

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 884 045**

51 Int. Cl.:

**C03C 3/087** (2006.01)

**C03C 3/11** (2006.01)

**C03C 21/00** (2006.01)

**C03C 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2016 PCT/FR2016/052884**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17081396**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2016 E 16806259 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.05.2021 EP 3374324**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de materiales vítreos por polarización térmica**

30 Prioridad:

**10.11.2015 FR 1560733**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.12.2021**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (100.0%)  
3, rue Michel-Ange  
75016 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**PARAILLOUS, MAXIME;  
CARDINAL, THIERRY;  
POULON, ANGÉLINE;  
FARGIN, EVELYNE y  
DUSSAUZE, MARC**

74 Agente/Representante:

**PONTI & PARTNERS, S.L.P.**

ES 2 884 045 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de materiales vítreos por polarización térmica

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de materiales vítreos por polarización térmica con vistas a mejorar las propiedades mecánicas de los materiales tratados, especialmente de vidrios de tipo silicato sódico-cálcico. La invención se refiere también a los materiales obtenidos por este procedimiento.

**Estado de la técnica anterior**

10

**[0002]** Los vidrios de tipo silicato sódico-cálcico se usan ampliamente para la fabricación de acristalamientos activos en el edificio o de espejos solares en el marco de plantas solares de concentración. Estos vidrios pueden estar sujetos a condiciones atmosféricas difíciles y por tanto deben ser resistentes a las exigencias mecánicas del medio exterior y garantizar la durabilidad en el tiempo de sus propiedades.

15

**[0003]** En la actualidad se comercializan numerosos materiales vítreos. Hasta el momento se han llevado a cabo diferentes investigaciones con vistas a mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales. Los procedimientos de intercambios de iones (sustitución de átomos de sodio por átomos de potasio más grandes) permiten contraer la superficie del vidrio y hacerlo más duro. Este es el procedimiento usado para mejorar las propiedades mecánicas de superficie para los vidrios de las pantallas de teléfonos móviles. Algunos fabricantes han recurrido a materiales más duros como el zafiro.

20

**[0004]** Se conocen procedimientos de tratamiento de materiales vítreos de tipo silicato sódico-cálcico para mejorar las propiedades de estos materiales: Dussauze M., Rodríguez V. y col. «How does thermal polishing affect the structure of soda-lime glass?», J. Phys. Chem. C 2010, 114, 12754-12759. Este documento describe tratamientos de polarización térmica al aire o en argón y estudia las propiedades de los vidrios obtenidos. Se describen tratamientos similares en Redkov A.V. y col., J. Phys. Chem. 119 (30), 2015, 17298-17307 y Lepicard A. y col., J. Phys. Chem. 119 (40), 2015, 22999-23007

25

- 30 **[0005]** Dériano S. y col., Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 2803-2812 describe un procedimiento de tratamiento de un vidrio sódico-cálcico, comprendiendo este procedimiento un tratamiento térmico bajo un flujo gaseoso (N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> o aire). Se supone que este procedimiento conduce a un refuerzo de las propiedades mecánicas del vidrio. Como resultado de estos tratamientos, se constatan resultados de resistencia mecánica limitados, en particular un aumento de la dureza del 7 %. Este documento no menciona la durabilidad de los efectos del tratamiento, ni la mejora de la resistencia a las agresiones químicas o climáticas, o al envejecimiento.

35

**[0006]** Los vidrios de tipo silicato sódico-cálcico usados en las diferentes aplicaciones mencionadas anteriormente están sometidos generalmente a fuertes restricciones mecánicas o climáticas. Por tanto, parece necesario mejorar las propiedades mecánicas de superficie (dureza, resistencia a la abrasión, arañazos) de estos materiales vítreos. Especialmente, los materiales obtenidos por los procedimientos de la técnica anterior no permiten asegurar una resistencia mecánica y una durabilidad suficiente para las aplicaciones de tipo solar.

40

**[0007]** La invención tiene como objetivo superar las dificultades reseñadas anteriormente, y suministrar materiales vítreos, especialmente suministrar vidrios de tipo silicato sódico-cálcico, que presenten una resistencia mecánica mejorada con respecto a los vidrios de la técnica anterior, en particular una dureza y una resistencia a los golpes mejoradas, a la vez que se conservan las propiedades ópticas del material de partida, especialmente la transmisión de la luz.

45

**Resumen de la invención**

50

**[0008]** La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de un vidrio de tipo silicato que comprende óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos u óxidos de metales d<sup>10</sup> o IIIA, comprendiendo este procedimiento al menos las etapas siguientes:

55

- (a) Incorporación de nitrógeno en la superficie del vidrio,  
(b) Tratamiento de polarización térmica del material obtenido de (a), en atmósfera controlada químicamente inerte.

**[0009]** Según una realización preferida, la etapa (a) consiste en un tratamiento térmico del vidrio a una temperatura superior o igual a 150 °C en atmósfera controlada nitrogenada.

60

**[0010]** Según una realización preferida la etapa (a) consiste en un tratamiento térmico del vidrio en atmósfera controlada nitrogenada, y en la etapa (a) la temperatura es de 200 °C a 500 °C.

**[0011]** Según una realización preferida, la etapa (a) consiste en un tratamiento térmico del vidrio en atmósfera controlada nitrogenada, y en la etapa (a) la atmósfera está compuesta esencialmente por un gas elegido entre: N<sub>2</sub>,

65

NH<sub>3</sub>, opcionalmente Ar, He, o una mezcla de estos gases que comprenda al menos N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>.

**[0012]** Según una realización más preferida, en la etapa (a) la atmósfera está compuesta esencialmente por nitrógeno N<sub>2</sub>, o por una mezcla de nitrógeno y de un gas inerte elegido entre Ar y He.

5

**[0013]** Según una realización preferida, en la etapa (b) el material se mantiene a una temperatura comprendida entre 150 y 500 °C y se expone a un campo eléctrico caracterizado por una tensión comprendida entre 0,1 y 10 kV.

**[0014]** Según una realización preferida, en la etapa (b), la atmósfera controlada está compuesta esencialmente por un gas elegido entre: aire seco, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, He o una mezcla de dos o más de estos gases.

10

**[0015]** Según una realización más preferida, en la etapa (b) la atmósfera controlada está compuesta esencialmente por nitrógeno N<sub>2</sub>.

**[0016]** Según una realización más preferida, en la etapa (b) el material se mantiene a una temperatura comprendida entre 200 y 300 °C.

15

**[0017]** Según una realización preferida, el vidrio implementado presenta la composición en masa siguiente: del 0 al 40 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; del 50 al 97 % de SiO<sub>2</sub>; del 0 al 15 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; del 0 al 25 % de ZnO; del 0 al 5 % de ZrO<sub>2</sub>; del 0 al 10 % de TiO<sub>2</sub>; del 0 al 40 % de Na<sub>2</sub>O; del 0 al 40 % de Li<sub>2</sub>O; del 0 al 40 % de K<sub>2</sub>O; del 0 al 40 % de MgO; del 0 al 50 % de CaO; del 0 al 40 % de SrO; del 0 al 40 % de BaO; del 0 al 15 % de Ag<sub>2</sub>O; del 0 al 15 % de Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au<sub>2</sub>O; del 0 al 15 % de Cu<sub>2</sub>O, y al menos el 95 % en masa de los componentes, con respecto a la masa total del vidrio, se eligen entre: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO; ZrO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub>; Na<sub>2</sub>O; Li<sub>2</sub>O; K<sub>2</sub>O; MgO; CaO; SrO; BaO; Ag<sub>2</sub>O; Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Au<sub>2</sub>O; Cu<sub>2</sub>O.

20

**[0018]** Según una realización preferida, el vidrio implementado es un vidrio de la composición siguiente, definida en % en masa: del 60 al 74 % de SiO<sub>2</sub>, del 8,2 al 16,4 % de Na<sub>2</sub>O, del 3,2 al 7,40 % de CaO, del 2,8 al 4,30 % de MgO, del 0,3 al 1,20 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del 0,3 al 1,20 % de K<sub>2</sub>O y del 0,1 al 0,30 % de SO<sub>3</sub>.

25

**[0019]** La invención se refiere además a un material que puede obtenerse por el procedimiento definido anteriormente, que es un vidrio transparente polarizado y que comprende un contenido en masa de nitrógeno superior o igual al 0,1 %.

30

**[0020]** Según una realización preferida, la composición del vidrio obtenido es la siguiente, en % en masa del 60 al 74 % de SiO<sub>2</sub>, del 8,2 al 16,4 % de Na<sub>2</sub>O, del 3,2 al 7,40 % de CaO, del 2,8 al 4,30 % de MgO, del 0,3 al 1,20 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del 0,3 al 1,20 % de K<sub>2</sub>O del 0,1 al 0,30 % de SO<sub>3</sub> y del 0,1 % al 5 % de nitrógeno.

35

**[0021]** La invención se refiere además al uso del procedimiento para:

- mejorar la durabilidad de un acristalamiento, o
- mejorar la resistencia a los arañazos de una pantalla digital/táctil, o
- aumentar la resistencia a la abrasión de un espejo.

40

**[0022]** Se refiere también al uso del procedimiento para fabricar:

- un acristalamiento para edificios, o
- un espejo de panel solar, o
- una pantalla para aparatos electrónicos, o
- una fibra de vidrio.

