



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

210663
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 03 C 21/00

(22) Přihlášeno 04 02 77
(21) (PV 753-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 02 76
(4601/76) Velká Británie

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 07 84

(72)

Autor vynálezu

LOUKES DAVID GORDON, PRESCOT (Velká Británie)

(73)

Majitel patentu

PILKINGTON BROTHERS LIMITED, ST. HELENS (Velká Británie)

(54) Způsob úpravy povrchu skla

1

Vynález se týká způsobu úpravy povrchu skla, při kterém se sklo udržuje na teplotě 600 až 900 °C, vyvoláním migrace kovových iontů do skla z tělesa roztavené slitiny, které je v dotyku s povrchem skla.

Při jednom takovém způsobu se povrchy žhavého pásu skla uvedou do styku s elektricky izolovanými tělesy roztaveného elektricky vodivého materiálu a mezi roztavenými tělesy se nechá protékat řízený elektrický proud. Z anodického roztaveného tělesa přecházejí do povrchu skla ionty a upravují povrchové vlastnosti skla. Ionty kovů zavedené tímto způsobem do skla mohou zůstat v iontové formě nebo mohou být redukovány na kov vystavením povrchu žhavého skla působením redukčního prostředí.

K ustavení roztaveného tělesa, ze kterého migrují ionty do povrchu skla, v určité poloze na povrchu skla se může použít kovový ustavovací člen.

Ustavovacím členem může být kovová tyč, která je upevněna nad pohybujícím se sklem ve tvaru pásu skla, který má být upravován, napříč šířky tohoto pásu skla, přičemž roztavené těleso je ustaveno na horním povrchu pásu skla přilnutím ke spodnímu povrchu ustavovacího členu.

Migrace kovových iontů z roztaveného kovového tělesa do skla se může vyvolávat ří-

2

zením koncentrace kyslíku v roztaveném tělese, například stykem roztaveného tělesa s řízeným množstvím oxidačního plynu.

Jako zdroj iontů kovu, které migrují do skla, se může použít těleso z roztavené slitiny a může se řídit vzájemný poměr množství dvou kovů, které migrují do skla. Toto řízení se může provést regulací teploty skla a regulací napětí vyvolávající migraci.

Nyní bylo zjištěno, že když se z tělesa roztavené slitiny, která je v dotyku se sklem, mají zavádět současně nejméně dva různé kovy, je zvláště výhodné ustavit těleso roztavené slitiny v dotyku se sklem pomocí ustavovacího členu, jehož ustavovací plocha obsahuje ty kovy, které se zavádějí do skla z tělesa roztavené slitiny.

Vynález tudíž vytváří způsob úpravy povrchu skla, při kterém se sklo udržuje na teplotě 600 až 900 °C, vyvoláním migrace kovových iontů do skla z tělesa roztavené slitiny, které je v dotyku s povrchem skla, jehož podstata spočívá v tom, že povrch skla se udržuje ve styku s povrchem roztavené slitiny, obsahující rozpouštěcí kov, zvolený ze skupiny zahrnující vizmut, cín a olovo, a alespoň dva rozpouštěné kovy, zvolené ze skupiny zahrnující stříbro, měď, olovo, nikl, kobalt, cín, indium, zinek, mangan, křemík, železo a titan, a roztavená slitina se

polohově ustaluje stykem s pevným povrchem, který obsahuje zmíněné alespoň dva rozpouštěné kovy v podílu, ve kterém tyto rozpouštěné kovy mají migrovat do povrchu skla z roztavené slitiny.

Je výhodné, když pevný povrch obsahuje slitinu zmíněných rozpouštěných kovů.

Dále je výhodné, když se upravuje horní povrch pásu plochého skla posouvaného po lázni roztaveného kovu stykem horního povrchu pásu skla s roztavenou slitinou a vyvoláváním elektrolytické migrace iontů z tělesa roztavené slitiny do povrchu skla.

Dále je výhodné, když první rozpouštěný kov je oxidovatelný kov a druhý rozpouštěný kov je kov, který má dvojí stabilní mocenství a je při nižším mocenství snadněji oxidovatelný než první rozpouštěný kov, přičemž ionty oxidovatelného rozpouštěného kovu se redukují v povrchu skla do kovového stavu před tím, než se povrch skla vystaví oxidačním podmínkám.

Dále je výhodné, když se s povrchem skla uvede do styku slitina mědi, cínu a vizmutu a tato slitina se uvede do styku s pevným povrchem, který obsahuje měď ve hmotnostní koncentraci od 85 do 98 % a cín ve hmotnostní koncentraci od 2 do 15 %.

Dále je výhodné, když se s povrchem skla uvede do styku slitina stříbra, cínu a vizmutu a tato slitina se uvede do styku s pevným povrchem, který obsahuje stříbro ve hmotnostní koncentraci od 90 do 98 % a cín ve hmotnostní koncentraci od 2 do 10 %.

Konečně je výhodné, když je rozpouštěcím kovem olovo, prvním z rozpouštěných kovů měď a druhým zinek nebo cín.

