednostce czasu w danych warunkach reakcji, przy czym barierę tę wzmacnia obecność niewielkich nawet zanieczyszczeń. Z tego względu korzystne jest dokładne oczyszczenie danego artykułu przed hartowaniem. Czyszczenie takie eliminuje się lub redukuje przez wprowadzenie do ośrodka domieszki. Zastosowanie domieszki przeciwdziała również hamującemu dyfuzję działaniu zanieczyszczeń z innych źródeł, na przykład z atmosfery lub ze składników ośrodka, z którego jony przenikają do hartowanego przedmiotu, lub nawet z substancji regenerującej.

Domieszkę lub jej część można wprowadzić do regeneratora tak, aby była uwalniana stopniowo z prędkością proporcjonalną do prędkości wymiany jonów pomiędzy regeneratorem a ośrodkiem. Stopniowe uwalnianie domieszki jest korzystne ze względu na tendencję do występowania zakłóceń na powierzchni styku przedmiotu poddawanego hartowaniu z ośrodkiem, która to tendencja wzmacnia się w miarę wzrostu prędkości wymiany jonów. W przypadku stosowania stałej, porowatej substancji regenerującej, można stosować

domieszkę ciekłą, którą impregnuje się tę substancję. Można również stosować zarówno regeneratory jak i domieszkę w stanie stałym, przy czym obie te substancje proszkuje się, miesza i formuje w płatki lub inne cząstki.

Korzystnie jest co najmniej część domieszki wprowadzić do ośrodka podczas przebiegu reakcji. Pewna ilość domieszki winna być obecna na początku procesu, a dalsze jej ilości wprowadza się w sposób ciągły lub w momentach, gdy bateria dyfuzyjna zaczyna wzrastać.

Korzystne jest dodawanie pewnej ilości domieszki podczas procesu hartowania w celu skompensowania strat w ośrodku, na przykład wskutek wyparowania lub wejścia w reakcję ze składnikami lub składnikami hartowanego przedmiotu bądź ośrodka. Dodając domieszkę podczas przebiegu procesu utrzymuje się jej zawartość na stałym poziomie lub co najmniej na poziomie wyższym od określonego minimum.

Ze względu na późniejsze zastosowanie hartowanych przedmiotów, może być pożądane modyfikowanie właściwości różnych części tych przedmiotów w różnym stopniu. Na przykład w przypadku przednich szyb samochodowych, pożądane bywa hartowanie różnych stref tych szyb w różnym stopniu (na przykład strefy widzialności z jednej strony i stref zewnętrznych z drugiej). Różne stopnie hartowania osiąga się podczas jednoetapowego procesu przez dostarczanie domieszki tylko do pewnych stref lub przez zróżnicowanie ilości domieszki dostarczanych do różnych części hartowanego przedmiotu. Efekt taki można osiągnąć przez oddzielenie ściankami działowymi części ośrodka stykających się z różnymi częściami obrabianego przedmiotu. W ten sposób działanie domieszki ogranicza się do stref zewnętrznych przedniej szyby samochodowej, które wymagają intensywniejszego hartowania. Przenikanie jonów do obrabianego przedmiotu w danej strefie może być ograniczone lub całkowicie wyeliminowane przez wprowadzenie do odpowiedniej części ośrodka substancji zwiększającej barierę dyfuzyjną, na przykład oleju alifatycznego.

Jeżeli ciekły ośrodek stykający się z hartowanym przedmiotem zawiera nawet ślady oleju alifatycznego, olej ten tworzy natychmiast błonę jednolitej grubości na powierzchni styku ośrodka z tym przedmiotem. O ile taki olej występuje jako niepożądana domieszka, hamująca dyfuzję jonów, działanie to można ograniczyć przez dodanie antrachinonu jako domieszki. Anthrachinon paruje szybko w temperaturze reakcji; aby zatem wyrównać straty domieszki, należy wprowadzać dalsze jej ilości podczas przebiegu procesu, bądź to w sposób ciągły, bądź w regularnych odstępach czasu.

Innymi odpowiednimi domieszkami są chlorowce, czyli fluor, chlor, brom i jod. W temperaturze reakcji, w której domieszki takie występują w stanie gazowym, część domieszki rozpuszcza się w ośrodku, a reszta ulatuje tak, że trzeba wprowadzać dodatkowe ilości tej domieszki, korzystnie w sposób ciągły. W przypadku stosowania fluoru jako domieszki w procesie hartowania szkła, może on wpłynąć na zmętnienie szkła.

