

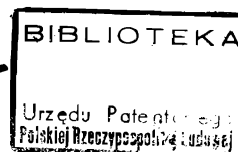
15 października 1930 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C03c 3/08



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 12357.

Kl. 32-~~1~~

Corning Glass Works
(Corning N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

32 b 3/08

Sposób wyrobu szkła odpornego na działania wysokiej temperatury.

Zgłoszono 3 września 1921 r.

Udzielono 26 lipca 1930 r.

Pierwszeństwo: 24 czerwca 1915 r. dla zastrz. 1, 3, 7, 11—13; 18 września 1916 r. dla zastrz. 2, 4, 6, 8 (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy składu chemicznego szkła na retorty, laboratoryjne naczynia szklane i wogóle na naczynia szklane, które muszą mieć przede wszystkim wysoki, zgóry oznaczony współczynnik wytrzymałości termicznej i dużą odporność na działania chemiczne. Jest wiadome, że pewne składniki szkła, użyte do wyrobu masy szklanej, dają albo jeden albo drugi żądany wynik, lecz przeciwdziałają równocześnie innym pożądanym właściwościom szkła. Przed rzeczywistą próbą nie można orzec jak wpłynie zmiana wzajemnego stosunku różnych składników na poszczególne właściwości szkła. Wynalazek polega więc na doborze pewnych znanych składników w takim stosun-

ku wzajemnym, iż szkło wytworzone pozwala zestawieć te właściwości tak, że staje się ono przydatne do wymienionych na wstępie celów.

Wpływ części składowych szkła (kwas krzemowy, kwas borowy, alkalja i glina) na właściwości szkła jest rzeczą znaną. Kwas krzemowy zwiększa twardość topienia, zmniejsza współczynnik rozszerzalności i zwiększa odporność na wpływy chemiczne. Kwas borowy jest znanym środkiem topnikowym, który zmniejsza współczynnik rozszerzalności, zaś w połączeniu z kwasem krzemowym zwiększa odporność na wpływy chemiczne. Zawartość alkaliów zmniejsza współczynnik rozszerzalności, zaś glina czyni szkło

trudno topliwem, zwiększa odporność na wpływy chemiczne oraz zapobiega odszkleniu. Szkło składające się z kwasu krzemowego, kwasu borowego, akaliów i glinki, wskutek tego że zawiera kwas borowy, będzie łatwiej topliwem, aniżeli czyste szkło kwarcowe, oraz będzie posiadać mniejszy współczynnik rozszerzalności. Jeżeli jednak zmienić procentową zawartość jednego z tych składników, to szkło uzyska inne właściwości, przyczem może powstać zmiana niekorzystna, to jest może się zwiększyć hartowność (Schmelzhärte) lub też zmniejszyć odporność na wpływy chemiczne, lub wreszcie zwiększy się współczynnik rozszerzalności. W ten sposób zwiększenie zawartości kwasu krzemowego powoduje trudności przy topieniu.

Soda jest skutecznym środkiem topnikowym, lecz może ona jednak być stosowana w małych ilościach, ażeby nie wpływać ujemnie na współczynnik rozszerzalności. Powstają stąd jednak trudności przy topieniu. Jeżeli bowiem celem ułatwienia topienia zwiększyć zawartość sody, to wywoła się zwiększenie współczynnika rozszerzalności. Jeżeli zawartość kwasu borowego zwiększać w stosunku do zawartości kwasu krzemowego, celem zmniejszenia współczynnika rozszerzalności, to znowu odporność stanie się zbyt mała. Jeżeli zaś dodać więcej glinki celem zwiększenia tej odporności oraz aby zapobiec odszkleniu, to powstaje znowu niebezpieczne zwiększenie się współczynnika rozszerzalności oraz wzrost hartowania (Schmelzhärte). Mówiąc krócej, celem uzyskania znacznego postępu w przygotowaniu szkła, należy znaleźć taki skład szkła, któryby nadawał szklu wspomniane właściwości, aczkolwiek niema prawidła, któreby pozwalało na obliczenie zgóry takiego wyrównania.

Ogólnie mówiąc wynalazek dotyczy wyrobu szkła, odpowiadającego następującym warunkom:

Musi być to szkło kwarcowe o wysokiej wytrzymałości, o linjowym współczynniku rozszerzalności wynoszącym mniej niż 0,000094 i o dużym przewodnictwie ciepła (więcej jak 0,0028).

