



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57758

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 32 a, 15/04

Zgłoszono: 18.III.1965 (P 107 972)

Pierwszeństwo: 23.III.1964 Wielka
Brytania

MKP ~~G-03-b~~

C03b, 15/04

Opublikowano: 30.VI.1969

UKD

Właściciel patentu: Pilkington Brothers Limited, Liverpool, Lancashire
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania szkła o zwiększonej wytrzymałości na złamanie

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania szkła o zwiększonej wytrzymałości na złamanie.

Stosowane dotychczas sposoby zwiększania wytrzymałości szkła na złamanie polegają na wytworzeniu, w przedmiocie szklanym lub w płycie szklanej rozkładu naprężeń, które osiąga się przez ogrzewanie szkła powyżej temperatury zanikania naprężeń, a następnie przez chłodzenie powierzchni szkła, stosując chłodziwo jak w znanym sposobie zwanym hartowaniem szkła.

Zadaniem wynalazku jest wytworzenie przedmiotu ze szkła o zwiększonej wytrzymałości na złamanie sposobem bez konieczności stosowania dużej ilości chłodziwa.

Według wynalazku wytrzymałość na złamanie przedmiotu szklanego zwiększa się przez spowodowanie wchłaniania przez powierzchnie szkła pierwiastka lub pierwiastków wtedy, gdy szkło ma temperaturę, najkorzystniej poniżej jego temperatury zanikania naprężeń tak, aby pierwiastek lub pierwiastki wchłonięte przez szkło dostały się do jego powierzchni, kiedy powierzchnie te znajdują się w stanie nieodkształconym. W rezultacie skutkiem wchłaniania takiego pierwiastka lub pierwiastków jest to, że powierzchnie przedmiotu szklanego wprowadza się w stan naprężenia.

Wynalazek obejmuje sposób wytwarzania szkła o zwiększonej wytrzymałości na złamanie; sposób ten stanowi fazę, w której warstwy powierzchniowe szkła, bogate w pierwiastki lub związki

2

aktywne, absorbują i wchodzą w reakcję z jednym lub kilkoma innymi pierwiastkami lub związkami, które stykając się ze szkłem w temperaturze najkorzystniej temperatury zanikania naprężeń szkła, lub przy niższej temperaturze, wytwarzają w szkłe powierzchniowe warstwy naprężenia.

Pożądane jest, aby reakcja, podczas której powierzchnie szkła wchłaniają pierwiastek lub pierwiastki, przebiegała w temperaturze niższej niż temperatura zanikania naprężeń szkła tak, aby na powierzchniach szkła wytworzyły się maksymalne siły naprężające przy danej ilości wchłoniętego pierwiastka lub pierwiastków. Przy wyższych temperaturach, na przykład przy temperaturach powyżej temperatury zanikania naprężeń szkła, reakcja pochłaniania pierwiastka lub pierwiastków przebiega szybciej tak, że w danym okresie czasu można wprowadzić większą ilość danego pierwiastka lub pierwiastków, ale istnieje pewna relaksacja powodowanych naprężeń w szkłe.

Reakcja wprowadzania pierwiastka lub pierwiastków przebiega jednak szybciej niż relaksacja naprężeń w temperaturach wyższych nie więcej niż o około 50°C od temperatury zanikania naprężeń tak, że prowadzenie reakcji w tych wyższych temperaturach może, w pewnych warunkach, być korzystne dla zwiększenia wytrzymałości na złamanie przedmiotu szklanego.

Pierwiastek lub pierwiastki pochłaniane przez

szkło łączą się chemicznie z pierwiastkiem lub związkiem już znajdującym się w szkłe. Wynalazek dotyczy zatem sposobu chemicznego zwiększania wytrzymałości przedmiotów szklanych.

