ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 632

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 02 79
(21) PV 807 - 79

(51) Int. Cl.³ C 03 C 21/00

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 03 84

(75)
Autor vynálezu NOVOTNÝ VLADIMÍR ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Chemicky zpevněné sklo a způsob jeho výroby

Vynález se týká skleněných předmětů zpevněných výměnou iontů v povrchové vrstvě definované tloušťky, jejichž pevnost zůstává zvýšena i při povrchovém poškození skla a které je možno řezat.

Podstatou zpevnění skla iontovou výměnou je vytvoření vrstvičky s rovnoměrným tlakovým napětím v povrchu skla. Nejběžnějším způsobem zpevňování iontovou výměnou je zpracování za teplot pod dolní chladicí teplotou skla, kdy se tlaková vrstvička v povrchu skla vytváří náhradou alkalických kationtů ze skla za kationty většího průměru z vnějšího zdroje. Obvykle se sklo zpracovává v lázni roztaveného dusičnanu draselného KNO_3 a dochází k výměně kationtu sodíku Na^+ ze skla za kationty draslíku K^+ z lázně. Velikost napětí je dána výší napětí ve vzniklé povrchové tlakové vrstvičce. Aby nedocházelo k relaxaci napětí v této vrstvičce, používají se teploty lázně ležící hluboko pod dolní chladicí teplotou skla, obvykla o 100 až 200 °C nižší než je odpovídající dilatometrický transformační bod skla. Maximální napětí vrstvičky je na povrchu skla. Trvalost zpevnění závisí na tloušťce tlakové vrstvičky vzniklé iontovou výměnou. Je-li vrstvička příliš tenká, ztrácí výrobek při používání v důsledku poškrábání zvýšenou pevnost. Proto se běžně na výrobcích vytváří iontovou výměnou vrstvička tloušťky 50 až 150 µm, jak např. uvádí patent USA č. 1 412 674. Nevýhodou takto zpevněných výrobků je skutečnost, že jejich rozměry nelze v případě potřeby upravit řezáním. Další nevýhodou je neekonomicky dlouhá doba zpracování, potřebná k dosažení vrstvičky uvedené tloušťky, která v

případě běžných sodno-vápenat[illegible]ěitých skel s hmotnostním obsahem kysličníku hlinitého Al_2O_3 menším než 5 % je delší [illegible]24 hodin. Zkrácení doby zpracování lze dosáhnout zvýšením hmotnostního obsahu kysličníku hlinitého Al_2O_3 nad 5 % (obvykle na hodnotu 16 až 25 %) ; taková speciální skla jsou však obtížně tavitelná a tvarovatelná.

Podle patentu USA č. 3 790 430 jsou známa i zpevněná skla s tloušťkou tlakové vrstvičky 5 /um, která lze zhotovit za poměrně krátkou dobu; jejich pevnost však při běžném používání za krátkou dobu poklesne v důsledku poškození povrchu na stejnou hodnotu, jakou mají nezpevněná skla.

Dosud tedy nebyly známé výrobky zpevněné výměnou iontů, jejichž pevnost zůstala zvýšena i při poškození povrchu v průběhu používání a přitom je bylo možno řezat. Dále nebyla určena minimální tloušťka tlakové vrstvičky potřebná k tomu, aby si výrobky zachovaly zvýšenou pevnost při běžném používání, kdy dochází jen k mírnému poškození jejich povrchu, a dále přípustná relaxace napětí v povrchové vrstvičce a z ní vyplývající maximální přípustná teplota zpevňovací lázně.

Nepříznivý vliv iontů vápníku Ca^{++} ve zpevňovací lázni na iontovou výměnu byl znám, nebyl však stanoven maximálně přípustný obsah kysličníku vápenatého CaO, který nesnižuje rychlost iontové výměny. To vedlo k tomu, že se používají lázně s nepříznivě vysokým obsahem kysličníku vápenatého CaO a nízká teplota zpracování, což má za následek dlouhou dobu zpracování a některé výrobky nelze proto za ekonomicky přijatelnou dobu vůbec zpevňovat.

