



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.01.1970 (P. 138064)

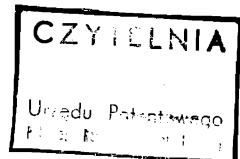
Pierwszeństwo: 24.06.1969 Wielka
Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.04.1976

MKP C03b 27/00

Int. CL.² C03B 27/00



Twórcy wynalazku: David George Giddings, David Duncan Murphy

Uprawniony z patentu: Pilkington Brothers Limited, Liverpool (Wielka
Brytania)

Sposób hartowania szkła

1

Wynalazek dotyczy sposobu hartowania szkła zwłaszcza hartowania szkła płaskiego, które jest przeznaczone do samolotów ultradźwiękowych. Sposób według wynalazku ma zastosowanie przy hartowaniu szkła o zakresie grubości na przykład od 4 do 12 mm lub więcej, a to w tym celu, aby otrzymać szkło o współczynniku pęknięć dochodzącym do 5500 kG/cm² odpowiadającym środkowemu naprężeniu rozciągającemu rzędu 1200 kG/cm², ze stosunkiem powierzchniowego naprężenia ściskającego do środkowego naprężenia rozciągającego wynoszącym 4:1.

Według obecnie stosowanych sposobów zanurzenia szkła w znanych cieczach, możliwe jest hartowanie szkła o grubości poniżej 3,4 mm, w sposób prowadzący do uzyskania większej odporności mechanicznej, jak również do uzyskania bezpieczeństwa przy uderzeniu.

Dotychczas stosowano w samochodach szyby bezpieczeństwa o grubości mieszczącej się w granicach 5—6 mm, ostatnio przystąpiono do wprowadzenia znacznie cieńszych szyb bezpieczeństwa, dla zaoszczędzenia w miarę możliwości na wadze szkła, dla umożliwienia zwiększania powierzchni szyb w stosunku do całkowitej powierzchni karoserii, co jest pożądane z przyczyn zarówno konstrukcyjnych jak i ekonomicznych. Nie brakowało prób podjęcia wytwarzania nadzwyczaj cienkich szyb, odpowiednich w przemyśle samochodowym zarówno z punktu widzenia mechanicznego jak i ze względu na

2

zapewnione przez nie bezpieczeństwo przy uderzeniu. Usiłowano przy tym osiągnąć grubość w granicach 1,6—2,5 mm. Jednak jak dotąd znanymi sposobami zanurzenia nie udało się hartować szkła o niewielkiej grubości w stopniu zaspokajającym wymagania stawiane przez przemysł samochodowy.

Znany jest sposób wytwarzania szkła oparty na zasadzie wymiany jonów. Otrzymane szkło o grubości mieszczącej się w granicach 2,00—2,5 mm posiada dużą wytrzymałość mechaniczną i na skutek uderzenia rozbija się zgodnie z założeniem na drobne cząsteczki. Jednak mimo, że szkła wytwarzane według tego sposobu mogą być cieńsze i charakteryzują się większą wytrzymałością na rozciąganie niż szkła wytwarzane znanymi sposobami, to jednak sposób wymiany jonów nastręcza poważną trudność, mianowicie nie może być stosowany w odniesieniu do szkła płaskiego otrzymywanego na bazie krzemianu sodowego lub krzemianu wapnia. W sposobie reakcji wymiany jonów osiąga się hartowanie powierzchni szkła poprzez reakcję wymiany jonów sodu na jony litu z zastosowaniem stałej siły nacisku.

Ze względu na swój skład chemiczny zwyczajnie szkło płaskie nie jest odpowiednie do tego typu reakcji wymiany jonów i zmian chemicznych z nią związanych.