Sposób według wynalazku, wytwarzania szkła o zwiększonej wytrzymałości na złamanie stanowi fazę utleniania szkła z warstwą powierzchniową bogatą w materiał, który można chemicznie utleniać przez wchłanianie pierwiastka lub pierwiastków, mogących tworzyć aniony, przy czym utlenianie prowadzi się w temperaturze bliskiej lub niższej od temperatury zanikania naprężeń szkła, dzięki czemu powstają w szkłe powierzchniowe warstwy naprężenia.

Określenie „utlenianie” zastosowano tutaj w jego najszerszym znaczeniu chemicznym i dotyczy ono nie tylko przenoszenia tlenu lecz również i przenoszenia innych pierwiastków, które mogą tworzyć aniony, na przykład siarki lub chloru.

Korzystne jest, aby szkło przeznaczone do zwiększenia jego wytrzymałości, zawierało w warstwach powierzchniowych związek o mniejszej wartościowości niż wartościowość pierwiastka, który ma kilka stanów wartościowości, a wprowadzanie lub „wchłanianie” pierwiastka lub pierwiastków dokonuje się przez zmianę związku o niższej wartościowości na związek tego samego pierwiastka o wyższej wartościowości.

W szczególności wynalazek podaje sposób wytwarzania szkła o zwiększonej wytrzymałości na złamanie, stanowiący fazę obróbki cieplnej szkła o warstwach powierzchniowych bogatych w związek o mniejszej wartościowości pierwiastka mającego kilka stanów wartościowości, w celu zamiany tego związku na inny związek tego pierwiastka, w którym pierwiastek ten ma stan wyższej wartościowości, przy czym zmiany te dokonuje się przez wchłanianie pierwiastka lub pierwiastków, które mogą tworzyć aniony z otoczenia w temperaturze niższej, niż temperatura zanikania naprężeń szkła, dzięki czemu wytwarzają się w szkłe warstwy powierzchniowe naprężenia.

Sposób według wynalazku obejmuje obróbkę cieplną szkła o powierzchniowych warstwach bogatych w pierwiastek, na przykład w cynę, który nie osiąga swego stanu maksymalnej wartościowości. Obróbkę tę przeprowadza się w atmosferze tlenu i w temperaturze bliskiej lub nieco niższej od temperatury zanikania naprężeń. Dzięki temu wspomniany pierwiastek, na przykład cyna pochłania tlen z otaczającej atmosfery, a warstwy naprężenia w powierzchni szkła tworzą się przez zmianę przynajmniej części tego pierwiastka, na przykład cyny, na związek, w którym pierwiastek ten ma stan większej wartościowości.

W przypadku, gdy przedmiotem szklanym, przeznaczonym do hartowania sposobem według wynalazku, jest wygięta płyta szkła płaskiego, wówczas pożądaną jest, aby krawędzie płyty były zahartowane sposobem według wynalazku jednocześnie z hartowaniem powierzchni płyty szklanej. Zrozumiałe jest zatem, że gdy taką płytę szkła płaskiego obrabia się sposobem według wynalazku, wówczas warstwy powierzchniowe bogate w materiał, który można chemicznie utlenić, obejmują również warstwy powierzchniowe krawędzi

płyty szkła płaskiego.

Wynalazek stosuje się szczególnie do wytwarzania szkła płaskiego o zwiększonej wytrzymałości, zwłaszcza wytwarzania szkła płaskiego, mającego w warstwach powierzchniowych związek chemiczny o małej wartościowości pierwiastka, który ma kilka stanów wartościowości, na przykład cynę; dotyczy to następującej po tym reakcji związku o mniejszej wartościowości, w temperaturze poniżej temperatury zanikania naprężeń szkła, w celu wytworzenia innego związku tego pierwiastka o większym stanie wartościowości.

Szkło płaskie, zawierające związek o małej wartościowości w warstwach powierzchniowych, można wytworzyć przez wprowadzanie tego związku o małej wartościowości do szkła po wytworzeniu szkła płaskiego. Ewentualnie, wspomniany związek o małej wartościowości można utworzyć w warstwach powierzchniowych szkła płaskiego podczas samego wytwarzania szkła. W tym ostatnim przypadku, jednak przeprowadza się dodatkową obróbkę krawędzi płyty szkła płaskiego.

