



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.09.1969 (P. 135780)

Pierwszeństwo: 12.09.1968 Luksemburg

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1976

MKP C03c 21/00

Int. CL². C03C 21/00



Twórca wynalazku: Emile Glumat

Uprawniony z patentu: Glaverbel, Watermael-Boitsfort (Belgia)

Sposób obróbki wyrobów szklanych lub vitrokrystalicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki wyrobów szklanych lub vitrokrystalicznych, polegający na nakładaniu jednej lub kilku warstw na wyroby wykonane tym sposobem.

Znane jest nakładanie warstw na powierzchnie wyrobów z omawianego materiału w celu zmiany ich właściwości optycznych, mechanicznych, elektrycznych, chemicznych lub fizycznych. Na przykład znane jest nakładanie cienkich warstw na przedmiotach szklanych w celu zmiany ich właściwości optycznych. Warstwy te można nakładać różnymi sposobami, takimi jak wyparowanie próżniowe, rozpylanie katodowe, rozkład termiczny składnika na wyrobie, polegający na przykład na skierowaniu na powierzchnię pokrywana warstwą, doprowadzoną do wysokiej temperatury takich par, jak halogenków, które rozkładają się i łączą się z tlenem atmosferycznym tworząc warstwy tlenkowe.

Wadą warstwy nałożonej tym sposobem jest w niektórych przypadkach możliwość łatwego jej usunięcia przez styk lub tarcie. Wadą jest również niedostateczne przyleganie warstwy, która jest na ogół niejednorodna; w niektórych miejscach obrabianego wyrobu warstwa niszczy się szybciej. Podobnie wiele zastrzeżeń budzą właściwości optyczne warstwy lub układu warstw, tworzących na przykład filtr interferencyjny, z uwagi na ich nieodpowiednią jednorodność. Dotyczy to również oporności elektrycznej warstwy elek-

2

tro-przewodzącej, nałożonej tradycyjnymi sposobami, przy czym oporność nie jest jednakowa w poszczególnych punktach powierzchni. Wreszcie woda atmosferyczna może niszczyć materiał podkładowy nawet pod warstwą ochronną, iryzacja jest szybsza w niektórych miejscach w porównaniu z innymi.

Celem wynalazku jest usunięcie wyżej podanych wad.

10 Cel ten osiągnięto za pomocą sposobu według wynalazku polegającego na tym, że dla zwiększenia przyczepności i jednorodności warstwy nakładanej, przed nałożeniem, hartuje się chemicznie przedmioty obrabiane według znanego sposobu polegającego na wymianie jonów, która powoduje 15 zmniejszenie współczynnika rozszerzalności i wprowadzaniu naprężenia w warstwy powierzchniowe, a następnie eliminuje się pozostałe produkty reakcji, po czym obrabia się wyroby za pomocą 20 substancji zwiększającej przyczepność warstwy.

Na podstawie przeprowadzonych prób stwierdzono, że przyleganie warstwy na wyrobie szklanym lub vitrokrystalicznym jest znacznie lepsze, jeżeli powierzchnię przeznaczoną do pokrycia 25 wstępnie przygotowuje się przed pokryciem przez poddanie naprężeniu, to znaczy przez hartowanie, co spowoduje wnikanie substancji do obrabianego wyrobu poprzez tę powierzchnię, przy czym kontroluje się w odpowiedni sposób temperaturę podczas i po wnikanii substancji. Taki sposób wytwa-

rzania lub zwiększania naprężeń na powierzchni jest znany jako hartowanie chemiczne. Przyczyna lepszego przylegania warstwy do podłoża nie jest znana, być może, że działanie hartowania chemicznego powoduje, że powierzchnia poddana jest ścisaniu lub zwiększonemu naprężeniu, co zmniejsza nieregularności powierzchni, a zatem zwiększa przyleganie.

