

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 495

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 32b,17/02

Zgłoszono: 18.IV.1968 (P 126 509)

Pierwszeństwo: 25.IV.1967 dla zastrz. 1
27.IV.1967 dla zastrz. 2
Luksemburg

MKP C03c 17/02

Opublikowano: 20.VIII.1973

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Francois Toussaint, Maurice Boffe

Właściciel patentu: Glaverbel, Watermael-Boitsfort (Belgia)

Sposób wytwarzania przedmiotów ze szkła materiału szklanokrystalicznego lub ceramicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przedmiotów ze szkła, materiału szklanokrystalicznego lub materiału ceramicznego. Przedmiotami tymi mogą być płaskie lub wygięte szyby lub przedmioty wyposażone w obrzeże utworzone przez powierzchnię czołową i przyległe do niej strefy brzegowe naprzeciwległych głównych powierzchni przedmiotu.

Znany jest sposób wytwarzania podobnych przedmiotów, który polega na tym, że szklaną, ceramiczną lub szlano-krystaliczną formę podstawową pokrywa się w strefie zwiększonych naprężeń lub obciążeń co najmniej jedną powłoką ze szkła znajdującego się w roztopionym, lub plastycznym stanie, którego temperatura mięknięcia oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej są niższe od temperatury mięknięcia i współczynnika rozszerzalności materiałów tworzących formę podstawową, a następnie pokryty przedmiot ochładza się do temperatury, w której wytworzona powłoka ulega zastygnięciu i zostaje poddana ciśnieniu wywieranemu przez formę podstawową ulegającą przy ochładzaniu większemu skurczowi niż powłoka.

Znane jest, że szkło ma znacznie większą wytrzymałość na ściskanie niż na rozciąganie. Przyczyną tego są małe nierówności lub rysy na powierzchni szkła. Wytrzymałość na rozciąganie może być zwiększona za pomocą procesu hartowania, który wytwarza lub wzmacnia naprężenia ściskające w warstwach powierzchniowych szkła. Przy hartowaniu szkło ogrzewa się do temperatury zbliżonej do temperatury mięknięcia a następnie szybko studzi się w strumieniu powietrza; proces ten może być stosowany do szkła płaskiego tylko wtedy, gdy grubość szkła wynosi co najmniej 3 mm.

2

Znane jest również, że przy hartowaniu szkła brzegi zostają poddane większemu naprężeniu ściskającemu niż pozostałe powierzchnie, ponieważ ochładzanie brzegów przebiega szybciej niż ochładzanie reszty powierzchni, jest to korzystne, ponieważ rysy brzegowe są groźniejsze od rys powierzchniowych. Korzyści tej nie można jednak osiągnąć przez zwykłe, chemiczne hartowanie szkła.

Szczególnie korzystnym byłoby więc przeprowadzenie w czasie chemicznego hartowania szkła specjalnej obróbki powierzchni czołowych i stref brzegowych przeciwległych głównych powierzchni przedmiotów szklanych, tak aby te powierzchnie czołowe i strefy brzegowe były silniej hartowane od pozostałych powierzchni, to znaczy aby był uzyskany efekt co najmniej porównywalny z efektem osiąganym na drodze cieplnego hartowania lub lepszy.

Znane jest, że warstwę glazury o niższym współczynniku rozszerzalności od współczynnika rozszerzalności materiału podłoża, nanosi się na powierzchnię szklanego przedmiotu, względnie w obrębie powierzchni, na której występują naprężenia rozciągające. Znany jest również sposób stapiania elementów szklanych o różnych współczynnikach rozszerzalności. Oprócz tego znany jest sposób łączenia części szklanych, z których jedna obejmuje drugą, za pomocą szkła łączącego. Szkło łączące ma przy tym współczynnik rozszerzalności o wartości pośredniej między wartościami współczynników rozszerzalności obu łączonych części. Jednakowoż żaden ze znanych sposobów nie umożliwia osiągnięcia celu określonego w przedłożonym wynalazku.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu, który umożliwiłby pokrycie przedmiotów ze szkła, materiału

szkianokrystalicznego, lub materiału ceramicznego powłoką szklaną, a następnie zahartowanie chemiczne tych przedmiotów, w celu uzyskania wytrzymałości na rozciąganie osiągniętej zwykle tylko za pomocą procesu hartowania cieplnego.