Patenty niemieckie nr 1 034 333 i 1 182 782 dotyczą sposobów wytwarzania szkła hartowanego w których ogrzane szkło zanurza się w cieczy, a ener-

3

gia niezbędna do wyparowania cieczy jest wykorzystana do szybkiego oziębienia szkła. Zastosowana ciecz ma temperaturę zbliżoną do jej temperatury wrzenia, korzystnie trochę poniżej. Przy zanurzeniu ogrzanego szkła wytwarza się wokół niego, podczas krótkiego okresu czasu, na przykład podczas 40 sekund, jako skutek parowania cieczy, osłona gazowa, która amortyzuje przenoszenia ciepła szkła do cieczy i chroni przez to przed zbyt gwałtownym pojawieniem się w szkłe sił napęcia powierzchniowego, które mogłyby spowodować zniszczenie szkła. Zwłaszcza przy zastosowaniu cieczy w wysokim cieple parowania, można było osiągnąć krótki czas oziębienia i w związku z tym wysoki stopień sprężania. Sposobem tym udaje się hartować szkło o grubości zaledwie 3,5 mm i otrzymać zamierzony efekt pęknięcia szkła na drobne cząstki w wypadku uderzenia. Nie udało się jednak zejść poniżej granicy około 3,5 mm, co wiąże się z faktem, że ciecz o zbyt wysokim cieple parowania powodowały bezpośredni rozpad szkła i że w zakresie ciepła parowania mieszczącym się między 100 a 150 cal/g nie odbywało się skrócenie czasu trwania zanurzenia i odpowiednie zwiększenie wytrzymałości mechanicznej szkła. Podczas gdy sposób opisany w wyżej wymienionych patentach opiera się na tym, że do szybkiego oziębienia szkła jest absolutnie niezbędne wytwarzanie osłony gazowej, to wynalazek opisany dalej opiera się na tym, że mimo oziębienia opartego na parowaniu, wytwarzanie osłony gazowej, podtrzymywane przez dłuższy czas podczas zanurzenia cieńszego szkła, jest nie tylko zbędne, ale wręcz niepożądane, ponieważ osłona ta przeszkadza w gwałtownym oziębieniu wymaganym bezwzględnie do otrzymania wysokiego stopnia hartowania.

Dopóki osłona gazowa utrzymuje się wokół szkła, które ma być poddane zanurzeniu, chroni ona szkło przed bezpośrednim kontaktem z cieczą. Proces parowania nie przebiega więc bezpośrednio na powierzchni szkła, lecz na warstwie granicznej między fazą gazową i cieczą. Na poziomie tej warstwy granicznej proces parowania jest podtrzymywany przez energię promieniowania wydzieloną przez szkło poprzez osłonę gazową. Jedynie w wypadku, gdy promieniowanie zmniejsza się, osłona działająca jako roztwór buforowy między szkłem a cieczą, ulega rozpadnięciu.

Po uszkodzeniu zawartej fazy gazowej proces wrzenia przebiega bezpośrednio na powierzchni gazu i w procesie tym szybkość oziębiania jest znacznie większa niż szybkość oziębiania osiągnięta w obecności fazy gazowej. Ten proces wrzenia przebiega jednak za późno i w tak niskiej temperaturze, że nie dokonuje się już w szkłe, stałe hartowanie.

Celem wynalazku było usunięcie wad i niedogodności znanych sposobów.

Cel ten został osiągnięty przez to, że ogrzane do temperatury bliskiej mięknięcia szkło hartuje się przez wymianę ciepła z olejem utrzymywanym w temperaturze poniżej temperatury zapłonu oleju, który jest zmieszany w częściach wagowych od 0,01% do 0,07% z cieczą posiadającą temperaturę wrzenia niższą aniżeli temperatura zapłonu oleju.

4

Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do hartowania szkła o grubości od 4 do 12 mm. Stosuje się olej o lepkości w zakresie 300 do 1000 centystoksów przy 38°C i przy temperaturze zapłonu 220 do 310°C. Ciecz o niskiej temperaturze wrzenia stanowi najczęściej czterochlorek węgla, który jest szczególnie skuteczny, toluen, benzen, aceton lub ksylen. W mieszance cieczy o niskiej temperaturze wrzenia oleju utrzymuje się proporcję od 0,01% do 0,05% wymienionej cieczy o niskiej temperaturze wrzenia.

