

Wydano 17 grudnia 1940 r.

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29420.

Kl. 32a, 1/00

Corning Glass Works, Corning, New York.

CO 36, 1/00

Sposób wyrobu przedmiotów ze szkła hartowanego.

Zgłoszono 30 czerwca 1936 r.

Udzielono 30 listopada 1940 r.

Pierwszeństwo: 24 września 1935 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy wytwarzania przedmiotów ze szkła hartowanego, posiadającego dużą wytrzymałość mechaniczną w wyższych temperaturach oraz zachowującego tę wytrzymałość w razie wystawiania dowolnej części przedmiotu na działanie ciepła w wysokich temperaturach. Takie właściwości są pożądane w naczyniach szklanych do gotowania, a zwłaszcza w garnkach ustawianych bezpośrednio na blachach kuchennych (w przeciwieństwie do garnków wstawianych do pieca), ponieważ przy takim użyciu naczynia te są wystawione na ześrodkowane działanie ciepła w wysokiej temperaturze zamiast równomiernego działania ciepła ze wszystkich stron w stosunkowo niskiej temperaturze wewnątrz pieca.

Znane już są szkła, które mogą wytrzymać działanie ciepła w stosunkowo wysokich temperaturach. Niektóre z tych szkieł mają specjalny skład chemiczny, posiadają bardzo mały współczynnik rozszerzalności i są niehartowane, inne znowu są to szkła zwykłe i do pewnego stopnia hartowane.

Szkła hartowane posiadają zwykle tę wadę, że bardzo szybko zatracają hart w wysokich temperaturach, a więc z biegiem czasu zatracają wszystkie właściwości szkła hartowanego i nie wytrzymują wskutek tego działania ciepła nawet w niewysokich temperaturach.

Praktycznie biorąc żadne ze szkieł znanych nie posiada właściwości wymaganych od naczyń kuchennych, a miano-

wicie zdolności wytrzymywania bezpośredniego zetknięcia się z płomieniem.

W szczególności gdy chodzi o wytwarzanie przedmiotów wytrzymałych w temperaturach mniej wysokich, niż wspomniane wyżej, przedmioty według wynalazku mają tę zaletę w porównaniu z przedmiotami znanymi, że nie wymagają czynienia zadość tak surowym warunkom czy to przy przygotowywaniu szkła, czy też przy hartowaniu szkła.

Jednym z celów wynalazku niniejszego jest ustalanie naprężeń w szkłe hartowanym w temperaturach wysokich, jakim szkło będzie poddawane podczas późniejszego użytku. W tym celu należy wziąć pod uwagę „temperaturę mięknięcia“, „temperaturę wyżarzania“ i „temperaturę zanikania naprężeń wewnętrznych“, odpowiadające szkłu podlegającemu hartowaniu.

Temperatura mięknięcia szkła jest to temperatura, w której szkło posiada lepkość $10^{7,6}$ poise; temperatura wyżarzania szkła jest to temperatura, w której szkło posiada lepkość $10^{13,4}$ poise; temperatura zanikania naprężeń wewnętrznych szkła jest to temperatura, w której szkło posiada lepkość $10^{14,6}$ poise.

Przed dokonaniem wynalazku niniejszego nie wiadano, że szkło hartowane zatracą częściowo naprężenia wewnętrzne, gdy podlega wielokrotnemu ogrzewaniu lub dłuższemu ogrzewaniu w niskiej temperaturze, i może nieznanomość tego faktu była właśnie przyczyną niepowodzeń, co do których nie można było znaleźć żadnego zadowalającego wytłumaczenia.

Przyczyna tego zjawiska zanikania naprężeń wewnętrznych nie jest znana dokładnie, lecz przypuszcza się, że jest ono przynajmniej częściowo powodowane zmianą układu cząsteczek, wytworzonego podczas hartowania szkła. Doświadczenia ostatniej doby doprowadziły do wniosku, że każdej temperaturze odpowiada pewien