Cel ten osiągnięto stosując sposób według wynalazku, którego istota polega na tym, że nanosi się co najmniej jedną powłokę na co najmniej część powierzchni czołowych i na przyległych do niej strefach brzegowych naprzeciwległych głównych powierzchni przedmiotu.

Ogólnie biorąc, najlepsze rezultaty osiąga się przy użyciu powłok szklanych o grubości zawartej w zakresie od 1 do 50 mikrometrów.

Korzystnie jest, aby powlekany przedmiot znajdował się w ciągu całego okresu przeprowadzania procesu w stanie stałym. Dalsze wywody i objaśnienia wynalazku odnoszą się przede wszystkim do przedmiotów w kształcie szyb, jednakowoż zakres stosowania sposobu według wynalazku obejmuje również przedmioty innego kształtu, na przykład przedmioty w kształcie rur lub ścianki przedmiotu wydłużonego. Powleczony przedmiot wykazuje jednak zawsze rozszerzalność podłużną i poprzeczną, która stanowi wielokrotność jej grubości. Zazwyczaj, na przykład gdy sposób według wynalazku użyty jest do wstęg z wyciąganego szkła, lub szyb powstałych z pociętych wstęg tego rodzaju, wymiary podłużne i poprzeczne są kilkaset razy większe od grubości. Jednakowoż przedmioty o stosunkowo małych wymiarach podłużnych i poprzecznych, przewyższających około 10-krotnie grubość, również mogą być wykonane sposobem według wynalazku.

Szyby szklane są na przykład szczególnie łamliwe przy zetknięciu brzegami z twardym przedmiotem, na przykład gwoździem. Łamliwość tę można zmniejszyć sposobem według wynalazku przez naniesienie powłok szklanych na powierzchnie czołowe szyby i jeśli to możliwe również na strefy brzegowe przeciwnych powierzchni głównych szyb, na przykład na strefy brzegowe o szerokości 1–5 mm, lub większej. Innym przykładem może być to, że szklankę można dużo łatwiej potłuc przez delikatne uderzenie w jej brzeg, niż gdy w analogiczny sposób uderzy się w jej bok. Jeżeli brzeg, wewnętrzna i zewnętrzna płaszczyzna granicząca z brzegiem szklanki jest pokryta sposobem według wynalazku, to niebezpieczeństwo potłuczenia szklanki jest znacznie mniejsze.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie znacznie wyższych powierzchniowych naprężeń ściskających, niż w przypadku termicznego hartowania. Wysokość i gradient naprężeń od powlezionej powierzchni w głąb, można ponadto regulować dla spełnienia żądanych wymogów. Znajdujące się pod ciśnieniem powłoki szklane mogą być wytwarzane zarówno na szybach o grubości nie przekraczającej 3 mm, jak i grubszych.

Do powlekania części powierzchniowej przedmiotów w normalnych przypadkach potrzebne jest szkło o tym samym składzie, lub co najmniej tym samym współczynniku rozszerzalności. Należy jednak zauważyć, że gdy jest żądane uzyskanie przedmiotu o różnych naprężeniach ściskających, na przeciwnych płaszczyznach, to łatwo jest to osiągnąć przez użycie szkła o różnych współczynnikach rozszerzalności na różne powłoki powierzchniowe. Tak samo, w normalnych przypadkach powłoki na przeciwnych płaszczyznach przedmiotu powinny mieć praktycznie równą rozszerzalność. Innymi słowy korzystnie jest, aby powłoka na jednej powierzchni szyby nie ulegała rozszerzeniu poza określone granice, jeżeli na przeciwległej powierzchni nie ma powłoki o analogicznej rozszerzalności. Jednakowoż pewna tolerancja w tym względzie jest dopuszczalna, nawet wtedy,

gdy przedmiot winien być naprężony przez powłoki w praktycznie jednakowy sposób.