Uvedené nevýhody odstraňuje chemicky zpevněné sklo s povrchovou tlakovou vrstvou podle vynálezu, přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že povrchová tlaková vrstva s maximálním tlakovým napětím o velikosti 100 až 300 MPa ve vzdálenosti 3 /um pod povrchem skla a s tlakovým napětím na povrchu skla o velikosti nejméně 60 MPa, má tloušťku 8 až 30 /um, s výhodou 16 až 22 /um. Sklo podle vynálezu se vyrobí tak, že sklo obsahující ionty sodíku Na^+ v povrchové vrstvě a s hmotnostním obsahem kysličníku hlinitého Al_2O_3 menším než 5 % se umístí po dobu delší než 1 hodina avšak kratší než 18 hodin do lázně roztaveného dusičnanu draselného KNO_3 s maximálním hmotnostním obsahem kysličníku vápenatého CaO 0,001 %, přičemž teplota lázně se udržuje v rozmezí 20 °C až 75 °C pod transformačním bodem skla.

Skleněné předměty ze skla podle vynálezu se vyznačují v důsledku přesně vymezené povrchové vrstvy s tlakovým napětím zvýšenou pevností, jak při nepoškozeném povrchu, tak i při poškození povrchu v průběhu používání. Lze je rovněž snadno řezat. I po řezání zůstává zachována zvýšená pevnost jejich povrchu, což znamená, že pokud nejsou namáhány okraje nově vzniklé řezáním, předměty vykazují nadále zvýšenou pevnost. Jsou-li tyto nově vzniklé okraje namáhány, pevnost skleněného předmětu sice poklesne, avšak výhodou zůstává, že předmět s původně nevyhovujícím rozměrem se nemusí zničit, ale může být použit jako nezpevněný. Případně lze jeho okraje znovu dodatečně zpevnit iontovou výměnou. Další výhodou vynálezu je podstatné zkrácení doby nutné k dosažení žádoucího zpevnění, a to jednak definováním optimální tloušťky povrchové tlakové vrstvy a dále stanovením optimálního složení teploty zpevňovací lázně. Relativně vysokou teplotou zpracování se dosáhne jednak toho, že se zpevňování urychluje, jednak v důsledku relaxace napětí se dosáhne snížení tlakového napětí v povrchu a vytvoření maximálního tlakového napětí pod povrchem skla, čož usnadňuje řezání skla.

Podstata vynálezu je blíže objasněna následujícími příklady provedení, v nichž všechna uvedená % znamenají koncentraci hmotnostní:

Příklad 1

Zpevněné destičky z plochého tabulového skla, tloušťky 2mm, mající na povrchu vrstvičku s tlakovým napětím tloušťky 22 /um vytvořenou výměnou iontů.

Na povrchu destičky je tlakové napětí 85 /um, 5 /um pod povrchem maximum tlakového napětí 200 MPa. Destičky s nepoškrábaným povrchem mají pevnost v ohybu 440 MPa, tj. 4,1x větší než výchozí nezpevněné destičky. Destičky s povrchem poškrábaným brusným papírem s karbidem křemíku zrnitosti č. 240 mají pevnost v ohybu 210 MPa, tj. 9,1x větší než obdobným způsobem poškrábané výchozí nezpevněné destičky a 1,9x větší než výchozí nezpevněné destičky s nepoškrábaným povrchem. Destičky se dají dobře řezat. Jejich pevnost v symetrickém ohybu se po nařezání na odlišné rozměry nezměnila.

Destičky se zhotoví z výchozího nezpevněného skla o složení

SiO_2	72,53 %	Al_2O_3	1,08 %
Fe_2O_3	0,07 %	CaO	7,22 %
MgO	4,00 %	Na_2O	14,82 %
K_2O	0,28 %		

a o dilatometrickém transformačním bodu 535 °C předehřátím v peci o teplotě 450 až 470 °C po dobu 20 až 30 minut, načež se předehřáté destičky vloží do lázně roztaveného dusičnanu draselného KNO_3, která obsahuje nejvýše 0,001 % kysličníku vápenatého CaO, o teplotě 475 °C a ponechají v ní 4 hodiny. Po uplynutí uvedené doby se vyjmou z lázně a ponechají samovolně zchladnout na vzduchu. Ulpělý dusičnan draselný KNO_3 z lázně se z destiček smyje vlažnou vodou.

Příklad 2

Zpevněná brýlová a protisluneční skla tloušťky 1,3 až 2,00 mm, mající na povrchu vrstvičku s tlakovým napětím tloušťky 15 až 22 /um, vytvořenou výměnou iontů.