Korzystnie jako domieszkę stosuje się co najmniej jeden metal ziem alkalicznych, ewentualnie sól metalu ziem alkalicznych, zawierającą anion, który nie występuje w znaczniejszej ilości w przedmiocie poddawany hartowaniu. Na przykład przy obróbce marmuru złożonego niemal całkowicie z węglanu wapnia, jako domieszkę stosuje się korzystnie wapń lub sól wapniową, np. siarczan, fosforan lub bo. an. wapnia. Okazuje się, że aniony takie wpływają na redukcję bariery dyfuzyjnej. Na ogół, wprowadzenie zaledwie 1% wagowego domieszki w stosunku do wagi ośrodka daje dobre,

a nierzadko doskonałe rezultaty, jeśli idzie o hamowanie wzrostu bariery dyfuzyjnej na skutek działania substancji zakłócających.

W przypadku możliwości wystąpienia zanieczyszczeń alkalicznych, zaleca się stosować domieszkę zawierającą co najmniej jedną substancję będącą akceptorem jonów O^- na przykład CO_2 , NO_2^+ , $S_2O_7^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, PO_4^{3-} i zdolną do eliminowania co najmniej części zjonizowanego tlenu, na przykład przez strącanie lub wytwarzanie fazy gazowej. Domieszki do frakcji kwasowej, na przykład substancje dostarczające jonów SO_4^{2-} lub PO_4^{3-} można również stosować dla uniknięcia zanieczyszczeń alkalicznych zwłaszcza w przypadku, gdy substancja zanieczyszczająca jest pochodzenia mineralnego, czyli nieorganicznego.

Zanieczyszczenia organicznymi substancjami alifatycznymi można uniknąć lub wydatnie je zmniejszyć przez zastosowanie jako domieszek organicznych związków aromatycznych. Nie ma przeciwwskazań co do zastosowania organicznego związku aromatycznego, który w temperaturze reakcji wyparowuje tylko w niewielkim stopniu, lub który powoduje powstawanie dużej liczby drobnych pęcherzyków, lub wreszcie który rozkłada się stopniowo, na przykład tworząc węgiel. Odpowiednimi organicznymi związkami aromatycznymi są politlenki fenylenu i polisulfony, które w temperaturze 400–500°C rozkładają się na węgiel, CO, CO_2 , H_2O .

Innymi odpowiednimi domieszkami są substancje powodujące tworzenie się kompleksów zawierających jony pochodzące z obrabianego przedmiotu lub nawet z regeneratora. Są to takie kompleksy jak na przykład $[FeM(CN)_6]/Li$, w którym M oznacza podstawiony jednowartościowy jon pochodzący z hartowanego wyrobu, na przykład K^+ lub Na^+ i który dysocjuje w $[FeM(CN)_6]^-$ i Li^+ ; podobne kompleksy zawierające Ni lub CO zamiast Fe; oraz kompleks $Na_2/KCa(PO_4)_2$, który dysocjuje w Na^+ i $[KCa(PO_4)_2]^-$. W przypadku stosowania środowiska dostarczającego jonów Na^+ , które przenikają do szkła wymieniając się z jonami potasu, jako domieszkę można stosować sole dysocjujące, takie jak fosforany wapniowe i sodowe, tworzące kompleksy z jonami potasu przenikającymi ze szkła. W przypadku stosowania regeneratora, z którego uwalniają się podczas procesu zarówno jony potasowe jak i sodowe, na przykład gdy regeneratory stosuje się przeładowane jonami potasowymi, sole takie będą również tworzyć kompleksy z jonami potasowymi z regeneratora. Podczas tworzenia się kompleksu, większa liczba jonów sodu może przenikać do szkła, dzięki czemu działanie regeneratora zostaje wzmocnione.

Barierę dyfuzyjną można również niekiedy redukować przez wprowadzenie do środka substancji, która zmienia wartościowość jonów co najmniej jednego pierwiastka przenikającego z hartowanego przedmiotu. Jako domieszki można więc stosować substancje sprzyjające reakcjom utleniająco-redukującym w kąpielach roztopionych soli, takie jak tlenki (na przykład Fe_2O_3), cyjanki i chromiany. Niektóre jony, takie jak Ca^{++} i Mg^{++} , zostają w ten sposób przekształcone w pierwiastki proste Ca i Mg, które z kolei redukują barierę dyfuzyjną na powierzchni styku ośrodka i hartowanego przedmiotu.