najwłaściwszy układ cząsteczkowy szkła; jeżeli szkło zostanie przetrzymane w tej temperaturze w ciągu dostatecznie długiego okresu czasu, to osiągnie się ewentualnie odpowiedni układ cząsteczkowy. Osiągnięcie tego stanu przyspiesza się oczywiście w miarę zmniejszania się lepkości szkła i zwiększania się ruchliwości jego cząsteczek, ponieważ wtedy cząsteczki szkła mogą swobodniej poruszać się względem siebie, niż wtedy, gdy szkło jest sztywne i twarde. Wskutek tego przy oziębianiu szkła, jak to się stosuje zwykle podczas hartowania szkła, sztywność szkła wzrasta tak szybko, że odpowiednia zmiana układu cząsteczkowego z konieczności opóźnia się, wskutek czego osiąga się jako wynik „zamrożenie“ w szkłe układu cząsteczkowego, odpowiadającego temperaturze, leżącej w strefie temperatur, mieszczących się tuż poniżej temperatur mięknięcia szkła, w której szkło posiada lepkość $= 10^{7,6}$. Innymi słowy, przy hartowaniu szkła trzeba najpierw zmniejszyć jego lepkość aż do stanu odpowiadającego temperaturze poniżej temperatury wyżarzania szkła (poniżej lepkości $10^{13,4}$), a najlepiej temperaturze znajdującej się w pobliżu temperatury mięknięcia szkła, to jest temperatury, w której szkło ma lepkość $10^{7,6}$. Uskutecznia się to zwykle przez ogrzewanie szkła, przy czym temperaturę dobiera się w zależności od rodzaju składników szkła. Po zmniejszeniu lepkości szkła poddaje się je zabiegowi raptownego ochłodzenia, przez które przywraca się szkłu jego twardość. Osiąga się to zwykle przez oziębianie szkła do temperatury leżącej o kilkaset stopni poniżej temperatury, do której szkło zostało nagrzane poprzednio. Wskutek tego układ cząsteczkowy w przedmiocie ze szkła zahartowanego będzie bardziej zbliżony do układu, który posiadało szkło bezpośrednio przed zabiegiem chłodzenia go. Na podstawie teorii, że układ cząsteczkowy zahartowanego

szkła jest zbliżony do układu cząsteczkowego, posiadanego przez szkło przed hartowaniem go, można wywnioskować, iż zahartowane szkło podda się z łatwością obróbcie zmniejszającej jego twardość. Dzięki temu, gdy szkło to zostaje użyte w postaci naczynia do gotowania, układ cząsteczkowy szkła zaczyna się zmieniać w temperaturach znacznie niższych od temperatur, w których taka zmiana może być wykryta w podobnym naczyniu, lecz wykonanym ze szkła wyżarzzonego.

W szkłe zahartowanym, w jego warstwach zewnętrznych, działają naprężenia ściskające, podczas gdy we wnętrzu masy szkła działają naprężenia rozciągające, wskutek czego w masie szkła działają dwie siły przeciwne sobie; wielkości tych sił są takie, iż w razie nieznacznej zmiany sztywności (twardości) szkła powstaje dążność do unicestwienia się tych sił i powstania stanu ustabilizowanego. Ponieważ w bryle szkła wyżarzzonego, w którym działają bardzo nieznaczne naprężenia wewnętrzne, siły powyższe są już prawie całkowicie unicestwione wzajemnie, więc łatwo można dojść do wniosku, że sztywność (twardość) tworzywa bryły musi być daleko mocniej naruszona, zanim można będzie wykryć jakąkolwiek zmianę układu naprężeń.

Szkło naczyń stawianych na blachach kuchni osiąga temperatury leżące w granicach 150 — 500°C. Oczywiście, do pracy tylko w niższych temperaturach może być użyte szkło, w którym wzajemne znoszenie się naprężeń wewnętrznych zachodzi w temperaturze niższej od temperatury, jaką powinno wykazywać szkło przeznaczone do użycia w temperaturach wyższych. W rzeczywistości jednak zwykle sprzedawane naczynia do gotowania są używane przez konsumentów w znacznie gorszych warunkach pracy, wobec czego powinny wykazywać wyższą temperaturę wzajemnego znoszenia się naprężeń we-

wnętrzných. Stwierdzono, że temperatura znoszenia się naprężeń wewnętrznych w szkłe zahartowanym jest niższa o mniej więcej 175°C od takiejże temperatury szkła niehartowanego. Dzięki temu szkło, które ma być używane w temperaturze wynoszącej zaledwie 150°C, może wykazywać temperaturę znoszenia się naprężeń wewnętrznych wynoszącą 325°C, podczas gdy w razie przewidywania wyższych temperatur pracy, mogących dochodzić do 500°C, należy zastosować szkło, którego temperatura znoszenia się naprężeń wewnętrznych jest nie niższa od 675°C. Z tego wynika konieczność użycia szkła o wysokiej temperaturze znoszenia się naprężeń wewnętrznych.

