

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Edz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

68 489

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 32b,21/00

Zgłoszono: 22.IV.1968 (P. 126 580)
Pierwszeństwo: 24.IV.1967 dla zastrz. 1,
3, 10, 14
28.IV.1967 dla zastrz. 2,
4—9, 15, 16,
18, 19
30.VIII.1967 dla zastrz.
11—13, 17
Luksemburg

MKP C03c 21/00

UKD

Opublikowano: 15.XII.1973

Współtwórcy wynalazku: Emile Plumet, François Toussaint, Jean Dut-
hoit, Robert Van Laethem, Maurice Boffe

Właściciel patentu: Glaverbel S.A., Watermael — Boitsfort (Belgia)

Sposób chemicznego hartowania przedmiotów ze szkła, z materiału szklanokrystalicznego lub ceramicznego oraz urządzenie do stosowa- wania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób chemicz-
nego hartowania przedmiotów ze szkła, z materiału
szklanokrystalicznego lub ceramicznego oraz urzą-
dzenie do stosowania tego sposobu.

Znany jest sposób hartowania szkła za pomocą
obróbki cieplnej, który polega na ogrzewaniu i na-
stępnie szybkim chłodzeniu szkła, w celu wywo-
łania w jego warstwach zewnętrznych naprężeń
ściskających, jako wyniku szybszego ochłodzenia
tych warstw. Hartowania cieplnego nie można za-
stosować do bardzo cienkich arkuszy szkła, a na-
wet do grubszych arkuszy, gdyż takie hartowanie
wywołuje nie dające się uniknąć odkształcenia
i skazy optyczne.

Szyby wykonane z hartowanego obróbką ciepl-
ną szkła mają po uderzeniu, mimo że szyba po-
zostaje w całości, strukturę droбноziarnistą, która
bardzo istotnie pogarsza widoczność.

Znany jest również sposób chemicznego harto-
wania szkła przez spowodowanie w odpowiednich
warunkach dyfuzji jonów metalu z ośrodka ak-
tywnego do zewnętrznych warstw szkła. Można
rozdzielić dwa znane rodzaje procesu hartowania
chemicznego szkła. W jednym rodzaju wymiana
jonowa między szkłem i ośrodkiem aktywnym
przebiega w temperaturze dostatecznie wysokiej,
aby wystąpiło zanikanie naprężeń w szkłe i jony
dyfundujące w szkło są takie, że nadają zewnętrz-
nym warstwom szkła mniejszy współczynnik roz-
szerzalności cieplnej. W drugim rodzaju jony w

2

zewnętrznych warstwach szkła wymieniane są na
większe jony i wymiana jonowa przeprowadzana
jest, gdy zewnętrzne warstwy szkła znajdują się
w temperaturze niższej od temperatury zanikania
naprężeń, w której lepkość szkła wynosi $10^{13,2}$
puaza, tak, że nie nastąpi odprężanie. Za pomocą
procesu hartowania chemicznego możliwe jest
osiągnięcie na powierzchniach szkła dużych na-
prężeń ściskających, znacznie większych niż te,
które mogą być osiągnięte za pomocą hartowania
cieplnego, lecz grubości zewnętrznych warstw
szkła, w których pojawiają się naprężenia ściska-
jące są bardzo małe i gradient naprężeń ściska-
jących poza powierzchniami szkła jest bardziej
stromy, niż gradient naprężeń ściskających w szkłe
hartowanym cieplnie.

Dla pewnych zastosowań szkła taki stromy gra-
dient jest niekorzystny na skutek ujemnych wła-
ściwości podczas rozbicia tak hartowanego szkła.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymie-
nionych niedogodności.

Cel ten osiągnięto stosując sposób chemicznego
hartowania przedmiotów ze szkła, z materiału
szklistokrystalicznego lub ceramicznego według
wynalazku, którego istota polega na tym, że do-
prowadza się do zetknięcia co najmniej część po-
wierzchni przedmiotu z ośrodkiem aktywnym za-
wierającym jony i przykładą się pole elektryczne
obejmujące co najmniej część powierzchni gra-
nicznej między przedmiotem i ośrodkiem aktyw-

nym, co najmniej jeden raz w kierunku od strony przedmiotu do ośrodka aktywnego, a następnie zmienia się kierunek pola elektrycznego na przeciwny.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku stwierdzono, że osiągnięto w szkłe bardziej płaskie gradienty naprężeń ściskających niż dotychczas uzyskiwane za pomocą hartowania chemicznego.

Sposób według wynalazku można zrealizować przez zetknięcie przeciwległych powierzchni arkusza szkła ze zjonizowanym ośrodkiem aktywnym o tym samym lub odmiennym składzie przy czym te ośrodki są od siebie wzajemnie odizolowane i stykają się z różnymi elektrodami, a biegunowość elektrod jest zmieniana co najmniej jeden raz.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że stałą metalową elektrodę umieszcza się w bezpośrednim zetknięciu z powierzchnią arkusza szklanego, podczas gdy druga powierzchnia styka się z ośrodkiem zjonizowanym, który jest połączony z drugą elektrodą i co najmniej jeden raz zmienia się biegunowość elektrod. W tych warunkach, zasadnicze zmiany występują tylko w częściach arkusza i obie powierzchnie arkusza są tak przygotowane, że dalsze chemiczne hartowanie tych powierzchni można osiągnąć przez stosowanie kolejnych zmian biegunowości.

W dalszym ciągu opis wynalazku będzie dotyczył głównie szkła dla uniknięcia powtarzania odniesienia do materiału szklanokrystalicznego.

Za pomocą sposobu według wynalazku uzyskuje się niespodziewane wyniki. Na przykład, zmiana biegunowości przyłożonego pola elektrycznego powoduje co najmniej w części szkła warunki istotnie odmienne od warunków pierwotnych. Stopień oddziaływania pola elektrycznego na zjawisko wymiany jonowej zależy między innymi od czasu trwania względnych czasów trwania różnych faz pola i od wartości oraz względnych wartości napięcia pola w kolejnych fazach. Przez dobranie tych czynników można osiągnąć korzystne właściwości, a zwłaszcza można otrzymać mniejsze gradienty naprężeń, jak to będzie w dalszym ciągu przedstawione, niż gradienty uzyskiwane bez odwrócenia biegunowości. W przypadku szkła sodowo-wapniowego można otrzymać dobre wyniki przy zastosowaniu pola o napięciu od 10 do 20 volt, gdy szkło ma temperaturę 500°C.