Temperatura mieszanki cieczy o niskiej temperaturze wrzenia oleju powinna utrzymywać się w zakresie 150—240°C, wówczas wymieniona mieszanka wzbudza w szkłe środkowe naprężenia rozciągające w zakresie 500—1200 kG/cm², a stosunek powierzchniowego naprężenia ściskającego do środkowego naprężenia rozciągającego mieści się wówczas w zakresie 2:1 do 4:1.

Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie zwłaszcza przy hartowaniu arkuszy szkła sodowo-wapniowo-krzemowego o grubości 6 mm, przeznaczonego do wytwarzania płyt szklanych dla samolotów ultradźwiękowych. Szkło o tej grubości i o innych grubościach w wymienionym zakresie może być wytwarzane dzięki procesowi flotacyjnemu i hartowaniu pływającego szkła o tej grubości, przy czym korzystniej jest, jeśli wymieniona proporcja cieczy o niskiej temperaturze wrzenia mieści się w zakresie 0,015% do 0,05% w stosunku do ciężaru. W tym wypadku wymieniona mieszanka cieczy o niskiej temperaturze wrzenia oleju wywołuje w szkłe środkowe naprężenie rozciągające w zakresie 630 kG/cm² do 840 kG/cm². W sposobie według wynalazku temperatura mieszanki cieczy o niskiej temperaturze wrzenia oleju mieści się w zakresie 150—200°C i wymieniona mieszanka wywołuje w szkłe środkowe naprężenie rozciągające w zakresie 500—840 kG/cm², a stosunek powierzchniowego naprężenia ściskającego do środkowego naprężenia rozciągającego jest w zakresie 2:1 do 4:1. W tym wypadku szkło ogrzewa się do temperatury w zakresie 685—720°C. Sposób według wynalazku stosuje się do hartowania arkuszy szkła sodowo-wapniowo-krzemowego, posiadający grubość w zakresie 4—8 mm. Mieszanka cieczy o niskiej temperaturze wrzenia wywołuje w szkłe środkowe naprężenie rozciągające w zakresie 500—900 kG/cm², a stosunek powierzchniowego naprężenia ściskającego do środkowego naprężenia rozciągającego mieści się w zakresie 2:1 do 4:1.

Sposób według wynalazku jest dokładnie wyjaśniony na podstawie jego przykładów wykonania. Arkusze szkła o wymiarach 30×30 cm poddaje się operacji wykończenia krawędziowego w celu otrzymania połysku. Wykończenie na połysk przeprowadza się tak, że szkło obrabia się pasem pokrytym karborudem, a następnie wykańcza się krawędzie szkła za pomocą pasa korkowego nasyczonego czernią cedrową. Przy opisanym wyżej wykańczaniu krawędziowym, temperaturę szkła utrzymuje się w niższym przedziale zakresu 650 do 740°C. Tak jak przedstawiono w pewnej ilości przykładów poniżej, przed ochłodzeniem ogrzewa się szkło do

5

temperatury około 700°C. Arkusz szkła zawiesza się w kleszczach w pionowym piecu. W piecu osiąga się temperaturę początkową szkła, na przykład 700°C, po czym zawieszono gorące arkusze szklane opuszcza się z prędkością 30 cm/sek. poprzez wylot w dnie pieca do zbiornika i wybranym olejem chłodzącym. Zbiornik ustawia się obok wylotu pieca, przy czym olej posiada wysoką temperaturę wrzenia i zawiera ustaloną proporcję cieczy, posiadającą temperaturę wrzenia niższą aniżeli temperatura zapłonu oleju. W przykładach wybrano mieszaniny cieczy, które utrzymują się w zakresie 150–240°C. Niska temperatura wrzenia cieczy w mieszaninie jest łatwiejsza do utrzymania w wypadku temperatur w pobliżu 150°C czyli w pobliżu temperatury najniższej wybranego zakresu. W przypadku utrzymywania mieszaniny w temperaturze 200°C i więcej, dodaje się do mieszaniny cieczy o niskiej temperaturze wrzenia dla utrzymywania ustalonej proporcji. Mieszaninę poddaje się obiegowi poprzez wymiennik ciepła i utrzymuje się w zbiorniku cyrkulację mieszaniny cieczy o niskiej temperaturze wrzenia przy wymaganej temperaturze mieszaniny, przy czym zastosowano olej posiadający lepkość w zakresie 300 do 1000 centystoksów przy 38°C o temperaturze zapłonu 220 do 310°.

