

229475

26 J 6



229475

229475

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a  
la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a fa-  
vor de CORNING GLASS WORKS, de nacionalidad norteamericana,  
residente en CORNING (N.Y. - EE.UU.), por: "UN METODO PARA  
PRODUCIR ARTICULOS DE VIDRIO CON ALTA RESISTENCIA MECANICA".

Prioridad: Solicitud de patente norteamericana Serial Núm.  
520.374, del 6 de Julio de 1955.

Inventores: Harrison Porter Hood y Stanley Donald Stookey,  
ambos de nacionalidad norteamericana.



26 229475

La presente invención se refiere a un método para producir artículos de vidrio con alta resistencia mecánica, dotándolos de un esfuerzo de compresión substancialmente uniforme en la superficie y paralelamente a la misma.

- 5.- Hasta ahora dicho esfuerzo superficial compresivo, en general, ha sido producido por temple, es decir, calentando el artículo de vidrio y enfriándolo luego rápidamente. Un artículo de vidrio producido por cualquier método puede ser templado; sin embargo, el aumento de resistencia así obtenido no es permanente, y puede perderse si el artículo se calienta demasiado tiempo a temperaturas elevadas, muy inferiores a las de sus límites de recocido. La resistencia a la tracción máxima de un artículo de vidrio templado y desgastado normalmente no excede de unas 10,000-12,000 libras por pulgada cuadrada en comparación con un artículo de vidrio recocido y desgastado cuya resistencia a la tracción sea de aproximadamente 5,000-6,000 libras por pulgada cuadrada.
- 10.-
- 15.-
- 20.- El término "resistencia a la tracción", según se emplea en la presente descripción, se refiere a la resistencia transversal de una varilla o barra de sección transversal conocida, y se mide de la manera convencional, sosteniendo la varilla o barra entre dos filos de cuchillo a distancia determinada, cargándola sobre un segundo par de filos de cuchillo que se apoyan en ella en relación uniformemente espaciada entre los primeros dos filos de cuchillo, hasta que se efectúa la rotura de la varilla o barra, y calculando el número de libras por pulgada cuadrada de sección transversal requeridas para producir la rotura.
- 25.-
- 30.- Un esfuerzo superficial compresivo permanente, que no se pierda por calentamiento, puede conseguirse, según el método conocido, por "recubrimiento", que según la práctica anterior comprende cubrir una posta inicial de un vidrio con una posta de otro vidrio de coeficiente de expansión termal inferior al de la primera, y luego estirar la posta doble por soplado. Cuando el artículo de vidrio estirado se enfría, la porción interna de coeficiente de expansión termal superior tiende a contraerse más que la capa superficial, produciendo así un esfuerzo superficial compresivo
- 35.-



229475

- 40.- permanente junto con una contrafatiga de tensión interna.
- Mientras dicho método resulta eficaz para la producción de artículos de vidrio soplado y, en menor grado, para artículos hechos por laminado o estirado, no es practicable para artículos formados por alimentación de masa. Un artículo de vidrio reforzado hecho de tal manera posee una zona inherente de debilidad en donde fué cortado de la barreta u otra porción, y su resistencia a la tracción es variable, y en su mejor condición no excede la resistencia de artículos de vidrio templados. El contorno agudo en la unión de los dos vidrios limita el esfuerzo útil máximo que puede ser conservado sin superar la fatiga de la rotura de la unión, y se requiere un control íntimo de los coeficientes de expansión termal de los vidrios y de la diferencia entre ellos.
- 45.-
- 50.-
- 55.- Ahora se ha descubierto un nuevo método de "recubrimiento" para un artículo de vidrio con una capa superficial de coeficiente de expansión termal inferior al de su interior, por lo que se pueden superar tales dificultades y producir artículos de vidrio con resistencia a la tracción superior a 15,000 libras por pulgada cuadrada, y que asciende en algunos instantes a hasta incluso 70,000 ó más libras por pulgada cuadrada. Además, el nuevo método es aplicable a artículos de vidrio formados por soplado, prensado, estirado, laminado y otros métodos conocidos.
- 60.-
- 65.- El método según la invención comprende formar un artículo de vidrio que contiene por peso del 45 al 30% de  $\text{SiO}_2$  y del 7 al 25% de al menos uno de los óxidos de metal alcalino  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , estableciendo contacto el artículo, mientras se halla a una temperatura superior a la de su punto de deformación pero inferior a la de su punto de reblandecimiento, con una sal de litio fundida pero que no se descompone de modo censurable a dicha temperatura, y manteniendo el artículo en contacto con la sal de litio a la citada temperatura durante un tiempo suficiente para permitir la difusión de los iones de litio dentro de la superficie del vidrio en intercambio con iones de metal alcalino del vidrio.
- 70.-
- 75.- El término "punto de deformación", según reciente y nueva definición de la Sociedad Americana para Ensayos de Materiales, significa la temperatura a la cual el vidrio tiene