W przypadku wyrobu z materiału wiotkryształicznego, w którym wszystkie fazy nie pozwalają na taką samą dyfuzję, zgodnie z wynalazkiem najkorzystniej jest jeżeli proces zachodzi w czasie fazy umożliwiającej dużą albo bardzo dużą dyfuzję ze środowiska stykowego, odpowiednio rozproszonych dla przejścia przez powierzchnię wyrobu. W tym przypadku, stan naprężeń wynikający z procesu rozproszenia będzie bardziej lub mniej równomierny.

Sposobem według wynalazku można obrabiać wyrób lub jego część. Na przykład, obrabiany wyrób szklany z materiału wiotkryształicznego może składać się z warstwy nałożonej na podłożu wykonanym z innego materiału niż materiał warstwy. Wyrób obrabiany może być w czasie całej obróbki ciałem stałym. Jednakże, wprowadzenie materiału do wyrobu, jako część procesu hartowania, może być dokonane w czasie, gdy wyrób w przypadku płyty szklanej, jest w stanie ciekłym, wówczas wprowadzenia można dokonać w czasie procesu wytwarzania.

Gdy substancja, która jest wprowadzona do wyrobu szklanego, lub wykonanego z materiału wiotkryształicznego, pochodzi ze środowiska, z którym styka się wyrób, możliwe jest, że w niektórych przypadkach przenika ona do wyrobu w postaci atomów lub molekuł, lecz w zasadzie substancja ta przenika do wyrobu w postaci jonów.

Zazwyczaj chemiczne hartowanie polega na zastąpieniu jonów wyrobu przez jony, pochodzące ze środowiska obróbczego. Można na przykład, wywołać naprężenia, zamieniając jony zewnętrznej warstwy wyrobu jonami nadającymi tym warstwom zewnętrznym mniejszy współczynnik wydłużenia cieplnego, przy czym temperatura będzie dostatecznie wysoka, a czas dostatecznie długi, aby zapewnić rozprężenie, a zatem późniejsze chłodzenie wyrobu. Zgodnie z innym przykładem wykonania sposobu według wynalazku, można wywołać naprężenia na powierzchni przez wymianę jonów zewnętrznych warstw wyrobu jonami większymi w czasie gdy warstwy powierzchni wyrobu znajdują się w wyższej temperaturze, lecz zbyt niskiej, aby spowodować właściwe rozprężenie, lub co najmniej całkowite rozprężenie podczas utrzymania wyrobu w tej temperaturze, po czym wyrób chłodzi się do normalnej temperatury. Prócz tego można wywołać naprężenia na powierzchni przez wprowadzenie jonów do wyrobu ze środowiska, z którym wyrób się styka, poprzez oddziaływanie polem elektrycznym, przy czym nie musi ono towarzyszyć równemu ruchowi jonów pochodzących z wyrobu w kierunku środowiska stykowego.

Według korzystnego przykładu wykonania sposobu, hartowanie chemiczne polega na wymianie jonów pomiędzy jonami, tworzącymi powierzchnię wyrobu a jonami, pochodzącymi co najmniej z jednego środowiska, z którym wyrób się styka. Przyczepność nałożonej warstwy jest następnie znacznie zwiększona na całej obrabianej powierzchni.

Według korzystnego przykładu wykonania sposobu, hartowanie chemiczne polega na wymianie jonów pomiędzy wyrobem a jonami, nadającymi powierzchni obrabianego wyrobu mały współczynnik rozszerzalności przy temperaturze, powodującej rozprężenie w wyrobie. Przykładem wymiany jest zamiana jonów sodu jonami litu w wyrobie szklanym przy temperaturze wyższej, niż temperatura hartowania szkła. Gdy szkło ochłodzi się, powierzchnia wyrobu poddana jest naprężeniom, ponieważ powierzchniowe warstwy mniej się kurczą, niż dolne warstwy przylegające. Przenikanie takie ma tę zaletę, że jest szybkie, a zatem ekonomiczne.

Zgodnie z innym przykładem wykonania wynalazku, przenikanie polega na wymianie jonów pomiędzy jonami wyrobu, a większymi jonami przy takim doborze temperatury i czasu, nie może nastąpić całkowite rozprężenie wywołanych naprężeń.