Kolejne fazy procesu według wynalazku, to znaczy fazy różnej biegunowości pola w stosunku do kierunku ustawienia szkła i ośrodka aktywnego, odbywające się w polu elektrycznym, mogą mieć różny czas trwania i różne wartości natężenia pola elektrycznego.

Istotną zaletą jest możliwość takiego prowadzenia sposobu według wynalazku, że w jednej fazie pole elektryczne przechodzące przez powierzchnię graniczną między szkłem i ośrodkiem zetknięcia ma większy potencjał elektryczny po stronie szkła dla wzbudzenia wędrówki kationów od szkła, a w następnej razie pole elektryczne przechodzące przez powierzchnię graniczną ma wyższy potencjał elektryczny po stronie ośrodka aktywnego dla wzbudzenia

zenia wędrówki kationów z wymienionego ośrodka do szkła.

Porównawcze badania, przy zastosowaniu tylko jednorazowej zmiany biegunowości, przy stosunkowo długotrwałych okresach trwania pierwszej i drugiej fazy, wykazały, że przyłożenie po stronie szkła względem powierzchni granicznej między szkłem i ośrodkiem, najpierw dodatniego i następnie ujemnego potencjału nie jest bynajmniej równoważne do przyłożenia najpierw ujemnego a potem dodatniego potencjału po stronie szkła.

Niezależnie od zmian, jakie mogą wystąpić w jednej lub innej części arkusza, wywołanych wpływem pola elektrycznego, na przykład na jednej powierzchni i na brzegu, lub na jednej lub drugiej powierzchni arkusza, stwierdzono, że jeśli ma miejsce tylko jedna zmiana biegunowości, lepsze hartowanie chemiczne dające w wyniku bardziej płaski gradient naprężeń ściskających tylko wtedy można uzyskać, gdy do szkła od strony powierzchni granicznej między szkłem i ośrodkiem, doprowadza się niższy potencjał elektryczny podczas gdy poprzednio posiadał on wyższy potencjał elektryczny. Wcale nie zaobserwowano polepszenia hartowania chemicznego w części arkusza, gdy po stronie szkła od powierzchni granicznej między szkłem i ośrodkiem jest najpierw niższy potencjał, a potem wyższy potencjał, względem potencjału w środkowej części powierzchni granicznej.

W ostatnim jednak przypadku stwierdzono, że wymieniona część arkusza jest przygotowana do ulepszanego hartowania, które można osiągnąć przez doprowadzenie arkusza w trzeciej fazie do stanu, w którym szkło od strony powierzchni granicznej ma niższy potencjał niż w części środkowej. Również stwierdzono, że w każdym takim przypadku pierwsza faza nie ma szkodliwego wpływu na dwie następne fazy. Przy stosowaniu więcej niż jednego odwrócenia biegunowości lub nawet odwróceń biegunowości następujących z wielką częstotliwością, bardziej płaski gradient naprężeń ściskających powstaje w wyniku kolejnych par faz, w których szkło od strony powierzchni granicznej między szkłem i ośrodkiem, ma wyższy potencjał w pierwszej parze faz, lecz ma niższy potencjał w drugiej parze faz.

Wskazane jest stosowanie sposobu według wynalazku przy wytwarzaniu pola elektrycznego między zjonizowanym ośrodkiem stykającym się z dwoma strefami powierzchni przedmiotu szklanego, na przykład z dwoma przeciwległymi powierzchniami arkusza szkła. W szczególności pojedyncze odwrócenie biegunowości może być zastosowane np. do hartowania szyby pojazdu tak, że w powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej szyby wystąpią różne naprężenia.

Dyfuzja wewnętrzna jonów może odbywać się między powierzchnią szkła i ośrodkiem ciekłym tworzącym powłokę na tej powierzchni lub między kąpielą, w której zanurzona jest powierzchnia szkła, względnie między powierzchnią szkła i ośrodkiem gazowym.

Odpowiednie aktywne ośrodki ciekłe obejmują roztwory elektrolityczne, korzystnie ośrodki zawierające stopioną sól lub stopione sole.

Nadawanie różnej biegunowości faz można dokonać w odstępach czasu lub też może następować bezpośrednio jedna za drugą.

We wszystkich procesach według wynalazku jest wskazane, aby odwrócenie kierunku pola przez powierzchnię graniczną było powtórzone raz lub wiele razy. Tak więc, możliwe jest przyłożenie przemennego potencjału, przykładowo o częstotliwości około 10 Hz, lub wielokrotna zmiana biegunowości elektrod pozostawiając odstęp czasu między kolejnymi fazami procesu tak, aby dyfuzja jonów, które przeniknęły do szkła mogła przebiegać bez dodatkowej pomocy, obniżając w ten sposób zużycie mocy. Powtarzanie odwracania biegunowości ma zaletę, ponieważ w bardzo krótkim czasie można wytworzyć gradient naprężeń ściskających o mniej stromej charakterystyce. Można zastosować pola o bardzo dużej częstotliwości, na przykład pola o częstotliwościach w obszarze 100 kHz.

Zastosowanie tak dużych częstotliwości przyczynia się do skrócenia czasu obróbki i powoduje bardzo dużą jednorodność hartowania obrabianej powierzchni szkła.

Sposób według wynalazku stosuje się głównie do zastosowania w procesach chemicznego hartowania obejmujących dyfuzję wewnętrzną jonów metali alkalicznych lub jonów metali ziem alkalicznych. Szczególnie korzystnie wynalazek można zastosować do obróbki szkła o zwykłym składzie, to znaczy szkła wytworzonego z łatwo dostępnych i tanich składników, na przykład z krzemionki, sody, technicznego tlenku wapniowego i skalenia. Szkła takie można hartować przez wywołanie dyfuzji jonów litowych do szkła w celu zastąpienia jonów sodowych w temperaturze wyższej od temperatury zanikania naprężeń w szkło lub można spowodować dyfuzję jonów potasowych do szkła w celu zastąpienia jonów sodowych w temperaturze niższej od temperatury zanikania naprężeń. Jednakowoż przez zastosowanie pola elektrycznego według wynalazku wymiana jonów następuje na większej głębokości od powierzchni szkła.