Použití rozpouštěcího kovu pro dva rozpouštěné kovy, které se mají zavést do skla, má hlavní výhodu v zajištění lepšího řízení dvou rozpouštěných kovů, které migrují do skla. Rozpouštěným kovem může být vizmut, olovo nebo cín.

Způsob podle vynálezu je zvláště výhodný pro úpravu žhavého pásu skla pohybujícího se relativně k tělesu roztaveného kovu.

Příklad zařízení pro provádění vynálezu je znázorněn na přiloženém výkrese, kde je znázorněn svislý řez částí zařízení pro výrobu plochého skla na lázni roztaveného kovu se zařízením k provádění způsobu podle vynálezu.

Lázeň 1 roztaveného kovu, například cínu nebo slitiny, ve které cín převládá, je uložena v podlouhlé vaně, která má dno 2, postranní stěny 3, vstupní koncovou stěnu 4 a výstupní koncovou stěnu 5. Nad vstupní koncovou stěnou 5 je uspořádána výpust 6 pro vylévání skloviny 7, například pro výrobu sodno-vápenato-křemičitého skla, na povrch 8 lázně 1 roztaveného kovu, při řízení regulačním hradítkem 9.

Nad vanou je upevněna klenba 10, která vymezuje nad lázní 1 roztaveného kovu prostor 11, do kterého se v dávkách zavádí ochranné prostředí, skládající se například z dusíku v objemové koncentraci 95 % a z

vodíku v objemové koncentraci 5 %, potrubím 13. Ochranné prostředí se v prostoru 11 udržuje při přetlaku.

Ze skloviny 7 nalité na lázeň 1 roztaveného kovu se vytvoří vrstva, která se potom posouvá po povrchu 8 lázně 1 roztaveného kovu tahem tažných válců 15, působících na okraje pásu 14 skla za výstupem z vany, a tento pás 14 skla se vede dále do neznázorněné chladicí pece známého druhu. Pás 14 skla se ochlazuje při postupu po lázni 1 roztaveného kovu, aby při výstupu z vany byl již dostatečně tuhý.

Bezprostředně nad horním povrchem 17 pásu 14 skla je napříč jeho šířky upevněn tyčovitý ustavovací člen 16. Ke spodní ustavovací ploše 19 ustavovacího členu 16 přilíná těleso 18 roztavené slitiny alespoň dvou kovů, které mají migrovat do povrchu 17 pásu 14 skla. Ustavovací člen 16 má na své horní straně upínací lištu 20. Upínací lišta 20 ustavovacího členu 16 je uložena suvně s vůlí v podlouhlém kovovém držáku 21, který má příčný průřez zčásti uzavřeného žlabu. Kovový držák 21 je zavěšen elektrickými izolátory 22 na vodou chlazeného nosníku 23, který je podepřen na každém svém konci vně postranních stěn 3 vany.

Kovový držák 21 pro ustavovací člen 16 je připojen vedením 24 k jedné svorce zdroje 25 elektrické energie, což může být zdroj stejnosměrného proudu nebo řízený usměrňovač. Druhá svorka zdroje 25 elektrického proudu je připojena vedením 26 k elektrodě 27, která je ponořena do lázně 1 roztaveného kovu v blízkosti jednoho konce ustavovacího členu 16.

Když je zdrojem 25 elektrického proudu zdroj stejnosměrného proudu, tvoří ustavovací člen 16 stále anodu vzhledem k lázni 1 roztaveného kovu. Když je pro výrobu vzorovaného skla zdrojem 25 elektrického proudu řízený usměrňovač, tvoří ustavovací člen 16 přerušovaně anodu.

Těleso 18 roztavené slitiny obsahuje alespoň dva kovy, jejichž ionty mají elektrolyticky migrovat do skla vlivem přivedeného elektrického napětí, například měď a cín nebo stříbro a cín.

Ustavovací plocha 19 ustavovacího členu 16 obsahuje alespoň tytéž dva kovy, které mají migrovat do pásu 14 skla z tělesa 18 roztavené slitiny. Ustavovací plocha 19 ustavovacího členu 16 se rozpouští v tělese 18 roztavené slitiny během provádění způsobu při vyvolání migrace zmíněných dvou kovů z tělesa 18 roztavené slitiny do pásu 14 skla. Těleso 18 roztavené slitiny se takto doplňuje rozpouštěním ustavovací plochy 19 ustavovacího členu 16, který s výhodou obsahuje oba kovy v poměru koncentrací, ve kterém tyto mají být zavedeny do pásu 14 skla z tělesa 18 roztavené slitiny.

Je výhodné, když ustavovací plocha 19 obsahuje slitinu těchto dvou kovů. Ustavovací člen 16 může být vyroben celý ze slitiny těchto kovů.

Alternativně může být ustavovací plocha **19** spodní plochou pásu slitiny a tento pás teprve připojen k elektricky vodivému ustavovacímu členu **16**.

Je možné použít ustavovacího členu **16** s ustavovací plochou, jejíž složení se liší od relativních podílů kovů zaváděných z tělesa **18** roztavené slitiny do pásu **14** skla, a použít přídatného doplňování tělesa **18** roztavené slitiny.