Przykładem takiego hartowania chemicznego jest wymiana pomiędzy jonami sodu ze szklanego wyrobu obrabianego, a jonami potasu, przy temperaturze niższej od temperatury odpężania szkła. Za pomocą takiej wymiany jonowej można wywołać znaczne naprężenie.

Sposobem według wynalazku za pomocą hartowania chemicznego polepsza się nie tylko przyczepność warstwy lub układu warstw, nałożonych uprzednio, lecz również inne właściwości. Stwierdzono, że warstwa złota, nałożona na wyrobie hartowanym chemicznie jest elektrycznie przewodzącą przy mniejszej grubości warstwy złota, niż grubość złota na wyrobie, uprzednio nie hartowanym chemicznie. Oporność warstwy przewodzącej jest również bardziej równomierna przy zastosowaniu obróbki przez hartowanie chemiczne.

Stwierdzono również, na przykład elipsometrycznie, że współczynnik rozproszenia dielektrycznych warstw, nałożonych na powierzchni obrabianej hartowaniem chemicznym jest również bardziej równomierny.

Inną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że nakładanie warstw może być wykonane różnymi sposobami, przy czym zmniejsza się ryzyko uszkodzenia wyrobu wpływami termomechanicznymi. Ta zaleta jest bardzo istotna przy nakładaniu materiału na płytach szklanych. Można na przykład nakładać warstwy za pomocą odparowania w próżni, rozproszenia katodowego lub też sposobem ciekłym, na przykład przez zanurzenie wyrobu obrabianego w kąpeli, zawierającej związek metaloorganiczny, a następnie poddać go obróbce cieplnej, tworząc warstwę tlenku metalowego.

W pewnych przypadkach obróbka przez hartowanie chemiczne może pozostawiać niepożądane

5

ślady substancji na powierzchniach krytych, na przykład, ślady produktów reakcji, jak produkty reakcji między wyrobem, a materiałem używanym do obróbki hartowaniem chemicznym. Przed nałożeniem warstwy lub każdej z warstw najkorzystniej jest usunąć chociaż częściowo produkty poreakcyjne lub inne substancje odpadowe.

Usuwanie substancji odpadowych można przeprowadzić korzystnie za pomocą roztworu kwasowego, szybko i skutecznie usuwającego powierzchniowe produkty poreakcyjne. Taka obróbka kwasowa zmniejsza również skłonność do iryzacji. Stwierdzono, na przykład, że warstwa TiO_2 nałożona po obróbce kwasowej na szkło chemicznie hartowanym stanowi doskonałą przeszkodę dla pary wodnej, zawartej w powietrzu atmosferycznym.

Przyleganie warstwy lub układu warstw można jeszcze polepszyć przez obróbkę powierzchni odpowiednim czynnikiem przed nałożeniem warstwy. Korzystnie jako czynniki takie wykorzystuje się roztwory, zawierające jeden lub kilka jonów cynku, chromu, miedzi, aluminium, palladu. Powierzchnia poddana naprężeniom nie musi być całkowicie powlekana, nawet warstwa czynnika grubości mniejszej, niż warstwa molekularna już jest wystarczająca, ponieważ wywołane naprężenie oraz zmniejszenie nieregularności powierzchni zapewniają zawsze lepsze przyleganie pomiędzy nakładaną warstwą, a powierzchnią wyrobu obrabianego.

Skład warstwy lub układu warstw, nałożonych na wyrobie hartowanym chemicznie może być taki, że następuje wymiana jonowa pomiędzy warstwą lub układem warstw a podłożem samego wyrobu obrabianego. Przyleganie warstwy lub układu warstw do powierzchni podłoża jest jeszcze polepszone na skutek wymiany jonowej.