W pewnej ilości przykładów, wybrana mieszanina cieczy o niskiej temperaturze wrzenia oleju zawiera ustaloną ilość czterochlorku węgla CCl_4 . W cieczy o niskiej temperaturze wrzenia wybrana proporcja była utrzymywana w granicach 0,01% do 0,07% w stosunku do ciężaru. W innych przypadkach stosuje się zamiast czterochlorku węgla odpowiednią proporcję toluenu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, benzenu C_6H_6 , acetonu $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ lub ksyleny $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$. Metanol jest również cieczą o odpowiednio niskiej temperaturze wrzenia. Stosunek ilości cieczy o niskiej temperaturze wrzenia, zależy od właściwości oleju — przede wszystkim od jego lepkości, od grubości podlegającego hartowaniu szkła, od współczynnika pęknięć, od środkowego naprężenia rozciągającego i stosunku powierzchniowego naprężenia ściskającego do środkowego naprężenia.

Przebieg procesu chłodzenia jest najpierw gwałtowny w momencie zanurzenia szkła w mieszaninie cieczy o niskiej temperaturze wrzenia oleju, po czym w temperaturze już niskiej obniża się do temperatury mieszaniny cieczy i tak osiąga się pożądaną charakterystykę naprężenia w szkłe. Następnie szkło wyjmuje się z mieszaniny cieczy olejowej o niskiej temperaturze wrzenia i myje się. W pewnych przypadkach arkusz zahartowanego szkła laminuje się za pomocą jednego lub więcej arkuszy szkła, tworząc na przykład, płytę szklaną do wbudowania w samolotach naddźwiękowych.

Tabela przytoczona poniżej podaje pewną ilość przykładów naprężeń, dzięki hartowaniu szkła w wybranym oleju, zawierającym właściwą proporcję cieczy o niskiej temperaturze wrzenia. Zastosowane zostały różne cieczy o niskiej temperaturze wrzenia o różnych proporcjach z olejem, grubości szkła, początkowej temperaturze szkła i temperaturze zastosowanej mieszaniny cieczy o niskiej temperaturze wrzenia oleju. Przykłady były realizo-

6

wane przy różnych wartościach, we wszystkich podanych wyżej zakresach. Podano w tabeli trzy różne zastosowane oleje dla każdego przykładu. Zastosowano Cylrex 200M (Mobil Oil Company) — ciężki olej naftalenowy, którego temperatura zapłonu wynosi 305°C, a lepkość 974 centystoksów przy 38°C. Następnym zastosowanym olejem jest Cylrex FM (Mobil Oil Company), który jest lżejszym olejem, posiadającym temperaturę zapłonu 275°C i lepkość 640 centystoksów przy 38°C. Trzecim olejem jest Vacuoline AA (Mobil Oil Company) jest również lżejszym olejem, którego temperatura zapłonu wynosi 225°C i lepkość mieści się w zakresie 310 do 342 centystoksów przy 38°C. Z chwilą gdy każdy arkusz szkła został zahartowany, współczynnik pęknięć, środkowe naprężenie rozciągające i stosunek powierzchniowego naprężenia ściskającego do środkowego naprężenia rozciągającego, zostały określone w następujący sposób:

Poddany próbie zahartowany arkusz szkła umieszcza się w parze noży mierniczych. Drugą parę noży mierniczych umieszcza się w pobliżu punktu środkowego arkusza szkła i przykładają się do nich sukcesywnie wzrastające obciążenie.