Zaleta ta jest widoczna zwłaszcza przy porównaniu procesów obejmujących podstawienie jonów potasowych w miejsce jonów sodowych, przeprowadzanych bez pomocy przemennego pola elektrycznego. Przy braku pola elektrycznego jony potasowe przenikają normalnie w szkło nie głębiej niż na grubość kilku setnych mikrometra.

Przy zastosowaniu przemennego pola elektrycznego można spowodować, że przenikają one znacznie głębiej. Zgodnie z odmianą sposobu według wynalazku, związaną z podstawieniem danych jonów większymi jonami, w temperaturze poniżej temperatury zanikania naprężeń w szkło, stosowany ośrodek aktywny w temperaturze roboczej nie tylko dostarcza większych jonów, lecz również umożliwia mniejszy udział jonów mniejszych niż jony będące do wymiany.

Zaletę tej właściwości można zilustrować na przykładzie, a mianowicie do podstawienia jonów sodowych jonami potasowymi umożliwionego ośrodkiem aktywnym, który również zapewnia mniejszą proporcję jonów litowych w temperaturze roboczej. Przy przechodzeniu linii przemennego pola

elektrycznego przez powierzchnię graniczną, wywołującego oscylacyjny ruch kationów, bardzo ruchliwe jony litowe początkowo głębiej przenikają w szkło niż jony potasowe, w fazach gdy ośrodek aktywny ma większy potencjał elektryczny. Jednakże jony sodowe zostają w końcu podstawione jonami potasowymi w warstwach szkła, w których jony sodowe uległy początkowemu podstawieniu jonami litowymi. W tym procesie można przyspieszyć osiągnięcie wymaganych wyników przez utworzenie faz procesu, w których ośrodek aktywny ma niższy potencjał o dłuższym czasie trwania lub o większym natężeniu pola niż w drugiej fazie.

Stwierdzono, że podczas takiego procesu można spowodować dyfuzję do ciała szklanego różnych substancji w stanie atomowym lub cząsteczkowym, gdy znajdują się one w ośrodku aktywnym dostarczającym jonów dyfundujących do szkła.

Proces można pobudzić przez wystawienie przedmiotu ze szkła, z materiału szklanokrystalicznego lub ceramicznego na działanie fal ultradźwiękowych, co najmniej w części fazy, podczas której następuje wymiana jonów pod wpływem pola elektrycznego. Fale ultradźwiękowe sprzyjają przenikaniu jonów do przedmiotu. Skutek ten szczególnie zasługuje na uwagę i z tej przyczyny jest zwłaszcza korzystny w przypadku, gdy większe jony takie jak jony metali ziem alkalicznych mogą być wprowadzane do przedmiotu. Normalnie jony metali ziem alkalicznych nie przenikają do przedmiotu tak łatwo, jak mniejsze jony, np. jony litowe lub protony. Przy normalnym przeprowadzeniu sposobu, jak to już uprzednio opisano, nawet gdy ośrodek zawiera mniejsze jony jako dodatek do większych jonów, dyfuzji jonów większych towarzyszą jony mniejsze, lecz ilość tych małych jonów, które przenikną do przedmiotu będzie dużo większa niż ilość dużych jonów nawet wtedy, gdy ośrodek w całej ilości zawiera stosunkowo znikomy udział małych jonów. O ile wymiana jonów przebiega przy poddaniu ciała działaniu pola elektrycznego o odwracalnej biegunowości oraz fal ultradźwiękowych, dyfuzja jonów większych jest bardziej pobudzana w porównaniu z dyfuzją jonów mniejszych.

Okazało się, że szybkość dyfuzji jest porównywalnie podwyższona, stosownie do większego udziału jonów większych. A zatem wpływ fal ultradźwiękowych jest szczególnie znaczny w przypadku jonów wapniowych, barowych i strontowych jak również dla jonów cezowych i rubidowych, lecz również w tym porządku jest stopniowo mniejszy ich wpływ na dyfuzję jonów potasowych, sodowych i litowych. Ten charakterystyczny wpływ fal ultradźwiękowych jest dostrzegalny dla fal o częstotliwości od 10 do 16 kHz, i może być łatwo zmierzony przy falach częstotliwości powyżej 16 kHz i ze wzrostem częstotliwości, która może przekroczyć 10 MHz, wpływ ten jest coraz większy. Ilość jonów, które przenikają do ciała w jednostce czasu, pod wpływem fal ultradźwiękowych o danej częstotliwości zależna jest logarytmicznie od mocy fal, co będzie przedstawione dalej. Najczęściej moc fal powinna być rzędu 0,1 wata na dm².

Fale ultradźwiękowe mogą rozprzestrzeniać się prostopadłe do powierzchni rozdziału faz przez którą dokonywana jest wędrówka jonów. Przy takim rozchodzeniu fale dążą do rozszerzenia wymiany jonów na większą głębokość w przedmiocie obrabianym, sprzyjając tym samym dalszemu zmniejszeniu gradientu naprężeń. Natomiast jeśli fale rozchodzą się równolegle lub głównie równolegle względem powierzchni rozdziału faz, przez którą ma miejsce wymiana jonów, fale dążą do sprzeciwiania się lub obniżania normalnej dążności do wymiany jonowej, do hamowania jej po przeniknięciu do przedmiotu pewnej ilości jonów z ośrodka aktywnego, choćby nawet przedsięwzięto starania do utrzymania odpowiedniego stężenia jonów, które mają przenikać do przedmiotu. To korzystne działanie równoległego rozchodzenia się fal względem powierzchni rozdziału faz wzrasta zależnie od wzrostu częstotliwości fali ultradźwiękowej i mocy. Jeśli jest to pożądane można nakładać rozchodzące się fale prostopadłe i równolegle względem powierzchni granicznej, lub mogą być użyte podczas kolejnych faz hartowania chemicznego całego przedmiotu lub jego części. Jednak ze względów ekonomicznych lepiej polegać wyłącznie na równoległym rozchodzeniu się fali względem powierzchni rozdziału faz, gdy jest pożądane pokonanie „zmęczenia”, to jest dążenie do zwolnienia wymiany jonowej.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku, gdy przedmiot poddawany obróbce wystawiony jest na działanie fal ultradźwiękowych, staje się możliwa modyfikacja przedmiotu, tak, że jego zewnętrzne warstwy są pod wpływem naprężeń ścisających spowodowanych wprowadzeniem z jednej strony dużych jonów inbidowych, cezowych lub jonów metali ziem alkalicznych, np. jonów wapniowych lub strontowych, a z drugiej strony małych jonów, np. jonów litowych lub sodowych, przy czym stężenie dużych jonów jest zasadniczo większe niż stężenie małych jonów.