45

**[0023]** La invención permite controlar de forma precisa la química de superficie y las propiedades mecánicas de materiales vítreos, en particular de materiales de tipo silicato sódico-cálcico. Permite mejorar los rendimientos mecánicos de los vidrios, en particular de los vidrios de tipo silicato sódico-cálcicos, que son conocidos por su uso en un gran espectro de aplicaciones.

50

**[0024]** La invención permite modificar la química de superficie de los vidrios, en particular de los vidrios de tipo silicato sódico-cálcico, reforzar sus rendimientos mecánicos de superficie, en particular mejorar la dureza así como la resistencia a los golpes a la vez que se conservan las propiedades ópticas, especialmente la transmisión de la luz, que se evalúa mediante la medida de la transmitancia. Este procedimiento es aplicable a vidrios de cualquier dimensión.

55

60

**[0025]** De forma sorprendente, se ha observado un efecto de sinergia entre las dos etapas del tratamiento, que conduce a una mejora de las propiedades mecánicas del vidrio muy superior a la que habría podido esperar el experto en la materia observando los efectos de cada una de estas etapas tomadas por separado.

**[0026]** Además, se ha constatado que el procedimiento de la invención confiere a los vidrios tratados una mejor

65

resistencia al envejecimiento. Los ensayos que evalúan la dureza de los vidrios han mostrado que esta se mantenía después de un tratamiento de envejecimiento climático/químico, mientras que los vidrios de la técnica anterior, sometidos al mismo ensayo de envejecimiento, presentan una degradación muy significativa de sus propiedades mecánicas.

5

**[0027]** Esta resistencia al envejecimiento no era en modo alguno previsible a partir de la lectura de la técnica anterior.

**Descripción detallada**

10 **[0028]** La invención se refiere al campo de los materiales para la óptica así como a los campos de aplicación de los productos de la industria del vidrio. De forma no limitativa, estos vidrios tienen aplicaciones en los campos del acristalamiento de edificios, en la fabricación de espejos para energía solar, de pantallas para aparatos electrónicos (tabletas, pantallas de móviles...) y de fibras ópticas.

15 Materiales de partida:

**[0029]** Los vidrios usados son de tipo silicato. Comprenden ventajosamente óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos u óxidos de metales d<sup>10</sup> y IIIA, como por ejemplo óxidos de Na, Li, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al. En particular, la invención se refiere a los silicatos sódico-cálcicos.

20

**[0030]** Los vidrios usados como materiales de partida presentan ventajosamente la composición en masa siguiente:

- 25 ○ del 0 al 40 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- del 50 al 97 % de SiO<sub>2</sub>
- del 0 al 15 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- del 0 al 25 % de ZnO
- del 0 al 5 % de ZrO<sub>2</sub>
- del 0 al 10 % de TiO<sub>2</sub>
- 30 ○ del 0 al 40 % de Na<sub>2</sub>O
- del 0 al 40 % de Li<sub>2</sub>O
- del 0 al 40 % de K<sub>2</sub>O
- del 0 al 40 % de MgO
- del 0 al 50 % de CaO
- 35 ○ del 0 al 40 % de SrO
- del 0 al 40 % de BaO
- del 0 al 15 % de Ag<sub>2</sub>O
- del 0 al 15 % de Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au<sub>2</sub>O
- del 0 al 15 % de Cu<sub>2</sub>O

40

**[0031]** Ventajosamente, al menos el 95 % en masa de los componentes, con respecto a la masa total del vidrio, se elige entre: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO; ZrO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub>; Na<sub>2</sub>O; Li<sub>2</sub>O; K<sub>2</sub>O; MgO; CaO; SrO; BaO; Ag<sub>2</sub>O; Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Au<sub>2</sub>O; Cu<sub>2</sub>O.

45 **[0032]** Otras especies no mencionadas en la lista anterior pueden representar hasta el 5 % en masa con respecto a la masa total del vidrio.

**[0033]** Ventajosamente, los vidrios de la invención comprenden del 50 al 97 % en masa de SiO<sub>2</sub> y del 3 al 50 % en masa de componentes elegidos entre los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y los óxidos de metales d<sup>10</sup> y IIIA.

50

**[0034]** Según una variante preferida, los vidrios de la invención comprenden del 55 al 80 % de SiO<sub>2</sub>, y del 20 al 45 % en masa de componentes elegidos entre los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, entendiéndose que otras especies pueden representar hasta el 5 % en masa con respecto a la masa total del vidrio.

55 **[0035]** Su composición se define ventajosamente en % en masa: del 60 al 74 % de SiO<sub>2</sub>, del 8,2 al 16,4 % de Na<sub>2</sub>O, del 3,2 al 7,40 % de CaO, del 2,8 al 4,30 % de MgO, del 0,3 al 1,20 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del 0,3 al 1,20 % de K<sub>2</sub>O y del 0,1 al 0,30 % de SO<sub>3</sub>, entendiéndose que otras especies no mencionadas en esta lista pueden representar hasta el 5 % en masa con respecto a la masa total del vidrio.

60 **[0036]** De forma preferida, su composición se define en % en masa: del 60 al 74 % de SiO<sub>2</sub>, del 8,2 al 16,4 % de Na<sub>2</sub>O, del 3,2 al 7,40 % de CaO, del 2,8 al 4,30 % de MgO, del 0,3 al 1,20 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del 0,3 al 1,20 % de K<sub>2</sub>O y del 0,1 al 0,30 % de SO<sub>3</sub>, y al menos el 98 %, mejor aún, al menos 99 %, en masa de los componentes, con respecto a la masa total del vidrio, forman parte del grupo constituido por: SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O y SO<sub>3</sub>.

65 **[0037]** En general, el material de partida tiene una composición sustancialmente homogénea.

**[0038]** La invención consiste en un procedimiento que comprende al menos dos etapas que se aplica al material de partida descrito anteriormente.

5 Procedimiento de tratamiento:

- Etapas (a):

10 **[0039]** La etapa (a) consiste en la incorporación de nitrógeno a la superficie, o en la superficie, del vidrio. Una introducción de nitrógeno en la superficie significa, según la invención, que después del tratamiento el nitrógeno está presente especialmente en los 100 nm a 1 µm de espesor en la superficie del vidrio. Los átomos de nitrógeno se introducen en el vidrio, en superficie, por uno de los medios siguientes:

Según una primera variante, se puede bombardear la superficie del vidrio con un haz de iones nitrógeno. Para ello se puede usar por ejemplo un bombardeo iónico.

15 **[0040]** Según una segunda variante, preferida, de la invención, la etapa (a) consiste en un tratamiento térmico del vidrio en atmósfera controlada nitrogenada.

20 **[0041]** Un primer tratamiento térmico se realiza a temperaturas superiores o iguales a 150 °C pero inferiores a la temperatura de transición vítrea del vidrio, que es de 575 °C. Preferentemente, el tratamiento térmico se realiza a temperaturas superiores o iguales a 200 °C e inferiores o iguales a 550 °C. Más preferentemente todavía, el tratamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 250 y 450 °C.

25 **[0042]** Para la realización de este tratamiento térmico, el material se coloca en atmósfera controlada nitrogenada. Por atmósfera controlada nitrogenada se entiende una atmósfera compuesta por gases elegidos entre: N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, y opcionalmente gases químicamente inertes, preferentemente una atmósfera compuesta esencialmente por un gas elegido entre: N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, y opcionalmente Ar, He, o una mezcla de estos gases que comprende al menos N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>.

30 **[0043]** Por «compuesta esencialmente por» se entiende que al menos el 98 % en volumen del entorno del vidrio está compuesto por el gas o los gases elegidos, mejor todavía al menos el 99 %, preferentemente sustancialmente el 100 %.

35 **[0044]** Preferentemente, la atmósfera comprende menos del 1 % de gases reactivos como vapor de agua (H<sub>2</sub>O) u oxígeno (O<sub>2</sub>). Ventajosamente, comprende menos de 500 ppm de gases reactivos como vapor de agua u oxígeno, mejor todavía menos de 200 ppm y de forma preferida menos de 100 ppm.

40 **[0045]** Preferentemente, el tratamiento térmico se realiza en atmósfera compuesta esencialmente por nitrógeno (N<sub>2</sub>) o por una mezcla de nitrógeno y de un gas inerte tal como Ar o He.

**[0046]** El tratamiento térmico se realiza en un recinto cerrado de forma que permita el control de la atmósfera. Este recinto cerrado puede ser un horno o una estufa. Puede tratarse de un recinto térmicamente aislado y provisto de una placa calefactora. De forma alternativa, el tratamiento térmico puede realizarse por medio de un rayo láser.

45 **[0047]** La duración del tratamiento térmico en atmósfera controlada debe ser suficiente para permitir la incorporación de átomos de nitrógeno en la superficie del vidrio. Está adaptada en función de medios implantados para provocar una elevación de la temperatura del vidrio. Por ejemplo, si se usa un láser para calentar el vidrio, la temperatura pretendida se alcanza casi instantáneamente y el tratamiento puede ser del orden del minuto. Si se implementa un recinto calefactor de tipo estufa por ejemplo, el tratamiento debe durar un tiempo suficiente para que  
50 la superficie del vidrio haya alcanzado la temperatura pretendida, en este caso, la duración del tratamiento puede ser del orden de la hora, por ejemplo es de al menos una hora, preferentemente de 5 a 50 horas, ventajosamente de 10 a 40 horas.