Jestliže požadované složení ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **18** snadno vytváří slitinu, má ustavovací člen **16** homogenní složení.

Může se však použít ustavovací člen **16** s ustavovací plochou **19** heterogenního složení. Ustavovací plocha **19** může například obsahovat nejméně jednu oblast slitiny a nejméně jednu oblast kovu.

Jestliže požadované složení nevytváří dobře slitinu, může se použít směs složek v požadovaných poměrech. Směs se může vytvarovat do požadovaného uspořádání technologiemi práškové metalurgie.

Složení ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **16** by mělo být takové, aby bylo stabilní v pevném stavu za podmínek použití.

Ustavovací člen **16** může být umístěn ve vaně obsahující lázeň **1** roztaveného kovu v místě, kde je teplota v rozmezí 600 až 900 stupňů Celsia. To způsobuje omezení složení, která mohou být použita.

Kromě toho při dané teplotě a tlaku u dvousložkového systému, to jest v případě, kdy ustavovací plochu **19** i těleso **18** roztavené slitiny přiléhající k této ustavovací ploše **19** tvoří tytéž dva kovy, je zde podle pravidla o fázích požadavek, aby zde byly pouze dvě stabilní fáze, a každá fáze může mít pouze jedno stabilní složení.

Existuje určitý počet stabilních tuhých roztoků, které jsou při teplotách v požadovaném rozmezí v rovnováze s roztavenými roztoky tvořenými týmiž složkami. Aby byl získán požadovaný výrobek se stabilním systémem, je často výhodné použít těleso **18** roztavené slitiny obsahující tři kovy, z nichž jeden je rozpouštěcím kovem slitiny obsahující tři kovy, z nichž jeden je rozpouštěcím kovem pro ostatní dva kovy. Rozpouštěcí kov je kov, který se během úpravy skla v žádné význačné míře do skla nezavádí, může být doplňován dávkováním kovu na povrch skla ve směru proti pohybu pásu **14** od tělesa **18** roztavené slitiny tak, že se doplňující dávka rozpouštěcího kovu přivádí na povrch pásu **14** skla do tělesa **18** roztavené slitiny.

Oba rozpouštěné kovy, jejichž ionty migrují elektrolyticky do povrchu pásu **14** skla z tělesa **18** roztavené slitiny, se v tomto tělese **18** roztavené slitiny doplňují ve stejné míře, v jaké migrují z tohoto tělesa **18** roztavené slitiny do skla rozpouštěním těchto dvou kovů z ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **16**. Složení tělesa **18** roztavené slitiny se tudíž udržuje v podstatě stále a požadované a říditelné množství migrujících kovů se

udržují v tělese **18** roztavené slitiny po dlouhou dobu.

To je zejména výhodné při plynulém způsobu, jaký se používá pro úpravu horního povrchu spojitého žhavého pásu **14** skla, protože relativní podíly kovů, které migrují do skla z tělesa **18** roztavené slitiny, se udržují stále po dlouhou dobu.

Přesná kombinace kovů i poměrné množství každého kovu, které jsou zaváděny do povrchu skla z tělesa **18** roztavené slitiny, závisí na účinku, kterého má být dosaženo, například na barvě a/nebo vlastnostech působících ve vztahu ke slunečnímu záření, které má sklo mít.

Použití rozpouštěcího kovu je významné, když kovy, které se mají zavést do skla, tvoří za provozních podmínek tuhoun slitinu, která obsahuje tyto kovy v poměru, ve kterém mají být zavedeny do skla.

Rozpouštěcím kovem je proto kov, který při provozní teplotě tvoří roztavenou slitinu s kovy, které se mají zavést do skla. Zvoleným rozpouštěcím kovem může být kov, který má velmi malou náklonnost k migraci do skla při slití s jednotlivými rozpouštěnými kovy, takže tyto rozpouštěné kovy migrují do skla přednostně.

Není to podstatné, ale v některých případech je výhodné použít rozpouštěcího kovu, který migruje do skla. Zvláště výhodným rozpouštěcím kovem je vizmut, který má malou náklonnost k migraci do skla a volí se jako první pro použití s kovy, které rozpouštějí, což jsou například stříbro, měď, olovo, nikl, kobalt, cín, indium, zinek, mangan a křemík.

Cín rozpouští kovy jako železo, zinek, mangan, křemík a titan.

Olovo rozpouští kovy jako měď, nikl, kobalt, cín, indium a zinek.

Při rozpouštění kovů z ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **16** do tělesa **18** roztavené slitiny se složení tělesa **18** roztavené slitiny samočinně nastavuje tak, že oba kovy migrují do povrchu skla v téměř poměru, jaký je poměr těchto kovů v rozpouštějící se ustavovací ploše **19** ustavovacího členu **16**. Složení ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **16** se tudíž může zvolit pro řízení poměru, ve kterém kovy migrují do povrchu skla nezávisle na teplotě tělesa **18** roztavené slitiny a napětí použitého k vyvolání migrace iontů z tělesa **18** roztavené slitiny do skla.

