

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE 32a 27/00
OPIS PATENTOWY

Nr 30480

Corning Glass Works, Corning, New York

Kl. 32-a, 30

C03b 27/00

Sposób hartowania przedmiotów szklanych

Zgłoszono 30 czerwca 1936

Udzielono 20 marca 1942

Pierwszeństwo: 31 lipca 1935 dla zastrz. 1 — 3; 24 września 1935 dla zastrz. 4 i 5
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy hartowania przedmiotów szklanych przez ogrzewanie do temperatury bliskiej punktu rozmiękczenia szkła i następnie nagłe ochładzanie.

Do ogrzewania szkła stosowano już kąpiele z roztopionych metali lub soli. Użycie roztopionych metali jest niedogodne już z tego względu, że metale na ogół osiągają stan ciekły dopiero w temperaturach wysokich, a poza tym mają one znaczną gęstość, tak iż zanurzenie w tej kąpieli przedmiotu, którego gęstość jest mniejsza i który jest w stanie bliskim rozmiękczenia, może spowodować odkształcenie przedmiotów.

W celu chłodzenia szkła za pomocą kąpiei ciekłej proponowano głównie stoso-

wanie kąpiei olejowych. Zauważono, że stopień zahartowania otrzymany w kąpieli olejowej jest praktycznie biorąc niezależny od temperatury kąpiei i wobec tego zakres stosowania takiej kąpiei jest ograniczony.

Według wynalazku do hartowania przedmiotów szklanych zarówno do ogrzewania, jak i chłodzenia, stosuje się kąpiele z roztopionych soli nieorganicznych, które pozostają ciekłe w bardzo szerokich granicach temperatury, np. pomiędzy 96° i 600°C, i mają gęstość nie mniejszą od 1,5 i nie większą od 4.

Dzięki tej okoliczności w kąpieli o niskiej temperaturze można zanurzać bezpośrednio przedmioty podlegające ogrzewa-

niu, tak iż ogrzewanie tych przedmiotów jest bardzo ułatwione. W przypadku obróbki niektórych przedmiotów, posiadających kształt stosunkowo skomplikowany, których zetknięcie się całkowite z kąpielą nie może być uskutecznione praktycznie biorąc w jednej chwili, przed zanurzeniem można podgrzewać te przedmioty za pomocą innych środków do temperatury bliskiej temperatury kąpeli, przy czym temperatura takiego podgrzewania wstępnego jest stosunkowo niska. W praktyce czynność ogrzewania jest często dokonywana bezpośrednio po odlaniu przedmiotów podlegających hartowaniu, tak iż przedmioty te w chwili ogrzewania posiadają jeszcze znaczną część ciepła, otrzymanego w czasie odlewania. Ponieważ przedmioty te mają wówczas temperaturę stosunkowo wysoką, może być niekiedy zupełnie zbędne uprzednie podgrzewanie; takie przedmioty można zanurzać bezpośrednio w kąpeli z soli nieorganicznych o wysokiej temperaturze.

Szerokie granice topnienia kąpeli z soli nieorganicznych umożliwiają dokładne ustalenie temperatury kąpeli, a zatem i stopień naprężenia ostatecznego, spowodowanego ochłodzeniem szkła w kąpeli.

Gęstość kąpeli powinna być w przybliżeniu równa gęstości szkła podlegającego hartowaniu, tak iż zanurzanie przedmiotów w jednej z tych kąpeli bądź przy ogrzewaniu, bądź też przy ochładzaniu, nie naraża tych przedmiotów na zniekształcenia, powodowane zbyt wielkimi różnicami pomiędzy gęstością szkła i gęstością kąpeli.

Kąpiel do ogrzewania może składać się z chlorku sodu albo z chlorku potasu, z mieszaniny chlorku sodu i chlorku potasu w równych częściach wagowych, z siarczanku sodu i chlorku sodu (w stosunku 2 : 1 na wagę), z bromku sodu, z bromku potasu, z mieszaniny bromku sodu i bromku potasu, z mieszaniny bromku sodu i siarczanku

sodu, z mieszaniny siarczanku potasu i chlorku sodu, z chlorku miedziowego, z mieszaniny chlorku miedziowego i chlorku potasowego, z mieszaniny chlorku sodu, chlorku potasu i chlorku strontu, z fosforanu jednosodowego, z wolframanu sodowego razem z chlorkami lub bromkami potasowców, z mieszaniny siarczanku sodowego i siarczanku potasowego, z mieszaniny chromianu sodowego i chromianu potasowego albo z mieszaniny siarczanku potasowego i siarczanku magnezowego.

Do ochładzania można stosować mieszaniny azotanu sodu i azotanu potasu, sam azotan sodu, sam azotan potasu, kwaśny siarczan amonowy, azotan litu, azotyn sodu, mieszaninę azotanu potasowego i azotynu potasowego, mieszaninę chlorku potasu i chlorku miedziowego, sam chlorek cynku, mieszaninę chlorku potasu i chlorku cynku, kwaśny siarczan potasu, kwaśny siarczan sodu, mieszaninę kwaśnego siarczanku sodu i kwaśnego siarczanku potasu itd.