Powlekaniu przedmiotów, sposobem według wynalazku, można dokonywać przez nanoszenie szkła lub składników szkłotwórczych w stopionym stanie na przedmioty. Przedmioty można na przykład zanurzać w roztopionym szkłe, względnie można napyłać sproszkowane szkło lub składniki szkłotwórcze za pomocą rozpylacza topiącego szkło.

Innym sposobem wytwarzania stopionych powłok szklanych jest topienie cząstek szkła, lub składników szkłotwórczych bezpośrednio na przedmiotach. Określone składniki szkła mogą być nanoszone przez naparowywanie, lub katodowe napyłanie w próżni. Szkło lub mieszanina szkłotwórcza może być nanoszona w formie pasty. Zalecana odmiana stosowania sposobu według wynalazku polega na tym, że szkło, lub mieszaninę szkłotwórczą w formie cząstek nanosi się przez powlekanie powierzchni czołowych i przyległych stref brzegowych naprzeciwległych głównych powierzchni przedmiotów cieczą, na przykład cieczą organiczną, zawierającą cząstki w formie zawiesiny. Grubość warstwy można regulować przez zmianę stężenia zawiesiny. Zawiesinę można nanosić przez zanurzenie przedmiotów do zawiesiny, przez natryskiwanie, względnie za pomocą innych znanych sposobów.

Jeżeli szkło lub szkłotwórcze składniki mają być naniesione na przedmioty drogą rozpylania lub przez naparowywanie względnie napyłanie, to niepokrywane części powierzchni przedmiotów mogą być w odpowiedni sposób przestaniiane.

Inny sposób wytwarzania powłok szklanych polega na nanoszeniu na przedmioty cienkich, uformowanych wstępnie arkuszy lub warstw szklanych i następnie ogrzewaniu całości w stopniu co najmniej wystarczającym dla zmęknienia szkła warstwy zewnętrznej i ochładzaniu wyrobu, korzystnie pod ciśnieniem.

Jeżeli materiał przedmiotów ma w czasie nanoszenia pokrycia stosunkowo niską temperaturę, to przedmioty i powłoki można następnie ogrzewać w piecu, zależnie od sytuacji, do temperatury niższej od temperatury topliwości, mięknienia, lub wytwarzania powłoki szklanej. Ogrzewanie musi być wystarczające dla spowodowania niezbędnego rozszerzenia naniesionego materiału. Naprężenia ściskające wywołane w powłoce szklanej zależą częściowo od wielkości kontrakcji powlekającego materiału w czasie jego ochładzania. W celu osiągnięcia maksimum naprężeń ściskających, materiał trzeba ogrzewać do temperatury zbliżonej, a zwłaszcza przekraczającej o kilka stopni jego temperaturę mięknienia, względnie temperaturę mięknienia szklistej fazy, lub faz materiału szkianokrystalicznego.

Inny sposób ogrzewania powleczonych przedmiotów i powłoki polega na ogrzewaniu ich za pomocą palnika płomieniowego.

Możliwe jest nanoszenie szkła lub składników szkłotwórczych na przedmioty, po uprzednim doprowadzeniu materiałów powłokowych do temperatury przekraczającej temperaturę topnienia, lub temperaturę powstawania szkła. W tym przypadku nie jest konieczne żadne późniejsze ogrzewanie; przedmioty muszą być jedynie ochładzane, z tym jednak zastrzeżeniem, że w przypadku użycia mieszanek szkłotwórczych należy podwyższoną temperaturę utrzymywać przez wystarczająco długi dla utworzenia szkła okres czasu.

Wytrzymałość mechaniczną przedmiotu wytworzonego sposobem według wynalazku można zwiększyć przez podanie go znanemu procesowi hartowania chemicznego, w czasie którego jony dyfundują do powłoki szklanej z kon-

taktującego się z nią środowiska, przy czym rodzaj jonów i warunki temperaturowe w czasie dyfuzji są takie, aby naprężenia ściskające w powłoce szklanej uległy podwyższeniu. Jonami potasowymi można na przykład zastępować, przez dyfuzję w temperaturze niższej od temperatury ochładzania szkła, jony sodowe zawarte w powłoce szklanej.