Stosunek molekularny kwaśnych krzemianów do składników zasadowych winien być większy niż 13 : 1 (skutkiem czego będzie wielka odporność na wpływy chemiczne i mały współczynnik rozszerzalności), a mianowicie twardość wynosić ma mniej niż 900°.

Stosunek molekularny tlenków kwaśnych do tlenków zasadowych nie powinien być mniejszy, niż 15 : 1.

Szkło powinno posiadać współczynnik termicznej wytrzymałości, większy od 6.

Odporność chemiczna winna być większa od 0,002 g (100 cm² według miary poniżej podanej).

W szczególności wynalazek dotyczy szkła krzemowego, w którym niema znaczniejszych ilości tlenków grupy drugiej perjodycznego systemu i które zawiera ponad 75% kwarcu i posiada wytrzymałość około 800°C.

Za przykład niech służy następujące składniki:

	A	B ₁	B ₂	C	D	E
SiO ₂	70	80,6	80,9	90	85	90
B ₂ O ₃	20	13	12,9	6	12,5	5
Na ₂ O	4	4,4	4,4	3	1,5	—
Al ₂ O ₃	6	2	1,8	1	—	2
Gb ₂ O ₃	—	—	—	—	1	—
Li ₂ O	—	—	—	—	—	3
Razem	100.	100.	100.	100.	100.	100

Jeżeli porównać te przykłady ze sobą, to oczywiście nie można twierdzić, że powiększanie zawartości kwasu krzemowego powoduje zmniejszenie zawartości kwasu borowego (patrz przykład D, który przeczy temu prawidłu). Również nie można ustalić prawidła, w stosunku do szkła A, B, C, E, na stopień i miarę zmniejszania

zawartości kwasu borowego. Przy zawartości 20% kwasu borowego według przykładu A, zawartość tlenku sodowego wynosi tylko 4%, przy zawartości 13% kwasu borowego zawartość tego tlenku jest nieco większa, wynosi bowiem 4,4%, zawartość zaś tego tlenku, przy zastosowaniu 6% kwasu borowego, jest znowu mniejsza i wynosi mianowicie tylko 3%. To samo zachodzi przy glince. W przykładzie C zawartość glinki wynosi 1% w porównaniu do przykładu B₂, w którym zawartość ta równa się 1,8% przy większej zawartości kwasu borowego, oraz w porównaniu do przykładu E, w którym zawartość glinki wynosi 2% przy mniejszej zawartości kwasu borowego.

Szkła o takim składzie mają następujące właściwości fizyczne.

Linjowy współczynnik rozszerzalności mniejszy od 0,000004 pomiędzy 20°C i 300°C (współczynnik rozszerzalności szkła A wynosi 0,0000037, szkła B₁ 0,0000034, szkła B₂ 0,0000033, szkła C 0,0000023, szkła D 0,0000022).

Względnie wysoki współczynnik wewnętrzznego przewodzenia ciepła np. 0,0028 kalorii na sekundę na 1°C różnicy temperatur przy 1 cm² powierzchni płyty 1 cm grubej dla szkła o składzie A, B₁ i B₂, zaś około 0,0030 dla szkła o składzie C.

Ciągliwość, moduł elastyczności, gęstość i ciepło właściwe w takich wartościach powodują to, że szkło otrzymuje w połączeniu z jego rozszerzalnością i zdolnością przewodzenia wysoki współczynnik wytrzymałości na ciepło. Ten współczynnik wytrzymałości, to jest odporność na silne zmiany temperatur, wynosi podług Winkelmann'a i Schotta (Annalen der Physik und Chemie tom 11, strona 730 1894 r. i podług Dr. H. Hovestadta: Szkła Jena, Jena 1900, strona 248, 49)

gdzie:

F oznacza współczynnik termicznej wytrzymałości,
 P „ wytrzymałość na ciągnięcie,
 α „ linjowy współczynnik rozszerzalności,
 E „ współczynnik elastyczności Yon-
 ga,
 K „ absolutną zdolność przewodzenia ciepła,
 a „ ciężar właściwy,
 c „ ciepło właściwe.

Gdy wstawi się do tego wzoru współczynnik rozszerzalności objętościowej zamiast rozszerzalności linjowej, otrzyma się $\frac{1}{3} F$, i ta wartość $\frac{1}{3} F$ używana jest do porównania szkła. Otrzymane przez Winkelmann'a i Schotta wartości na $F/3$ dla szkła o rozmaitym składzie leżą między 1, 17 i 4,84.