Działanie domieszki mogącej modyfikować wartościowość jonów co najmniej jednego pierwiastka przenikającego z hartowanego przedmiotu do ośrodka, wspomaga pole elektryczne wytworzone pomiędzy elektrodami stykającymi się z wzajemnie izolowanymi strefami ośrodka. Na przykład, podczas hartowania płyty szklanej, kąpiele stopionych soli o tym samym lub różnych składach można utrzymywać w kontakcie z obiema stronami płyty w strefach wzajemnie

izolowanych, przy czym elektrody zanurza się w różnych kąpielach.

Obecność pola elektrycznego może również służyć innym celom. Na przykład, jeśli do elektrod zanurzonych w kąpielach po obu stronach płyty szklanej, jak opisano wyżej, przyłożą się odpowiednią siłę elektromotoryczną, a do kąpeli lub do regeneratora w tych kąpielach zawartego wprowadzi się sól, taką jak chlorek lub bromek, sól metalu ziem alkalicznych lub sól żelaza, to przy katodzie lub anodzie uwolni się chlor, brom, metal ziem alkalicznych lub żelazo, oczywiście o ile zastosuje się taką temperaturę, w której obrabiany przedmiot wykazuje przewodność elektryczną. Uwolniona substancja posłuży następnie do obniżenia bariery dyfuzyjnej.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku powoduje się przenikanie jonów więcej niż jednego pierwiastka z ośrodka i do ośrodka oraz do i z hartowanego przedmiotu. Na przykład jony potasu i litu mogą przenikać do szkła sodowego zastępując jony sodu, albo jony litu i sodu w szkłe litowym zostają zastąpione jonami potasu. Stosując tę metodę należy oczywiście uważać, aby nie wywołać naprężeń rozciągających w zewnętrznych warstwach obrabianego przedmiotu.

Wynalazek obejmuje zarówno płyty jak i inne przedmioty hartowane opisanym wyżej sposobem.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony na poniżej przedstawionych przykładach.

Przykład I. Płytę szkła sodowo-wapniowego o temperaturze odprężenia 480°C zanurzono w kąpeli roztopionych soli, zawierającej 90% KNO_3 , 5% K_2SO_4 i 5% KCl i umieszczonej w zbiorniku z materiału ceramicznego, przy czym jako regenerator, kąpiel ta zawierała cząstki specjalnej gliny „Hectorite”, wzbogaconej jonami K^+ . Ciągłe mieszanie kąpeli mieszałem śmigłowym utrzymywało cząstki regeneratora w stanie zawieszin. Temperatura kąpeli wynosiła 400°C , czyli była niższa od temperatury odprężania szkła. Regenerator służył do utrzymywania zawartości jonów Na^+ w kąpeli na poziomie bardzo niskim, dzięki czemu przenikanie jonów potasu do szkła odbywało się z dość dużą prędkością. Po upływie 2 godzin płytę szklaną wyjęto z kąpeli. W doświadczeniu kontrolnym, w którym zastosowano taką samą kąpiel, lecz nie zawierającą regeneratora, zaobserwowano, że prędkość przenikania jonów potasu do szkła znacznie zmalała wkrótce po rozpoczęciu procesu, nawet zanim zawartość NaNO_3 w kąpeli osiągnęła 2% wagowe.

Przykład II. Płytę ze szkła sodowo-wapniowego o temperaturze odprężania 480°C zanurzono w kąpeli roztopionych soli, zawierającej wagowo 1% chlorku litowego, 80% chlorku sodu i 19% siarczanu sodu. Kąpiel ta miała temperaturę 620°C , czyli niższą od temperatury odprężania szkła. Jako regenerator zastosowano silikoboran sodowo-litowy (30% wagowych litu), który w postaci cieczy pływał na powierzchni roztopionej soli litowej. Regenerator służył do utrzymywania wyjściowego stężenia jonów litowych w kąpeli w ciągu 25 minut, w ciągu których zawartość jonów litowych w szkłe osiągnęła poziom wywołujący silne działanie hartujące przy ochłodzeniu szkła. Należy podkreślić, że w przypadku wprowadzania jonów do szkła, stężenie jonów litu w kąpeli nie musi być tak wysokie jak stężenie jonów potasu w przykładzie I, ponieważ jony litu jako mniejsze przenikają do szkła dużo łatwiej.