55 **[0048]** El tratamiento térmico puede aplicarse a la totalidad del material o a una parte solo del material, por medio de un láser que permite crear especialmente una elevación de temperatura en una zona definida.

**[0049]** Después del tratamiento, el material se lleva a temperatura ambiente, siempre en atmósfera controlada.

60 **[0050]** Como resultado de la etapa (a), el material obtenido puede almacenarse, sin precauciones especiales, en particular al aire libre, antes de su implementación en la etapa (b).

**[0051]** El procedimiento de la invención da acceso a un vidrio cargado con átomos de nitrógeno en la superficie. En la técnica anterior se conocen vidrios nitrurados, que comprenden nitrógeno distribuido de forma sustancialmente uniforme en la masa del vidrio, pero son irisados, no transparentes, lo que no permite su implementación en las  
65 aplicaciones pretendidas (en particular, paneles y reflectores solares, pantallas de aparatos electrónicos).

- Etapa (b):

5 **[0052]** A continuación se aplica un tratamiento térmico asistido por campo eléctrico al material obtenido como resultado de la etapa (a).

10 **[0053]** El segundo tratamiento de polarización térmica se realiza a temperaturas superiores o iguales a 100 °C pero inferiores a la temperatura de transición vítrea del vidrio, que es de 575 °C. Preferentemente, el tratamiento de polarización térmica se realiza a temperaturas superiores o iguales a 150 °C e inferiores o iguales a 500 °C. Preferentemente el tratamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 200 y 300 °C.

15 **[0054]** Para la realización de este segundo tratamiento, el material se coloca en atmósfera controlada. Por atmósfera controlada se entiende una atmósfera químicamente inerte en las condiciones de polarización térmica, preferentemente una atmósfera compuesta esencialmente por un gas elegido entre: aire seco, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar o una mezcla de dos o más de estos gases.

20 **[0055]** Por «compuesta esencialmente por» se entiende que al menos el 98 % en volumen del entorno del vidrio está compuesto por el gas o los gases elegidos, mejor todavía al menos el 99 %, preferentemente sustancialmente el 100 %.

25 **[0056]** Preferentemente, la atmósfera comprende menos del 1 % de vapor de agua (H<sub>2</sub>O). Ventajosamente, comprende menos de 500 ppm de vapor de agua, mejor todavía menos de 200 ppm y de forma preferida menos de 100 ppm.

30 **[0057]** Preferentemente, el tratamiento de polarización térmica se realiza en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>). Según esta variante preferida, se constata un aumento más importante de la dureza.

35 **[0058]** El tratamiento de polarización térmica debe efectuarse también en atmósfera controlada en un recinto perfectamente hermético. El control de esta atmósfera es uno de los parámetros que desempeña un papel primordial en la calidad del tratamiento de polarización térmica.

40 **[0059]** El vidrio se expone a un campo eléctrico caracterizado por una tensión comprendida entre 0,1 y 10 kV, mejor de 0,2 a 7 kV, preferentemente de 0,5 a 5 kV.

45 **[0060]** Durante el procedimiento de polarización térmica, el material se coloca entre dos electrodos. El procedimiento de polarización térmica se desarrolla en atmósfera no reactiva, o electrodo cerrado («blocking electrode», en inglés).

50 **[0061]** Los electrodos pueden estar directamente en contacto con el vidrio. Es posible efectuar el mismo tratamiento sin contacto directo con el ánodo. La distancia entre el ánodo y el vidrio debe estar controlada y preferentemente ser inferior o igual a 300 μm. El tratamiento de polarización térmica puede efectuarse también por medio de dos electrodos que se desplazan sin contacto en la superficie del vidrio.

55 **[0062]** La duración del tratamiento de polarización térmica es de 1 minuto a 5 horas, preferentemente de 5 minutos a 2 horas, ventajosamente de 20 minutos a 60 minutos.

60 **[0063]** Como en la etapa (a), la duración del tratamiento de la etapa (b) depende de los medios implementados para provocar la elevación de temperatura. El experto en la materia sabe adaptar esta duración en función de la velocidad de acceso a la temperatura de tratamiento elegida.

65 **[0064]** A continuación se lleva el vidrio a temperatura ambiente mientras se mantiene el campo eléctrico, y siempre en atmósfera controlada. Una vez que el sistema ha alcanzado la temperatura ambiente, la tensión se reduce hasta 0 V. Se lleva a cabo así el tratamiento de polarización térmica.

**[0065]** El tratamiento térmico puede aplicarse a la totalidad del material o a una parte solo del material, por medio de un láser que permite crear especialmente una elevación de temperatura en una zona definida.

Material obtenido del tratamiento:

60 **[0066]** Este procedimiento de polarización térmica permite modificar la química de superficie del material. Aplicando esta diferencia de potencial en el vidrio, los átomos de sodio cargados positivamente migran al centro del material. Con el fin de respetar la neutralidad de las cargas, el material reformará de forma natural, en atmósfera controlada, los enlaces Si-O-Si. En la superficie extrema se crea una capa de sílice dopada. Este tratamiento permite aumentar los rendimientos mecánicos en superficie, especialmente en microindentación y en nanoindentación. Los diferentes parámetros del sistema (atmósfera, temperatura, tensión aplicada, duración) permiten controlar el espesor y la química de la capa de sílice en superficie. El procedimiento es estable en el tiempo y reproducible.

**[0067]** Durante el procedimiento de polarización térmica, el vidrio se somete a dos acontecimientos químicos. El tratamiento térmico suministra energía a los átomos, dándoles así una mayor capacidad de moverse dentro de la estructura cristalográfica del vidrio. Así sucede especialmente en las especies presentes dentro del vidrio que tienen 5 movilidades y coeficientes de difusión elevados: las especies alcalinas como: Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup>. Cuanto más elevada es la temperatura de polarización, mayor es la movilidad de estos iones. La polarización inducida por el campo eléctrico hace migrar las especies alcalinas dentro del material. La migración de estas especies alcalinas, cargadas positivamente, conlleva la creación de una capa en la superficie extrema (de unos centenares de nanómetros a varios micrómetros), pobre en especies alcalinas. Esta capa se denomina zona de depleción. El mantenimiento de la 10 diferencia de potencial durante el nuevo descenso en temperatura permite conservar la zona de depleción.

**[0068]** Con el fin de compensar la partida de estas especies cargadas positivamente pueden producirse dos mecanismos de recombinación (también denominados mecanismos de compensación): La matriz del vidrio, compuesta por una red de enlaces químicos entre los átomos de oxígeno y de silicio, puede 15 reorganizarse, reestructurarse y formar así una capa de sílice SiO<sub>2</sub> en la superficie extrema. Este mecanismo de recombinación se produce durante el tratamiento en atmósfera reactiva y en atmósfera no reactiva.

**[0069]** Cuando el tratamiento de polarización se efectúa en presencia de iones H<sup>+</sup>, especialmente en presencia de agua, la compensación de las especies alcalinas positivas puede hacerse por inyección en el vidrio de otras 20 especies cargadas positivamente, presentes en la atmósfera, que toman el lugar de las especies alcalinas en la malla cristalográfica y así compensan sus partidas. Los átomos de hidrógeno H<sup>+</sup> presentes en el aire se inyectan directamente en el vidrio durante el tratamiento y compensan la migración de las especies alcalinas. Este fenómeno no puede tener lugar en el caso de la invención en el que la polarización se realiza en una atmósfera inerte como argón o nitrógeno ya que estas especies H<sup>+</sup> no están presentes.

**[0070]** En el procedimiento de la invención, al realizarse el tratamiento de polarización en ausencia de iones H<sup>+</sup>, la reestructuración de la red conlleva la creación de una capa de sílice SiO<sub>2</sub> de varios centenares de nanómetros en la superficie extrema. Esta configuración experimental del tratamiento de polarización térmica es responsable de la mejora notable de las propiedades mecánicas del vidrio. Además, el pretratamiento en nitrógeno de la superficie del 30 vidrio permite una mejora notable de las propiedades mecánicas.

**[0071]** En comparación con los materiales de la técnica anterior en los que se ha aplicado un único tratamiento de polarización térmica, los materiales obtenidos por el procedimiento de la invención se distinguen por la presencia de nitrógeno en la superficie del material. 35

**[0072]** La invención se refiere también a los materiales que pueden obtenerse por el procedimiento de la invención, que se caracterizan por su composición particular: Se trata de materiales de tipo silicato. Comprenden ventajosamente óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos u 40 óxidos de metales d<sup>10</sup> o IIIA, como por ejemplo óxidos de Na, Li, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al. En particular, la invención se refiere a vidrios de tipo silicato sódico-cálcico polarizados y que comprenden un contenido de nitrógeno superior o igual al 0,1 % en masa.

