



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260146

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24. 06. 87
(21) PV 4707-87.T

(51) Int. Cl.⁴
G 03 C 21/00

(40) Zveřejněno 15. 03. 88
(45) Vydáno 12. 05. 89

(75)
Autor vynálezu

STARCEV JURIJ dr., LENINGRAD (SU),
NOVOTNÝ VLADIMÍR ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ (CS)

(54)

Způsob tepelného zpracování skleněných výrobků
určených ke zpevnění iontovou výměnou

Skleněné výrobky určené ke zpevnění iontovou výměnou se tepelně zpracují udržováním na teplotě v transformačním intervalu skla, z něhož jsou zhotoveny, a to na teplotě v oblasti dilatometrické transformační teploty uvedeného skla $\pm 50^\circ\text{C}$ po dobu nejméně 40 minut. Tímto způsobem se dosáhne snížení fiktivní teploty, což má za následek zpomalení, případně úplné odstranění relaxace napětí vznikajícího v průběhu iontové výměny. Výsledné zpevňující tlakové napětí a tím i dosažená pevnost skleněných výrobků se tím zvýší. Zároveň se zkrátí doba zpracování ve zpevňující lázni a případně odstraní nutnost použití speciální drahé a obtížně tavitelné skloviny o vysoké viskozitě. Tepelným zpracováním se rovněž ovlivní index lomu povrchové vrstvy tím způsobem, že se dosáhne většího rozdílu indexů lomu mezi povrchem a vnitřkem skla.

Vynález se týká způsobu tepelného zpracování skleněných výrobků určených ke zpevnění iontovou výměnou udržováním na teplotách v transformačním intervalu příslušného skla.

Podstatou tepelného zpracování skleněných výrobků určených ke zpevnění iontovou výměnou je jejich vyhřátí na takovou teplotu, aby po kontaktů s roztavenou lázní, ve které probíhá vlastní iontová výměna, nepopraskaly. Převážně zpevňované tenkostěnné výrobky se vloží do přehřívací pece, která má teplotu blízkou teplotě lázně $\pm 20^{\circ}\text{C}$, a nechají se v ní obvykle 20 minut. Zpevňování iontovou výměnou se provádí nejčastěji za teplot pod dolní chladicí teplotou zpracovávaného skla výměnou iontů sodíku Na^+ v povrchu skla za větší ionty draslíku K^+ z lázně roztaveného dusičnanu draselného KNO_3 tak, aby v povrchové vrstvičce skla vzniklo zpevňující tlakové napětí. Velikost výsledného zpevnění je dána výší tlakového napětí, vytvořeného v povrchové vrstvičce.

U běžných sodnovápenatokřemičitých skel se zpevněná vrstvička potřebné tloušťky vytváří ve zpevňující lázni relativně pomalu. Používané metody zpevňování provádějící iontovou výměnu za teplot, kdy prakticky nedochází k relaxaci vytvářeného tlakového napětí, tj. o 100°C i více nižších, než je dilatometrický transformační bod zpracovávaného skla, jsou neúnosně dlouhé, řádově desítky hodin.

Další skupina metod zpevňování proto provádí zpevňování běžných sodnovápenatokřemičitých skel při zvýšené teplotě blízké dolní chladicí teplotě, resp. až dilatometrické transformační teplotě zpracovávaného skla. Tím se dosáhne vytvoření dostatečně tlustší vrstvičky za kratší dobu, nevýhodou však je, že v průběhu iontové výměny dochází k relaxaci vznikajícího napětí.

Aby se tomuto nepříznivému jevu zabránilo, používají se pro některé účely ke zpevňování speciální skla s obsahem 5 až 25 % hmot. oxidu hlinitého Al_2O_3 , resp. oxidu zirkoničitýho ZrO_2 , které mají vyšší viskozitu než běžná sodnovápenatokřemičitá skla. Nevýhodou těchto skel je, že jsou obtížněji tavitelná a dražší než běžná sodnovápenatokřemičitá skla.

Uvedené nevýhody lze odstranit, použije-li se způsob tepelného zpracování skleněných výrobků určených ke zpevňování iontovou výměnou podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se výrobky udržují na teplotě v transformačním intervalu skla, z něhož jsou zhotoveny, a to na teplotě odpovídající dilatometrické transformační teplotě uvedeného skla $+20$ $^{\circ}\text{C}$ po dobu nejméně 40 minut. V praxi doba tepelného zpracování nepřekročí obvykle 24 hodin. Tímto způsobem se dosáhne snížení fiktivní teploty, což má za účinek zpomalení, popřípadě úplné odstranění relaxace napětí vznikajícího v průběhu iontové výměny.

Fiktivní (strukturní) teplota je teplota, které odpovídá okamžitý strukturní stav skla a na níž, kromě skutečné teploty, závisí jeho vlastnosti, např. hustota, viskozita, index lomu, doba relaxace napětí aj.

Použitím způsobu podle vynálezu se dosáhne zvýšení výsledného tlakového napětí, a tím vyšší pevnosti skleněných výrobků zpevněných iontovou výměnou, aniž by bylo třeba výrobky zpracovávat ve zpevňující lázni desítky hodin nebo je vytvarovat ze speciální drahé a obtížně tavitelné skloviny o vysoké viskozitě. Současně dochází k zvýšení měrného dráhového rozdílu polarizovaného světla v povrchové vrstvičce a k zvýšení rozdílu indexu lomu mezi povrchem a vnitřkem skleněného výrobku.

Podstata vynálezu je blíže objasněna následujícími příklady provedení.