Jeśli powłoka szklana zawiera jony litu, to proces hartowania chemicznego może być przeprowadzony w taki sposób, że jony litowe zastępuje się jonami sodowymi lub potasowymi, przy czym duża ruchliwość jonów litu sprzyja procesowi wymiany jonowej. Procesu hartowania chemicznego dokonywać można również przez wymianę jonów litu na jony sodowe w powłoce szklanej, gdy szkło ma temperaturę przewyższającą temperaturę zastygania. Proces wymiany jonowej może być również przeprowadzony przez zanurzenie przedmiotu wraz z powłoką szklaną w kąpeli z roztopionej soli stosowanego metalu alkalicznego, na przykład roztopionego azotanu potasu.

Ważnym rodzajem zastosowania sposobu według wynalazku jest wzmacnianie stref brzegowych szyby szklanej dla przygotowania jej do procesu hartowania chemicznego. Po wytworzeniu powłok szklanych na brzegach powierzchni szyby, tak jak to jest opisane wyżej, całą szybę poddaje się procesowi chemicznego hartowania, na przykład przez zanurzenie szyby w chemicznej kąpeli hartującej. W wyniku tego następuje hartowanie całej szyby, lecz naprężenia ściskające w strefach brzegowych są większe jak gdzie indziej. Sposób taki jest szczególnie skuteczny, gdy skład szkła użytego na powłokę jest tak dobrany, że można ją łatwiej hartować na drodze chemicznej, niż powlekaną szybę.

Następująca tabela zawiera 3 składy szkła o liniowych współczynnikach rozszerzalności, których wartość nie przekracza 10×10^{-6} , nadających się do stosowania sposobu według wynalazku, a mianowicie do powlekania szkła w formie szyb, lub innej, posiadającego wyższe od tej wartości współczynniki rozszerzalności cieplnej.

Tabela 1

PbO	74,-	71,50	70,67
B ₂ O ₃	10,-	13,-	15,40
ZnO	8,-	9,-	9,47
SiO ₂	2,-	3,-	2,08
BaO	1,-	—	—

CuO	1,-	3,-	1,88
Bi ₂ O ₃	2,-	—	—
Li ₂ O	2,-	0,50	0,50

Współczynnik rozszerzalności $9,27 \times 10^{-6}$ $8,25 \times 10^{-6}$ $8,26 \times 10^{-6}$

Jeden z wyżej określonych rodzajów szkła może być stosowany na przykład do powlekania szkła, którego współczynnik rozszerzalności wynosi $10,8 \times 10^{-6}$ i którego skład chemiczny określony jest w tablicy 2.

Tabela 2

SiO ₂	73,08
CaO	10,33
Na ₂ O	15,84
As ₂ O ₃	0,15
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,60

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania przedmiotów ze szkła, materiału szklanokrystalicznego, lub ceramicznego, na przykład płaskich lub wygiętych szyb lub przedmiotów posiadających obrzeże utworzone przez powierzchnię czołową i przyległe do niej strefy brzegowe naprzeciwległych głównych powierzchni przedmiotu, polegający na tym, że sporządzoną ze szkła, materiału szklanokrystalicznego lub ceramicznego formę podstawową pokrywa się w strefie zwiększonych naprężeń lub obciążeń co najmniej jedną powłoką ze szkła znajdującego się w stanie roztopionym lub plastycznym, którego temperatura mięknięcia i współczynnik rozszerzalności cieplnej są niższe od temperatury mięknięcia i współczynnika rozszerzalności materiałów tworzących formę podstawową, a następnie pokryty przedmiot ochładza się do temperatury, w której wytworzona powłoka ulega zastygnięciu i zostaje poddana ciśnieniu wywieranemu przez formę podstawową ulegającą przy ochładzaniu silniejszemu skurczowi niż powłoka, znamienny tym, że nanosi się co najmniej jedną powłokę na co najmniej część powierzchni czołowych i na przyległych do niej strefach brzegowych naprzeciwległych głównych powierzchni przedmiotu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że po naniesieniu co najmniej jednej powłoki naprężenie ściskające, któremu poddane są powłoki, podwyższa się za pomocą procesu hartowania chemicznego.