Na povrchu skel je tlakové napětí 100 MPa, 4 až 6 /um pod povrchem maximum tlakového napětí 120 až 160 MPa. Skla s nepoškrábaným povrchem mají pevnost v nárazu 2x až 4x větší než výchozí nezpevněná skla, skla s poškrábaným povrchem 3x až 6x větší než obdobně poškrábaná a namáhaná výchozí nezpevněná skla. Skla se dají dobře řezat. Po řezání však pevnost skel v nárazu koulí hmotnosti 16,5 g při způsobu zkoušení předepsaném USA normou (Fed. reg. 70-13 2 27, 1. 10. 1970), tj. při zatěžování i nově vytvořených okrajů, poklesne na hodnoty blízké výchozím nezpevněným sklům.

Skla se zhotoví z výchozích nezpevněných polotovarů o obsahu kysličníku hlinitého Al_2O_3 1,1 až 3,0 %, kysličníku sodného Na_2O 10,5 až 15,9 % a o dilatometrickém transformačním bodu 487 až 522 °C předehřátím podobu 20 až 30 minut v peci o teplotě 440 až 460 °C, načež se předehřátá skla vloží do lázně z roztaveného dusičnanu draselného KNO_3 o teplotě 450 až 460 °C obsahující nejvýše 0,001 % kysličníku vápenatého CaO a ponechají v ní 4 hodiny. Po uplynutí uvedené doby se vyjmou z lázně a ponechají samovolně zchladnout na vzduchu. Po zchladnutí na 40 až 50 °C se se skel smyje vlažnou vodou ulpělý dusičnan draselný KNO_3 z lázně.

Příklad 3

Zpevněná zorníková skla z plochého tabulového skla tloušťky 2,2 mm, mající na povrchu vytvořenou výměnou iontů vrstvičku s tlakovým napětím tloušťky 20 až 26 /um.

Na povrchu skel je tlakové napětí 80 MPa, 4 až 6 /um pod povrchem maximum tlakového napětí 190 MPa. Zorníková skla s nepoškozeným povrchem mají pevnost v nárazu 4x větší než původní nezpevněná skla s poškrábaným povrchem při nárazu na tento povrch pevnost 3,4x větší než obdobně poškrábaná a namáhaná výchozí skla. Skla se dají dobře řezat.

Zpevněná zorníková skla se zhotoví z výchozích nezpevněných polotovarů o složení

SiO_2	73,09 %	Al_2O_3	1,15 %
Fe_2O_3	0,06 %	CaO	6,20 %
MgO	4,10 %	Na_2O	14,85 %
K_2O	0,55 %		

a dilatometrickém transformačním bodu 532 °C tak, že skla se předehřejí 20 až 30 minut v peci o teplotě 460 až 480 °C, vloží se do lázně roztaveného dusičnanu draselného KNO_3 s obsahem 0,001 % kysličníku vápenatého CaO o teplotě 470 °C a ponechají v ní 3 hodiny. Pak se vyjmou z lázně, přenesou do krabice z korozivzdorné ocele, zabraňující ochlazování skel náhodným prouděním vzduchu a ponechají v ní samovolně zchladnout. Nakonec se vlažnou vodou smyje ulpělý dusičnan draselný KNO_3 z lázně.

Zpevněná skla podle vynálezu jsou určena především pro tenkostěnné nebo složitěji tvarované skleněné předměty, na které jsou kladeny vysoké požadavky na pevnost, případně též na kvalitu. Jde zejména o brýlová dioptrická a protisluneční skla, různá zorníková skla apod.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Chemicky zpevněné sklo s povrchovou tlakovou vrstvou, vyznačené tím, že povrchová tlaková vrstva s maximálním tlakovým napětím o velikosti 100 až 300 MPa ve vzdálenosti nejméně 3 /um pod povrchem skla a s tlakovým napětím na povrchu skla o velikosti nejméně 60 MPa, má tloušťku 8 až 30 /um.

2. Způsob výroby chemicky zpevněného skla podle bodu 1, při němž se sklo obsahující ionty sodíku v povrchové vrstvě a s obsahem kysličníku hlinitého menším než 5 % hmotnosti umístí do lázně roztaveného dusičnanu draselného vyznačený tím, že lázeň obsahuje maximálně 0,001% hmotnosti kysličníku vápenatého, teplota lázně se udržuje v rozmezí 20 °C až 75 °C pod transformačním bodem skla a doba pobytu skla v lázni je delší než 1 hodina avšak kratší než 18 hodin.

Vytiskly Moravské tiskařské závody,
provoz 12, Leninova 21, Olomouc

Cena: 2,40 Kčs