Fale ultradźwiękowe można wytworzyć, np. metodami elektrostrykcyjnymi lub piezoelektrycznymi lub za pomocą przetwornika z elementem z tytanianu barowego. Natomiast do wytwarzania fal o wielkich częstotliwościach można użyć metod magnetostrykcyjnych, przez nakładanie ciągłego pola magnetycznego i pola magnetycznego wielkiej częstotliwości drgającego z ściśle określoną częstotliwością, na przykład z arkusza metalu umieszczonego równolegle do powierzchni rozdziału przedmiotu i ośrodka, lub o charakterystycznej częstotliwości pręta, przykładowo pręta niklowego, umieszczonego w pobliżu brzegu przedmiotu. W ostatnim przypadku, przyjmując, że przedmiot jest płaski, na przykład płaski arkusz szkła, fale ultradźwiękowe będą rozchodzić się głównie równolegle do powierzchni wyrobu. Jeśli przedmiot styka się z cienką warstwą metalową, mogą być wytwarzane fale, których częstotliwość jest równa lub bliska częstotliwości właściwej cienkiej warstwy lub jest jej krotnością, lub których częstotliwość jest równa lub bliska częstotliwości właściwej podłoża i warstwy powłoki.

Sposób według wynalazku można zastosować do

hartowania przedmiotu ze szkła, z materiału szklanokrystalicznego lub ceramicznego, np. części arkusza szkła płaskiego lub posiadającego krzywiznę, szyby zabezpieczające lub wyroby kształtowe. Można dobrać rozmieszczenie i kształt elektrod tak, aby je dostosować do kształtu wyrobu i innych warunków. Proces hartowania można ograniczyć do dowolnie wybranego okresu czasu, do małych i leżących w pobliżu stref, przy czym jedna lub obie elektrody mogą być przemieszczane do różnej strefy lub różnych stref w okresach czasu, tak, aby różne strefy były kolejno poddawane obróbce przy oddziaływaniu pola elektrycznego, którego biegunowość odwracana jest co najmniej raz.

W produkcji szyb zabezpieczających niekiedy przydatne jest ograniczenie procesu hartowania do jednej lub wielu brzegowych stref dokoła obszaru pełnej widoczności szyby zabezpieczającej. W hartowaniu strefy lub stref brzegowych, jedną elektrodę można umieścić w zjonizowanym ośrodku aktywnym, a jedną lub wiele innych elektrod można umieścić na krawędzi szyby tak, aby linie pola elektrycznego przechodziły przez strefę lub strefy na powierzchni lub powierzchniach szkła i rozciągały się wzdłuż szkła do elektrody na brzegu arkusza. W tym przypadku szkło musi być dostatecznie ciepłe, aby miało przewodnictwo elektryczne i wymagane jest aby krawędź arkusza była raz ujemna a potem dodatnia w odniesieniu do elektrody umieszczonej w zjonizowanym ośrodku. Dyfuzja wewnętrzna jonów do jednej powierzchni arkusza lub ściany, przykładowo wyrobu kształtowego, przy danej strefie lub danych strefach, może odbywać się w polu elektrycznym wytworzonym między elektrodą stykającą się z ośrodkiem przy tej strefie lub strefach i elektrodą stykającą się z przeciwległą stroną arkusza lub ścianą w strefie obróbki. Odmienne pole elektryczne można wytworzyć między elektrodami umieszczonymi po tej samej stronie arkusza lub ściany, jak to później będzie objaśnione przykładem. W tym przypadku powierzchnia między strefami musi być elektrycznie odizolowana tak, aby linie pola elektrycznego przenikały do arkusza lub ściany powiększając tym samym wpływ hartowania.

Różne strefy wyrobu mogą być hartowane w podobny sposób pod wpływem różnych par elektrod i hartowanie może odbywać się w różnych strefach równocześnie lub kolejno. Inaczej hartowanie różnych stref może następować pod wpływem pola elektrycznego wytwarzanego między każdą z dwóch lub wielu elektrod i jedną wspólną elektrodą. Podczas hartowania różnych stref jeśli to jest potrzebne można stosować ośrodki aktywne o różnym składzie chemicznym lub stężeniu, w różnych strefach. Różne wyniki również można osiągać przez prowadzenie procesu w różnych strefach o różnych temperaturach.

Przy realizacji sposobu według wynalazku dla różnorodnego hartowania rozmaitych stref przedmiotu ze szkła, z materiału szklanokrystalicznego lub ceramicznego, na przykład szyby do pojazdu, to znaczy dla otrzymania zmiennego stopnia zahartowania jednej strefy względem innej, w celu nadania szkłu specjalnych właściwości podczas tłu-

czenia, przedmiot można poddać działaniu fal ultradźwiękowych przy hartowaniu tylko pewnych stref, lub ciało może być poddane działaniu fal ultradźwiękowych, które różnią się częstotliwością i mocą w obróbce jednej strefy w porównaniu do innych stref. Tymi sposobami kolejne małe powierzchnie przedmiotu mogą być odmiennie wzbogacone w jony o różnych średnicach.