Jeżeli warstwa lub układ warstw tworzą powierzchnię o lepszych właściwościach, niż właściwości samej powierzchni wyrobu, hartowanie chemiczne polepsza jeszcze bardziej właściwości warstwy i odwrotnie, warstwa chroni hartowaną powierzchnię wyrobu przed rozpadem, który spowodował by zmniejszenie wytrzymałości wyrobu, przy czym samo hartowanie chemiczne polepsza jeszcze właściwości chroniącej warstwy. A więc obie obróbki mają działanie, skuteczniejsze od wynikającego z sumowania obu efektów rozpatrywanych oddzielnie. Zjawisko starzenia się stanowiące ciągłą stratę własności mechanicznych znacznie jest zmniejszone wówczas gdy warstwa lub układ warstw, nakładanych na wyrobie polepsza właściwości mechaniczne nałożonej powierzchni w porównaniu do własności powierzchni wyrobu.

Najkorzystniej nakłada się jedną lub kilka warstw zawierającą co najmniej jeden z takich związków jak TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , ThO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 , ZnO , SiC , TiN , TaC , ZrC , B_2C , TiC , AlB , B_4C , korund, cyrkon, beryl, topaz, ZnCrO_4 , ZrB_2 . Warstwy wytworzone z tych związków chronią powierzchnię przed iryzacją oraz rozpadem mechanicznym.

Aby zapewnić w pełni skuteczność ochrony dzięki nałożonej warstwie, warstwą lub układ warstw

6

powinny być nałożone przed poruszeniem przedmiotu. Najkorzystniej warstwą lub układ warstw nakłada się natychmiast po lub kilka minut później po wykonaniu hartowania chemicznego.

Zgodnie z wynalazkiem, czynności naprężania pokrywanej powierzchni oraz nakładania warstwy lub układu warstw łącznie z ewentualnym oczyszczaniem pomocniczym i/lub warunkującym wykonuje się kolejno w sposób ciągły, aby do minimum zmniejszyć ryzyko uszkodzenia powierzchni przez operacje pośrednie, lub na skutek niekontrolowanego odalkalizowania wyrobu, po obróbce chemicznej na przykład pod wpływem wilgotnego powietrza.

Zakładając, że założenie warstwy ma być dokonane przy wysokiej temperaturze, najkorzystniej jest wykonać nałożenie warstw bezpośrednio po hartowaniu chemicznym, przed ochłodzeniem wyrobu. Takie postępowanie zaoszczędza również wiele energii, jak również znacznie zmniejsza naprężenia, wywołane w warstwie lub układzie warstw, co jest bardzo korzystne dla przyczepności.

Jednym z celów wynalazku jest obróbka oraz nałożenie warstw na płytach szklanych. W czasie obróbki płyty szklanej, hartowanie chemiczne i nałożenie warstwy można zastosować do całej płyty, lub tylko dla jej części, na przykład dla krawędzi, gdzie mogłoby być zapoczątkowane pęknięcie przy styku z twardym wyrobem.

Na rysunku fig. 1 uwidoczniło urządzenie do pomiaru wytrzymałości na tarcie warstw nałożonych na podłożu, na fig. 2 — schemat instalacji dla wykonania sposobu według wynalazku.

Przykład I. Płyta ze szkła sodowawapniowego została zahartowana chemicznie w kąpeli azotanu potasu przy temperaturze 450°C podczas 20 godz., przez co wytrzymałość na zerwanie została zwiększona o współczynnik 12.

Po takiej obróbce, twardość szkła w skali Mohs'a wynosiła 5,6. Warstwa tlenku cyrkonu, ZrO_2 , a grubość 1500 angstromów została nałożona na płytę przez zanurzenie w kąpeli octanu cyrkonu, po czym podgrzano ją do 300°C na powietrzu tak, aby wytworzyć warstwę tlenku cyrkonu. Warstwa ta o twardości 8,0 poddana została próbie tarcia za pomocą urządzenia według fig. 1. Nacieracz filcowy 1 nasycony proszkiem ściernym z tlenku ceru został przyłożony do szkła z siłą 200 G/cm^2 . Za pomocą dwu ruchów obrotowych zgodnych z strzałkami 3, 4, nacieracz 1 jest przesuwany przede wszystkim w środku płyty szklanej 2, pokrytej warstwą 5, a najmniej styka się z częścią najbardziej oddaloną od środka. Stwierdzono, że powierzchnia o średnicy 3 cm została starta po 10 minutach próby. W przypadku szkła o takiej samej warstwie, lecz nie hartowanej chemicznie przed nałożeniem jej, średnica starej powierzchni po 10 minutach wynosi 8 cm.