**[0073]** Este nitrógeno está presente especialmente en los 100 nm a 1 μm de espesor en la superficie del vidrio.

**[0074]** Como los materiales de la técnica anterior se han sometido simplemente a un tratamiento de polarización en atmósfera controlada no presentan esta característica. 45

**[0075]** El nitrógeno puede estar presente en el material en forma de nitruro o de oxinitruro.

**[0076]** Los materiales de la invención son ventajosamente vidrios transparentes, en el espectro visible, el UV y los IR. 50

**[0077]** Por transparente en el sentido de la presente invención se entiende una transmisión superior al 80 % entre 350 nm y 2.500 nm. 55

**[0078]** Los materiales de la invención se eligen ventajosamente entre aquellos cuya composición está definida por:

- del 0 al 40 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 60 ○ del 50 al 97 % de SiO<sub>2</sub>
- del 0 al 15 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- del 0 al 25 % de ZnO
- del 0 al 5 % de ZrO<sub>2</sub>
- del 0 al 10 % de TiO<sub>2</sub>
- 65 ○ del 0 al 40 % de Na<sub>2</sub>O

- o del 0 al 40 % de  $\text{Li}_2\text{O}$
- o del 0 al 40 % de  $\text{K}_2\text{O}$
- o del 0 al 40 % de  $\text{MgO}$
- o del 0 al 50 % de  $\text{CaO}$
- 5 o del 0 al 40 % de  $\text{SrO}$
- o del 0 al 40 % de  $\text{BaO}$
- o del 0 al 15 % de  $\text{Ag}_2\text{O}$
- o del 0 al 15 % de  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}_2\text{O}$
- o del 0 al 15 % de  $\text{Cu}_2\text{O}$
- 10 o del 0,1 % al 5 % de nitrógeno.

**[0079]** Ventajosamente, al menos el 95 % en masa de los componentes, con respecto a la masa total del vidrio, se elige entre:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZnO}$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{Li}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{CaO}$ ;  $\text{SrO}$ ;  $\text{BaO}$ ;  $\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Au}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; nitrógeno.

15

**[0080]** Otras especies no mencionadas en la lista anterior pueden representar hasta el 5 % en masa con respecto a la masa total del vidrio.

**[0081]** Ventajosamente, los vidrios de la invención comprenden del 50 al 97 % en masa de  $\text{SiO}_2$ , del 3 al 50 % en masa de componentes elegidos entre los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, del 0,1 % al 5 % en masa de nitrógeno.

20

**[0082]** Según una variante preferida, los vidrios de la invención comprenden, en % en masa, del 55 al 80 % de  $\text{SiO}_2$ , del 20 al 45 % de componentes elegidos entre los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, y del 0,1 % al 5 % de nitrógeno, entendiéndose que otras especies pueden representar hasta el 5 % en masa con respecto a la masa total del vidrio.

25

**[0083]** El nitrógeno puede estar presente especialmente en forma de nitruro, por ejemplo con la creación de enlaces Si-N, Al-N, o de oxinitruro por ejemplo con la creación de enlaces Si-O-N, Al-O-N, siendo estos ejemplos no limitativos.

30

**[0084]** La composición del material de la invención se define ventajosamente, en % en masa: del 60 al 74 % de  $\text{SiO}_2$ , del 8,2 al 16,4 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , del 3,2 al 7,40 % de  $\text{CaO}$ , del 2,8 al 4,30 % de  $\text{MgO}$ , del 0,3 al 1,20 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , del 0,3 al 1,20 % de  $\text{K}_2\text{O}$  y del 0,1 al 0,30 % de  $\text{SO}_3$  y del 0,1 % al 5 % de nitrógeno, entendiéndose que otras especies no mencionadas en esta lista pueden representar hasta el 5 % en masa con respecto a la masa total del vidrio.

35

**[0085]** De forma preferida al menos el 98 %, mejor todavía, al menos el 99 %, en masa de los componentes, con respecto a la masa total del vidrio, forman parte del grupo constituido por:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ , N.

40

**[0086]** La polarización del vidrio puede controlarse: la medida más apropiada es el control de la zona de depleción de los iones móviles. Esta medida puede realizarse por análisis químico de superficie especialmente por microsonda de Castaing, espectroscopia Auger o GDOES (de: «Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy» o espectroscopia de emisión óptica de descarga luminiscente) Puede acompañarse de una medida de generación de segundo armónico que permite poner de relieve el campo eléctrico enterrado que es una consecuencia directa del tratamiento de polarización. El análisis de la generación de segundo armónico se describe por ejemplo en Dussauze M., Rodríguez V. y col. «How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass?», J. Phys. Chem. C 2010, 114, 12754-12759.

45

**[0087]** El procedimiento de la invención es especialmente interesante en el campo de los materiales para la óptica y más en general en todos los campos de aplicación de la industria del vidrio.

50

**[0088]** Por ejemplo, esta invención encuentra aplicación en los campos siguientes:

- 55 - Mejora de la durabilidad de los acristalamientos,
- Mejor resistencia a los arañazos de las pantallas digitales/táctiles,
- Aumento de la resistencia a la abrasión de los espejos.

**[0089]** La invención se refiere también al uso de un vidrio tal como se define anteriormente, por ejemplo como acristalamiento de edificios, espejo de panel solar, pantalla para aparatos electrónicos (tabletas, pantallas de móviles...) o fibra óptica.

60

**[0090]** La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de un acristalamiento de edificios, de un espejo de panel solar, de una pantalla para aparatos electrónicos (tabletas, pantallas de móviles...), o de una fibra óptica, comprendiendo este procedimiento el tratamiento de un vidrio según las etapas del procedimiento que se ha

65

descrito anteriormente.

Figuras:

5 **[0091]**

Figura 1: representación esquemática de un montaje de polarización térmica

Figura 2: gráfico que ilustra la segunda etapa del procedimiento de la invención

Figura 3: Representación gráfica de la evolución de la dureza Knoop (ordenada) en función de la carga (abscisa en gramos-fuerza gf) para un vidrio sódico-cálcico de referencia (■), un vidrio sódico-cálcico templado en N<sub>2</sub> (●), un vidrio sódico-cálcico polarizado térmicamente en N<sub>2</sub> (▲) y un vidrio sódico-cálcico templado en N<sub>2</sub> y después polarizado térmicamente en N<sub>2</sub> (▼).

10

Figura 4: Evolución de la nanodureza Berkovich (ordenada en GPa) en función de la carga (abscisa en mN) para un vidrio sódico-cálcico de referencia (■), un vidrio sódico-cálcico templado en N<sub>2</sub> (●), un vidrio sódico-cálcico polarizado térmicamente en N<sub>2</sub> (▲) y un vidrio sódico-cálcico templado en N<sub>2</sub> y después polarizado térmicamente en N<sub>2</sub> (▼).

15

Figuras 5a y 5b: Fotografías de microscopia óptica de los estados de superficie después de los ensayos climáticos  
Plano de las fotografías de la figura 5a:

A1	B1
A2	B2

Plano de las fotografías de la figura 5b:

20

A3	B3
A4	B4

A1: vidrio de referencia, B1: vidrio de referencia después de tratamiento climático; A2: vidrio de referencia templado en N<sub>2</sub> y después polarizado térmicamente en N<sub>2</sub>, B2: vidrio A2 después de tratamiento climático; A3: vidrio de referencia polarizado térmicamente al aire, B3: vidrio A3 después de tratamiento climático; A4: vidrio de referencia polarizado térmicamente en N<sub>2</sub>, B4: vidrio A4 después de tratamiento climático.

25

Figura 6: Evolución de la dureza Knoop (ordenada) en función de la carga (abscisa, en gf) de un vidrio sódico-cálcico: vidrio de referencia polarizado térmicamente en N<sub>2</sub> (■), vidrio de referencia polarizado térmicamente en N<sub>2</sub> y después sometido a un ciclo de envejecimiento climático (●)

30

Figura 7: Evolución de la dureza Knoop (ordenada) en función de la carga (abscisa, en gf) de un vidrio sódico-cálcico: vidrio de referencia templado en N<sub>2</sub> y después polarizado térmicamente en N<sub>2</sub> (■); vidrio de referencia templado en N<sub>2</sub> y después polarizado térmicamente en N<sub>2</sub> después de ensayos climáticos (●).

**Parte experimental:**

35 **I- Material y procedimientos:**

1-Materiales implementados:

**[0092]**

El vidrio usado (vidrio sódico-cálcico de referencia) es un vidrio disponible comercialmente en la empresa Menzel-Glaser. Su composición en masa es la siguiente: 72,2 % de SiO<sub>2</sub>, 14,3 % de Na<sub>2</sub>O, 6,4 de CaO, 4,3 % de MgO, 1,2 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,2 % de K<sub>2</sub>O y 0,3 % de SO<sub>3</sub>, siendo los % porcentajes en masa.

40

**[0093]**

Se usó una muestra de 1 mm de espesor (dimensión del orden de 1 cm<sup>2</sup>).

45 2- Equipo:

**[0094]**

El tratamiento se realizó en un recinto descrito anteriormente.

**[0095]**

El montaje de polarización térmica se divide en tres partes:

50

- Un recinto hermético que permite un control de la atmósfera (vacío primario, secundario, aire seco, argón, nitrógeno)
- Un sistema de calentamiento por contacto. Los elementos calefactores se insertan en una pieza de inconel que sirve también de cátodo. El control de la temperatura se efectúa mediante un termopar situado en la pieza de inconel.
- Una fuente de alta tensión de 0 a 15 kV.

55

- El ánodo y el cátodo están situados enfrentados. El cátodo está conectado a un picoamperímetro de marca Keithley®. Un electrodo de control en la periferia del cátodo permite reunir las corrientes de superficie y asegurar la medida de la corriente a través de la muestra por el picoamperímetro.