Když se do povrchu pásu **14** skla posouvá po lázni **1** roztaveného kovu zavádějí známými způsoby ionty mědi nebo stříbra, mohou se kovové ionty, které migrují do skla, redukovat ochranným dusíko-vodíkovým prostředím přítomným nad lázní **1** roztaveného kovu, čímž se vytvoří odrazná vrstva kovové mědi nebo kovového stříbra v povrchu skla. Při následujícím vedení pásu **14** skla chladicí pecí bylo zjištěno, že odrazná vrstva kovu může být alespoň zčásti oxidována, čímž se získá povrch skla, který má

mnohem nižší odrazivost, než má povrch bez oxidace. Následující tepelné vytvrzení v přítomnosti vzduchu umožňuje další oxidaci a snížení odrazivosti.

Oxidovatelné kovy, jako je měď a stříbro, mohou být chráněny před oxidací ve skle zavedením iontů ochranného kovu zároveň s ionty mědi nebo stříbra do skla. Vhodnými ochrannými kovy jsou kovy, které mají dvojitá stabilní mocenství, a když jsou přítomny ve skle ve svém nižším mocenství, jsou snadněji oxidovatelné než disperze kovů v povrchu skla, která má být chráněna. Vhodným ochranným kovem pro měď a stříbro je cín. Jiné kovy, které mohou být použity jako ochranné kovy, jsou železo, indium a mangan.

Těleso **18** roztavené slitiny, skládající se z ochranného kovu a kovu, který má být chráněn, zavádí do povrchu skla současně ionty ochranného kovu a ionty kovu, který má být chráněn, bylo však zjištěno, že je obtížné řídit poměr kovu, který má být chráněn, k ochrannému kovu v tělese **18** roztavené slitiny, i když se udržuje stále a rovnoměrné složení tělesa **18** roztavené slitiny, a tedy i stálý proces úpravy skla.

Tyto obtíže se zmírňují použitím technologií podle tohoto vynálezu, to znamená použitím tělesa **18** roztavené slitiny obsahujícího kov, který má být chráněn, například měď nebo stříbro, a ochranný kov, například cín, rozpouštěný v rozpouštěcím kovu, například vizmutu, a použitím ustavovacího členu **16**, který má ustavovací plochu **19**, která obsahuje jak kov, který má být chráněn, tak i ochranný kov, s výhodou v poměru, ve kterém se tyto kovy mají zavádět do povrchu skla.

Vynález bude nyní podrobněji vysvětlen na příkladech.

Příklad 1

V pokusném měřítku bylo použito zařízení popsané výše podle výkresu k výrobě skla se spojitou odraznou vrstvou na povrchu vyrobenou s použitím ustavovacího členu **16** z mědi a cínu, který měl v podstatě stále složení.

Hmotnostní složení ustavovacího členu **16**: 8 % cínu, 92 % mědi.

Hmotnostní složení tělesa **18** roztavené slitiny: vizmut v rovnováze se slitinou 8 % cínu a 92 % mědi. Vizmut tvoří asi 85 % tělesa **18** roztavené slitiny.

Teplota tělesa **18** roztavené slitiny: 780 °C.

Objemové složení ochranného prostředí: 5 % vodíku, 95 % dusíku.

Rozměry ustavovacího členu **16**: 50 mm napříč pohybu pásu **14** skla, 12,5 mm ve směru pohybu pásu **14** skla.

Rychlost pohybu pásu **14** skla: 46 m.h⁻¹.

Napětí zdroje: 2,5 V stejnosměrné.

Elektrický proud: 0,225 A stejnosměrný.

Celkový elektrický tok vztažený na povrch skla: 360 C . m⁻².

Upravený skleněný pás byl veden pecí a známým způsobem rozřezán na tabule skla. Vyrobené tabule měly spojitě ochranné vrstvy na povrchu. Tabule skla měly propustnost bílého světla 27 % a odrazivost bílého světla 26 %. Číselné hodnoty optických vlastností uvedené v popisu byly změřeny pomocí osvětlení C světelným zdrojem na upravené straně skla.

Jedna z tabulí skla byla potom vytvrzena na vzduchu tepelným vytvrzovacím postupem a nebyla u ní zjištěna žádná významná ztráta odrazivosti vlivem vytvrzení.

Složení kovové vrstvy na skle bylo analyzováno a bylo zjištěno, že odpovídá složení slitiny ustavovacího členu **16**, to jest 8 % hmotnosti cínu a 92 % hmotnosti mědi. Ve skle nebylo zjištěno žádné významné množství vizmutu. Bylo zjištěno, že slitina z ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **16** se rozpouštědla v tělese **18** roztavené slitiny, čímž se toto těleso **18** roztavené slitiny doplňovalo.

Příklad 2

Byl opakován postup z příkladu 1 za těchto podmínek:

Teplota tělesa **18** roztavené slitiny: 770 °C.

Objemové složení ochranného prostředí: 10 % vodíku a 90 % dusíku.

Napětí zdroje: 2,0 V stejnosměrné.

Elektrický proud: 0,175 A stejnosměrný.