Przykład III. Płytę szkła o wymiarach $1\text{ m} \times 1\text{ m} \times 0,003\text{ m}$ o składzie: 70% SiO_2 , 14% Na_2O , 13% CaO i 3% Al_2O_3 , zanurzono w roztopionym ośrodku zawierającym 90% wagowych KNO_3 i 5% wagowych RbCl , o tem-

peraturze 420°C . Przed zanurzeniem w kąpeli wymyto szkło alkoholem etylowym, a następnie wodą destylowaną. DO mieszania ośrodka zastosowano mieszało śrubowe. Pobierane regularnie próbki poddawano analizie chemicznej w celu ustalenia ilości jonów K^+ i Rb^+ wprowadzonych do szkła.

Po tym pierwszym doświadczeniu przeprowadzono drugie doświadczenie w podobnych warunkach z tym, że zastosowano kąpiel zawierającą glinę bentonitową, uprzednio wzbogaconą potasem przez 24-godzinne zanurzenie w stężonym wodnym roztworze KCl w temperaturze otoczenia. Zastosowana ilość bentonitu zawierała 20 razy więcej potasu niż wynosiła zawartość sodu w płycie szklanej.

Trzecie doświadczenie przeprowadzono w podobnych warunkach z tym, że poza bentonitem, roztopiona kąpiel zawierała CaO w ilości odpowiadającej 1 g na m^2 powierzchni całkowitej szkła poddawanego obróbce.

W czwartym doświadczeniu dodawano co godzinę 1 g CaO na 1 m^2 powierzchni całkowitej szkła.

W poniższej tablicy podano ilość jonów potasowych (w gramach) wprowadzonych w ciągu 1 godziny przez obie powierzchnie płyty szklanej w każdym z czterech doświadczeń:

	Doświadczenie			
	1	2	3	4
Od 0 do 1 godz.	3	3	3,5	3,5
od 1 do 2 godz.	2	2	3,5	3,5
od 5 do 6 godz.	0,5	0,9	2	3,5
od 10 do 11 godz.	0,02	0,05	0,5	3,5
od 20 do 21 godz.	—	0,01	0,1	3

Podczas przeprowadzania pierwszego doświadczenia stwierdzono nagły spadek przenikania jonów, spowodowany częściowo wzbogaceniem kąpeli w jony sodowe, a częściowo działaniem substancji ubocznych, wprowadzonych wraz ze składnikami kąpeli lub na płycie szklanej.

Drugie doświadczenie wykazało wolniejszy spadek dyfuzji, spowodowany działaniem substancji regenerującej.

W trzecim doświadczeniu co najmniej w ciągu pierwszych 6 godzin zaobserwowano korzystny wpływ tlenu wapnia na wielkość bariery dyfuzyjnej z tym, że CaO ulegał jednak prawdopodobnie stopniowemu zużyciu. Regularne wprowadzanie CaO w czwartym doświadczeniu pozwoliło na utrzymanie dyfuzji na poziomie stałym w ciągu co najmniej 10 godzin. Od pierwszego do czwartego doświadczenia obserwowano stałe zwiększanie się wytrzymałości mechanicznej płyty szklanej oraz ujednolicenie się wielkości drobin, na które płyta ta rozpadała się przy pękaniu. Wprowadzenie jonów Rb^+ w znaczniejszej ilości następowało tylko w trzecim i czwartym doświadczeniu.

Przykład IV. Na wewnętrzną i zewnętrzną powierzchnię butli ze szkła sodowo-wapniowo-borokrzemianowego podziałano przez wypełnienie jej i zanurzenie w środowisku zawierającym 98% wagowych NaCl i 2% wagowe LiNO_3 o temperaturze 580°C . Do środowiska tego wprowadzono następnie jako regenerator szkła o następującym składzie wagowym: 65% SiO_2 , 10% CaO , 5% MgO , 10% Li_2O i 10% Na_2O , w ilości 10% w stosunku do wagi środowiska.

Do środowiska znajdującego się w butli wprowadzono $0,2\text{ g}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Po upływie 1 godziny stwierdzono, że dyfuzja litu przez zewnętrzną powierzchnię butli zasadniczo ustała wskutek wzrostu bariery dyfuzyjnej, wywołanego zanieczyszczeniami o niezidentyfikowanym pochodzeniu.