3- Procedimientos de evaluación de las propiedades del material:

**[0096]**

- 5 - Evaluación de la dureza: Para la nanoindentación se usó una punta de tipo Berkovitch (NT600 nanoindenter MicroMaterials Limited). Para la microindentación se usó punta de tipo Knoop equipada con aparatos LEICA VMHT AUTO®.
- Análisis químico: Se usó un aparato GD-Profilers 2 (HORIBA Jobin Yvon®) para obtener los perfiles de análisis químico.
- 10 - Evaluación de la transmitancia: Cary 5000 Varian® UV/VIS/NIR- Análisis XPS: Los análisis XPS se efectuaron en un aparato Thermo VG Scientific ESCALAB® 220 iXL espectrómetro equipado con una fuente monocromática A1 K $\alpha$ X (1486,6 eV). Las muestras se colocan en una cámara de ultra-vacío (UHV, 10<sup>-9</sup> mbar) a temperatura ambiente. Los datos recogidos se conforman con una combinación gaussiana-lorentziana para la modelización. Para tratar los datos se usa el software AVANTAGE® de Thermofisher Scientific.
- 15 - SHG: Se usó un procedimiento de acoplamiento microSHG con el fin de sondear la generación de segundo armónico. El aparato usado es un espectrómetro Raman confocal HR800 Horiba/Jobin-Yvon® con una fuente láser. La fuente usada para medir la señal de segundo armónico es un láser de picosegundos EKSPLA® PL2200 que emite en una longitud de onda de 1.064 nm.
- 20 **[0097]** El microscopio está equipado con una platina motorizada (x, y, z) que permite realizar análisis 3D con una resolución espacial del orden del micrómetro. El haz incidente polarizado está focalizado en la superficie de la muestra por un objetivo en el infrarrojo cercano (de 50x o 100x). La luz retrodifundida es captada por este mismo objetivo y se redirige hacia el analizador. Este analizador permite seleccionar la polarización de análisis. El haz así polarizado se dirige en una red y después en la cámara CCD lo que permite seleccionar la intensidad de segundo
- 25 armónico. Este procedimiento permite acceder a la localización del campo eléctrico dentro del material por la identificación de la zona que presenta el fenómeno de segundo armónico (ref. V. Rodríguez, D. Talaga, F. Adamietz, J.L. Bruneel, M. Couzi, Chem. Phys. Lett. 2006, 431, 190).

- Ensayos de envejecimiento climático:

30

**[0098]** Se efectuaron análisis en recinto climático con el fin de simular diferentes atmósferas, de evaluar la durabilidad química y de acelerar el envejecimiento de los revestimientos. El procedimiento empleado permite evaluar la resistencia del procedimiento en condiciones reales de uso exterior.

35 **[0099]**

El protocolo de envejecimiento climático está compuesto por las fases siguientes:

1) Una fase A de pulverización en el vidrio de una solución salina al 1 % de cloruro de sodio (pH 6,5 a 7,1) durante un tiempo de 3 veces 24 horas que cae sobre las muestras a una velocidad de 2,0 a 4,0 ml / 80 cm<sup>2</sup> / hora.

40 2) Una fase B de aumento de la temperatura de 25 °C a 50 °C aumentando el % de humedad en el recinto del 70 al 95 % de una duración de 3 veces 24 horas.

3) Una fase C de choque térmico de -15 °C a 50 °C de una duración de 24 horas.

**[0100]** Un ciclo completo consiste en la repetición de seis ciclos durante un tiempo total de 6 semanas. Un ciclo dura 7 días y está compuesto por la secuencia siguiente A-B-A-C-A-B-B.

45

**II- Ejemplos**

**[0101]** El tratamiento realizado incluye dos etapas: la primera etapa es un tratamiento térmico del vidrio en atmósfera de nitrógeno. La segunda etapa es un tratamiento de polarización térmica en atmósfera controlada, inerte

50 químicamente.

1- Etapa (a): Tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno

**[0102]** El tratamiento se realizó en un tubo de mulita a una temperatura cercana a 400 °C en atmósfera controlada en nitrógeno (N<sub>2</sub>) durante 24 horas. El tratamiento se realiza a una temperatura próxima a la temperatura de transición vítrea del vidrio sódico-cálcico con el fin de convertir la superficie del vidrio en reactiva a la atmósfera del recinto. Los tratamientos realizados a 300 °C, 350 °C y 400 °C han proporcionado los mismos resultados. Las rampas de subida y de bajada de temperatura son del orden de 15 °C/minuto.

60 **[0103]** El vidrio parcialmente nitrurado en la superficie experimenta a continuación el tratamiento de polarización térmica.

2- Etapa (b): Tratamiento de polarización térmica en atmósfera de nitrógeno

65 **[0104]** El tratamiento de polarización térmica, (denominado «thermal poling» en inglés) es un procedimiento de

tratamiento térmico controlado, asistido por un campo eléctrico. El experimento se desarrolla en un recinto cerrado en atmósfera controlada, con electrodo cerrado, en argón o en N<sub>2</sub>. La ausencia de control de esta atmósfera (fuga, problemas de estanqueidades, caudalímetros) puede conllevar mecanismos químicos indeseables que alteran las propiedades mecánicas del vidrio.

5

**[0105]** El tratamiento de polarización térmica se realizó mediante elevación de la temperatura de la muestra colocada entre dos electrodos y la aplicación de una diferencia de potencial como se ilustra en la figura 1: La muestra de vidrio 1 se coloca entre el ánodo 2 y el cátodo 3, colocándose el conjunto en una placa calefactora 4. El conjunto se coloca en un recinto cerrado (no representado). Los dos electrodos están conectados a un generador de tensión 5.

10

**[0106]** La temperatura se eleva progresivamente a la temperatura de polarización térmica en una gama de 200 a 300 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se aplica una tensión en una gama de 1,0 a 3,0 kV. El tratamiento de polarización térmica dura de 20 a 60 minutos. A continuación se lleva la temperatura a temperatura ambiente mientras que la tensión se mantiene siempre a la tensión de polarización térmica del experimento. Una vez que el sistema alcanza la temperatura ambiente, la tensión se reduce hasta 0 V. Se obtiene así el tratamiento de polarización térmica.

15

**[0107]** La figura 2 ilustra gráficamente la segunda etapa del procedimiento de la invención: la temperatura (ordenada) se eleva progresivamente (la escala de tiempo se representa esquemáticamente en abscisas) hasta el umbral deseado, y después se aplica una tensión, representándose esta etapa en la zona sombreada, y finalmente se reduce la temperatura hasta el valor ambiente y se lleva la tensión eléctrica a 0 V.

20

### III- Caracterización:

#### **[0108]**

25 - Evaluación de la dureza: Se comparó la evolución de la nanodureza Berkovitch en función de la carga para:

- El vidrio sódico-cálcico de referencia (comparativo).
- Un vidrio obtenido por aplicación al vidrio sódico-cálcico de referencia del tratamiento descrito anteriormente Etapa (a): Tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>) (comparativo).
- 30 • Un vidrio obtenido por aplicación al vidrio sódico-cálcico de referencia del tratamiento descrito anteriormente Etapa (b): Tratamiento de polarización térmica en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>) (comparativo).
- Un vidrio obtenido por aplicación al vidrio sódico-cálcico de referencia de los tratamientos de las etapas (a) templados en N<sub>2</sub> y después y (b) polarización térmica en N<sub>2</sub> (según la invención).

30

Los resultados se ilustran en la figura 4. Para el vidrio de la invención se constata un aumento de la dureza de aproximadamente el 40 % en nanoindentación para las cargas bajas (1 y 2,5 mN).

35

- Evaluación de la dureza - ensayos de microindentación:

Se comparó la evolución de la dureza Knoop en función de la carga para:

- 40 • El vidrio sódico-cálcico de referencia (comparativo).
- Un vidrio obtenido por aplicación al vidrio sódico-cálcico de referencia del tratamiento descrito anteriormente Etapa (a): Tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>) (comparativo).
- Un vidrio obtenido por aplicación al vidrio sódico-cálcico de referencia del tratamiento descrito anteriormente Etapa (b): Tratamiento de polarización térmica en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>) (comparativo).
- 45 • Un vidrio obtenido por aplicación al vidrio sódico-cálcico de referencia de los tratamientos de las etapas (a) templados en N<sub>2</sub> y después y (b) polarización térmica en N<sub>2</sub> (según la invención).

Los resultados se ilustran en la figura 3. Para el vidrio de la invención se constata un aumento de la dureza Knoop muy superior al de los vidrios de referencia y comparativos. Especialmente para cargas comprendidas entre 1 y 25 gf o superiores a 250 gf, se constata un efecto de sinergia de los dos tratamientos que no era previsible en modo alguno.

50

Una sola de estas etapas permite respectivamente mejorar la dureza del vidrio en un máximo del 20 % aproximadamente para 10 gf. Entre 50 y 200 gf, el aumento es inferior al 13 %. Es inferior al 5 % para una carga de 200 gf a 300 gf. La sinergia de las dos etapas realizadas sucesivamente es la que permite obtener una mejora clara de la dureza de aproximadamente el 40 % para una carga de 10 gf. La sinergia de las dos etapas permite aumentar la dureza más del 15 % para una carga comprendida entre 50 gf y 300 gf.

55

- Análisis químico: La técnica implementada, que combina decapado y análisis espectroscópico del plasma, pone de relieve una capa de sílice en la superficie entre 300 y 400 nm según las condiciones experimentales de polarización térmica. Se observa la migración de los cationes (de varios centenares de nanómetros para el calcio y el magnesio y hasta varios micrómetros para el sodio y el potasio).

60

- Evaluación de la transmitancia: Los resultados se describen en la tabla 1 mostrada a continuación. Se expresan en porcentaje de transmitancia (T) antes y después del tratamiento climático (TC).