Celkový elektrický tok vztažený na povrch skla: 270 C . m⁻².

Byly získány podobné výsledky jako v příkladu 1. Vyrobené sklo mělo propustnost bílého světla 42 % a odrazivost bílého světla 23 %. Kov ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **16** se rozpouštěl v tělese **18** roztavené slitiny a složení kovové vrstvy na skle odpovídalo složení ustavovacího členu **16**.

V obou příkladech 1 a 2 je poměr cínu a mědi vstupujících do povrchu skla stejný jako poměr cínu a mědi v doplňující slitině, která se rozpouští z ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **16**. Takto byl poměr cínu a mědi vstupujících do skla řízen vytvořením ustavovacího členu **16** s ustavovací plochou **19** zvoleného složení.

Použití i jen velmi malého podílu cínu, například 0,5 % hmotnosti, v ustavovací ploše **19** ustavovacího členu **16** způsobuje určitou ochranu kovové mědi ve skle před oxidací. V závislosti na podmínkách, kterým je upravený povrch skla vystaven, je však obvykle výhodné použít 2 % hmotnosti cínu k zajištění dostatečné ochrany před oxidací.

Má se za to, že použití vysokého podílu cínu nad 30 % hmotnosti by vedlo k zásahu do vývoje barvy mědi ve skle. V praxi, při

úpravě plochého skla vyráběného na lázni 1 roztaveného kovu, je ovšem horní hranice koncentrace cínu ve slitině mědi a zinku, tvořící ustavovací plochu 19 ustavovacího členu 16, určena bodem tání této slitiny.

Obsahuje-li slitina příliš mnoho cínu, například nad 20 % hmotnosti, bude se jevit tendence k prosakování fáze s nízkým bodem tání. Pro použití při vysokých teplotách, například 800 °C, je třeba, aby obsah cínu ve slitině nepřesáhl 15 % hmotnosti, aby nedošlo k roztavení ustavovací plochy 19 ustavovacího členu 16.

Použije-li se ustavovacího členu s ustavovací plochou 19 ze slitiny mědi a cínu, je výhodné, když ustavovací plocha 19 obsahuje 2 až 15 % hmotnosti cínu a 85 až 98 % hmotnosti mědi.

Ustavovací plocha 19 může být vytvořena zcela ze slitiny mědi a cínu požadovaného složení. Bylo zjištěno, že když se upravuje horní povrch pásu 14 skla posunujícího se po lázni 1 roztaveného kovu, je výhodné použít ustavovací člen 16, který má ustavovací plochu 19 obsahující střední část ze slitiny a měděné okraje. Složení slitiny mědi a cínu a podíl slitiny a mědi se volí tak, že celkové složení ustavovací plochy 19 je v rozmezí 2 až 15 % hmotnosti cínu a 85 až 98 % hmotnosti mědi.

Měděné okraje jsou vytvořeny na svislých protiproudých a poproudých plochách ustavovacího členu 16. Tyto měděné okraje pomáhají při smáčení tělesa 18 roztavené slitiny na ustavovací ploše 19 a pomáhají zabránit jakékoli tendenci k rychlejšímu rozpouštění protiproudých i poproudých okrajů ustavovací plochy 19 než rozpouštění střední části ustavovací plochy 19.

Je třeba, aby ustavovací plocha 19 ustavovacího členu 16 neobsahovala žádné nečistoty, které nepříznivě ovlivňují úpravu skla. Zejména bylo zjištěno, že je žádoucí udržovat hmotnostní koncentraci fosforu, který působí nepříznivě při úpravě skla, pod 0,02 %, výhodně pod 0,01 %. Také bylo zjištěno, že je třeba se vyhnout, pokud je to možné, přítomnosti reaktivních kovů, které tvoří stabilní kysličníky, ve kterých je množství kovu 3 nebo vyšší, například chromu, hliníku, vzácných zemin, zirkonu, křemíku a lanthanu.

Při zapojení přerušovaného zdroje elektrického proudu k ustavovacímu členu 16 se může způsob podle vynálezu použít k nanášení dekorativní úpravy na sklo. Vhodné technologie pro spínání zdroje elektrického proudu a tím vytvoření dekorativních úprav jsou popsány v československém patentovém spise č. 143 604.

Příklad 3

Bylo použito zařízení popsané výše s odkazem na výkres pro výrobu dekorativního vzoru na povrchu pásu 14 skla posouvajícího se po lázni 1 roztaveného kovu s ustavo-

vacím členem 16, který měl v půdoryse tvar osmiúhelníka a byl vyroben ze slitiny mědi a cínu. Ustavovací člen 16 byl vyroben ze slitiny obsahující 8 % hmotnosti cínu a 92 procent hmotnosti mědi. Na ustavovací člen 16 byla přivedena časová posloupnost pulsů stejnosměrného napětí z řízeného elektrického zdroje za těchto podmínek:

Hmotnostní složení tělesa 18 roztavené slitiny: vizmut v rovnováze se slitinou 8 % cínu a 92 % mědi. Vizmut tvoří asi 85 % tělesa roztavené slitiny.