W obliczeniu swem Winkelmann i Schott używają wartości na wytrzymałość na ciągnięcie, które są bezwątpienia za małe. Posługują się przytem metodą, o której sami powiadają, że daje za niskie wartości. Aby porównać odporność termiczną szkła wynalezione go z wartościami otrzymanymi przez Winkelmann'a i Schotta, posługują się wartością wytrzymałości na ciągnięcie, jaką wykazałoby szkło, gdyby ta wytrzymałość oznaczona była metodą Winkelmann'a. Według tej metody wynosi współczynnik rozszerzalności objętościowej $F/3 = 6$.

Rzeczywista wytrzymałość na ciągnięcie jest wyższa i w rzeczywistości wartość $\frac{1}{3} F$ wyższa jest od podanej tak dla szkła według wynalazku niniejszego, jak i dla szkła Schotta.

Odporność na wpływy chemiczne powinna być duża. Naprzykład szkło o składzie B₂ po poddaniu go działaniu rozpuszczania w wodzie destylowanej przy 80°C przez 48 godzin (porównaj przykład Walkera w „Journal of the American Chemi-

$$F = \alpha \frac{P}{E} \sqrt{\frac{K}{ac}}$$

cal Society" tom 27, strona 865, 1905) wykazało roztwór o 0,0001 do 0,0005 gramów na 100 cm², które poddane były działaniu rozpuszczania. Wszystkie wyżej wymienione składy posiadają odporność większą nad 0,002 grama na 100 cm².

Szkło powinno poddawać się dobrze obróbce. Tu należy przedewszystkiem dobra ciągliwość, dzięki której daje się szkło z łatwością topić w zwykłych piecach do topienia szkła przy łatwo osiągalnej temperaturze, jako też ta właściwość, że pozostaje w stanie bezpostaciowym i dosyć plastycznym i można je łatwo wydymać i stłaczać. Ta ostatnia właściwość da się także wyrazić cyfrowo w stopniach temperatury. Jeżeli zawiesić drut o 1 mm średnicy i 23 cm długości pionowo w piecu specjalnym i ogrzewać górnych 9 cm tak, iż szkło wydłużać się będzie pod wpływem własnego ciężaru o 1 mm na minutę, to temperatura wskaże nam wtedy stopień twardości. Szkło, które wyciąga się w temperaturze 800°C o 1 mm na minutę ma twardość równą (lub nie większą) 800°C. Szkła A, B₁, B₂ mają twardość około 800°C, D około 862°C, C i E zaś ponad 862°C, a poniżej 900°C, przyczem są bezbarwne i przezroczyste.

Pod względem chemicznym szkła te odznaczają się wielką zawartością kwasów krzemowych (nie mniej jak 70%). Przy takich zawartościach osiąga się małą rozszerzalność i dobrą wytrzymałość przy równoczesnej twardości. Zwraca się na to uwagę, że we wszystkich wyżej podanych wzorach procentowy udział glinki w porównaniu do znanych szkieł z zawartością boru i krzemu jest bardzo niski, ponieważ zależało na tem, aby twardość szkła zmniejszyć. Glinka używana była dotąd w wielkich procentowych dawkach przy wyrobie szkła z zawartością natrium, boru i krzemu, w tym celu aby otrzymać szkła odporne na chemiczne wpływy i aby przeszkodzić krystalizacji. Tymczasem stwier-

dzono, że możliwe jest osiągnąć lepsze wyniki pod tym względem, zmniejszając zawartość glinki, a powiększając zawartość kwarcu do 70% i powyżej 70%. Przy tych dawkach procentowych jest rozszerzalność mniejsza, jak przy użyciu kwarcu w dotychczasowych ilościach. Na podstawie prób stwierdzono, że przy tych wysokich procentach kwarcu czynnik rozszerzalności jednostkowej kwarcu jest niższy, niż czynnik jednostkowy przy mniejszym udziale kwarcu, czyli innemi słowy, że gdy procent kwarcu jest dostatecznie duży, czynnik, o który należy powiększyć dawkę procentową, aby osiągnąć stopień rozszerzalności termicznej, odpowiadającej zawartości kwarcu, zmniejsza się. Gdy zawartość kwarcu zwiększa się ponad 84%, co jest możliwe, o ile chce się uzyskać mniejszą rozszerzalność, można zmniejszyć zawartość glinki, np. na 1%, jak to rzeczywiście zrobiono, i odpowiednio zestawiając zawartości kwaśnych krzemianów wystarczy mała tylko zawartość glinki, aby nadać masie szklanej pożądaną odporność na wpływy chemiczne i przeszkodzić tworzeniu się kryształów. W szkłe o składzie D służy do tego celu antymon, a w szkłe o składzie E — litjum. W rzeczywistości mogą odpaść zupełnie dodatki aluminium w szkłe o składach A, B₁, B₂, C i E i mogą być zastąpione odpowiedniami ilościami kwaśnych krzemianów. Szkło wytworzone w ten sposób jest zdatne do użytku, jakkolwiek nie posiada pożądanых właściwości w tym stopniu, jak szkło o składach podanych powyżej. Gdy np. zastosuje się tę zmianę w szkłe o składzie B₁, to uzyskane w ten sposób szkło będzie posiadać niższy stopień rozszerzalności i będzie skłonniejsze do krystalizacji i mniej odporne na wpływy chemiczne, jak szkło o składzie B₁.