Można również w ten sposób prowadzić dyfuzję wewnętrzną, aby nastąpiła równocześnie w różnych powierzchniach szkła lub w różnych jego strefach powierzchni, z ośrodków aktywnych w odmiennej postaci. Tak więc jedna powierzchnia arkusza szkła może być w zetknięciu z kąpielą stopionych soli a druga powierzchnia może zawierać powłokę stopionych soli i dyfuzja jonów do szkła może odbywać się z dwu ośrodków pod wpływem wspólnego, przemiennego pola elektrycznego.

Dana powierzchnia przedmiotu może stopniowo podlegać obróbce przez wprowadzenie względnego przemieszczenia przedmiotu i co najmniej jednej elektrody tak, aby kolejne strefy, kolejno przechodziły przez pole elektryczne.

Wynik hartowania uzależniony jest od natężenia pola elektrycznego, na które z kolei ma wpływ odległość między elektrodami. Podczas stopniowego hartowania danej powierzchni wyrobu jak to już uprzednio omówiono, można osiągnąć różny stopień zahartowania w zakresie tego obszaru, przez przedstawianie pary elektrod tak, aby odstęp między nimi zmieniał się podczas przebiegu procesu.

Wynalazek obejmuje również urządzenie do stosowania wyżej opisanego sposobu, które zawiera pojemnik dla ośrodka aktywnego i podporę dla przedmiotu oraz ma w pobliżu podpory umieszczoną parę elektrod i prądnicę prądu zmiennego.

Dla umożliwienia przeprowadzenia stopniowego hartowania przedmiotu na danym obszarze, korzystne jest użycie urządzenia zawierającego co najmniej jedną parę elektrod, z których co najmniej jedna jest wydrążona i umożliwia dostarczanie do powierzchni przedmiotu ośrodka aktywnego będącego źródłem jonów, które mają dyfundować do przedmiotów. Wynalazek obejmuje także urządzenie do chemicznego hartowania zawierające parę elektrod, z których jedna wykonana jest jak wyżej opisano oraz środki za pomocą których może być wytworzone między elektrodami pole o zmiennej biegunowości. Zaletą takiego urządzenia jest możliwość zmiany podczas procesu składu ciekłego ośrodka dostarczającego jonów dla dyfuzji do przedmiotu, na przykład dla podtrzymywania wyczerpywania się lub wzbogacania ośrodka w dane jony w toku procesu. Wynalazek również obejmuje urządzenie do chemicznego hartowania, zawierające parę elektrod, środki za pomocą których między elektrodami może być wytworzone pole elektryczne o zmiennej biegunowości podczas gdy elektrody stykają się ze zjonizowanymi ośrodkami na powierzchni przedmiotu poddawanego hartowaniu oraz środki do poddawania tego ciała działaniu fal ultradźwiękowych.

Wskazane jest, aby urządzenie według wynalazku zawierało elektrody zamocowane w sposób umożliwiający przemieszczanie ich względem po-

wierzchni przedmiotu, co jest korzystne dla stopniowej obróbki powierzchni danego przedmiotu. Przedmiot o krzywoliniowych powierzchniach może być obrabiany za pomocą takiego urządzenia bez potrzeby stosowania specjalnie ukształtowanych elektrod. Powierzchnie elektrod mogą być małe, np. rzędu 1 cm². Elektrody powinny być zamocowane tak, aby poruszały się wzajemnie względem siebie i względem powierzchni przedmiotu.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig 1 przedstawia urządzenie w widoku z góry, fig. 2 — urządzenie w przekroju pionowym, fig. 3 — odmianę urządzenia do chemicznego hartowania arkusza szkła. W przykładach wykonania omówiono bliżej konstrukcję tego urządzenia.

Przykład I. Krążek 1 z materiału szklano-krystalicznego wytworzony z następującego zestawu składników w procentach wagowych: Li₂O 15%, Al₂O₃ 10%, SiO₂ 50%, CaO 10%, B₂O₃ 8%, TiO₂ 7%. Krążek 1 posiadający średnicę 90 cm umieszcza się na podporze 2, w urządzeniu przedstawionym na fig. 1 i 2. Urządzenie to zawiera człon 3 obrotowy, zawierający rurę izolacyjną 4 złożoną z trzech sekcji 4', 4'', 4''', które są wyznaczone przez położenie metalowych pierścieni 5, 6 osadzonych na rurze 4.

Sekcje 4'', 4''' i pierścienie 5, 6 obracają się wspólnie napędzając ramiona 7, 8 wprowadzane są w ruch obrotowy za pomocą silnika (nie przedstawionego). Pierścienie 5, 6 poprzez szczotki 9, 10 podłączone są do źródła prądu stałego o napięciu 80 wolt. Środki (nie pokazane) wywołują stopniowy ruch ramion 7, 8 w swoich poziomych płaszczyznach, w odniesieniu do pierścienia 5, 6, gdy ramiona i pierścienie obracają się dokoła pionowej osi rury 4. Za pomocą tego obrotowego ruchu, podtrzymywane ramionami 7 i 8 odpowiednie elektrody 11, 12, przesuwane są stopniowo w stronę wymienionej osi. Wydrążone elektrody grafitowe mają otwory 13, 14 o średnicy równej 5 mm. Na elektrodach umieszczone są zbiorniki 15 i 16.

Przed uruchomieniem urządzenia człon 3 obrotowy opuszcza się na krążek 1 tak, aby zajął on położenie przedstawione na fig. 1 i 2, w którym oś rury 4 jest zgodna z osią krążka 1.

Krążek 1 utrzymywany jest w temperaturze 300°C. Zbiorniki 15, 16 napęlnia się mieszaniną 2% wagowych LiNO₃ i 98% wagowych KNO₃, która wypływa przez otwory 13, 14 elektrod podczas gdy elektrody 11, 12 przesuwają się ruchem kołowym po powierzchni krążka 1. Elektrody 11, 12 wykonują w przeciągu 3 minut dwadzieścia obrotów. Za pomocą styków szczotek odwracana jest automatycznie biegunowość elektrod, po każdym obrocie o 180° dokoła osi rury 4, i po każdym pełnym obrocie elektrod, przesuwane są do środka mechanizmem przesuwным (nie pokazanym), do takiego stopnia, że druga pierścieniowa ścieżka 21 zakreślona elektrodami na krążku 1 zachodzi na pierwszą ścieżkę 20, jak zaznaczono na fig. 1.