Innym czynnikiem, który należy brać w rachubę przy wytwarzaniu hartowanych naczyń szklanych do gotowania, przeznaczonych do ustawiania na blachach kuchni, jest wytrzymałość naczynia na zmiany temperatury. Przy pewnym z góry określonym stopniu hartowania wytrzymałość ta zależy przede wszystkim od współczynnika rozszerzalności cieplnej szkła, z którego wykonane jest naczynie, aczkolwiek grubość ścianek naczynia i jego kształt również stanowią czynniki, które należy brać w rachubę, chociaż czynniki te posiadają mniejsze znaczenie. Biorąc ogólnie, naczynia do gotowania, wykonane ze szkła zahartowanego i przeznaczone do ustawiania na blachach kuchni, powinny być wykonywane ze szkła, którego współczynnik rozszerzalności cieplnej nie powinien przekraczać 65×10^{-7} , w przeciwnym bowiem razie nie wytrzymają one raptownej zmiany temperatury, na którą będą narażane podczas użycia, chociaż (jeżeli ścianki naczynia są cienkie, a jego kształt taki, że podczas nagrzewania naczynia nie ujawnia się znaczniejsza różnica temperatury różnych części naczynia) może być użyte i szkło, którego współczynnik rozszerzalności cieplnej przekra-

cza nieco wyżej podaną wartość. Jednak im mniejszy jest współczynnik rozszerzalności cieplnej szkła, tym większa będzie wytrzymałość szkła na zmiany temperatury i tym mniejsze znaczenie można będzie przywiązywać do grubości ścianek i kształtu naczynia.

Ponieważ krzywe „temperatur lepkości“ szkła różnych gatunków i różnego składu nie są podobne do siebie, więc podczas wytwarzania naczyń szklanych do gotowania, przeznaczonych do ustawiania na blachach kuchni, należy czynić zadość pewnym warunkom. Niektóre rodzaje szkła, posiadające dużą lepkość w temperaturach, jakie osiąga naczynie ustawiane na kuchni, wykazują również raptowne zmniejszenie się lepkości w wyższych temperaturach. Inne znowu rodzaje szkła posiadające pierwszą z wymienionych wyżej właściwości wymagają zastosowania (w celu umożliwienia ich obróbki względnie wyrobu w fabryce) tak wysokich temperatur, iż szkło takie nie kalkuluje się handlowo jako materiał na naczynia do gotowania. Aczkolwiek rodzaje szkła, posiadające lepkość wystarczającą do zapewnienia zachowywania przez szkło jego stanu zahartowania podczas użycia, wymagają również stosowania wyższych temperatur podczas wyrobu naczyń, niż rodzaje szkła bardziej rozpowszechnionego, jest jednak rzeczą możliwą, w razie dobrania odpowiedniego składu szkła, utrzymanie ostatnio wzmiankowanej temperatury w granicach jeszcze kalkulującego się sposobu wytwarzania.

Zgodnie z podanymi powyżej rozważaniami, przedmiotem wynalazku jest, biorąc ogólnie, wytwarzanie zahartowanych wyrobów szklanych przez roztopienie szkła, którego temperatura zanikania naprężeń wewnętrznych jest nie mniejsza od 506°C, a najlepiej co najmniej 600°C, kształtowanie wyrobów oraz raptowne ochładzanie wyrobu już ukształtowanego, ogrzanego do temperatury wyżarzania.

Przy stosowaniu wynalazku niniejszego w praktyce zaleca się używać szkła, które posiada skład taki, iż posiada dużą lepkość w temperaturze odpowiadającej temperaturze zanikania naprężeń wewnętrznych oraz mały współczynnik rozszerzalności cieplnej. Rozmaite składy szkła, nadające się do powyższego celu i posiadające powyższe właściwości, są podane w tabeli następującej.

T a b e l a I.

	A	B	C	D
$Si\ O_2$	56,4	60,5	62,5	57,1
$B_2\ O_3$	5	—	5,2	12,4
Al_2O_3	23	21,4	15,6	15,5
Na_2O	0,8	0,6	—	—
CaO	4,1	8,7	10	9
MgO	10,7	5,8	5	5
Fluoru	—	1,5	1,5	1

Należy zaznaczyć, że wszystkie powyższe gatunki szkła znamionują się dużą zawartością Al_2O_3 i małą zawartością Na_2O . Poniżej podana jest tabela, w której przytoczone są cechy szkła o powyższym składzie.