229475

30.- una viscosidad de  $10^{14.5}$  poises, y "punto de reblandecimiento" significa la temperatura a la cual el vidrio tiene una viscosidad de  $10^{7.6}$  poises, Jour. Am. Cer. Soc., Vol. 14, págs. 502-511 (1931).

85.- Se sabe que los metales alcalinos de litio, sodio y potasio en la composición de un vidrio, al menos en cierto grado, son ionizables a temperatura ambiente, y que esta ionización y la movilidad de tales iones en el retículo del vidrio se aumentan por una elevación de la temperatura del vidrio. Por lo tanto, cuando un artículo de vidrio que contiene  $\text{Na}_2\text{O}$  ó  $\text{K}_2\text{O}$  se lleva al contacto con una sal de litio de punto bajo de fusión, por ejemplo, por inmersión en nitrato de litio fundido, cuyo punto de fusión es 255°C., a una temperatura inferior a la del punto de deformación del vidrio, se efectúa un intercambio de iones de metal alcalino entre el vidrio y la sal fundida, y los iones de litio emigran o se difunden dentro del vidrio en intercambio con iones de sodio o de potasio. Puesto que el radio del ión de litio es inferior al del ión de sodio o de potasio,, tal intercambio de iones establece una fatiga de tensión en la superficie del artículo de vidrio que resulta en diminutas

90.- rendijas o grietas de su superficie y finalmente produce la rotura de la misma.

95.- La presente invención se basa en diversos descubrimientos, y entre ellos que tal esfuerzo y rotura se impiden si el artículo, durante dicho intercambio de iones, se mantiene a una temperatura superior a la de su punto de deformación, y además que la cantidad de líquido intercambiado es el equivalente molecular de la cantidad de sodio o potasio por él desplazada. (Para evitar la deformación del artículo por tal calentamiento, su temperatura, durante el procedimiento, no debería, al menos durante poco tiempo, exceder substancialmente la de su punto de reblandecimiento.) El peso de litio así introducido dentro del vidrio, computado como  $\text{Li}_2\text{O}$ , es aproximadamente una mitad del peso del  $\text{Na}_2\text{O}$  desplazado más una tercera parte del peso del  $\text{K}_2\text{O}$  desplazado. Se ha encontrado que, como resultado de tal desplazamiento y disminución en el porcentaje de peso de óxido de metal alcalino en el vidrio, el coeficiente de expansión termal en la porción del vidrio en la cual se ha experimen-

100.-

105.-

110.-

115.-



- 120.- tado tal intercambio, es menor que su coeficiente de expansión termal original y, por lo tanto, menor que la del vidrio en el cual no se ha experimentado dicho intercambio. Puesto que se ha encontrado también que el intercambio de iones es de carácter progresivo y se desplaza hacia el interior desde la superficie, el artículo de vidrio, de tal suerte, se provee de una capa superficial con un coeficiente de expansión termal inferior al de su interior.
- 125.-
- 130.- Por lo tanto, se observará que un artículo compuesto de vidrio que contiene  $\text{Na}_2\text{O}$  y/o  $\text{K}_2\text{O}$ , una vez tratado por el nuevo método, tendrá una capa superficial compresiva que contiene un porcentaje de peso inferior de  $\text{Na}_2\text{O}$  y/o  $\text{K}_2\text{O}$  y un porcentaje de peso superior de  $\text{Li}_2\text{O}$  al de su interior, pero que la cantidad molecular de los óxidos de metal alcalino total es la misma por todo el vidrio dentro de los límites de error experimentales hallados durante su determinación.
- 135.-
- 140.- Mientras que una capa superficial de delgadez extrema así formada resulta eficaz en cierto grado, es deseable formar capas superficiales de al menos 0.05 mm. y, preferentemente, de al menos 0.1 mm. de grosor, dado que tal medida de espesor generalmente circunda la profundidad de los defectos microscópicos normalmente presentes en la superficie de un artículo de vidrio. La penetración por el litio a una profundidad suficiente para circundar tales defectos, proporciona el aumento máximo de resistencia para una composición dada. Una penetración algo más profunda no perjudica; sin embargo, con tal que un volumen substancial del interior del cuerpo de vidrio no sea penetrado por los iones de litio, y que la resultante contrafatiga de tensión interna no se concentre en un volumen indebidamente pequeño del interior del vidrio.
- 145.-
- 150.- La penetración óptima por el litio o el aumento máximo de la resistencia a la tracción en un artículo de vidrio tratado por el nuevo método, depende de la duración del tratamiento y la temperatura del vidrio durante el mismo. Mientras tiempos más cortos producirán resistencias a la tracción superiores que por temple o doble posta, se ha encontrado que la resistencia a la tracción máxima puede conseguirse por un tiempo y temperatura de tratamiento que varía
- 155.-