Teplota tělesa 18 roztavené slitiny: 720 °C.

Objemové složení ochranného prostředí: 10 % vodíku, 90 % dusíku.

Rozměry ustavovacího členu 16: osmiúhelník o ploše 1400 mm².

Rychlost pásu 14 skla: 76 m . h⁻¹.

Trvání pulsu stejnosměrného napětí: 20 ms

Napětí pulsu: 180 V.

Elektrický tok na jeden puls: 0,55 C.

Časový interval mezi pulsy: 2500 ms.

Elektrický tok vztažený na povrch skla a na 1 puls: 375 C . m⁻².

Pás 14 skla byl veden pecí a byl rozřezán známým způsobem na tabule. Každá vyrobená tabule má dekorativní vzor, obsahující řadu odrážejících měděných osmiúhelníků na povrchu. Měděné osmiúhelníky mají propustnost pro bílé světlo 30 % a odrazivost pro bílé světlo 30 %. Nebyla zjištěna žádná výrazná ztráta odrazivosti při následujícím tepelném vytvrzování skla vzduchem.

Tento postup byl opakován s menšími intervaly mezi elektrickými pulsy, aby se vytvořil přesah osmiúhelníků vytvořených na povrchu skla. Přesahující se části osmiúhelníků vykazovaly dobrou odrazivost, která zůstala zachována i po následujícím vytvrzení skla vzduchem.

Příklad 4

K výrobě skla bylo použito zařízení popsané výše s odkazem na výkres, přičemž bylo vyrobeno sklo se spojitou odraznou stříbrnou vrstvou na povrchu použitím ustavovacího členu 16 ze slitiny stříbra a cínu v podstatě stálého složení.

Hmotnostní složení ustavovacího členu 16: 5 % cínu, 95 % stříbra.

Hmotnostní složení tělesa 18 roztavené slitiny: vizmut v rovnováze se slitinou 5 % cínu a 95 % stříbra.

Teplota tělesa **18** roztavené slitiny: 707 °C.

Objemové složení ochranného prostředí: 10 % vodíku, 90 % dusíku.

Rozměry ustavovacího členu **16**: 50 mm napříč pohybu pásu **14** skla, 10 mm ve směru pohybu pásu **14** skla.

Rychlost pásu **14** skla: 46 m . h⁻¹.

Napětí zdroje: 5,1 V stejnosměrné.

Elektrický proud 0,20 A stejnosměrný.

Celkový elektrický tok vztažený na povrch skla: 320 C . m⁻²

Upravený pás **14** skla byl veden chladicí pecí a byl rozřezán na tabule známým způsobem. Tabule měly na povrchu spojitou stříbrnou odrazivou vrstvu s propustností bílého světla 30 % a s odrazivostí bílého světla 33 %.

Jedna tabule byla potom tepelně vytvrzena vzduchem. Nebyla zjištěna žádná významná ztráta odrazivosti po vytvrzení této tabule.

Složení kovových vrstev ve skle bylo analyzováno a bylo zjištěno, že odpovídá v podstatě složení slitiny ustavovacího členu **16**, to znamená 5 % hmotnosti cínu a 95 % hmotnosti stříbra. Ve skle nebylo zjištěno žádné významné množství vizmutu. Bylo zjištěno, že slitina z ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **16** byla rozpouštěna v tělese **18** roztavené slitiny, čímž se těleso **18** roztavené slitiny doplňovalo.

Použití i jen velmi malého podílu cínu, například 0,5 % hmotnosti, v ustavovací ploše **19** ustavovacího členu **16** zajišťuje ochranu oxidovatelného kovového stříbra před oxidací. V závislosti na podmínkách, které působí na upravený povrch skla, je výhodné použít alespoň 2 % hmotnosti cínu.

Slitiny stříbra a cínu mají nižší body tání než odpovídající slitiny mědi a cínu a ustavovací plocha **19** bude obsahovat méně než 10 % hmotnosti cínu, ačkoliv se mohou použít i vyšší podíly, například 20 % hmotnosti, když bod tání není problémem. Ustavovací plocha **19** ze slitiny stříbra a cínu ustavovacího členu **16** použitého při způsobu podle vynálezu bude s výhodou obsahovat 2 až 10 % hmotnosti cínu a od 90 do 98 % hmotnosti stříbra. Ustavovací plocha **19** může být vytvořena celá ze slitiny stříbra a cínu nebo může obsahovat střední část ze slitiny stříbra a cínu s protiproudým a proudým svislým okrajem ze samotného stříbra.

V příkladech 1 až 4 se použije ustavovací člen **16** vytvořený ze slitiny dvou kovů, které migrují z tělesa **18** roztavené slitiny do skla, k regulování poměru, ve kterém tyto dva kovy vnikají do skla nezávisle na tep-

lotě tělesa **18** roztavené slitiny a na napětí elektrického zdroje pro vyvolání migrace.

Tělesa **18** roztavené slitiny mědi a olova se používají provozně pro zavedení disperze mědi a olova do povrchu plaveného skla, přičemž poměr mědi k olovu se reguluje pomocí teploty tělesa **18** roztavené slitiny a na napětí pro vyvolání migrace.