Pożądaną jest, jak już wspomniano wyżej, aby związkiem małej wartościowości był związek cynawy; dlatego w sposobie według wynalazku stosuje się go do wytwarzania szkła o zwiększonej wytrzymałości na złamanie. Sposób ten obejmuje kilka stadiów wytwarzania szkła płaskiego, zawierającego w warstwach powierzchniowych rozpuszczony związek cynawy i przeprowadzanie reakcji tego związku cynawego w temperaturze poniżej temperatury zanikania naprężeń szkła w celu wytworzenia związku cynowego przez wchłonięcie z otoczenia, pierwiastka lub pierwiastków, które mogą tworzyć aniony, wskutek czego wytwarzają się warstwy powierzchniowe naprężeń w szkłe.

Rozpuszczonym związkiem cynawym może być na przykład tlenek, chlorek lub siarczek, a szkło o zwiększonej wytrzymałości na złamanie wytwarza się wtedy przez zmianę związku cynawego na odpowiedni związek cynowy.

Najprostszym związkiem uważa się z wielu względów tlenek, dlatego według wynalazku stosuje się rozpuszczony tlenek cynawy w warstwach powierzchniowych i utlenianie tlenu cynawego na tlenek cynowy przez utrzymywanie szkła w temperaturze poniżej około 800°C w atmosferze tlenowej, podczas którego wytwarzają się warstwy powierzchniowe naprężenia w płaskich powierzchniach szkła przez wchłanianie tlenu do powierzchni szkła.

W polskim patencie nr 41876 opisano sposób wytwarzania szkła w postaci taśmy na powierzchni kąpieli roztopionej cyny. Stwierdzono, że jeżeli w roztopionej cynie znajduje się jakiś tlenek, którego zawartość jest rzędu 50 części na milion, to dolna powierzchnia taśmy szklanej wchłonie dostateczną ilość cyny w odpowiednim stanie do zastosowania tego wynalazku. Cyna, wchłonięta w ten sposób do dolnej powierzchni taśmy szkła, jest w stanie, w którym nie wykazuje maksymalnej wartościowości i uważa się, że cyna znajdująca się w dolnej powierzchni taśmy szklanej,

występuje w postaci tlenku cynawego.

Jednocześnie górną powierzchnię taśmy szklanej, znajdującej się na kąpieli metalowej, można obrabiać za pomocą par tlenku cynawego, w celu wprowadzenia go do tej górnej powierzchni w dostatecznej ilości, tak aby zawartość tlenku cynawego była jednakowa w górnej i w dolnej powierzchni taśmy szklanej, zdjętej z kąpieli z roztopionej cyny.

Korzystnie jest, gdy pary tlenku cynawego tworzą się przez częściowe utlenianie części roztopionej cyny z kąpieli. Korzystnie jest, jeżeli część roztopionej cyny w zbiorniku, przylegającym do kąpieli, utlenia się częściowo, a otrzymane pary tlenku cynawego wprowadza się przez przewody bezpośrednio w zetknięcie się z wybranymi częściami górnej powierzchni taśmy szklanej, znajdującej się na kąpieli. Korzystnie jest również, jeżeli taśma szklana, której górną powierzchnię obrabia się w ten sposób, znajduje się w temperaturze przynajmniej 850°C.

Ewentualnie pary tlenku cynawego można utworzyć tuż przy taśmie szklanej, znajdującej się na kąpieli z roztopionej cyny, przepuszczając ograniczoną ilość gazu, zawierającego tlen, przez przewód i wprowadzając ją w zetknięcie się z powierzchnią roztopionej cyny kąpieli. Tak utworzona para tlenku cynawego, tuż obok taśmy szklanej, rozprasza się w powierzchniowej warstwie taśmy szklanej, a górna powierzchnia taśmy szklanej w temperaturze 800—900°C wchłania pewną część tlenku cynawego.