229475

160.- de aproximadamente 5 minutos a una temperatura justamente inferior a la de punto de reblandecimiento del vidrio a más de 100 horas a una temperatura justamente por encima de la del punto de deformación.

165.- Otra característica importante de la presente invención, esencial en la obtención de resistencias a la tracción sorprendentemente altas, se basa en el descubrimiento de que, en vidrios de silicato que contienen alúmina, los iones de litio, al difundirse dentro del vidrio, bajo ciertas condiciones, reaccionarán en el  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  con el vidrio,

170.- formando cristales finamente divididos de beta-espodúmeno ( $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) en el mismo. Esto resulta en otra notable reducción del coeficiente de expansión termal de la porción del vidrio en la cual se ha experimentado dicha reacción, puesto que el beta-espodúmeno, de por sí, posee un coeficiente de expansión termal negativo y, además, la reacción deja la matriz de vidrio de tal porción con un contenido inferior de óxido de metal alcalino y, por tanto, un coeficiente de expansión termal inferior al del que hubiera tenido si no se hubiera experimentado la reacción y cristalización.

175.- Los vidrios en los que puede ocurrir tal precepitación de beta-espodúmeno apropiados para la producción de artículos de alta resistencia a la tracción por el nuevo método comprenden esencialmente por peso el 45 a 80% de  $SiO_2$ , el 8 al 15% de  $Na_2O$  y/o  $K_2O$ , y el 7.5 al 25% de  $Al_2O_3$ , siendo el total de tales óxidos al menos el 80%. En vidrios de tal alcance, así como los del alcance más amplio citados anteriormente, pueden estar presentes otros óxidos comunmente empleados en composiciones de vidrio para mejorar la estabilidad y comunicar otras propiedades deseables, siendo las cantidades necesarias para cualquier propiedad deseada bien conocidas de los expertos en la materia de la composición del vidrio. Tales óxidos incluyen óxidos de los metales del segundo grupo periódico,  $PbO$ ,  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ , y los distintos óxidos colorantes de vidrio de V, Cr, Mn, Fe, Co, y Ni. El flúor también puede estar presente. La presencia de  $Li_2O$  en un porcentaje insuficiente para producir la precipitación de beta-espodúmeno en la porción interior no tratada del artículo, digamos no supe-

180.-

185.-

190.-

195.-



229475

200.-

rior al 2%, en la composición original del vidrio, no es censurable, y tiene la ventaja de hacer el vidrio más fácilmente fusible.

205.-

Las composiciones que resultan especialmente adecuadas para la producción de artículos de vidrio que poseen óptima estabilidad química y la más alta resistencia a la tracción según la invención comprenden esencialmente por peso el 55 al 66% de  $\text{SiO}_2$ , el 10 al 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el 10 al 13% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y/o  $\text{K}_2\text{O}$ , el 8 al 12% de  $\text{TiO}_2$ , el 2 al 5% de  $\text{ZrO}_2$ , y aproximadamente el 2% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

210.-

Mientras la formación de beta-espodúmeno en vidrios que contienen suficiente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ocurrirá espontáneamente en la superficie del vidrio, su formación dentro de la superficie depende de la presencia de un agente mineralizador en el vidrio para nuclear o iniciar la cristalización, así

215.-

como de las proporciones relativas de óxido de metal alcalino y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la composición de vidrio. Se ha encontrado que  $\text{TiO}_2$  funciona como agente mineralizador y, cuando está presente en el vidrio en la cantidad de 3 al 15% por peso, tiende a formar núcleos cuando se enfría el vidrio.