Je třeba, aby bylo možno řídit poměr migrující mědi a olova nezávisle na teplotě tělesa **18** roztavené slitiny a na napětí, dosud však nebylo proveditelné, aby se použilo ustavovacího členu **16** s ustavovací plochou **19** ze slitiny mědi a olova zvoleného složení, aby byl řízen poměr, ve kterém měď a olovo migrují do pásu **14** skla, který se posouvá po lázni **1** roztaveného kovu. Je to způsobeno tím, že při obvyklých teplotách používaných při tomto způsobu výroby plochého skla jsou používané slitiny mědi a olova roztaveny.

Přesto může být ustavovací člen **16** ze slitiny použit k řízení poměru, ve kterém měď a olovo migrují do povrchu plaveného skla. Ustavovací člen **16** s ustavovací plochou **19** ze slitiny mědi a zinku se použije ve spojení s tělesem **18** roztavené slitiny olova, mědi a zinku, přičemž olovo slouží jako rozpouštěcí kov pro měď a zinek. Když se těleso **18** roztavené slitiny připojí elektricky jako anoda vzhledem ke sklu, migrují ionty olova, mědi a zinku z tělesa **18** roztavené slitiny do povrchu skla.

Dále se soudí, že alespoň část olova a zinku difunduje do skla jako kysličníky vytvořené reakcí kovů v tělese **18** roztavené slitiny s kyslíkem, který vzniká elektrolyticky.

Je zjištěno, že přítomnost vzrůstajících podílů zinku snižuje množství olova vnikajícího do skla. Soudí se, že kysličník zinečnatý se tvoří snadněji než kysličník olovnatý, takže kyslík je vázán zinkem a nepodílí se na tvorbě kysličníku olovnatého pro difúzi do skla.

V následujících příkladech 5 a 6 je rozpouštěcím kovem v tělese **18** roztavené slitiny olovo, jedním rozpouštěným kovem je měď a druhým rozpouštěným kovem je zinek nebo cín, přičemž každý z těchto kovů tvoří za podmínek použitých při příslušném způsobu kysličník kovu, který vzniká do povrchu skla. Rozpouštěné kovy jsou doplňovány z ustavovací plochy **19** ustavovacího členu **16**.

Příklad 5

Bylo použito zařízení podle výkresu k výrobě skla se spojitou disperzí mědi a olova na povrchu, přičemž obsah mědi a olova byl v požadovaném poměru. Použitý ustavovací člen **16** byl tvořen ze slitiny 5 % hmotnosti zinku a 95 % hmotnosti mědi. Složení tělesa **18** roztavené slitiny: Olovo je v rovnováze s mědí a zinkem rozpouštěným z ustavovacího členu **16**.

Teplota tělesa **18** roztavené slitiny: 775 °C. Objemové složení ochranného prostředí: 10 procent vodíku, 90 % dusíku.

Rozměry ustavovacího členu **16**: 50 mm napříč pohybu pásu **14** skla, 12,5 mm ve směru pohybu pásu **14** skla.

Rychlost pásu **14** skla: 46 m . h⁻¹.

Napětí zdroje: 2,9 V stejnosměrné.

Elektrický proud: 0,225 A stejnosměrný.

Celkový elektrický tok vztažený na povrch skla: 350 C . m⁻².

Upravené sklo bylo vedeno pecí a potom rozřezáno na tabule známým způsobem. Tabule měly na povrchu spojitou disperzi mědi, olova a zinku v těchto množstvích: měď 139 mg . m⁻², olovo 119 mg . m⁻², zinek 7 miligramů . m⁻².

Tabule měly 40 % propustnost bílého světla s odchylkami až do 65 %, což je způsobeno pravděpodobně následkem oxidace disperze kovu ve skle. Odrazivost bílého světla byla také proměnlivá a měla maximum 21 %. Následující tepelné vytvrzení jedné tabule vzduchem mělo za následek podstatné snížení odrazivosti a zvýšení propustnosti tím, že disperze kovu na povrchu skla byla zoxidována.

Příklad 6

Aby nedocházelo k oxidaci v chladicí peci a při následujícím vytvrzování, byl opakován postup popsán v příkladu 5 za použití cínu místo zinku. Použitý ustavovací člen **16** byl vytvořen ze slitiny 8 % hmotnosti cínu a 92 % hmotnosti mědi. Složení tělesa **18** roztavené slitiny: Olovo v rovnováze s mědí a cínem rozpuštěným z ustavovacího členu **16**. Teplota tělesa **18** roztavené slitiny: 775 °C. Objemové složení ochranného prostředí: 10 % vodíku, 90 % dusíku. Rozměry ustavovacího členu: 50 mm napříč směru pohybu pásu **14** skla. Rychlost pásu **14** skla: 46 m . h⁻¹.

Napětí zdroje: 2,6 V stejnosměrné.

Elektrický proud: 0,25 A stejnosměrný.

Celkový elektrický tok vztažený na povrch skla: 390 C . m⁻².