Příklad 1

Destičky z plochého sodnovápenatokřemičitýho tabulovýho skla

o dilatometrické transformační teplotě 525°C , plochy $100 \times 100 \text{ mm}$ a tloušťky $2,8 \text{ mm}$ se vyhřívají 24 hodin v peci o teplotě 500°C , načež se přenesou do lázně z roztaveného dusičnanu draselného KNO_3 o teplotě 470°C , obsahující nejvýše $0,001 \%$ oxidu vápenatého CaO , a ponechají se v ní 3 hodiny.

Na povrchu destiček se vytvoří vrstvička tloušťky 24 až $26 \mu\text{m}$ se zpevňujícím tlakovým napětím 450 MPa , přičemž průměrná pevnost destiček v ohybu činí 520 MPa . Měrný dráhový rozdíl polarizovaného světla na povrchu je $11\,250 \text{ nm/cm}$, maximální rozdíl indexů lomu mezi povrchem a vnitřkem skla $\Delta n = 620 \cdot 10^{-5}$.

Stejně destičky zpracované před přenesením do lázně roztaveného dusičnanu draselného KNO_3 obvyklým způsobem, tj. předehřátím v peci o teplotě 460 až 480°C po dobu 20 až 30 minut, a pak dále již zpracované stejně jako ve výše uvedeném příkladu, mají na povrchu vrstvičku tloušťky 24 až $26 \mu\text{m}$ se zpevňujícím tlakovým napětím pouze 300 MPa . Měrný dráhový rozdíl polarizovaného světla na povrchu je $7\,500 \text{ nm/cm}$, maximální rozdíl indexů lomu mezi povrchem a vnitřkem skla $\Delta n = 390 \cdot 10^{-5}$.

Příklad 2

Destičky z plochého sodnovápenatokřemičitého tabulového skla o dilatometrické transformační teplotě 525°C , plochy $100 \times 100 \text{ mm}$ a tloušťky $1,3 \text{ mm}$ se vloží do pece o teplotě 520°C , ponechají se v ní po dobu 30 minut, pak se teplota pece se vzorky sníží na 470°C rychlostí 2 až 3°C/min , načež se vzorky přenesou do lázně z roztaveného dusičnanu draselného KNO_3 o teplotě 470°C obsahující nejvýše $0,001 \%$ oxidu vápenatého CaO a ponechají se v ní 3 hodiny.

Na povrchu destiček se vytvoří vrstvička tloušťky $29 \mu\text{m}$ se zpevňujícím tlakovým napětím 370 MPa , průměrná pevnost destiček v ohybu je 660 MPa . Měrný dráhový rozdíl polarizovaného světla na povrchu je $9\,250 \text{ nm/cm}$, maximální rozdíl indexů lomu mezi povrchem a vnitřkem skla $\Delta n = 520 \cdot 10^{-5}$.

Stejně destičky, zpracované před přenesením do lázně rozta-

yeného dusičnanu draselného KNO_3 obvyklým způsobem, tj. přede-
hřátím v peci o teplotě 460 až 480 °C po dobu 20 až 30 minut,
a pak dále již zpracované stejně jako ve výše uvedeném příkladu,
mají na povrchu vrstvičku tloušťky 29 μm se zpevňujícím tlakovým
napětím 300 MPa, průměrná pevnost destiček v ohybu je 520 MPa.
Měrný dráhový rozdíl polarizovaného světla na povrchu je
7 500 nm/cm, maximální rozdíl indexů lomu mezi povrchem a vnitř-
kem skla $\Delta n = 460 \cdot 10^{-5}$.

Příklad 3

Destičky z plochého sodnovápenatokřemičitého skla tloušťky
1,2 mm o dilatometrické transformační teplotě 520 °C se vyhřívá-
jí v peci o teplotě 472 °C po dobu 2 500 hodin; případně se potom
mohou ochladit na 20 °C rychlostí 5 až 10 °C/min a před umístě-
ním do lázně přede-
hřát v peci o teplotě 450 až 480 °C po dobu
20 až 30 minut. Potom se vzorky vloží do lázně z roztaveného du-
sičnanu draselného KNO_3 o teplotě 480 °C, obsahující nejvýše
0,001 % oxidu vápenatého CaO , na dobu 3 h. Velikost výsledného
zpevňujícího trvalého napětí je 680 MPa.

Stejně destičky, zpracované před přenesením do lázně roz-
taveného dusičnanu draselného KNO_3 obvyklým způsobem, tj.
přede-
hřátím v peci o teplotě 460 až 480 °C po dobu 20 až 30 mi-
nut, a pak zpracované stejně jako ve výše uvedeném příkladu, vy-
kazují zpevňující tlakové napětí 360 MPa.

Způsob zpevňování skleněných výrobků podle vynálezu je
určen především pro tenkostěnné anebo složitěji tvarované vý-
robky z běžného sodnovápenatokřemičitého skla, na něž jsou kla-
deny mimořádné požadavky na pevnost, příp. odolnost proti náhlým
změnám teploty. Dále vzhledem k jeho vlivu na index lomu povrchov-
é vrstvy je možné jeho využití např. při výrobě optoelektronic-
kých prvků.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob tepelného zpracování skleněných výrobků určených ke zpevnění iontovou výměnou, vyznačující se tím, že se výrobky udržují na teplotě v transformačním intervalu skla, z něhož jsou zhotoveny, a to na teplotě odpovídající dilatometrické transformační teplotě uvedeného skla $+20$ -60 °C po dobu nejméně 40 minut.