220.-

Sobre tales núcleos, los cristales de beta-espodúmeno se forman y crecen si y cuando los iones de litio de la sal fundida penetran en el vidrio, con tal que las relaciones de óxido de metal alcalino con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con  $\text{TiO}_2$  no sean demasiado elevadas y que, cuando el óxido de metal alcalino se encuentre cerca del máximo de su alcance, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y

225.-

también el  $\text{TiO}_2$  se encuentren cerca de sus máximas. Se cree que esto se debe al hecho de que los núcleos esenciales de  $\text{TiO}_2$  son solubles en y no se forman en presencia de una concentración suficientemente alta de óxido de metal alcalino. Si la relación del porcentaje de peso del óxido de metal alcalino del vidrio con relación al  $\text{TiO}_2$  es demasiado alta; por lo tanto, el interior del vidrio permanecerá claro y transparente, y los cristales de beta-espodúmeno se formarán exclusivamente en su superficie.

230.-

235.-

Los vidrios utilizados al llevarse a cabo el nuevo procedimiento, en los cuales la relación de óxido de metal alcalino a  $\text{TiO}_2$  no es tan grande para impedir la formación de núcleos de  $\text{TiO}_2$ , a veces poseen las características de vidrios opacificables termalmente, y llegan a ser traslúcidos

240.- interiormente por el  $TiO_2$  precipitado al ser recalentados, bien sea antes o durante el tratamiento con la sal de litio. Los artículos compuestos de tal vidrio y que contienen suficiente  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$  para producir la cristalización de beta-espodúmeno, por lo tanto, son traslúcidos y posiblemente opacos, lo que depende del grado de precipitación, al menos en la porción en la que el beta-espodúmeno no ha cristalizado.

245.- La resistencia a la tracción máxima que puede conferirse a tal artículo, medida después de la abrasión del mismo, excede las 60,000 libras por pulgada cuadrada. La obtención de resistencias a la tracción tan inusualmente altas en tales artículos se debe en parte al carácter progresivo de la penetración de los iones de litio dentro del vidrio y la resultante ausencia de un contorno agudo para el litio de mayor penetración y el beta-espodúmeno.

250.- El desplazamiento máximo de  $Na_2O$  y/o  $K_2O$  por  $Li_2O$  y la máxima cristalización de beta-espodúmeno ocurren lo más cerca de la superficie del vidrio, y por lo tanto una gradación existe entre el coeficiente de expansión termal más inferior en la superficie y el coeficiente de expansión termal más alto en el interior.

255.- En un vidrio que contiene  $Al_2O_3$  pero no  $TiO_2$ , la cristalización de beta-espodúmeno ocurre exclusivamente en la superficie del artículo, y el contorno entre la superficie de expansión inferior y la alta expansión interior del vidrio es relativamente agudo, de manera que la superficie del artículo puede astillarse cuando el esfuerzo en la interfase excede su fatiga de rotura. La fatiga de rotura en la interfase, sin embargo, es muy substancial, puesto que la resistencia a la tracción máxima de tales artículos es superior a 45,000 libras por pulgada cuadrada.

260.- Se puede comunicar hasta aproximadamente 6,000 libras por pulgada cuadrada de resistencia adicional a artículos producidos según la invención templándolos de la manera conocida después de su tratamiento con la sal de litio.

265.- Para llevar a la práctica la presente invención puede utilizarse cualquier sal o mezcla de sales de litio que posea un punto de fusión inferior al punto de reblandecimiento del vidrio, y que no se descomponga a la temperatura del