Natomiast dyfuzja jonów litu przez wewnętrzną powierzchnię butli następowała nadal, przy czym prędkość tej dyfuzji w ciągu całego 1-godzinnego okresu była stała i wynosiła 0,3 g litu na 1 m² szkła na minutę.

Przykład V. Postępowano jak w przykładzie IV z tym, że do ośrodka, w którym zanurzono butlę, dodano 0,5 g Ca(NO₃)₂ (zawierającego jony azotanowe, nie występujące w szkłe butli). Po upływie 1 godziny dyfuzja jonów litu przez zewnętrzną powierzchnię butli postępowała nadal z prędkością 0,2 g litu na 1 m²/1 minutę.

Doświadczenie to powtórzono z identyczną butlą z tym, że w kąpeli umieszczonej wewnątrz i na zewnątrz butli umieszczono elektrody połączzone ze źródłem siły elektromotorycznej dającej potencjał 5 V. Elektrody umieszczone na zewnątrz butli była katoda. Jony Ca⁺⁺ przenikające do kąpeli były redukowane do wapnia. Po upływie 1 godziny dyfuzja przez zewnętrzną powierzchnię butli osiągnęła 0,35 g litu/1 m²/1 minutę.

Przykład VI. Płytę marmuru zawierającą głównie CaCO₃, zanurzono w roztopionej kąpeli KCl/NaCl o temperaturze 350°C, zawierającej regenerator w postaci sprasowanych kawałków gliny ogniotrwałej zawierającej 10% wagowych KNO₃. Po upływie 2 godzin stwierdzono, że dyfuzja jonów Na⁺ i K⁺ nie wynosiła nawet 1/10 stanu na początku procesu, prawdopodobnie wskutek zanieczyszczenia powierzchni domieszkami zawartymi w marmurze. Następnie wprowadzono do kąpeli poltlenek fenylu w ilości 3% w stosunku do wagi kąpeli. Przenikanie jonów rozpoczęło się ponownie i postępowało normalnie, przy czym aromatyczna substancja organiczna rozkładała się powoli na węgiel, CO₂, CO i H₂O.

Ten sam rezultat uzyskano po dodaniu jako domieszki mieszaniny Na₃PO₄ i NiCl₂, która wraz z jonami Ca⁺⁺ tworzyła kompleks Na₂/NiCa(PO₄)₂, dysocjując w Na⁺/NiCa(PO₄)₂ /-.

Przykład VII. Płytę ze szkła sodowo-wapniowego wystawiono w temperaturze 500°C na działanie par azotanu potasowego. Dyfuzja jonów potasu do szkła postępowała bardzo powoli. W doświadczeniu porównawczym podobną płytę szklaną poddano w tej samej temperaturze działaniu par azotanu potasowego w komorze zawierającej glinę w ilości wagowo równej wadze szkła, w postaci kuleczek o średnicy około 1 cm, przy czym przed wysuszeniem i rozdrobnieniem glinę tę wzbogacono w potas. W tym kontrolnym doświadczeniu dyfuzja jonów potasu do szkła była trzykrotnie większa niż w przypadku niestosowania regeneratora, a ilość potasu, którą przeniknęła do szkła była większa od ilości zawartej początkowo w parach azotanu potasowego. Podczas doświadczenia glina została naładowana jonami sodu.

Przykład VIII. Do obróbki użyto płyty szklano-kryształicznej o następującym składzie wagowym: 42,3% SiO₂, 31,2% Al₂O₃, 10,4% Na₂O, 6,2% K₂O, 1,8% CaO, 7,4% TiO₂ i 0,7% As₂O₃. Płyty takie, zawierające nefelin jako fazę krystaliczną, zanurzono w roztopionej kąpeli o temperaturze 500°C, zawierającej wagowo 10% NaCl, 50% KNO₃ i 40% RbCl. Dyfuzja jonów sodu i potasu do płyt postępowała początkowo szybko, lecz prędkość ta zmalała znacznie już po upływie 2 minut. W doświadczeniu porównawczym identyczne płyty zanurzono w kąpeli o tym samym składzie i o tej samej temperaturze, lecz zawierającej również drobiny szkła o następującym składzie wagowym: 8% Na₂O, 3% K₂O, 5% Rb₂O, 69% SiO₂ i 15% BaO. Dyfuzja jonów sodu i potasu do płyt postępowała szybko i ze stałą prędkością w ciągu 1 godziny. Po upływie 1 godziny stwierdzono, że w kąpeli rozpuścił się 1 mg jodu na 1 g obrabia-