Przykład II. Płyta z materiału vitrokrystalicznego, uzyskana z następującego składu wagowego:

SiO_2	—	48%
Al_2O_3	—	32%

Na_2O	—	10%
CaO	—	2%
TiO_2	—	8%

poddana została obróbce z wymianą jonów K^+ na jony Na^+ . W tym celu płyta została zanurzona na okres 24 godzin do kąpeli KNO_3 przy temperaturze 500°C . Wytrzymałość na zerwanie płyty hartowanej chemicznie wynosiła 56 kG mm^2 , to znaczy trzy razy tyle, ile wynosiła wytrzymałość płyty nie hartowanej.

Warstwy ze złota o różnych grubościach nałożono przez wyparowanie w próżni znanym sposobem na częściach płyty hartowanej, jak również na częściach z tego samego materiału szkła nie hartowanego. W wyniku badań stwierdzono, że już warstwa o grubości $80 \text{ \AA}$ nałożona na materiał vitrokrystaliczny chemicznie hartowany była elektrycznie przewodząca, podczas gdy taką przewodność uzyskano dopiero dla warstwy złota o grubości co najmniej $120 \text{ \AA}$, nałożonej na materiał nie hartowany.

Zmierzono w różnych punktach oporność właściwą warstwy ze złota o grubości $150 \text{ \AA}$, nałożonej na dwu płytkach z tego samego materiału vitrokrystalicznego, z których jedna była chemicznie hartowana. Stwierdzono, że wartość oporności mało różniła się w zależności od miejsca pomiaru. Otrzymano odpowiednio błąd 1% dla płyty hartowanej i 4% dla niehartowanej.

Poza tym, przyczepność warstwy złota do podłoża hartowanego była lepsza, niż do niehartowanego.

Przykład III. Wymieniono jony Li^+ , K^+ lub Rb^+ na jony Na^+ w płytkach ze szkła sodowopapiowego za pomocą obróbki w kąpielach rozpuszczonych soli zawierających te jony. Warstwy o różnym składzie nałożono na płytkach szklanych hartowanych i niehartowanych, w kąpeli z materiału metaloorganicznego, a następnie utleniono warstwę w powietrzu lub przez wyparowanie w próżni. Wykonano próby porównawcze na ścieranie za pomocą urządzenia według przykładu I. Po 10 minutach przy zastosowaniu siły 200 G/cm^2 stwierdzono, że średnice startych stref były funkcją kombinacji, wymiany jonowej i jej składu. Średnice te umieszczono w odpowiednich przedziałach tablicy i podano w centymetrach, przy czym podano również wyniki dla szkła uprzednio niehartowanego.

Tablica 1

Warstwa	Zasadowe jony, wprowadzone za pomocą hartowania chemicznego			Szkło niehartowane
	Li^+	K^+	Rb^+	
ZrO_2	4	3	5	8
SiO_2	6	7	9	12
Al_2O_3	4	3	4	7
ThO_2	5	3	3	11
BeO	3	3	4	7
MgO	8	7	5	12
Au	16	15	10	26
Ag	16	14	12	28
SiC	1	2	3	6
ZrSiO_4	2	3	4	10

W każdym przypadku stwierdzono lepsze właściwości szkła hartowanego chemicznie w porównaniu z niehartowanym. Inne wykonane badania dały również podobne wyniki na próbkach z nałożonymi warstwami Cr_2O_3 , FeO_3 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , Y_2O_3 , CeO_2 , ZnO , TiN , TaC , ZnC , B_2C , TiC , AlB , B_4C , topazu, ZnCrO_4 i ZrB_2 .