T a b e l a II.

Szkło	Temperatura mięknięcia	Temperatura wyżarzania	Temperatura zanikania naprężeń wewnętrznych	Współczynnik rozszerzalności
A	929	726	684	38.10^{-7}
B	938	715	672	41.10^{-7}
C	888	683	625	40.10^{-7}
D	871	639	603	39.10^{-7}

Należy zwrócić uwagę na to, że wszystkie podane wyżej rodzaje szkła wykazują temperaturę zanikania naprężeń wewnętrznych powyżej 600°C, dzięki czemu każdy z nich może być zalecony do użycia przy wyrobie naczyń do gotowania, ustawianych na blachach pieców kuchennych i mogących ewentualnie być narażonymi na pracę w bardzo ciężkich warunkach, np. wygotowywanie zawartości naczynia do sucha lub nawet przypalania tej zawartości. Sztywność (twardość) szkła w temperaturach, jakie może ono osiągnąć podczas użycia naczynia, jest tak duża, iż wszelka dążność do wzajemnego zniesienia się naprężeń wewnętrznych w szkłe zostaje

zdecydowanie zahamowana lub powstrzymana całkowicie.

Do pracy w mniej ciężkich warunkach zadowalające wyniki mogą, jak to stwierdzono, dać naczynia, wykonane z gatunków szkła, posiadających skład i właściwości podane w tabelach następujących:

T a b e l a III.

	E	F	G	H
SiO_2	80,1	81	71	72,5
Al_2O_3	2,1	1,7	5	4,5
B_2O_3	11,4	13	15	12,2
Na_2O	5,7	4,4	7,5	8,4
K_2O	0,6	—	1,5	2,3
Li_2O	0,1	—	—	—

T a b e l a IV.

Szkło	Temperatura mięknięcia	Temperatura wyżarzania	Temperatura zanikania naprężeń wewnętrznych	Współczynnik rozszerzalności
E	784	557	519	$43 \cdot 10^{-7}$
F	816	561	517	$32 \cdot 10^{-7}$
G	744	542	506	$57 \cdot 10^{-7}$
H	755	566	533	$62 \cdot 10^{-7}$

Innym czynnikiem, mającym, zgodnie z przypuszczeniami, duże znaczenie przy wyborze szkła nie tracącego stopnia zahartowania, jest szybkość, z jaką wzrasta stopień lepkości szkła przy zmniejszaniu się temperatury; innymi słowy szybkość

twardnienia szkła określa się różnicą pomiędzy temperaturą jego mięknięcia a temperaturą zanikania naprężeń wewnętrznych. Różnice w odniesieniu do podanych wyżej gatunków szkła są podane poniżej w tabeli V.

T a b e l a V.

Rodzaj szkła							
A	B	C	D	E	F	G	H
245°C	256°C	263°C	268°C	265°C	299°C	238°C	222°C

Doświadczenia wykazały, że zanikanie naprężeń wewnętrznych nie zależy wyłącznie od temperatury, w której zaczyna się to zanikanie, lecz zależy również w dość znacznym stopniu od długości okresu

twardnienia szkła (różnicy pomiędzy temperaturą mięknięcia szkła a temperaturą zanikania naprężeń wewnętrznych), przy czym nie tylko stwierdzono, że naczynia do gotowania, przeznaczone do ustawiania

na blachach pieców kuchennych, najlepiej jest wytwarzać ze szkła o temperaturze zanikania naprężeń wewnętrznych, wynoszącej 500°C lub wyżej, lecz stwierdzono również, iż określona wyżej różnica temperatur nie powinna przekraczać 300°C. Za pomocą próby stwierdzono, że szkło „A” najbardziej zaleca się stosować do wyrobu naczyń przeznaczonych do ustawiania na blachach pieców kuchennych, ponieważ jego temperatura zanikania naprężeń wewnętrznych jest znacznie wyższa od 600°C, a wymieniona wyżej różnica temperatur (245°C) jest stosunkowo niewielka. Szkło „H”, aczkolwiek posiada temperaturę zanikania naprężeń wewnętrznych o 150°C niższą od temperatury zanikania naprężeń szkła „A”, posiada zakres twardnienia zależny od określonej wyżej różnicy temperatur, wynoszącej tylko 222°C, wobec czego również zostało uznane za odpowiednie do wyrobu naczyń do gotowania, przeznaczonych do ustawiania na blachach pieców kuchennych.