Upravené sklo bylo vedeno pecí a potom rozřezáno na tabule známým způsobem. Tabule měly na povrchu spojitou disperzi kovu obsahující měď, cín a olovo v těchto množstvích: měď 181 mg . m⁻², olovo 85 mg . m⁻², cín 16 mg . m⁻².

Tabule měly propustnost bílého světla 33 procent a odrazivost bílého světla 18 %. Optické vlastnosti byly v podstatě rovnoměrné, přičemž nedocházelo k žádné význačné oxidaci disperze kovu ve chladicí peci. Při následujícím vytvrzení vzduchem nedošlo k žádnému význačnému snížení odrazivosti. Soudí se, že přítomnost cínu v tělese **18** roztavené slitiny měla dvojí účinek:

a) Ionty cínu reagovaly s kyslíkem v tělese **18** roztavené slitiny a vzniklý kysličník cínatý difundoval do skla. To snížilo množství kyslíku schopného vytváření kysličníku olovnatého v tělese **18** roztavené slitiny, a tedy to snížilo množství olova difundujícího jako kysličník olovnatý do skla.

b) Ionty cínu chránily olovo v povrchu skla před oxidací v chladicí peci a při následujícím tepelném vytvrzení skla ve vzduchu.

V příkladech 5 a 6 se používají zinek a cín ke snížení množství olova zavedeného do povrchu skla z tělesa **18** roztavené slitiny obsahující měď rozpuštěnou v olovu. Tímto způsobem se zvýší poměr mědi k olovu ve skle podstatně nad hodnoty, kterých lze výhodně dosáhnout použitím tělesa **18** z roztavené slitiny mědi a olova s ustavovacím členem **16** mědi pro úpravu plaveného skla. Zvýšení poměru mědi k olovu posouvá barvu skla směrem k červené barvě čisté disperze mědi.

Rozpouštěcí kov, olovo, migruje do skla. Obsah olova v tělese **18** roztavené slitiny se může doplňovat dávkami olova přiváděnými na okraje pásu **14** skla posouvajícího po lázni **1** roztaveného kovu. Roztavené olovo je pásem **14** skla zaneseno do tělesa **18** roztavené slitiny a vstupuje do něho.

Ke zvýšení poměru mědi k olovu se mohou použít i jiné kovy, které reagují s kyslíkem a které se zavádějí do povrchu skla z tělesa **18** roztavené slitiny mědi a olova. Kovy jako cín a zinek, které snadno tvoří kysličníky, které difundují do povrchu skla, se mohou použít k zamezení nebo snížení difúze jiných kovů, jako je vizmut a indium ve formě svých kysličníků, do povrchu skla.

Migrace iontů z tělesa **18** roztavené slitiny do povrchu skla může být zesílena řízením koncentrace kyslíku v tělese **18** roztavené slitiny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob úpravy povrchu skla, při kterém se sklo udržuje na teplotě 600 až 900 stupňů Celsia, vyvoláním migrace kovových iontů do skla z tělesa roztavené slitiny, které je v dotyku s povrchem skla, vyznačený tím, že povrch skla se udržuje ve styku s povrchem roztavené slitiny, obsahující rozpouštěcí kov zvolený ze skupiny zahrnující vizmut, cín a olovo a alespoň dva rozpouštěné kovy zvolené ze skupiny zahrnující stříbro, měď, olovo, nikl, kobalt, cín, indium, zinek, mangan, křemík, železo a titan, a roztavená slitina se polohově ustaluje stykem s pevným povrchem, který obsahuje zmíněné alespoň dva rozpouštěné kovy v podílu, ve kterém tyto rozpouštěné kovy mají migrovat do povrchu skla z roztavené slitiny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pevný povrch obsahuje slitinu zmíněných rozpouštěných kovů.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se upravuje horní povrch pásu plochého skla posouvaného po lázni roztaveného kovu stykem horního povrchu pásu skla s roztavenou slitinou a vyvoláváním elektrolytické migrace iontů z tělesa roztavené slitiny do povrchu skla.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že prvním rozpouštěným kovem je oxidovatelný kov a druhým rozpouštěným kovem je kov, který má dvojitě stabilní mocenství a je při nižším mocenství snadněji oxidovatelný než první rozpouštěný kov, přičemž ionty oxidovatelného rozpouštěného kovu se redukuji v povrchu skla do kovového stavu před tím, než se povrch skla vystaví oxidačním podmínkám.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že s povrchem skla se uvede do styku slitina mědi, cínu a vizmutu, a tato slitina se uvede do styku s pevným povrchem, který obsahuje měď ve hmotnostní koncentraci od 85 do 98 % a cín ve hmotnostní koncentraci od 2 do 15 %.

6. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že s povrchem skla se uvede do styku slitina stříbra, cínu a vizmutu, a tato slitina se uvede do styku s pevným povrchem, který obsahuje stříbro ve hmotnostní koncentraci od 90 do 98 % a cín ve hmotnostní koncentraci od 2 do 10 %.

7. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že rozpouštěcím kovem je olovo, prvním z rozpouštěných kovů měď a druhým zinek nebo cín.

1 list výkresů