Obrotowe i postępowe ruchy kontynuowane są dopóki elektrody 11, 12 nie znajdują się w pobliżu

pierścieni 5, 6. Przeciwniegi strona krążka poddawana jest obróbce w ten sam sposób.

Za pomocą obróbki, drążek został zahartowany na obszarze, po którym przesunęły się elektrody. W tym obszarze krążek ma wytrzymałość na rozzerwanie przekraczającą 100 kg/mm². W środkowym obszarze o średnicy nieco większej od średnicy pierścieni 5, 6 wytrzymałość krążka wynosi tylko 23 kg/mm². Twardość powierzchni zahartowanej strefy jest według Mohsa większa niż twardość środkowej strefy niezahartowanej.

Stosując to samo urządzenie przeprowadza się inną próbę, w której elektrody dokonują tylko jednego obrotu w ciągu dziesięciu minut i na końcu tego okresu krążek poddaje się badaniu. W próbie tej, po każdym miejscu strefy kołowej przesuwa się najpierw jedna elektroda i potem druga elektroda.

Jednakowoż, nie we wszystkich miejscach obróbka jest ta sama, ponieważ miejsca znajdujące się w połowie strefy kołowej, stykają się najpierw z elektrodą ujemną, a potem z elektrodą dodatnią podczas gdy druga część strefy podlegała przeciwnej kolejności. Stwierdzono, że połowa strefy, która miała najpierw dodatni potencjał potem ujemny potencjał w odniesieniu do stopniowego ośrodka, została zahartowana z bardziej płaskim gradientem naprężeń ściskających, podczas, gdy druga część, która była najpierw ujemną a potem dodatnią w odniesieniu do stopniowego ośrodka, nie wykazuje większego ulepszenia. Te same wyniki uzyskuje się w dalszych próbach przeprowadzonych przy pomocy elektrod o zmiennych odstępach tak, aby przesuwały się po różnych powierzchniach kołowych krążka, na przykład po brzegu, wykonując tylko jeden obrót. W jeszcze innej próbie elektrody wykonują więcej niż jeden obrót, tak, aby strefa krążka która jest najpierw ujemna a potem dodatnia, mogła być potem w trzeciej fazie ponownie ujemną. W tym przypadku stwierdzono, że ta strefa zostaje zahartowana w ten sam sposób, jak strefa która była najpierw dodatnia, a potem ujemna w odniesieniu do stopniowego ośrodka.

Przykład II. Arkusz 31 szkła (fig. 3) o wymiarach 1m × 0,8 m × 0,005 m z naniesioną stałą powłoką 33 o grubości 0,5 mm i składającą się z mieszaniny KNO₃, KA i MgNO₃ poddaje się hartowaniu w płytkim zbiorniku 30 zawierającym aktywny ośrodek 32 składający się z mieszaniny LiHSO₄ i KNO₃.

Zastosowane urządzenie zawiera również porowaty walec 34, mający w przybliżeniu tę samą szerokość co arkusz 31. Arkusz szkła umieszcza się w ośrodku 32, porowaty walec 34 napelnia się czystym KNO₃ w temperaturze 350°C i toczy się go za pomocą środków (nie przedstawionych), ruchem zwrotnym po pokrytej górnej powierzchni arkusza szkła. W temperaturze panującej w zbiorniku 30 ośrodek 32 ulega stopieniu lecz warstwa 33 pokrywająca arkusz szkła pozostaje stałą. Zetknięcie z powłoką 33 walca 34, załadowanego stopionym KNO₃ podczas toczenia utrzymuje się w przeciagu pół godziny. Pod koniec tego okresu stwierdza się, że zahartowanie szkła

ogranicza się do powierzchniowych warstw arkusza. Następnie proces powtarza się z ośrodkiem 32 i walcem podłączonym do generatora 35 prądu zmiennego, który utrzymuje potencjał pola elektrycznego równy 180V i na częstotliwość 200 Hz, i pole to oddziałuje przez powierzchnię rozdziału faz między stopionymi ośrodkami i pokrytym arkuszem przy zatrzymaniu walca. Po obróbce trwającej w przybliżeniu tylko 15 minut przy szybkości wynoszącej 10 pełnych suwów walca 34 na minutę, stwierdza się, że jony potasowe przeniknęły na znaczną głębokość do górnej części arkusza i na trochę mniejszą głębokość w dolnej części arkusza a gradient naprężeń ściskających jest bardzo płaski. Jony magnezowe również przeniknęły do górnej powierzchni arkusza. Poddany obróbce arkusz ma znacznie podwyższoną wytrzymałość na rozciąganie.

Następnie, podobne arkusze poddaje się takiej samej obróbce lecz z zastosowaniem napięcia wielkiej częstotliwości (100 kHz) nałożonego na pierwotne napięcie. Próba gięcia arkusza po obróbce wykazuje wytrzymałość na zginanie równą 110 kg/mm². Najwidoczniej, w tej drugiej próbie gradient stężenia jonów potasowych i magnezowych wprowadzonych do szkła jest w mniejszym stopniu stromy niż w poprzednim przypadku, i to prawdopodobnie wpływa na większą wytrzymałość. Gdy wywoła się pęknięcie arkusza poddanego obróbce według drugiej próby, rozkłada się on na wiele małych i nie ostrych kawałków.