Przykład IV. Nałożono warstwę TiO_2 na szkło borokrzemowe w fazie parowej. W tym celu zastosowano opary chlorku tytanu TiCl_4 , skierowane na szkło, znajdujące się w temperaturze 450°C w atmosferze powietrza. Po obróbce zmierzono współczynnik załamania warstwy metodą elipsometryczną w 20 miejscach powierzchni szkła. Inna płytka tego samego szkła była najpierw poddana wymianie jonów $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ w kąpeli KNO_3 przy 300°C . Po obróbce jonowej, druga płytka szklana była przez 10 minut obrabiana w wodnym roztworze zawierającym 15% H_2SO_4 i 2% HF , po czym nałożono warstwę TiO_2 w taki sam sposób na nie hartowaną płytkę szklaną. Zmierzono również współczynnik załamania tej warstwy w 20 różnych miejscach jak w przykładzie szkła nie hartowanego. Stwierdzono, że odchyłka średnio kwadratowa pomiaru współczynnika warstwy ze szkła nie obrabianego była dwukrotnie większa, niż dla szkła hartowanego.

Poza tym przyczepność warstwy TiO_2 na szkło obrabianym była lepsza.

Przykład V. Po obróbce szkła sodowopapiowego za pomocą wymiany jonów w kąpeli KNO_3 utworzono warstwę ZrO_2 na drodze mokrej jak w przykładzie I. Warstwa nadawała szkłu oprócz twardości 8,0 w skali Mohsa dobrą wytrzymałość na iryzację. Porównawcze badania wykazały, że przyczepność warstwy może być znacznie podwyższona przez usunięcie odpadowych produktów reakcji jonowej przed nałożeniem warstwy tlenku cyrkonu. Stwierdzono, że wytrzymałość na iryzację jak również przyczepność warstwy do szkła były lepsze przy dokonaniu płukania w roztworze kwasu. W przykładzie płukania w kwasie fluorowodorowym szkło uwarstwione po 47 dniach przebywania w wilgotnej atmosferze przy 45°C uzyskało taki sam stopień iryzacji, jak szkło identyczne hartowane po 18 dniach, lecz nie płukane przed nałożeniem warstwy. Przy próbie opisanej w przykładzie I, strefa o średnicy 2 cm była wytarta na szkło płukanym przed nałożeniem warstwy. Ta sama próba na innych próbkach szkła wykazała średnicę 3 cm strefy wytartej.

Przykład VI. Menisk u podstawy taśmy ze szkła sodowopapiowego ciągniętej według sposobu Pittsburgh'a, jak również powierzchnią szkła, skierowaną do menisku, poddaje się działaniu roztopionej warstwy soli o składzie następującym:

Li_2CO_3	—	60%
LiCl	—	40%
NaNO_3	—	90%

Na skutek styku szkła z roztopioną solą, jony sodu szkła zostały zastąpione jonami litu, przez co powierzchnia szkła uzyskała mniejszy współ-

czynnik rozszerzalności, niż współczynnik dla wewnętrznych warstw taśmy szkła. Stwierdzono, że 10% jonów alkalicznych na powierzchni szkła walcowanego stanowiły jony litu.

Przy poziomie, w którym ciągnięte szkło miało temperaturę 500°C w komorze ciągnięcia, szkło przechodziło pomiędzy dwoma mokrymi walcami, zraszonymi ciekłym azotanem potasu. Podczas drugiej obróbki, zastąpiono 5% jonów zasadowych na powierzchni szkła — jonami potasu, przy czym szkło ciągnięte, hartując je podczas wytwarzania. Naprężenia w zewnętrznych warstwach szkła ciągniętego wynosiły 20 kG/mm².

Wówczas warstwę TiO₂ nałożono w fazie parowej na hartowanym szkłem ciągniętym. Dla porównania, taką samą warstwę nałożoną na próbkę nie hartowaną, omijając obie obróbki. Stwierdzono znacznie lepszą przyczepność warstwy TiO₂ do hartowanego szkła, niż do niehartowanego. Po wykonaniu badań na tarcie według przykładu I przy sile 200 kG/cm² w czasie 10 minut stwierdzono, że średnica wytartego szkła hartowanego wynosiła 6 cm, natomiast była równa 12 cm dla próbki niehartowanej.