	Vidrio de referencia	Polarización al aire <sup>(1)</sup>	Polarización en N <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	Templado + Polarización en N <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>
T antes de TC (%)	91	78	92	92
T después de TC (%)	86	71	91	91
Pérdida de T (%)	5,49	8,97	1,09	1,09

(1) Vidrio de referencia al que se ha aplicado un tratamiento de polarización térmica al aire

(2) Vidrio de referencia al que se ha aplicado un tratamiento de polarización térmica en atmósfera de nitrógeno

5 (3) Vidrio de referencia al que se ha aplicado un tratamiento templado en atmósfera de nitrógeno seguido de un tratamiento de polarización térmica en atmósfera de nitrógeno

Estos análisis permitieron confirmar la preservación de la calidad de superficie. El vidrio de referencia después de los ensayos climáticos ve fuertemente reducida su transmitancia (>5%). En el caso del vidrio tratado por polarización térmica en nitrógeno y en el procedimiento de la invención, la transmitancia varía en el 1%, lo que

10

- SHG: Se constató la obtención de un material polarizado.
- Envejecimiento climático:

15 **[0109]** Las figuras 5a y 5b ilustran el estado de superficie de los vidrios antes (serie a) y después (serie b) del envejecimiento en recinto climático.

**[0110]** Las fotografías A1 y B1 ilustran el efecto del envejecimiento térmico en un vidrio no tratado, es decir, una degradación de las calidades ópticas del vidrio.

20 **[0111]** Las fotografías A3/B3 y A4/B4 permiten validar el papel del control de la atmósfera en el mantenimiento de las calidades ópticas de superficie del vidrio.

**[0112]** Las fotografías A2 y B2 muestran el efecto combinado del templado en N<sub>2</sub> y de la polarización térmica en N<sub>2</sub> (según la invención). Se constata que la superficie observada por microscopía óptica se mantiene sin cambios.

25 Estas fotografías explicitan el efecto de la invención en la durabilidad química después de ensayos climáticos con respecto a un vidrio sódico-cálcico de referencia. El estado de superficie permite validar el procedimiento.

**[0113]** A continuación se evaluaron las propiedades mecánicas de los vidrios que se han sometido al tratamiento de envejecimiento climático.

30

**[0114]** Después de los ensayos en recinto climático se realizaron los mismos ensayos de microindentación (evolución de la dureza Knoop en función de la carga). Los resultados se ilustran en las figuras 6 y 7. Estos ensayos permiten poner de relieve el mantenimiento de las propiedades mecánicas de dureza después de ensayos climáticos para los vidrios que se han sometido al tratamiento de la invención (figura 7). Se constata que un tratamiento de

35 polarización en solitario no basta para conservar propiedades de dureza de tan alto rendimiento (figura 6).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de un vidrio de tipo silicato que comprende óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos u óxidos de metales d<sup>10</sup> o IIIA, comprendiendo este procedimiento al menos las etapas siguientes:
- 5 (a) Incorporación de nitrógeno en la superficie del vidrio,  
(b) Tratamiento de polarización térmica del material obtenido de (a), en atmósfera controlada químicamente inerte.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (a) consiste en un tratamiento térmico del  
10 vidrio a una temperatura superior o igual a 150 °C en atmósfera controlada nitrogenada.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que en la etapa (a) la temperatura es de 200 °C a 500 °C.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en el que en la etapa (a) la atmósfera está compuesta  
15 esencialmente por un gas elegido entre: N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, opcionalmente Ar, He, o una mezcla de estos gases que comprenda al menos N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que en la etapa (a) la atmósfera está compuesta  
20 esencialmente por nitrógeno N<sub>2</sub>, o por una mezcla de nitrógeno y de un gas inerte elegido entre Ar y He.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (b) el material se mantiene a una temperatura comprendida entre 150 y 500 °C y se expone a un campo eléctrico **caracterizado por** una tensión comprendida entre 0,1 y 10 kV.
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (b), la atmósfera controlada está compuesta esencialmente por un gas elegido entre: aire seco, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, He, una mezcla de dos o más de estos gases.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que en la etapa (b) la atmósfera controlada está  
30 compuesta esencialmente por nitrógeno N<sub>2</sub>.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que en la etapa (b) el material se mantiene a una temperatura comprendida entre 200 y 300 °C.
- 35 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el vidrio implementado presenta la composición en masa siguiente: del 0 al 40 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; del 50 al 97 % de SiO<sub>2</sub>; del 0 al 15 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; del 0 al 25 % de ZnO; del 0 al 5 % de ZrO<sub>2</sub>; del 0 al 10 % de TiO<sub>2</sub>; del 0 al de 40 % Na<sub>2</sub>O; del 0 al 40 % de Li<sub>2</sub>O; del 0 al 40 % de K<sub>2</sub>O; del 0 al 40 % de MgO; del 0 al 50 % de CaO; del 0 al 40 % de SrO; del 0 al 40 % de BaO; del 0 al 15 % de Ag<sub>2</sub>O; del 0 al 15 % de Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au<sub>2</sub>O; del 0 al 15 % de Cu<sub>2</sub>O, y al menos el 95 % en masa de los componentes, con  
40 respecto a la masa total del vidrio, se eligen entre: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO; ZrO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub>; Na<sub>2</sub>O; Li<sub>2</sub>O; K<sub>2</sub>O; MgO; CaO; SrO; BaO; Ag<sub>2</sub>O; Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Au<sub>2</sub>O; Cu<sub>2</sub>O.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el vidrio implementado es un vidrio de la composición siguiente, definida en % en masa: del 60 al 74 % de SiO<sub>2</sub>, del 8,2 al 16,4 % de Na<sub>2</sub>O, del  
45 3,2 al 7,40 % de CaO, del 2,8 al 4,30 % de MgO, del 0,3 al 1,20 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del 0,3 al 1,20 % de K<sub>2</sub>O y del 0,1 al 0,30 % de SO<sub>3</sub>.
12. Material que puede obtenerse por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un vidrio transparente polarizado y que comprende un contenido en masa de nitrógeno superior o igual al 0,1 %  
50 y cuya composición es la siguiente, en % en masa: del 60 al 74 % de SiO<sub>2</sub>, del 8,2 al 16,4 % de Na<sub>2</sub>O, del 3,2 al 7,40 % de CaO, del 2,8 al 4,30 % de MgO, del 0,3 al 1,20 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del 0,3 al 1,20 % de K<sub>2</sub>O, del 0,1 al 0,30 % de SO<sub>3</sub> y del 0,1 % al 5 % de nitrógeno.
13. Uso del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para:  
55 - mejorar la durabilidad de un acristalamiento, o  
- mejorar la resistencia a los arañazos de una pantalla digital/táctil, o  
- aumentar la resistencia a la abrasión de un espejo.
- 60 14. Uso del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para fabricar:  
- un acristalamiento para edificios, o  
- un espejo de panel solar, o  
- una pantalla para aparatos electrónicos, o  
65 - una fibra de vidrio.