Aczkolwiek możliwe jest wytwarzanie naczyń do gotowania, przeznaczonych do ustawiania na blachach pieców kuchennych, z gatunków szkła posiadających współczynnik rozszerzalności cieplnej znacznie większy od współczynników podanych w tabelach II i IV, jednak współczynnik rozszerzalności cieplnej szkła, z którego wykonywa się naczynia według wynalazku niniejszego, nie powinien przekraczać $65 \cdot 10^{-7}$.

Krzywe wykresu przedstawiają spadek naprężeń różnych szkieł omówionych wyżej po upływie 100 godzin w temperaturach pomiędzy 250° i 500°C. Należy zaznaczyć, że w każdym przypadku spadek naprężeń przy 350°C nie powoduje utraty przez szkła 30% stopnia początkowego zahartowania przedmiotu.

Należy zaznaczyć, że gdy przedmioty wytwarza się przez formowanie, to formy użyte podczas ich wyrobu wykonywać jest

najlepiej ze stali specjalnej, zawierającej około 13% chromu i 0,6% kobaltu, wskutek czego mogą one być ogrzewane do temperatury odpowiedniej przy wytłaczaniu szkła. Istotnie czynność ta wymaga, żeby formy wytrzymywały temperaturę wiśniowego żaru, czyli około 600°C. Powierzchnie zetknięcia się dna form ze szkłem pokrywa się (najlepiej) chromem doskonale polerowanym, którego zadaniem jest nie tylko ochrona materiału form przed zużyciem, lecz również zapobieganie przywieraniu szkła do ogrzanych form. Każda forma jest otoczona osłoną, utrzymującą formę w temperaturze dostatecznie wysokiej do prawidłowego formowania szkła. Tak samo jak dno formy, również tłok formujący lub podobny narząd są wykonane ze stali zawierającej takie same ilości chromu i kobaltu i utrzymywane w wysokiej temperaturze.

Utrzymując formę w temperaturze jak najwyższej można otrzymywać po uformowaniu przedmioty dostatecznie ogrzane, tak iż nie ma potrzeby ogrzewać ich ponownie w celu hartowania.

Chociaż wynalazek ma przede wszystkim na celu wytwarzanie artykułów szklanych do użytku kuchennego, to jednak nadaje się zupełnie do wytwarzania wszelkich przedmiotów ze szkła wytrzymujących wysokie temperatury i tym samym posiadających w czasie użycia wysoką wytrzymałość cieplną i mechaniczną.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu przedmiotów ze szkła hartowanego o dużej wytrzymałości cieplnej, ze szkła, którego współczynnik rozszerzalności jest mniejszy od $65 \cdot 10^{-7}$, znamieny tym, że stapia się szkło, którego temperatura zanikania naprężeń wewnętrznych jest wyższa od 506°C, a różnica pomiędzy temperaturą mięknięcia i temperaturą zanikania naprężeń we-

wewnętrznych jest mniejsza od 300°C, kształtuje się przedmiot i ochładza nagle, gdy przedmiot posiada temperaturę wyższą od temperatury wyżarzania szkła.

2. Sposób wyrobu przedmiotów ze szkła hartowanego według zastrz. 1, znamienny tym, że używa się szkła posiadającego temperaturę zanikania naprężeń wewnętrznych wyższą od 600°C, różnicę pomiędzy temperaturą mięknięcia i temperaturą zanikania naprężeń wewnętrznych mniejszą od 270°C, współczynnik zaś rozszerzalności mniejszy od 45×10^{-7} .

3. Sposób wyrobu przedmiotów ze szkła hartowanego według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że stosuje się szkło zawierające powyżej 70% krzemionki, poniżej 10% sody i ponad 75% krzemionki i tlenku glinu razem.

4. Sposób wyrobu przedmiotów ze szkła hartowanego według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się szkło zawierające ponad 10% tlenku glinu, ponad 10% tlenków wapniowców albo magnezu i małą ilość tlenków potasowców.

5. Sposób wyrobu przedmiotów ze szkła hartowanego według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że ochładza się powoli przedmioty wkrótce po uformowaniu tych przedmiotów przez odlanie, mianowicie wtedy, gdy te przedmioty są jeszcze gorące i mają temperaturę wyższą od temperatury wyżarzania.

Corning Glass Works.
Zastępca: inż. B. Müller,
rzecznik patentowy.