Wprowadzenie cyny do dolnej powierzchni szkła odbywa się podczas przechodzenia taśmy szklanej w temperaturze 800—900°C na powierzchni roztopionej cyny. Uważa się, że w ten sposób wprowadzona cyna do dolnej powierzchni taśmy szklanej, znajduje się w postaci tlenku cynawego.

Taśmę szklaną, uniesioną z kąpieli, chłodzi się następnie i tnie na płyty. Krawędzie cięcia płyt szklanych obrabia się związkami cyny, na przykład chlorkiem cynowym w roztworze, a następnie pocięte płyty szklane utrzymuje się w temperaturze wynoszącej około 450—500°C w atmosferze tlenu lub ozonu tak, że tlenek cynawy, znajdujący się w warstwach powierzchniowych taśmy, absorbuje tlen i tworzy warstwy naprężeń zarówno w płaskich powierzchniach, jak i we wszystkich krawędziach cięcia szkła.

Jeżeli wymagane jest szkło o bardzo dużym stopniu zwiększenia wytrzymałości, to pożądane jest wygładzanie krawędzi płyt przed obróbką związkami cyny, jak również podgrzewanie szkła w obojętnej atmosferze do temperatury około 800°C w ciągu krótkiego czasu, aby jony cyny w związku cyny mogły dyfundować w odpowiedniej ilości do krawędzi cięcia. Zamiast stosowania atmosfery tlenu lub ozonu, można wyciętą płytę szkła zanurzyć w roztopionym utleniającym odczynniku, na przykład w roztopionym azotanie potasu, w celu spowodowania zamiany związków cynawych na związki cynowe.

Stwierdzono, że siły naprężające, znajdujące się w warstwach powierzchniowych taśmy szklanej zwiększają się przez utrzymywanie szkła w tem-

peraturze około 500°C w atmosferze tlenu przy ciśnieniu większym niż ciśnienie atmosferyczne. Można stosować ciśnienie na przykład w zakresie od 5 do 100 atm.

Zgodnie z wynalazkiem sposób wytwarzania szkła o zwiększonej wytrzymałości na złamanie, polega na przesuwaniu szkła na powierzchni kąpieli z roztopionej cyny o zawartości tlenu rzędu 50 części na milion tak, że cynę wprowadza się do powierzchni szkła, znajdującej się w zetknięciu z kąpielą, z jednoczesnym kontaktowaniem górnej powierzchni szkła, unoszącego się na kąpieli, z parami tlenku cynawego tak, że tlenek cynawy przedostaje się do górnej powierzchni szkła na kąpieli; po tem usuwa się szkło z kąpieli z roztopionej cyny, chłodzi się je i następnie utrzymuje w temperaturze około 450—500°C w atmosferze tlenu. Cyna w warstwach powierzchniowych szkła zamienia się na tlenek cynowy, wskutek pobierania tlenu z atmosfery i wytwarzają się warstwy powierzchniowe naprężenia w obydwóch płaskich powierzchniach szkła.

Ewentualnie, zamiast obróbki górnej powierzchni taśmy szklanej na kąpieli z roztopionej cyny za pomocą par tlenku cynawego w celu otrzymania warstwy powierzchniowej bogatej w cynę, można zastosować walce brzegowe w pobliżu końca wyjściowego kąpieli, dla naciskania utworzonej taśmy szklanej pod powierzchnią roztopionej cyny, gdy taśma jest już dostatecznie sztywna, aby nie uległa odkształceniu wskutek działania walców brzegowych. W tym sposobie taśma szklana jest całkowicie zanurzona w roztopionej cynie w temperaturze w przedziale 650—700°C, a górna powierzchnia taśmy szklanej wchłania cynę z roztopionej kąpieli podobnie jak powierzchnia dolna wchłania ją sposobem uprzednio opisanym. Cyna na powierzchniach taśmy szklanej ma wartośćsiowość mniejszą od wartościowości maksymalnej i uważa się, że cyna znajduje się na obydwóch powierzchniach w postaci tlenku cynawego.