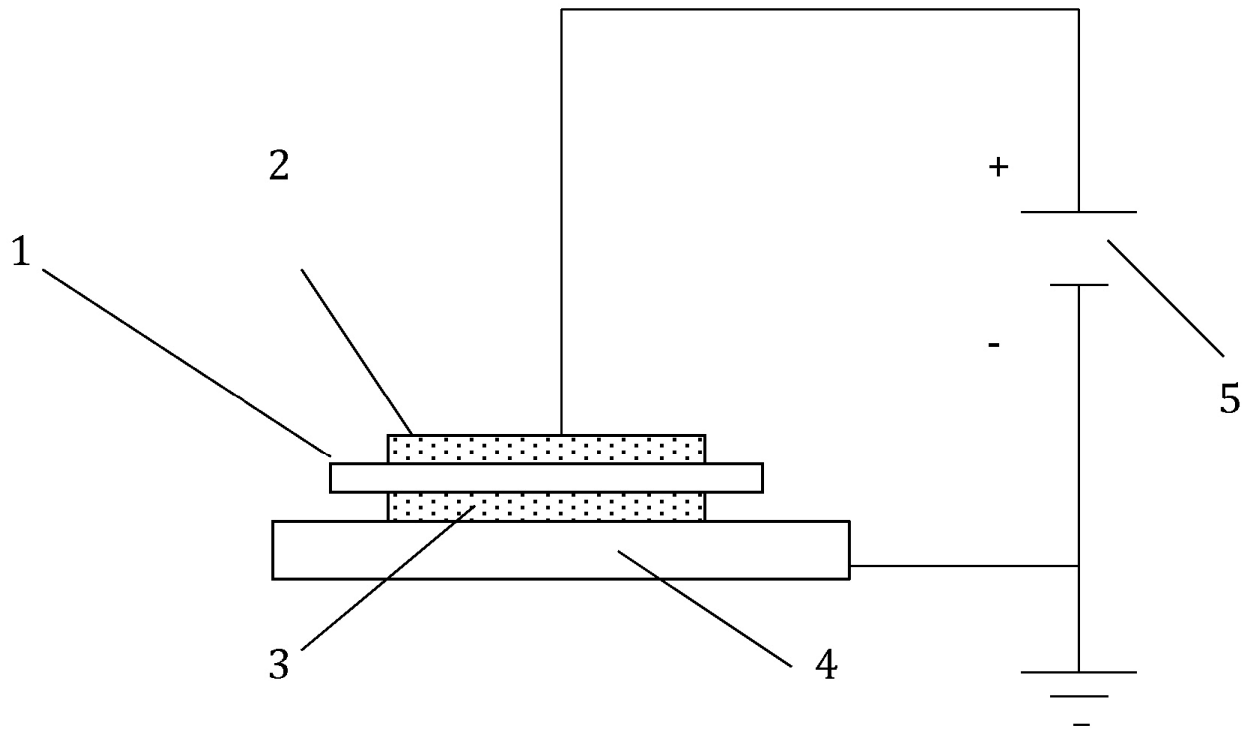


Figura 1

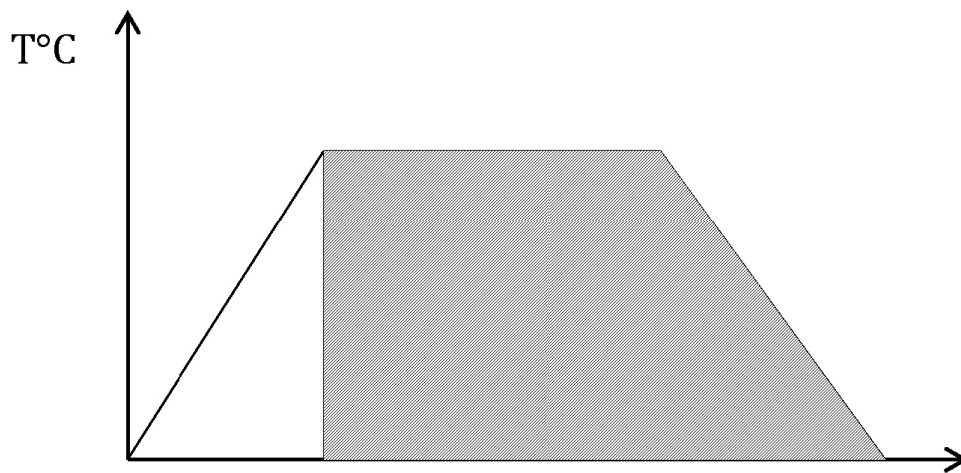


Figura 2

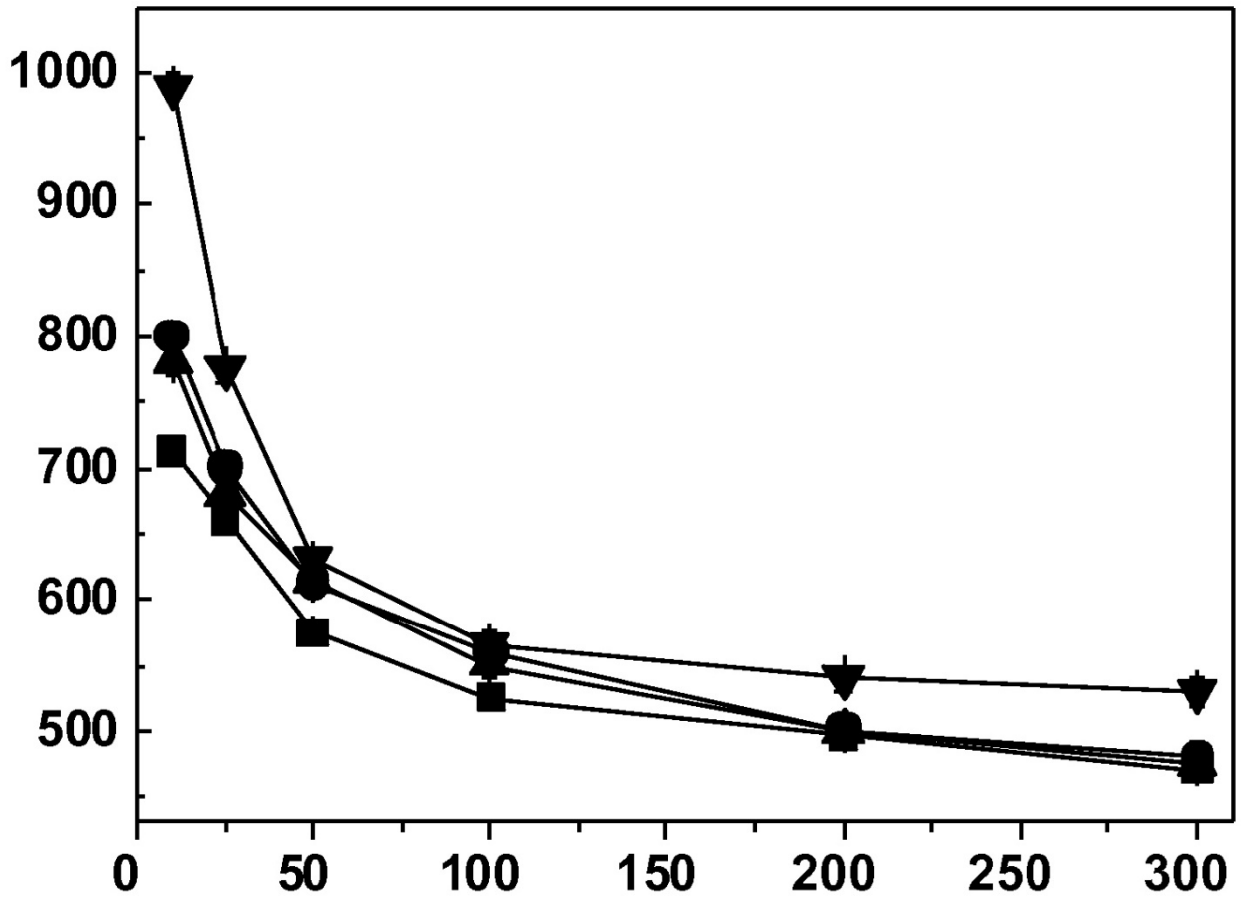


Figura 3

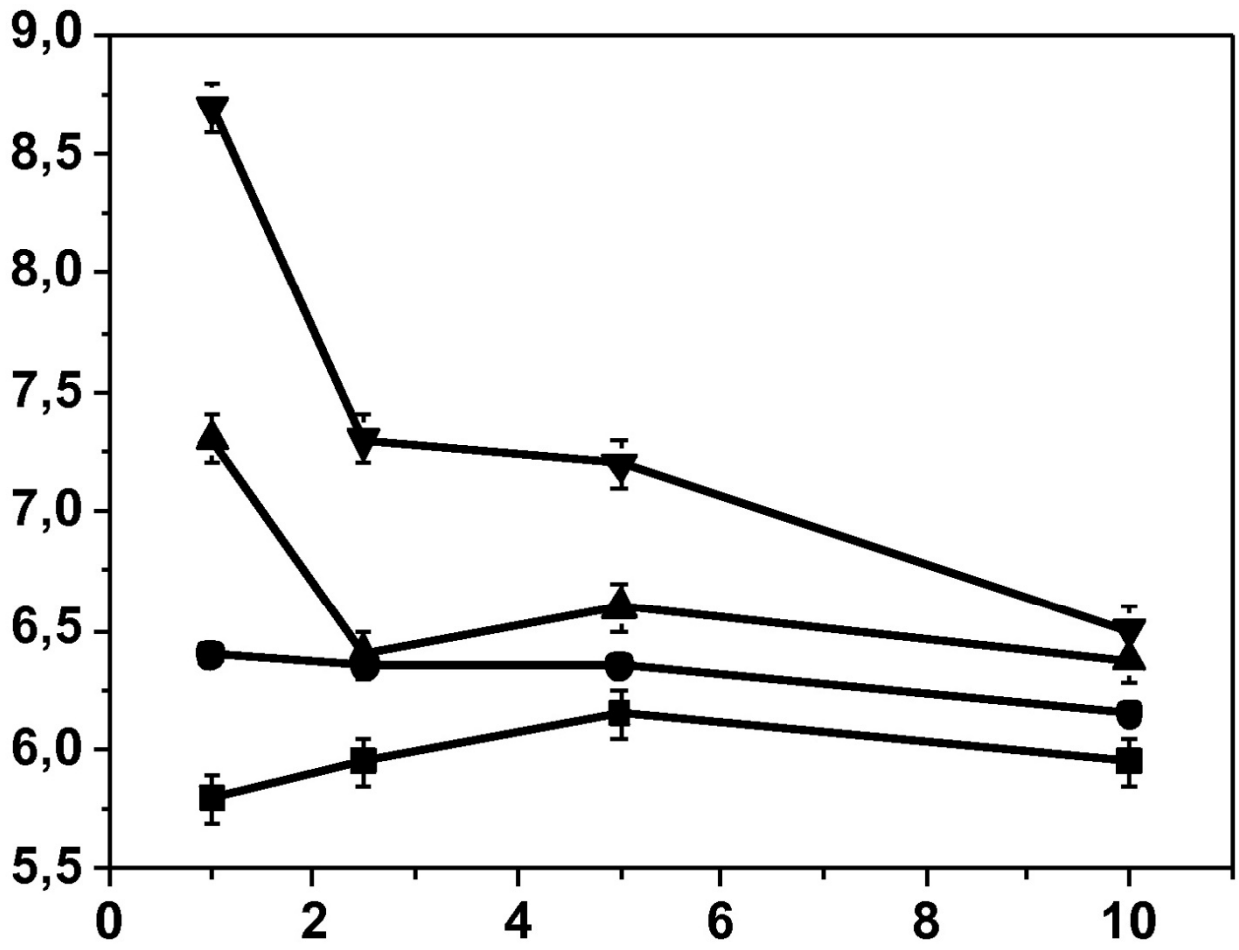


Figura 4