W związku z małą rozszerzalnością, która pochodzi od wielkiej zawartości kwasu, dobrą odpornością i obrabialnością,

które są właściwe dla podanych wyżej składów szkła o względnie wielkiej zawartości tlenku borowego w stosunku do soli, nie jest ten stosunek w żadnym przypadku mniejszy od 2 : 1, przyczem tlenek boru (za wyjątkiem szkła o składzie E) wynosi 60 do 70% części składowych, nie licząc kwarcu. Jest możliwe zastąpić część tlenku natrium, które podane jest we wzorze, tlenkiem kalium. By zachować tę samą twardość, można zamienić dwie części tlenku natrium na trzy części tlenku kalium, a dla zachowania tej samej rozszerzalności zamienić można 5 części tlenku natrium na 6 części tlenku kalium. W opisie powyższym rolę soli odgrywa tlenek natrium. Zawartość soli może być jednak zastąpiona przez tlenek kalium w podanych stosunkach. W szkło o składzie E rolę soli odgrywa litjum.

Wymienione rodzaje szkła zawierają 4 ciała, z których przynajmniej dwa są kwaśnymi tlenkami (kwarc i tlenek boru)

	A	B ₁	B ₂	C	D	E
SiO ₂	1,167	1,345	1,348	1,5	1,417	1,5
B ₂ O ₃	0,286	0,186	0,84	0,0857	0,179	0,0714
Na ₂ O	0,645	0,071	0,071	0,0464	0,0242	—
Al ₂ O ₃	0,06	0,02	0,018	0,01	—	0,2
Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	0,0035	—
Li ₂ O	—	—	—	—	—	0,1

Zauważyć można, że niema tu ani jednego tlenku drugiej grupy systemu perjodycznego (np. wapnia lub magnezu), ponieważ tlenki te, jakkolwiek działają dodatnio na odporność i dobrą obrabialność szkła, lecz dają szkło mętne i wpływają na zwiększenie rozszerzalności, co nie jest pożądane.

Szkło o składzie B₂ nadaje się szczególnie do fabrykacji retort i naczyń laboratoryjnych. Próba wykazała przy liniowym współczynniku rozszerzalności 0,0000033, przewodnictwo ciepła 0,0028, gęstość 2,246, wytrzymałość na ciągnięcie wynosiła 16 kg/cm², współczynnik elastycz-

i jeden tlenkiem zasadowym (natrium lub tlenek litjum). Aluminjum lub tlenek antymonu działają prawdopodobnie jak kwasy i za takie uważane są w opisie. Prostota składu ma bardzo wielkie znaczenie przy fabrykacji naczyń szklanych do celów laboratoryjnych, ponieważ ilość pierwiastków, które mogą być pochłonięte przez ciała badane w naczyniach, np. poddane analizie, jest mała. Należy zauważyć, że stosunek molekuł samych krzemianów, jak i całkowitej ilości kwaśnych tlenków do tlenków zasadowych jest w podanych składach bardzo wysoki. Pierwszy stosunek wynosi dla szkła o składzie A, 18 : 1, dla B₁ 18, 9 : 1, dla B₂ 19 : 1, dla C 31 : 1, dla D — 51 : 1 i dla E — 15 : 1. Drugi stosunek wynosi dla A — 23 : 1, dla B₁ — 21,4 : 1, dla B₂ — 21,6 : 1, dla C — 33 : 1, dla D — 58 : 1, dla E — 15,7 : 1.