nego przedmiotu szklanokryształicznego, w wyniku czego szybkość dyfuzji zwiększyła się trzykrotnie w stosunku do prędkości poprzedniej, przy czym prędkość ta utrzymywała się w ciągu 1 godziny. Analiza produktu końcowego wykazała, że jony rubidu również przeniknęły do szkła w ilości odpowiadającej jednej dziesiątej ilości jonów potasowych, które przeniknęły do szkła.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikowania właściwości przedmiotów ze szkła, z materiału szklanokryształicznego lub ceramicznego przez dyfuzję jonów, w którym wprowadza się przedmiot w kontakt z ośrodkiem ciekłym korzystnie solą lub solami, lub z ośrodkiem gazowym zawierającym jony zamienne na jony przedmiotu, korzystnie na jony metalu alkalicznego, znamieny tym, że ośrodek wprowadza się w kontakt z regeneratorem, który tworzy oddzielną fazę, w celu wyprowadzenia z tego ośrodka jonów, które do niego przeszły z przedmiotu i dostarczenia mu jonów, które następnie przenikają do przedmiotu.

2. Sposób według zastr. 1, znamieny tym, że w ośrodku ciekłym jest zawieszony regenerator.

3. Sposób według zastr. 2, znamieny tym, że stosuje się zdyspergowany regenerator o mniejszej lub większej gęstości od gęstości ośrodka, przy czym dysperguje się go w ośrodku.

4. Sposób według zastr. 1-3, znamieny tym, że stosuje się regenerator wychwytyjący i uwalniający jony łatwiej niż obrabiany przedmiot.

5. Sposób według zastr. 1-4, znamieny tym, że jako regenerator stosuje się minerał naturalny.

6. Sposób według zastr. 1-4, znamieny tym, że jako regenerator stosuje się szkło.

7. Sposób według zastr. 1-4, znamieny tym, że jako regenerator stosuje się wymiennicz jonów, naładowany lub wzbogacony jonami, które mają przeniknąć do obrabianego przedmiotu.

8. Sposób według zastr. 1-7, znamieny tym, że do ośrodka wprowadza się domieszkę, która zwiększa dyfuzję jonów do przedmiotu obrabianego.

9. Sposób według zastr. 8, znamieny tym, że domieszkę wprowadza się na co najmniej część okresu trwania wymiany jonów.

10. Sposób według zastr. 8-9, znamieny tym, że co najmniej część domieszki wprowadza się do ośrodka w czasie trwania wymiany jonów.

11. Sposób według zastr. 10, znamieny tym, że domieszkę wprowadza się do ośrodka utrzymując stałe stężenie tej domieszki w ośrodku.

12. Sposób według zastr. 8-11, znamieny tym, że ośrodek stykający się z różnymi częściami obrabianego przedmiotu dzieli się na strefy tak, że domieszka występuje tylko w jednej lub kilku strefach, w różnych stężeniach w zależności od strefy.

13. Sposób według zastr. 8-12, znamieny tym, że jako domieszkę stosuje się chlorowec.

14. Sposób według zastr. 8-12, znamieny tym, że jako domieszkę stosuje się metal ziem alkalicznych lub jego sól zawierającą anion niewystępujący w znaczniejszej ilości w obrabianym przedmiocie.

15. Sposób według zastr. 8-12, znamieny tym, że jako domieszkę stosuje się substancję działającą jako akceptor jonów tlenu.

16. Sposób według zastr. 8-12, znamieny tym, że jako domieszkę stosuje się związek zawierający frakcję kwasową.

17. Sposób według zastrz. 8–12, znamienny tym, że jako domieszkę stosuje się substancję wywołującą tworzenie się kompleksów z jonami przenikającymi do ośrodka z obrabianego przedmiotu.

18. Sposób według zastrz. 8–12, znamienny tym, że jako domieszkę stosuje się substancję modyfikującą wartościowość jonów co najmniej jednego pierwiastka przenikającego

do ośrodka z obrabianego przedmiotu.

19. Sposób według zastrz. 18, znamienny tym, że zwiększa się aktywność domieszki modyfikującej wartościowość jonów przenikających do ośrodka z obrabianego przedmiotu przez wytworzenie pola elektrycznego pomiędzy elektrodami umieszczonymi w dwóch różnych strefach ośrodka, przedzielonych obrabianym przedmiotem.