Taśmę szklaną po uniesieniu z kąpieli chłodzi się, tnie zgodnie z życzeniem i obrabia w atmosferze utleniającej, jak opisano wyżej w celu otrzymania szkła z powierzchniowymi warstwami naprężenia.

Zamiast wytwarzania taśmy szklanej o powierzchniach bogatych w tlenek cynawy na kąpieli z roztopionej cyny, można na przykład wprowadzić tlenek cynawy do powierzchni odciętej płyty szkła płaskiego lub do powierzchni przedmiotu szklanego, na przykład szklanego izolatora. Można tego dokonać, zanurzając przedmiot szklany lub płytę szklaną w roztopionej cynie, na przykład w przedziale temperatur 800—900°C. Roztopiona cyna zawiera 50 części tlenu na milion, wskutek czego do warstw powierzchniowych szkła przechodzi tlenek cynawy. Stosując temperatury 800—900°C, uzyskuje się dostateczne przechodzenie tlenku cynawego do warstw powierzchniowych szkła przez zanurzenie szkła w roztopionej cynie w ciągu około pięciu minut.

Po usunięciu przedmiotu szklanego lub płyty z roztopionej cyny, chłodzi się je do temperatury poniżej około 550°C w atmosferze nieutleniającej,

a następnie utrzymuje się je w temperaturze około 500°C w atmosferze tlenu w celu utlenienia tlenku cynawego na tlenek cynowy. W temperaturze 500°C powierzchnia szkła nie może się odkształcać, gdy tlenek cynowy wytworzy się w niej przez utlenianie i w konsekwencji wytwarzają się warstwy powierzchniowe naprężenia w płaskich powierzchniach płyty szklanej.

Gdy tlenek cynawy wprowadza się do powierzchni szkła przez zanurzanie płyty szklanej lub przedmiotu szklanego w roztopionej cynie, zawierającej pewną ilość tlenu, korzystnie jest obróbkę prowadzić w temperaturze 800—900°C. Można stosować niższe temperatury niż wspomniane, pod warunkiem jednak, że temperatura roztopionej cyny nie będzie mniejsza niż 600°C. Jednakże szkło musi znajdować się w zetknięciu z roztopioną cyną w ciągu dłuższego okresu czasu, gdy stosuje się temperatury 600—800°C.

Jako jeszcze jedna odmiana sposobu, tlenek cynawy można wprowadzić do warstw powierzchniowych płyty szklanej lub przedmiotu szklanego przez umieszczenie płyty lub przedmiotu w atmosferze, zawierającej pary tlenku cynawego. Z drugiej strony, jeżeli pożądaną jest wprowadzenie tlenku cynawego do warstw powierzchniowych szkła płaskiego sposobem ciągłym stosując tylko pary tlenku cynawego, to taśmę szklaną wytwarzaną sposobem opisanym w polskim patencie nr 41876, po usunięciu jej z kąpieli z roztopionej cyny, można przesunąć na długości kilku centymetrów po cynie, która utlenia się w strefie zamkniętej. Pary cyny pozostają w zetknięciu z obydwiema powierzchniami taśmy szklanej i przenikają do warstw powierzchniowych szkła.

Według jeszcze innej odmiany sposobu, jony ze związku cynawego można wprowadzić do powierzchni i krawędzi cięcia szkła płaskiego lub przedmiotów szklanych przez zetknięcie z parami chlorku cynawego lub ze stopionym chlorkiem cynawym tak, aby w szkłe nastąpiła wymiana jonów, na przykład na jony sodu.

Płyty wycięte ze szkła zawierającego tlenek cynawy w warstwach powierzchniowych i których krawędzie obrabiano chlorkiem cynawym utrzymuje się w atmosferze tlenu w temperaturze 500°C dla dokonania zamiany związków cynawych na związki cynowe, przy czym korzystnie jest, jeżeli atmosfera tlenu znajduje się pod ciśnieniem przynajmniej 10 atmosfer.