Przykład III. Szybę szklaną pokrywa się z wyjątkiem środkowej strefy bezpiecznej, cienką warstwą złożoną z LiCl, NaCl, LiNO₃ i KNO₃. W strefie bezpiecznej szybę zabezpieczającą pokrywa się cienką warstwą zawierającą 80% wagowych nadtlenu rubidowego i 20% wagowych NaNO₃. Wąską strefę otaczającą strefę bezpieczną i oddzielającą ją od zewnętrznej strefy pokrytej powłoką izolującą. Hartowanie chemiczne prowadzi się w temperaturze 530°C w ciągu 15 minut, przy utrzymywaniu pola elektrycznego o potencjale 30 volt i częstotliwości 5 Hz, między dwiema elektrodami; z których jedna styka się z powłoką w strefie bezpiecznej, a druga styka się z powłoką obszaru zewnętrznego. Jony potasowe przenikają do szkła w zewnętrznej strefie i następuje częściowe zahartowanie strefy bezpiecznej, wskutek wymiany jonów rubidowych z jonami sodowymi szkła. Strefa odizolowana nie ulega zahartowaniu. W porównawczych próbach otrzymuje się podobne wyniki do osiągniętych w tym przykładzie, przez takie samo prowadzenie procesu lecz z różnymi polami elektrycznymi następujących potencjałach i częstotliwościach: 30 volt 5 Hz, 20 volt 100 Hz, 10 volt 1500 Hz, 5 volt 10 kHz.

Przykład IV. Pokryty arkusz szkła w sposób podany w przykładzie II obrabia się w urządzeniu przedstawionym na fig. 3. Podczas chemicznego hartowania, do ośrodka 32 przez siatkę (nie przedstawioną) umieszczoną w dnie zbiornika wprowadza się gazowy amoniak. Jak w przykładzie II ma miejsce powierzchniowa dyfuzja jonów do szkła, przy braku przemiennego pola elektrycz-

nego. Przy zastosowaniu przemennego pola o potencjale 180 volt i o częstotliwości 200 Hz, jony potasowe i jony magnezowe dyfundują do arkusza jak w przykładzie II, to znaczy bardziej głęboko i z bardziej płaskimi gradientami i dodatkowo stwierdza się, że cząsteczki amoniaku przenikają do arkusza do tej samej głębokości jak jony potasowe. Przy podaniu obciążeniom gnącym, arkusz pęka na nieostre kawałki.

Przy traktowaniu podobnego arkusza w ten sam sposób lecz przy użyciu pola elektrycznego o potencjale 3 volt i przy częstotliwości 100 kHz, poddany obróbce arkusz wystawiono na obciążenia gnące, stwierdzono większą wytrzymałość na zginanie.

Przykład V. Używa się arkuszy szkła płaskiego o grubości 3 mm i następującym zestawie wagowym składników:

SiO ₂	80%
B ₂ O ₃	15%
Na ₂ O	5%

lepkość szkła w temperaturze 550°C wynosi $4 \cdot 10^{14}$ puazów.

Najpierw arkusze szkła podgrzewa się do temperatury 550°C, a potem umieszcza się je na kąpeli ze stopionych soli w pozycji poziomej. Dolne powierzchnie arkuszy znajdują się 1 mm poniżej powierzchni kąpeli. Górne powierzchnie arkuszy pokrywa się do grubości 2 mm powłoką z tego samego ośrodka stopionej soli, z wyjątkiem strefy obwodowej o szerokości 2 cm, która jest zabezpieczona ramą przywierającą do szkła, działającą jako zbiornik dla stopionych soli. Kąpiel z soli ma następujący skład wagowych:

LiCl	20%
KCl	10%
RbCl	20%
CzCl	20%
Ca(NO ₃) ₂	28%
CaCl ₂	20%

Elektrody o zasadniczo tych samych wymiarach, jak arkusze szkła doprowadza się do zetknięcia z solą, stykając je z górnymi i dolnymi powierzchniami arkuszy i elektrody podłącza się do źródła napięcia prądu zmiennego wynoszącego 5 volt i o częstotliwości 20 Hz.

Przeprowadza się następujące badania, wykonując każdorazowo dziesięć prób: a — bez fal ultradźwiękowych, b — z falami ultradźwiękowymi o częstotliwości 20 kHz i gęstości pola 0,3 wata/dm², c — z falami ultradźwiękowymi o częstotliwości 100 kHz i gęstości pola 0,3 wata/dm², d — z falami ultradźwiękowymi o częstotliwości 1 MHz i gęstości pola 0,3 wata/dm², e — z falami ultradźwiękowymi o częstotliwości 100 kHz i gęstości pola 1 wat/dm², f — z falami ultradźwiękowymi o częstotliwości 100 kHz i gęstości pola 5 wat/dm².

W tych sześciu rodzajach prób mierzy się zawartość następujących jonów przenikających do arkuszy: Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ca⁺⁺. Porównawcze zawartości przedstawione są w tablicy I, dla każdego z powyższych jonów podczas pierwszej mi-

nuty obróbki i odniesione do ilości jonów na jednostkę czasu i jednostkę powierzchni.

Fale ultradźwiękowe rozchodzące się prostopadle do płaszczyzny arkuszy szkła, wytwarzane są przez płytę stalową o tych samych wymiarach jak arkusze szkła, umieszczoną poziomo o 3 cm ponad arkuszami. Płyta stalowa jest podparta na czterech rogach za pomocą pionowych, cylindrycznych prętów niklowych o długości 10 cm i średnicy 2 cm. Górne końce prętów są sztywno osadzone i zaopatrzone w cewki nawinięte dokoła prętów, do tych cewek doprowadza się prąd elektryczny o wymaganej częstotliwości.

Tablica I

Porównawcze ilości przenikających jonów na jednostkę czasu i jednostkę powierzchni (za 1 przyjęto ilość jonów potasowych przenikających szkło w przeciągu 40 sekund)

jony	próba a	próba b	próba c	próba d	próba e	próba f
Li ⁺	4	5	6,2	6,5	8,2	9,3
K ⁺	1,5	3	5	7,6	6,9	7,9
Rb ⁺	0,4	2,5	4,5	7,8	6,2	7,2
Ca ⁺	0	2,2	4	7,9	6	7
Ca ⁺⁺	0	2	3,9	8	6	7

Przykład VI. Wartości podane w tablicy I uzyskane są podczas pierwszej minuty próby. Gdy próby prowadzone są dalej, zauważa się zmniejszenie ilości przenikających jonów, spowodowane zmęczeniem. Na przykład w próbie c przykładu I po 10 minutach porównawczej ilości na minutę odpowiednio było tylko jonów: Li⁺ 4,5, K⁺ 4, Rb⁺ 3,7, Ca⁺ 3,2, Ca⁺⁺ 3,1. Efekt zmęczenia w dalszym ciągu zwiększa się, gdy próba jest prowadzona dłużej niż 10 minut.