Prężność par soli nieorganicznych powinna być dostatecznie mała, aby uniknąć nadmiernego ogrzewania w temperaturach bądź ogrzewania, bądź też ochładzania, które, jak już wspomniano wyżej, mogą być niekiedy dość wysokie. Sole, które z konieczności przylegają do szkła wyjmowanego z kąpeli, nie powinny reagować zbyt gwałtownie z czynnikiem użytym do ochładzania. Kąpiele nie powinny być niebezpieczne, a ich wyziewy nie powinny być szkodliwe dla zdrowia.

Większość soli rozkłada się do pewnego stopnia, a w każdym razie po ogrzaniu do wysokiej temperatury. Ponieważ w przypadku azotanów potasowców rozkład taki jest już znaczny w temperaturach bliskich 525°C i wyższych, kąpiel z tych soli roztopionych wykazuje skłonność do przybierania zasadowości, gdy używa się jej do hartowania szkła w wysokich temperaturach. Zasadowość, spowodowana prawdo-

podobnie rozkładem kąpeli i powstawaniem tlenku potasowca, powoduje nadżeranie powierzchni szkła. Zasadowość kąpeli z roztopionej soli może być zobojętniona przez dodanie do kąpeli niewielkiej ilości materiału, który tworzy w niej resztę kwasową. Taki materiał może zawierać tlenek o charakterze kwaśnym, np. tlenek wolframu WO_3 , krzemionkę SiO_2 albo tlenek boru B_2O_3 , lub też materiał ten może zawierać sól mocnego kwasu i słabej zasady, np. siarczan wapnia $CaSO_4$ albo siarczan magnezu $MgSO_4$, które z chwilą rozkładu stają się kwaśne wobec wyzwolenia silnej reszty kwasowej. Takie dodatki, służące do zobojętniania zasadowości kąpeli, wprowadza się najlepiej co pewien czas w ilościach, które nie powinny być większe niż dwukrotnie od ilości niezbędnej do dokładnego zobojętnienia znanej zasadowości kąpeli.

Poza dodatkami wymienionymi wyżej do tych kąpeli można dodawać substancji obojętnych, których zadaniem jest głównie regulowanie szybkości wymiany cieplnej. W niektórych przypadkach można osiągnąć bardziej łagodne ogrzewanie zmniejszając szybkość wymiany cieplnej. W przypadku kąpeli chłodniczych dodatek substancji obojętnych zwiększa w znacznym stopniu zakres zastosowania kąpeli dając możliwość obniżania temperatury kąpeli. W ten sposób w kąpeli tak przygotowanej temperatura rzeczywista może być utrzymywana o 100° poniżej temperatury wymaganej wtedy, gdy nie ma wspomnianych dodatków. W każdym razie stopień zahartowania ogrzanego przedmiotu szklanego przez zanurzenie tego przedmiotu do kąpeli jest zasadniczo taki sam, jak i wtedy, gdy nie stosuje się tych substancji, lecz kąpiel jest utrzymywana w temperaturze wyższej.

Aby osiągnąć takie wyniki, do kąpeli dodaje się materiałów bardzo rozdrobnionych, które mogą być utrzymywane w zawieszeniu w kąpeli roztopionej i są obojęt-

ne względem szkła. Oczywiście takie materiały obojętne nie powinny topić się w najwyższej temperaturze, do której ogrzewane jest szkło i kąpiel. Jako materiały tego rodzaju, dające dobre wyniki, można wymienić siarczany wapnia ($CaSO_4$), glinę (Al_2O_3), krzemionkę (SiO_2), magnez (MgO), kaolin (skałki) i inne podobne materiały. Należy zaznaczyć, że niektóre z tych materiałów, np. siarczany wapnia i krzemionka, mogą służyć również do zmniejszania zasadowości kąpeli. W każdym razie w niektórych przypadkach ilości użyte są większe, niż ilości wymagane do zobojętnienia zasadowości i mogą wynosić 5% kąpeli.

Gdy ogrzewanie i ochładzanie uskutecznia się za pomocą kąpeli z soli nieorganicznych można połączyć dwa rodzaje kąpeli w ten sposób, że kąpiel ochładzająca może rozpuszczać szybko sole przylegające do przedmiotu wyjętego z kąpeli ogrzewniczej, dzięki czemu szkło zostaje oczyszczone i wystawione bezpośrednio na działanie kąpeli chłodniczej. Na przykład można w tym celu stosować kąpiel ogrzewniczą złożoną z 67% wagowych siarczanu sodu i 33% chlorku sodu z małą ilością tlenku wolframowego, dodawanego co pewien czas w celu zobojętniania zasadowości kąpeli. Kąpiel chłodnicza składa się wówczas z mieszaniny roztopionego azotanu potasu i azotynu sodu.