270.-

275.-



JUN 1956

229475

- 280.- tratamiento lo suficiente para hacer la sal fundida lo bastante alcalina para corroer el vidrio censurablemente. Pocas, si hay, de las sales orgánicas de litio cumplen este requisito. Entre las sales de litio inorgánicas que, por sí solas o en combinación, poseen puntos de fusión suficientemente bajos y que son lo suficientemente estables a la temperatura del tratamiento, se encuentran nitrato de litio, sulfato de litio, sulfato ácido de litio, cloruro de litio, bromuro de litio, y yoduro de litio. El nitrato de litio y al sulfato ácido de litio poseen puntos de fusión especialmente bajos y son a propósito para ser utilizados con vidrios de puntos de deformación inusitadamente bajos. El sulfato de litio, con un punto de fusión por encima de los puntos de reblandecimiento de algunos vidrios, puede ser mezclado ventajosamente con otra sal de litio, como cloruro de litio, para formar bien sea una mezcla eutéctica o una que tenga un punto de fusión intermedio. Una tendencia a la descomposición de la sal, si no es demasiado pronunciada, puede ser eliminada por la inclusión de la sal fundida y conservándose las presiones parciales totales de los productos de descomposición gaseosos a una atmósfera o más durante el tratamiento del artículo de vidrio.
- 285.-
- 290.-
- 295.-
- 300.-

- Ventajosamente se pueda diluir la sal de vidrio con otra sal que no reaccionará censurablemente con la sal de litio ni atacará al vidrio, tal como los sulfatos, cloruros, y nitratos de calcio y magnesio. Tal dilución conserva las sales de litio costosas, y se ha encontrado que tan poco como el 1% por peso de la sal de litio en tal mezcla resulta eficaz. Sin embargo, con proporciones tan reducidas de sal de litio, la reacción tiende a hacerse más paulatinamente, dado que una menor cantidad de iones de litio es disponible en la zona de reacción de la superficie del vidrio.
- 305.-
- 310.-

- Para llevar a la práctica el método según la presente invención es preferible fundir la sal de litio en un recipiente apropiado, como un recipiente de acero inoxidable y mantener la sal fundida a una temperatura entre el punto de formación y el punto de reblandecimiento del artículo de vidrio a tratar. El artículo, preferentemente, se precalienta, y la porción a tratar se sumerge a continuación en la sal fundida durante el espacio de tiempo necesario para pro
- 315.-



320.-

vocar el intercambio deseado de iones de litio con los iones de metal alcalino del vidrio, después de lo cual el artículo se separa y se enfría, y la sal que se ha adherido a él se lava. Por este procedimiento no solamente es posible dotar un artículo preformado de cualquier forma con una capa superficial circumambiente de esfuerzo compresivo sumergiéndolo por completo en la sal fundida; sin embargo,

325.-

también es posible restringir el esfuerzo compresivo a una porción seleccionada de la superficie del artículo llevando solamente aquella porción al contacto con la sal fundida. Debido al hecho de que la difusión de iones de litio ocurre en reducido grado paralelamente a la superficie, así como perpendicularmente a ella, el contorno entre las porciones tratadas y no tratadas no es lo suficientemente agudo para producir un anillamiento o resquebrajamiento entre las porciones.

330.-

Por consiguiente, dicho procedimiento resulta útil cuando se desea, por ejemplo, reforzar exclusivamente el borde de un recipiente, como una taza de té o copa.

335.-

Las siguientes composiciones, en partes por peso calculadas según la base de óxido de sus hornadas, ilustran vidrios que pueden ser utilizados durante la ejecución del nuevo método:

340.-

Las siguientes composiciones, en partes por peso calculadas según la base de óxido de sus hornadas, ilustran vidrios que pueden ser utilizados durante la ejecución del nuevo método:

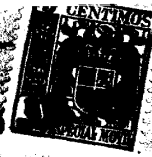
345.-

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
SiO <sub>2</sub>	52.5	73	60	66	60.5	62	59.3	56.5	62	48	68.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	1	20	8	20	15	16	16	10	20	3
Na <sub>2</sub> O	13	17	20	11	13	13.5	10.2	13	9	10	13
K <sub>2</sub> O	--	--	--	3	--	3.5	3	--	--	3	--
Li <sub>2</sub> O	1	--	--	1	1	1	1	1	1	1	--
TiO <sub>2</sub>	10	--	--	--	2	--	3	10	13	15	--
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	--	--	--	2	--	2	2	--	2	15
MgO	--	4	--	--	--	4	4	--	--	--	--
CaO	--	5	--	--	--	--	--	--	--	--	--
BaO	--	--	--	9	--	--	--	--	--	--	--
ZrO <sub>2</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--	5	--	--
P	0.5	--	--	2	0.5	--	0.5	0.5	--	--	--
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	--	--	--	1	1	1	1	--	1	0.3
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.3

355.-

El contenido en Li<sub>2</sub>O de tales vidrios es per se demasiado bajo para producir la cristalización de beta-espodúmeno.