Dotychczas opisane sposoby miały na względzie przede wszystkim wzmocnienie szkła bez zmiany kształtu płyty szklanej. Jednak stwierdzono, że taka płyta szklana daje się zginać po wprowadzeniu do jej powierzchni związku chemicznego pierwiastka o małej wartościowości, na przykład tlenku cynawego. Można to uzyskać w znany sposób wyginania pod warunkiem, że wyginanie przeprowadza się w atmosferze azotu lub w innej atmosferze obojętnej tak, aby nie dopuścić do utlenienia tlenku cynawego na tlenek cynowy wtedy, gdy szkło znajduje się w stanie plastycznym i podatnym na odkształcenia. Po zakończeniu zabiegu wyginania szkło chłodzi się do temperatury niższej niż około 550°C, a następnie utrzymuje się w atmosferze tlenu w celu spowodowania zamiany tlenku cynawego na tlenek cynowy bez odkształcenia powierzchni wygiętej płyty szklanej.

muje się w atmosferze tlenu w celu spowodowania zamiany tlenku cynawego na tlenek cynowy bez odkształcenia powierzchni wygiętej płyty szklanej.

Jako związki chemiczne można stosować związki metali o zmiennej wartościowości, na przykład związki ołowiu manganu i wanadu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania szkła o zwiększonej wytrzymałości na złamanie, **znamienny tym**, że powoduje się absorpcję i reakcję zawartych w powierzchniowej warstwie szkła pierwiastków lub związków chemicznych, znajdujących się w stanie reagującym, z jednym lub kilkoma innymi pierwiastkami lub związkami chemicznymi przy zetknięciu się ich ze szkłem w temperaturze zbliżonej lub nieco niższej do temperatury sprężystego odkształcania szkła, powodując powstawanie ściskania w warstwie powierzchniowej szkła.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że szkło utlenia się w warstwie powierzchniowej bogatej w substancję dającą się łatwo utleniać chemicznie przez wchłanianie pierwiastka lub pierwiastków, tworzących aniony, przy czym utlenianie prowadzi się w temperaturze zbliżonej lub nieco niższej niż temperatura sprężystego odkształcania szkła, powodując występowanie w powierzchniowej warstwie szkła zjawiska ściskania.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że poddaje się obróbce cieplnej szkło zawierające w warstwie powierzchniowej związek chemiczny pierwiastka o małej wartościowości w celu zamiany tego związku na inny związek tego samego pierwiastka, występującego o większej wartościowości, przy czym zamianę tę dokonuje się przez wchłanianie pierwiastka lub pierwiastków, które tworzą aniony w temperaturze zbliżonej lub nieco niższej, niż temperatura zanikania naprężeń szkła, powodując powstawanie na powierzchni szkła ściskania.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że poddaje się obróbce cieplnej szkło zawierające w warstwie powierzchniowej pierwiastek, który nie osiągnął swej maksymalnej wartościowości na przykład cynę, przy czym obróbkę cieplną prowadzi się w atmosferze zawierającej tlen i w temperaturze zbliżonej lub nieco niższej, niż temperatura zanikania naprężeń szkła tak, iż pierwiastek ten na przykład cyna, pobiera tlen z atmosfery otoczenia, a na powierzchni szkła wytwarzają się warstwy naprężenia przez zamianę przynajmniej części tego pierwiastka, na związek chemiczny, w którym pierwiastek ten występuje o większej wartościowości.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się szkło zawierające w swych warstwach powierzchniowych pierwiastek, na przykład cynę, w stanie zmniejszonej wartościowości, a następnie utrzymuje się w atmosferze tlenu w celu spowodowania zamiany tlenku cynawego na tlenek cynowy bez odkształcenia powierzchni wygiętej płyty szklanej.