Przykład VII. Szkło sodowowapniowe ciągnięte i hartowane w ciagarce według przykładu IV poddano działaniu pola elektrycznego, przyłożonego na powierzchni granicznej, pomiędzy szkłem a mieszaniną soli, zawierającą lit, przy czym pole wytwarzano pomiędzy dwoma elektrodami, z których jedna była ustawiona w warstwie roztopionej soli, a druga elektroda w roztopionym szkłe, poniżej taśmy szkła ciągniętego. Pole wynosiło 50 V/cm. Pole elektryczne przyspieszało przenikanie jonów litu do szkła, przy czym głębokość wtapienia jonów była również większa, niż w przypadku próby bez pola elektrycznego. Pierwotne jony sodu warstwy powierzchniowej roztopionego szkła zostały przemieszczone do katody, umieszczonej w kąpiel roztopionego szkła.

Podczas chłodzenia szklanej taśmy ciągniętej, powierzchnia szkła uzyskiwała słabe naprężenia, spowodowane różnicą współczynników rozszerzalności cieplnej szkła w powierzchniowych warstwach od szkła w wewnętrznych warstwach taśmy. Jednak te małe naprężenia były zupełnie wystarczające, aby znacznie polepszyć przyczepność warstwy TiO₂ do szkła. Ta polepszona przyczepność została udowodniona przez nałożenie warstwy TiO₂ na hartowane szkło i taką samą warstwę TiO₂ na próbkę szkła w taki sam sposób przygotowaną, lecz bez obróbki przez hartowanie, przy czym próbki poddano temu samemu badaniu na tarcie według przykładu I.

Kolejność opisanych czynności w przykładach może następować w sposób ciągły lub przerywany. Sposób ciągłej obróbki, zmniejszający ryzyko uszkodzeń międzyoperacyjnych można stosować w urządzeniu według fig. 2, przedstawionym poniżej.

Fig. 2 przedstawia schematycznie urządzenie, którego ścianki 25 odporne są na działanie temperatury i na produkty stosowane w czasie obróbki.

Wyrób, na przykład płyta szkła 7, utrzymana w położeniu pionowym na podporze 8, napędzana elementami, nie przedstawionymi na rysunku, takimi jak łańcuchy lub wózki, wchodzi do przedziału 26 po uniesieniu ścianki za pomocą zawieszania 10. W przedziale 26 szkło nagrzewane jest oporowo opornikami elektrycznymi 11, aż do osiągnięcia temperatury hartowania. Wtedy ścianka 12 unosi się, a szkło przechodzi do przedziału 27, gdzie poddane jest zraszaniu roztworem soli KNO₃, za pomocą rur 13 z dyszami 14. Sól zebrana jest w naczynie 15 i za pomocą układu rur odprowadzających 16 skierowana jest poprzez filtr i pompę do wlotu 17, celem ponownego włączenia w obieg. Po tej obróbce, ścianka 18 otwiera się, a płyta szkła przesuwa się do przedziału 28, gdzie sól spływa zupełnie, a płyta jest chłodzona, w zależności od potrzeby kesonami 19, w których przepływa płyn chłodzący. Gdy płyta uzyskuje żądaną temperaturę, ścianka 20 unosi się, umożliwiając płycie przejście do przedziału 29, w którym układ zraszający 21, podobny do układu z przedziału 27, spryskuje płytę roztworem kwasu, zawierającego kwas fluorowodorowy, który jest następnie zbierany w naczyniu 31 dla ponownego włączenia w obieg. Następnie płyta 7 przechodzi do przedziału 30, w którym mieści się naczynie 22, zawierające azotan cyrkonu. Płytę zanurza się w kąpiel i następnie podnosi. Dalej płyta przechodzi do przedziału 6, w którym nałożona warstwa jest utleniona przez obróbkę powietrzną przy temperaturze, uzyskanej za pomocą elementów grzejnych 23. Płyta, która poddana została żądanej obróbce opuszcza stanowisko obróbcze po otwarciu drzwi 24.