26  
**229475**



360.-

Las varillas desgastadas compuestas de las citadas com-  
posiciones poseen resistencias a la tracción que ascienden  
a 5,000-7,000 libras por pulgada cuadrada. Mientras sólo  
unos pocos arañazos bastan para hacer comparables las resis-  
tencias iniciales de las varillas, puede conseguirse sufi-  
ciente abrasión frotando ambas longitudinalmente y circular-  
mente con una tela de esmeril fina con objeto de producir so-  
bre la superficie una multitud de arañazos entrelazados.

365.-

Cuando varillas similares, antes de ser desgastadas, se tra-  
tan de acuerdo con el método anteriormente descrito, éstas  
sin embargo experimentan un aumento muy substancial en sus  
resistencias a la tracción, según se muestra en los siguien-  
tes ejemplos:

370.-

Resistencias a la tracción, según se muestra en los siguien-  
tes ejemplos:

EJEMPLO 1

375.-

Varillas de vidrio de la Composición 1 se sumergieron  
durante 10 minutos en un baño de sal fundida compuesta de  
30 partes por peso de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 9 partes por peso de  $\text{CaSO}_4$  y  
11 partes por peso de  $\text{MgSO}_4$ , calentado a una temperatura de  
325°C. A continuación se dejaron enfriar libremente al ai-  
re. Las superficies de las varillas que se hallaban en com-  
presión como resultado del  $\text{Li}_2\text{O}$  introducido en ellas desde  
la sal de litio fundida se hicieron opacas mediante beta-  
espodúmeno precipitado, y sus interiores se hicieron traslú-  
cidos por  $\text{TiO}_2$  precipitado. La relación substancialmente  
baja de  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  resultó en precipitación substan-  
cialmente máxima de beta-espodúmeno dentro de la superficie  
del vidrio por el  $\text{Li}_2\text{O}$ , y la resistencia a la tracción des-  
gastada como promedio de las varillas era 75,000 libras por  
pulgada cuadrada, un aumento de 1,150%.

380.-

El desplazamiento de iones de sodio y/o potasio por iones  
de litio, es decir, la concentración de  $\text{Li}_2\text{O}$ , según se  
ha indicado anteriormente, es mayor en la superficie del vi-  
drio y progresivamente disminuye hacia adentro desde la su-  
perficie. La cristalización del beta-espodúmeno, que depen-  
de de la concentración de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuye de manera  
análoga, pero no se extiende tanto hacia adentro como la pe-  
netración del litio. El contorno de la penetración de litio  
no es agudo, y su profundidad no puede determinarse con exac-  
titud aun cuando pueda ser calculada aproximadamente por la  
plantilla de esfuerzos resultante. Para propósitos prácti-

385.-

390.-

395.-

229475



400.- cos, la extensión más hacia el interior de los cristales de beta-espodúmeno observables puede ser medida microscópicamente, y más allá de esto la penetración más lejana de suficiente litio para efectuar un cambio visible en el índice de refracción del vidrio puede, del mismo modo, ser medida.

405.- Por ejemplo, un artículo de la Composición 1, cuando es sumergido durante 30 minutos en una mezcla fundida consistente en el 34% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , el 6% de  $\text{LiCl}$  y el 60% de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  por peso a  $816^\circ\text{C}$ . y después examinado microscópicamente en una fina sección pulida de  $1/2$  mm. de espesor, mostró que la profundidad máxima de los cristales de beta-espodúmeno era de aproximadamente 0.06 mm., mientras la demarcación del cambio en el índice de refracción era de aproximadamente 0.6 mm. desde la superficie. En términos generales, la profundidad promedio de penetración de litio dentro de las varillas de vidrio descritas en los siguientes ejemplos es entre 0.1 mm. y 1 mm.

EJEMPLO 2

420.- Varillas de vidrio de la Composición 2 se sumergieron durante 4 horas en un baño de sal fundida compuesto de 60 partes por peso de  $\text{CaCl}_2$ , y 40 partes por peso de  $\text{LiCl}$ , calentado a  $775^\circ\text{C}$ . A continuación se dejaron enfriar libremente al aire. Aun cuando algo del  $\text{Na}_2\text{O}$  en la superficie del vidrio había sido reemplazado por  $\text{Li}_2\text{O}$ , resultando en una capa superficial compresiva, el contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  era demasiado pequeño para permitir precipitación de beta-espodúmeno. Por consiguiente, las varillas quedaron transparentes por completo, y su promedio de resistencia a la tracción desgastada era de 22,000 libras por pulgada cuadrada, un aumento de aproximadamente 260%.