Kąpiele z roztopionych soli nieorganicznych nadają się do hartowania szkła wszelkiego rodzaju.

Kąpiele z soli nieorganicznej nadają się w szczególności do ogrzewania szkła o składzie podanym w patencie nr 29 420, które posiada temperaturę zanikania naprężeń równą przynajmniej 506°C, a najlepiej wyższą niż 600°C.

Poddaje się np. obróbce szkło o temperaturze mięknięcia około 813°C, zawierające 80,9% SiO_2 , 12,9% B_2O_3 , 4,4% Na_2O i 1,8% Al_2O_3 . Płytkę szklaną o szeroko-

ści 3 cm i długości 18 cm ogrzewa się przez zanurzenie w przeciągu dwóch minut w roztopionej mieszaninie, zawierającej około 67% siarczanu sodu i 33% chlorku potasu na wagę oraz nie wielką ilość tlenku wolframowego, którego dodaje się co pewien czas w celu utrzymania odczynu kąpieli w stanie niezasadowym. Kąpiel roztopioną utrzymuje się w temperaturze 800°C, przy czym kąpiel ta posiada gęstość około 1,9, a więc zbliżoną do gęstości szkła, wynoszącej około 2,3. Po ogrzewaniu w przeciągu dwóch minut, co wystarcza, aby szkło miało temperaturę równomierną, wyjmuje się płytkę i natychmiast ochładza się.

Późniejsze pomiary płytki szklanej, zahartowanej w ten sposób, wykazały, że płytka nie uległa zniekształceniu większemu od kilku setnych milimetra.

Wytrzymałość mechaniczna płytki hartowanej na uderzenia była znacznie większa od wytrzymałości innych próbek o tych samych wymiarach i hartowanych przez ogrzewanie w zwykłym piecu oraz ochładzanie w kąpieli olejowej, mającej temperaturę 150°C. Przypadkowo w tym ostatnim przykładzie nastąpiły znaczne odkształcenia spowodowane tym, że próbki były ogrzewane w piecu otwartym według zwykłego sposobu ogrzewania.

W celu zahartowania przedmiotów szklanych, wykonanych ze szkła zwykłego, wapiennego, posiadającego temperaturę mięknięcia około 700°C, trzeba stosować niższe temperatury w kąpieli ogrzewniczej, aby nie nagrzać szkła powyżej jego punktu mięknięcia.

Zamiast kąpieli chłodniczej, utworzonej z azotanu sodu i azotanu potasu, o której była mowa wyżej, można stosować z korzyścią kąpiel z samego azotanu sodu, który topi się początkowo w temperaturze 308°C i może być użyty jako kąpiel w temperaturze 560°C. W tej temperaturze następuje lekki rozkład, tak iż tworzy się pewna ilość azotynu sodu, przy czym

reakcja trwa, aż do ustalenia się stanu równowagi pomiędzy azotynem sodowym, azotanem sodowym i środowiskiem gazowym ponad kąpielą. W tych warunkach punkt topliwości kąpieli opada ostatecznie do temperatury około 295°C.

Stosowanie azotanu sodu jest korzystne, gdyż jego cena jest niewysoka, a mianowicie wynosi około połowy kosztów kąpieli utworzonej z azotanu potasowego i azotanu sodowego.

Temperatura krzepnięcia 295°C jest temperaturą podstawową przedmiotu wprowadzonego do kąpieli wodnej, co zapewnia zachowanie w ten sposób ścisłych warunków cieplnych. Przedmiot można ochładzać w piecu tunelowym tak, aby odbywała się właśnie nieznaczna krystalizacja soli ochłodzonej na brzegach przedmiotu wprowadzonego do kąpieli wodnej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób hartowania przedmiotów szklanych, znamienny tym, że do ogrzewania i chłodzenia stosuje się kąpiele ze stopionych soli nieorganicznych, których temperatura topnienia jest zawarta w granicach pomiędzy 95° i 800° C, gęstość zaś jest nie mniejsza niż 1,5 ani nie większa niż 4,0 i jest równa w przybliżeniu gęstości szkła poddawanego hartowaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się kąpiel ogrzewniczą, złożoną z mieszaniny 67% siarczanu sodu i 33% chlorku potasu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się kąpiel chłodniczą, złożoną z 56% azotanu potasu i 44% azotynu sodu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że do kąpieli z roztopionych soli dodaje się materiału obojętnego, nie topniejącego w kąpieli, w stanie bardzo rozdrobnionym.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny

ny tym, że do kąpieli dodaje się materiału, który zubożętnia składniki zasadowe, wytwarzane w kąpieli wskutek rozkładu pod działaniem ciepła.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się kąpiel, składającą się

z azotanu sodu i azotanu potasu oraz domieszki siarczanu wapnia.

Corning Glass Works

Zastępca: inż. B. Müller

rzecznik patentowy