ciowości i przy reakcji chemicznej, gdy pierwiastek ten tworzy taki związek chemiczny, w którym występuje w stanie większej wartościowości, przy czym reakcję tę prowadzi się w temperaturze niższej, niż temperatura zanikania naprężeń szkła, dzięki czemu w warstwie powierzchniowej szkła występuje ściskanie.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadza się do warstw powierzchniowych szkła płaskiego związki chemiczne pierwiastka o mniejszej wartościowości wykazującego kilka stanów wartościowości, na przykład cynę oraz reakcję chemiczną prowadzi się z tym związkiem w celu wytworzenia innego związku tego samego pierwiastka, w którym występuje on w stanie wyższej wartościowości, przy czym reakcję tę obejmującą wchłanianie przez powierzchnię szkła pierwiastka lub pierwiastków zdolnych do tworzenia anionów przeprowadza się w temperaturze poniżej temperatury zanikania naprężeń szkła, dzięki czemu w powierzchni szkła występuje ściskanie nie powodujące odkształcanie szkła.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że wytwarza się w warstwach powierzchniowych szkła płaskiego związki chemiczne pierwiastka o małej wartościowości, na przykład cyny, mającego kilka stanów wartościowości, a reakcję prowadzi się z tym związkiem w temperaturze niższej, niż temperatura zanikania naprężeń szkła, w celu wytworzenia innego związku chemicznego tego samego pierwiastka, występującego o wyższej wartościowości, przy czym reakcja ta polega na pochłanianiu przez warstwy powierzchniowe szkła innego pierwiastka lub pierwiastków tworzących aniony, wytwarzając na powierzchniach szkła warstwy ściskania bez powodowania odkształcania szkła.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że wytwarza się szkło płaskie, zawierające w warstwach powierzchniowych rozpuszczony związek cynawy oraz powoduje się reakcję tego związku reagującego w temperaturze niższej, niż temperatura zanikania naprężeń

szkła w celu wytworzenia związku cynowego przez pobieranie z otoczenia pierwiastka lub pierwiastków zdolnych do tworzenia anionów, dzięki czemu w szkłe wytwarzają się warstwy powierzchniowe ściskania.

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że wytwarza się szkło płaskie, zawierające w warstwach powierzchniowych rozpuszczony tlenek cynawy i utlenia się go na tlenek cynowy przez utrzymywanie szkła w temperaturze niższej, niż około 600°C w atmosferze tlenu, przy czym przez wchłanianie tlenu do powierzchni szkła wytwarzają się warstwy powierzchniowe ściskania.

10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że zanurza się szkło w roztopionej cynie w temperaturze wyższej, niż 600°C, zawierającej tlen w ilości wystarczającej do włączenia do warstw powierzchniowych płyty szklanej pewnej ilości cyny oraz utrzymuje się szkło w temperaturze około 450—550°C w atmosferze tlenu, w celu wytworzenia warstwy powierzchniowej ściskania wskutek wchłaniania tlenu.

11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że szkło unosi się na powierzchni kąpeli z roztopionej cyny o zawartości tlenu około 50 części na milion tak, iż cynę wprowadza się do warstwy powierzchniowej szkła, stykającej się z kąpielą, a jednocześnie na górną powierzchnię szkła unoszącego na kąpeli, działa się parami tlenu cynawego tak, aby ten tlenek został wprowadzony do górnej warstwy powierzchniowej szkła, po czym usuwa się szkło z kąpeli i chłodzi utrzymując je w temperaturze 450—500°C w atmosferze tlenu, przy czym cyna znajdująca się w warstwach powierzchniowych szkła zamienia się w tlenek cynowy przez pobranie tlenu z atmosfery powodując powstawanie w obydwóch warstwach powierzchniowych ściskania.

12. Sposób według zastrz. 4, 9, 10 lub 11, **znamienny tym**, że tlen z atmosfery utrzymuje się pod ciśnieniem 10 atm.