Powtarza się próbę c na podobnym arkuszu szkła, w ten sposób, że fale ultradźwiękowe o tej samej częstotliwości rozchodzą się równolegle do arkusza, na który dodatkowo padają fale ultradźwiękowe w kierunku prostopadłym. Fale ultradźwiękowe równoległe do arkusza wytwarzane są między dwoma prętami niklowymi umieszczonymi w ten sposób, że nie stykają się ze stopioną solą, lecz równolegle i w pobliżu dwu przeciwnych krawędzi arkusza. Pręty te zasilane są w ten sam sposób jak pionowe pręty podpierające płytę stalową ponad arkuszem szkła. Stwierdzono, że zapobiega się efektowi zmęczenia, a ilości jonów przenikających w okresie 1 minuty pozostały, jak podano w tablicy I dla próby c, nawet po okresie obróbki trwającym dłużej niż 1 godzinę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób chemicznego hartowania przedmiotów ze szkła, z materiału szkliskrystalicznego lub ceramicznego, **znamienny tym**, że doprowadza się do zetknięcia co najmniej część powierzchni przedmiotu z ośrodkiem aktywnym zawierającym jony, i przykładą się pole elektryczne obejmujące co najmniej część powierzchni granicznej między przedmiotem i ośrodkiem aktywnym co najmniej jeden raz w kierunku od strony przedmiotu do ośrodka

aktywnego, a następnie zmienia się kierunek pola elektrycznego na przeciwny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obydwie strony przedmiotu doprowadza się do zetknięcia z dwoma ośrodkami aktywnymi zawierającymi jony i przykładają się pole elektryczne przecinające obie powierzchnie graniczne między przedmiotem i obydwoma ośrodkami.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że dokonuje się wielokrotnej zmiany kierunku pola.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że wielokrotnej zmiany kierunku pola dokonuje się w odstępach czasu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że ośrodek aktywny w postaci kąpieli, utrzymuje się w zetknięciu z co najmniej częścią powierzchni przedmiotu.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się pole elektryczne, którego natężenie w kolejnych fazach biegunowości jest niejednakowe.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że działaniu pola elektrycznego poddaje się kolejno różne części powierzchni przedmiotu.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że różne części powierzchni przedmiotu poddaje się działaniu pól o różnych natężeniach.

9. Sposób według zastrz. 7 lub 8, **znamienny tym**, że przedmiot w postaci arkusza poddaje się działaniu pola elektrycznego wytwarzanego między jedną elektrodą stykającą się z brzegiem arkusza i drugą elektrodą stykającą się z zawierającym jony ośrodkiem aktywnym która przesuwana jest w stosunku do powierzchni arkusza.

10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że przedmiot utrzymuje się w zetknięciu z ośrod-

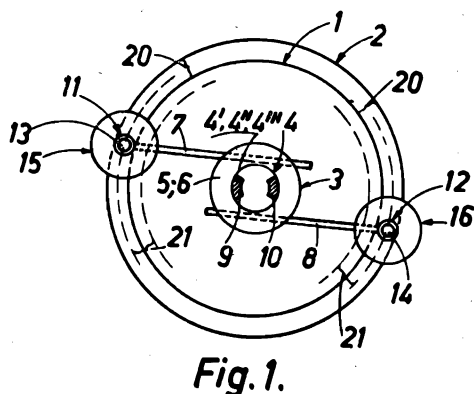


Fig. 1.

kiem zawierającym jony metali alkalicznych i prowadzi się wymianę jonów metali alkalicznych z ośrodka aktywnego na jony metali alkalicznych z przedmiotem.

11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że przedmiot poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że przedmiot poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych prostopadle do powierzchni granicznej między przedmiotem i ośrodkiem aktywnym.

13. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że przedmiot poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych równoległe do powierzchni granicznej między przedmiotem i ośrodkiem aktywnym.

14. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że stosuje się przemienne pole elektryczne o częstotliwości 3—500 cykli/godzinę.

15. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawiera zbiornik (15, 16) dla ośrodka aktywnego i podporę (2) dla przedmiotu oraz ma w pobliżu podpory umieszczoną parę elektrod (11, 12) i prądnicę prądu zmiennego (35).

16. Urządzenie według zastrz. 15, **znamiennie tym**, że co najmniej jedna z elektrod ma kształt zbiornika dla ośrodka aktywnego.

17. Urządzenie według zastrz. 15, 16, **znamiennie tym**, że ma wytwornicę fal ultradźwiękowych.

18. Urządzenie według zastrz. 15, 16, **znamiennie tym**, że ma środki mechaniczne do przesuwania co najmniej jednej z elektrod względem podpory.

19. Urządzenie według zastrz. 18, **znamiennie tym**, że jako środek mechaniczny do przesuwania elektrod posiada oś obrotową (3), na której umocowane są za pośrednictwem ramion (7, 8), elektrody (11, 12).

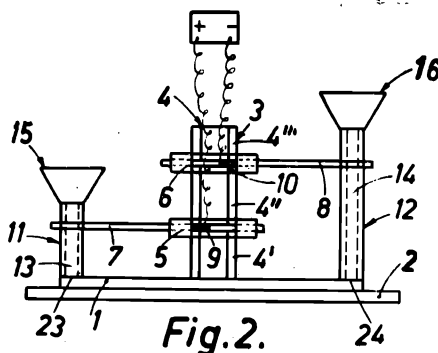


Fig. 2.

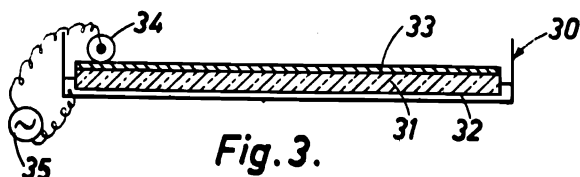


Fig. 3.