Współczynnik pęknięć odpowiadający naprężeniu niszczącemu wypukłą powierzchnię szklanego arkusza pod naprężeniem, został obliczony na podstawie zastosowanego obciążenia w momencie załamania poprzecznego przekroju arkusza szkła. Środkowe naprężenie rozciągające w arkuszu hartowanego szkła, mierzy się przyrządem zbudowanym przez Triplex Safety Glass Company Limited. Przyrządem mierzy się promień spolaryzowanego światła pod przyległym kątem do podstawowej powierzchni szklanego arkusza w taki sposób, że promień przechodzi przez środkową obwodową krawędź arkusza. Promień opuszczający obwodową krawędź jest przeanalizowany przez kompensator Babinet'a. Środkowe naprężenie rozciągające w arkuszu szkła otrzymuje się na drodze obserwacji kątów utworzonych przez promień i porównywanie ich pochyleń w stosunku do poprzedniego wzorcowania. Powierzchniowe naprężenie ściskające arkusze szkła dla otrzymania stosunku powierzchniowego naprężenia ściskającego do środkowego naprężenia rozciągającego, jest otrzymane przez zastosowanie refraktometru służącego do różnicowego wyznaczenia powierzchni. Przyrząd jest skonstruowany przez Pittsburgh Plate Glass Company. Za pomocą tego przyrządu promień spolaryzowanego światła jest załamany w stosunku do podstawowej powierzchni arkusza szkła pod kątem krytycznym, który jest określony przez wskaźniki załamania, określone przez części składowe przyrządu. Promień przesuwają się tuż przy powierzchni arkusza szkła i równoległe do niego. Naprężenie ściskające na powierzchni arkusza zależy od różnicy wskaźników załamania dla światła, które jest prostopadle spolaryzowane i równoległe do płaszczyzny padania promieni. Światło, które wychodzi z powierzchni jest analizowane, aby dać pomiar powierzchniowego naprężenia ściskającego w arkuszu szkła. Sposób hartowania szkła według wynalazku pozwala na osiągnięcie wskaźnika pęknięcia dochodzące-

go do wysokości 5500 kG/cm², a stosunek powierzchniowego naprężenia ściskającego do środkowego naprężenia rozciągającego powinien dochodzić do 4:1, bez pogorszenia optymalnej charakterystyki szkła.

Hartowane szkło według wynalazku nadaje się zwłaszcza tam, gdzie wymagana jest duża wytrzymałość. Rozpadanie się szkła na małe cząstki w wypadku rozbicia ma niewielkie znaczenie. Szkło według wynalazku jest stosowane zwłaszcza przy produkcji samolotów naddźwiękowych, ale stosuje się je wszędzie tam, gdzie jest wymagana wysoka wytrzymałość, na przykład w budownictwie mieszkaniowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hartowania szkła ogrzewanego do temperatury bliskiej mięknięcia, **znamienny tym**, że ogrzane szkło hartuje się przez wymianę ciepła z olejem utrzymywanym w temperaturze poniżej temperatury zapłonu oleju, który jest zmieszany w proporcjach wagowych od 0,01% do 0,07% z

cieczą posiadającą temperaturę wrzenia niższą aniżeli temperatura zapłonu oleju.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że szkło o grubości od 4 mm do 12 mm hartuje się 5 poprzez zanurzenie w oleju posiadającym lepkość w zakresie 300—1000 centystoksov przy 38°C i temperaturze zapłonu mieszczącej się w zakresie 200—310°C.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny 10 tym**, że jako ciecz o niskiej temperaturze wrzenia stosuje się czterochlorek węgla, toluenu, benzenu, acetonu i ksylenu.

4. Sposób według zastrz. 1 lub 3, **znamienny 15 tym**, że w mieszance cieczy o niskiej temperaturze wrzenia oleju utrzymuje się proporcję od 0,01% do 0,05% wymienionej cieczy.

5. Sposób według zastrz. 1 lub 3, **znamienny 20 tym**, że szkło ogrzewa się do temperatury w zakresie 650 do 740°C.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że w mieszance cieczy o niskiej temperaturze wrzenia oleju utrzymuje się proporcję od 0,015% do 0,05% wymienionej cieczy.