EJEMPLO 3

430.- Varillas de vidrio de la Composición 3 se sumergieron durante 30 minutos en un baño de sal fundida con la composición indicada en el Ejemplo 2, calentada a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . A continuación se dejaron enfriar libremente al aire. Las superficies de las varillas eran traslúcidas debido a la precipitación de beta-espodúmeno, y sus porciones interiores quedaron transparentes. Su promedio de resistencia a la tracción desgastada era de 24,000 libras por pulgada cuadrada, un aumento de 300%.

435.-



229475

440.-

EJEMPLO 4

Varillas de vidrio de la Composición 4 se sumergieron durante 15 horas en un baño de sal fundida compuesta de 63 partes por peso de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 14 partes por peso de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y 23 partes por peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , calentado a  $550^\circ\text{C}$ . A continuación se dejaron enfriar libremente al aire. Quedaron transparentes por completo, como en el Ejemplo 2. Su promedio de resistencia a la tracción desgastada era de 20,000 libras por pulgada cuadrada, un aumento de aproximadamente 230%.

445.-

450.-

EJEMPLO 5

Varillas de vidrio de la Composición 5 se sumergieron durante 10 minutos en un baño de sal fundida con la composición indicada en el Ejemplo 1, calentado a  $325^\circ\text{C}$ . A continuación se dejaron enfriar libremente al aire. Sus superficies, que estaban en compresión, eran opacas debido a la precipitación de beta-espodúmeno, y sus porciones interiores transparentes, puesto que la cantidad de  $\text{TiO}_2$  con relación a  $\text{Na}_2\text{O}$  es demasiado pequeña para producir la precipitación de  $\text{TiO}_2$ . Su promedio de resistencia a la tracción desgastada era de 23,000 libras por pulgada cuadrada, un aumento de aproximadamente 280%.

455.-

460.-

EJEMPLO 6

Varillas de vidrio de la composición 6 se sumergieron durante 15 minutos en un baño de sal fundida compuesto de cloruro de litio, calentado a  $725^\circ\text{C}$ . A continuación se dejaron enfriar libremente al aire. Quedaron transparentes por completo, como en los ejemplos 2 y 4, y su promedio de resistencia a la tracción desgastada era de 26,000 libras por pulgada cuadrada, un aumento de aproximadamente 330%.

465.-

470.-

EJEMPLO 7

Varillas de vidrio de la Composición 7 se sumergieron durante 30 minutos en cloruro de litio fundido calentado a  $725^\circ\text{C}$ . A continuación se dejaron enfriar libremente al aire. Sus capas superficiales compresivas eran opacas debido a la precipitación de beta-espodúmeno, y sus porciones interiores eran substancialmente transparentes, como en el Ejemplo 5. Debido a la relación disminuida de óxido de metal alcalino a  $\text{TiO}_2$ , en comparación con el Ejemplo 5, su promedio de resistencia a la tracción desgastada era algo más ele

475.-



480.- vado que el del Ejemplo 5, y representó 36,000 libras por pulgada cuadrada, un aumento de 500%.

EJEMPLO 8

485.- Varillas de vidrio de la Composición 8 se sumergieron durante 2 minutos en un baño de sal fundida compuesto de sulfato de litio calentado a 900°C. A continuación se dejaron enfriar libremente al aire. Sus capas superficiales compresivas se hicieron opacas por beta-espodúmeno precipitado, y sus interiores translúcidos por  $RiO_2$  precipitado. Debido a la relación relativamente baja de  $Na_2O$  a  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ , su promedio de resistencia a la tracción desgastada era de 63,000 libras por pulgada cuadrada, un aumento de 950%.

EJEMPLO 9

495.- Varillas de vidrio de la composición 9 se sumergieron durante 30 minutos en un baño de sal fundida compuesto de 50 partes por peso de  $HCl$  y 50 partes por peso de  $NaCl$ , calentado a 750°C. A continuación se dejaron enfriar libremente al aire. Como en el Ejemplo 8, las capas superficiales compresivas eran opacas, y los interiores translúcidos. Debido a una más elevada relación de  $Na_2O$  a  $Al_2O_3$  que en el Ejemplo 8, su promedio de resistencia a la tracción desgastada era de 58,000 libras por pulgada cuadrada, un aumento de aproximadamente 860%.