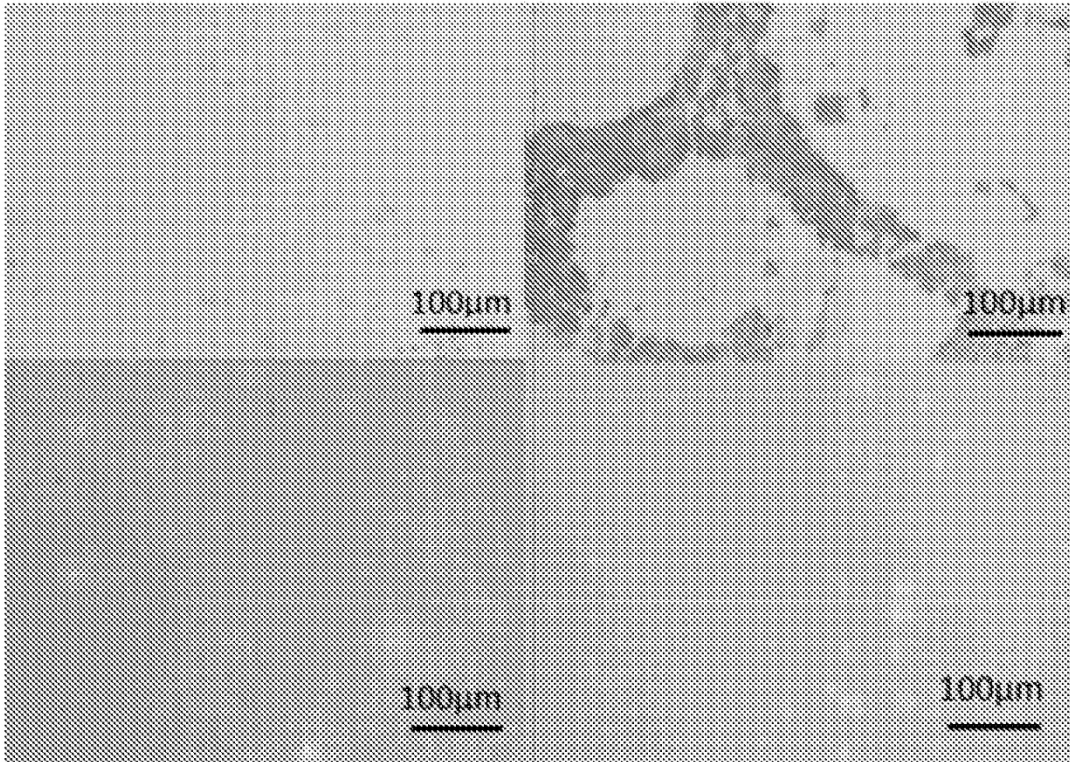


Figura 5a

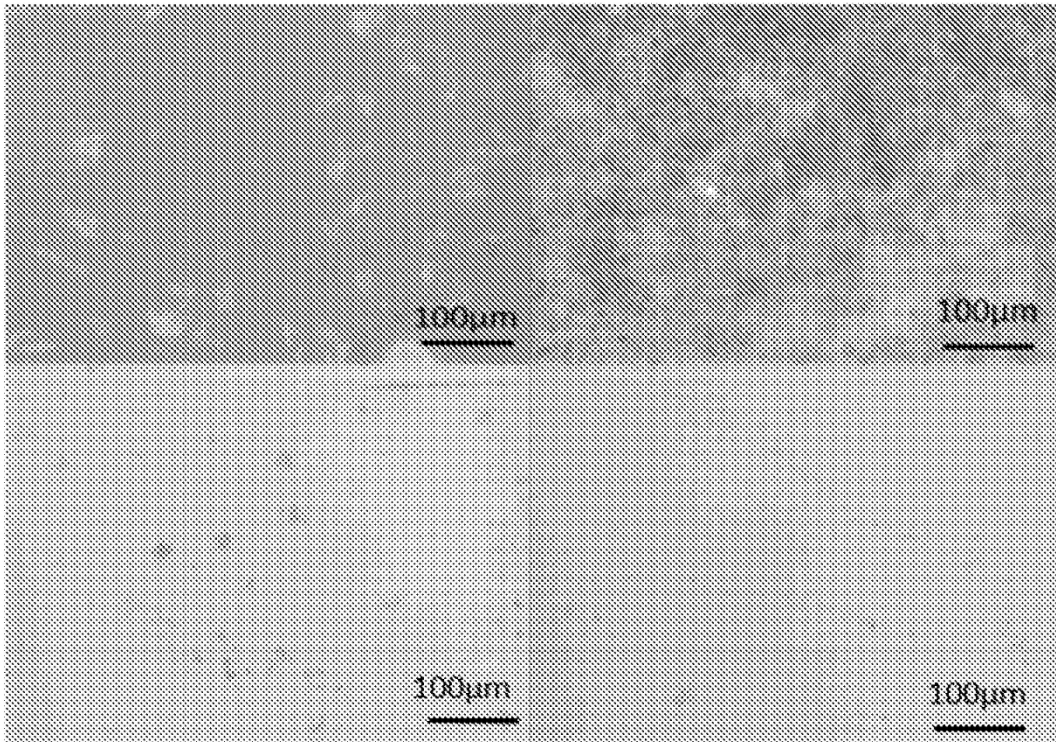


Figura 5b

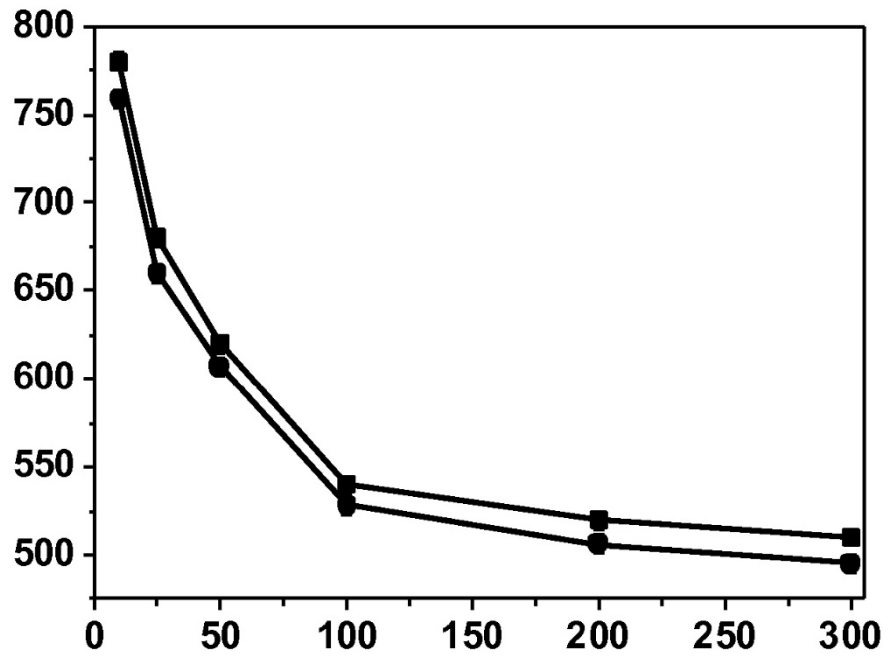


Figura 6

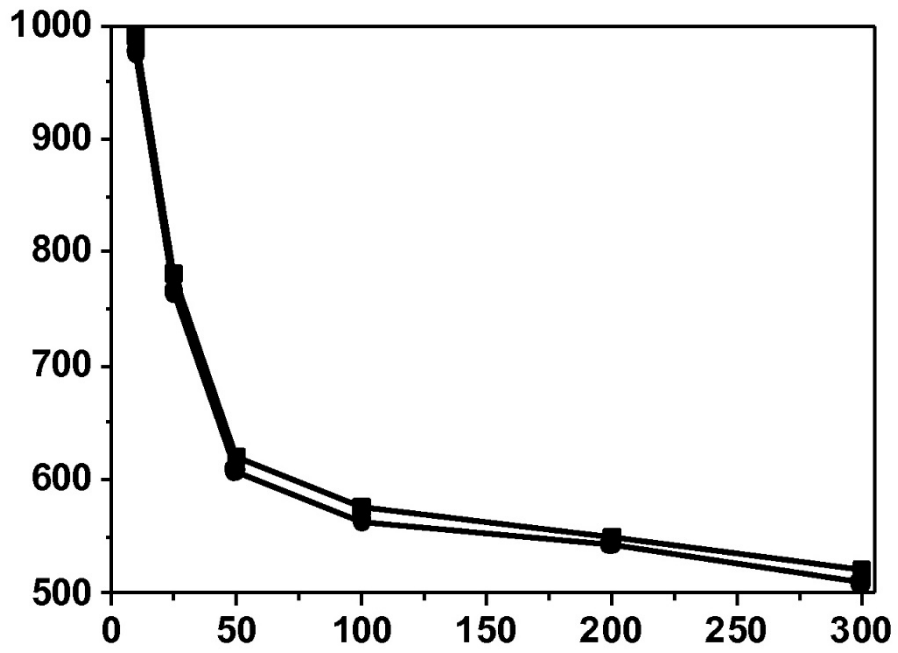


Figura 7