Wzory stosunków atomowych dla tych składów są następujące:

ności Younga 6530, a zatem współczynnik odporności termicznej $F/3$ równy 19. Twardość określona wyżej wynosiła 800°C, odporność na wpływy chemiczne 0,00015 gramów, ciepło właściwe 0,20. Gdy użyje się na określenie wytrzymałości na ciągnięcie współczynnika, który da się porównać z współczynnikami używanymi przez Winkelmann'a i Schotta, to współczynnik odporności termicznej $F/3$ wynosi prawie 10.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu szkła odpornego na działanie wysokiej temperatury, zawie-

rającego kwas krzemowy, glinę, kwas borowy i związki grupy potasowców, znamieny tem, że surowce stapia się w takim ilościowym stosunku, żeby gotowe szkło zawierało co najmniej 70% kwasu krzemowego i co najwyżej 6% glinki i żeby stosunek zawartości kwasu borowego do zawartości alkaliów wynosił nie mniej jak 2 : 1.

2. Sposób wyrobu szkła według zastrz. 1, znamieny tem, że nie stosuje się tlenków drugiej grupy układu perjodycznego ani dających się redukować tlenków ołowiu lub antymonu.

3. Sposób wyrobu szkła według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że gotowe szkło zawiera najwyżej 90% kwasu krzemowego oraz kwas borowy w ilości wynoszącej najmniej 60%, a najwyżej 70% łącznej zawartości glinki, kwasu borowego i alkaliów.

4. Sposób wyrobu szkła według zastrz. 1, znamieny tem, że gotowe szkło zawiera co najmniej 75% kwasu krzemowego oraz kwas borowy w ilości, wynoszącej co najmniej 60% łącznej zawartości glinki, kwasu borowego i alkaliów.

5. Sposób wyrobu szkła według zastrz. 1, znamieny tem, że gotowe szkło zawiera około 80% kwasu krzemowego, 4% tlenku sodowego, 13% kwasu borowego i 2% glinki.

6. Sposób wyrobu szkła według zastrz. 1, znamieny tem, że gotowe szkło zawiera 75% — 90% kwasu krzemowego, 6% — 14% kwasu borowego, a także alkalia i glinę.

7. Sposób wyrobu szkła odpornego na działanie wysokiej temperatury według zastrz. 1, znamieny tem, że przy użyciu kwasu krzemowego w ilości od 70% do 90% oraz kwasu borowego w ilości od 6% do 13% stosuje się także tlenek sodu i glinę.

8. Sposób wyrobu szkła według zastrz. 7, znamieny tem, że stosuje się przeszło 79% kwasu krzemowego.

9. Sposób wyrobu szkła według zastrz. 7, znamieny tem, że stosuje się około

80% kwasu krzemowego, 13% kwasu borowego, 4% alkaliów, a także glinę.

10. Sposób wyrobu szkła według zastrz. 7, 8 i 9, znamieny tem, że nie stosuje się tlenków drugiej grupy układu perjodycznego ani łatwo redukujących się tlenków ołowiu i antymonu.

11. Sposób wyrobu szkła odpornego na działanie wysokiej temperatury według zastrz. 1, znamieny tem, że gotowe szkło zawiera 5% — 20% kwasu borowego i niewielki procent alkaliów, przyczem linjowy współczynnik rozszerzalności takiego szkła wynosi mniej niż 0,000004, twardość co najmniej 900°, zaś odporność chemiczna jest większa, niż 0,002 g/100 cm².

12. Sposób wyrobu szkła odpornego na działanie wysokiej temperatury, według zastrz. 1 — 11, zawierającego kwas krzemowy, kwas borowy i alkalia lecz nie zawierającego natomiast żadnych tlenków drugiej grupy układu perjodycznego ani też redukujących się tlenków ołowiu i antymonu, znamieny tem, że kwas borowy i alkalia stanowią nie mniej niż 6% szkła, przyczem linjowy współczynnik rozszerzalności tego szkła wynosi mniej niż 0,000004.

13. Sposób wyrobu szkła odpornego na działanie wysokiej temperatury według zastrz. 7, 8 i 9, znamieny tem, że szkło zawiera około 80% kwasu krzemowego, przyczem jego linjowy współczynnik rozszerzalności wynosi mniej niż 0,000004, twardość około 800°, zaś odporność na wpływy chemiczne jest większa od 0,001 g/100 cm².

14. Sposób wyrobu szkła odpornego na działanie wysokiej temperatury według zastrz. 7, znamieny tem, że szkło zawiera więcej niż 79% kwasu krzemowego, przyczem jego linjowy współczynnik rozszerzalności wynosi mniej, niż 0,000004, zaś twardość nie jest większa, niż 850°.

Corning Glass Works.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.