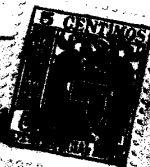
EJEMPLO 10

505.- Varillas de vidrio de la Composición 10 se sumergieron durante 30 minutos en un baño de sal fundida con la composición indicada en el Ejemplo 9, calentado a 730°C. A continuación se dejaron enfriar libremente al aire. Como en el Ejemplo 9, las capas superficiales compresivas eran opacas, y los interiores translúcidos. La relación del óxido de metal alcalino a  $Al_2O_3$ , sin embargo, es inferior a la del Ejemplo 9, y el promedio de resistencia a la tracción desgastada era más elevado, representando 67,000 libras por pulgada cuadrada, un aumento de 1.000%.

EJEMPLO 11

515.- Varillas de vidrio de la Composición 11, que es un borosilicato, se sumergieron durante 2 horas en una mezcla fundida compuesta de 72% de  $Li_2SO_4$  y 28% de  $Cs_2SO_4$  por peso a 590°C. A continuación se dejaron enfriar libremente

26 JUL 1954  
229475



520.-

al aire. Puesto que no contenían  $TiO_2$ , e insuficiente  $Al_2O_3$  para formar beta-espodúmeno en la superficie del vidrio, las varillas quedaron completamente transparentes. Su promedio de resistencia a la tracción desgastada era de 18,800 libras por pulgada cuadrada, un aumento de aproximadamente 210%.

525.-

N O T A

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

530.-

1) Un método para producir artículos de vidrio con alta resistencia mecánica, caracterizado por establecer contacto de al menos parte de un artículo de vidrio que contiene por peso el 45 al 80% de  $SiO_2$  y el 7 al 25% de  $Na_2O$  y/o  $K_2O$  cuando se halla a una temperatura superior a la de su punto de deformación pero inferior a la de su punto de reblandecimiento con una sal de litio fundida pero que no se descompone censurablemente a tal temperatura, y manteniendo el artículo en contacto con dicha sal de litio a dicha temperatura durante un tiempo suficiente para permitir a los iones de litio difundirse dentro de la superficie del vidrio en intercambio con los iones de metal alcalino del vidrio.

535.-

540.-

2) Un método, según la Reivindicación 1), caracterizado porque el vidrio contiene por peso el 8 al 15% de  $Na_2O$  y/o  $K_2O$  y el 7.5 al 25% de  $Al_2O_3$ , siendo el total de  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  y/o  $K_2O$ , y  $Al_2O_3$  al menos el 80%, reaccionando algunos de los iones de litio difundidos con  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  para formar cristalitas de beta-espodúmeno.

545.-

550.-

3) Un método, según la Reivindicación 2), caracterizado porque el vidrio también contiene por peso el 3 al 15% de  $TiO_2$ .

555.-

4) Un método, según la Reivindicación 3), caracterizado porque el vidrio contiene por peso el 55 al 66% de  $SiO_2$ , el 10 al 13% de  $Na_2O$  y/o  $K_2O$ , el 10 al 20% de  $Al_2O_3$ , el 8 al 12% de  $TiO_2$ , el 2 al 5% de  $ZrO_2$ , y aproximadamente el 2% de  $B_2O_3$ .

5) Un método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el artículo subsiguientemente se temple por enfriamiento rápido.

6) Un método, según las reivindicaciones anteriores,

229475 JUN 1956

560.- caracterizado porque en al menos una porción de la superficie del artículo de vidrio se provee una capa compresiva que contiene un porcentaje de peso inferior de  $\text{Na}_2\text{O}$  y/o  $\text{K}_2\text{O}$  y un porcentaje de peso superior de  $\text{Li}_2\text{O}$  que en su interior, siendo la cantidad molecular de los óxidos de metal alcalino totales substancialmente la misma por todas partes.

565.- 7) Un método, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa superficial compresiva contiene cristales de beta-espodúmeno.

570.- 8) Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA PRODUCIR ARTICULOS DE VIDRIO CON ALTA RESISTENCIA MECANICA".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de dieciséis páginas escritas a máquina.

Madrid, a 26 de Junio de 1956

ALFONSO UNGRIA