Płyty szklane ze szkła sodowowapniowego z przykładu V zostały obrobione w przedstawiony sposób w procesie ciągłym lub przerywanym. Stwierdzono znaczną lepszą przyczepność w przykładzie obróbki sposobem ciągłym. Strefa wytarta w badanej próbce ograniczona została do średnicy 1 cm zamiast 2 cm dla próbki, otrzymanej sposobem nieciągłym.

Wynalazek nie ogranicza się do rozwiązania podanego w przykładach i obejmuje wyroby z materiału szklatego lub wiotkryształicznego, mającego naprężenia w co najmniej części swej powierzchni oraz warstwę nałożoną na takiej powierzchni, dla której skupienie pewnych jonów w danej strefie powierzchni jest znacznie większe, niż skupienie tych jonów w strefie wewnętrznej tej części. Obecność takiej charakterystyki wskazuje, że w wyrobie zastosowano obróbkę według wynalazku. Wynalazek dotyczy zwłaszcza wszystkich wyrobów, zawierających jony sodu, w których co najmniej część wyrobu, zawiera warstwę, mającą większe skupienie jonów potasu na powierzchni, niż wewnątrz strefy tego materiału.

Wyrób według wynalazku określony wyżej, to znaczy w postaci płyty szklanej, zawierającej nałożoną warstwę, może być złączony co najmniej z inną płytą, na przykład z inną płytą szklaną warstwową, obrabianą zgodnie z wynalazkiem, tworząc w ten sposób szkło warstwowe. Takie

połączenie uzyskuje się za pomocą plastycznej warstwy pośredniej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki wyrobów szklanych lub wiotkrystalicznych polegającej na nakładaniu warstwy zawierającej co najmniej jeden ze związków TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , ThO_2 , Y_2O_3 , GeO_2 , CeO_2 , ZnO , SiC , TiN , TaC , ZrC , B_2C , TiC , AlB , B_2C , Cyrykon, Beryl, Topaz, $ZnCrO_4$, ZrB_2 , **znamienny tym**, że dla zwiększenia przyczepności i jednorodności warstwy nakładanej, przed nałożeniem, hartuje się chemicznie wyroby obrabiane według znanego sposobu polegającego na wymianie jonów, która powoduje zmniejszenie współ-

czynnika rozszerzalności, i wprowadzaniu naprężenia w warstwy powierzchniowe, a następnie eliminuje się pozostałe produkty reakcji, po czym obrabia się wyroby za pomocą substancji zwiększającej przyczepność warstwy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymianę jonów przeprowadza się przez zastąpienie jonów wyrobu przez większe jony.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkty pozostałe reakcji usuwa się co najmniej częściowo za pomocą kwaśnego roztworu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że substancja stosowana dla zwiększenia przyczepności ma roztwór zawierający jony co najmniej jednego pierwiastka z grupy Sn, Al, Cu, Pd i Cr.

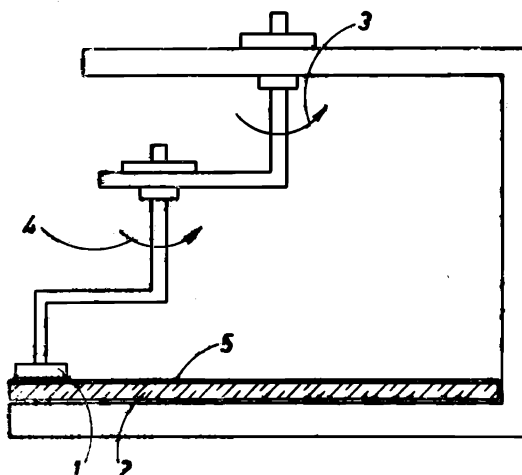


FIG. 1.

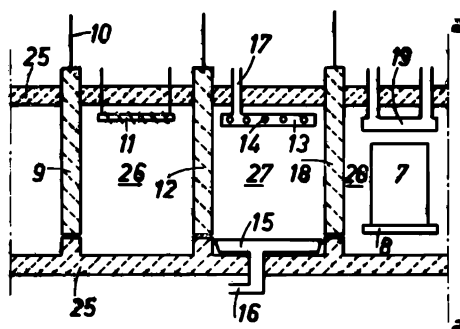


FIG. 2.