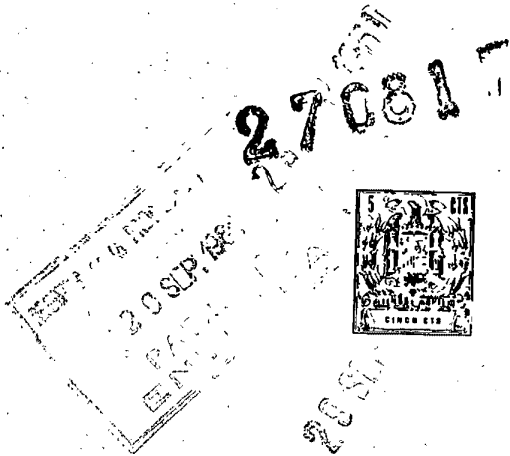


P.- 21.483

PH. 16622



270817

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOBILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE OBJETOS DE VIDRIO CUBIERTOS CON UNA CAPA BAJO ESFUERZO DE COMPRESION"

La presente invención se refiere a mejoras introducidas en la fabricación de objetos de vidrio recubiertos al menos parcialmente con una capa bajo un esfuerzo de compresión.

5 Es sabido que tal capa sobre un objeto de vidrio puede ser obtenida sumergiendo el objeto, que ha sido calentado por encima de la temperatura que libera los esfuerzos del vidrio, en un baño de una sal metálica fundida, por ejemplo una sal de litio. Los iones de potasio o los iones de sodio
10 del vidrio son entonces substituidos en la superficie por iones de litio. Así se obtiene una capa superficial con un coe-

70817



ficiente de expansión menor que el del vidrio de que está
hecho el objeto. Durante el enfriamiento del objeto, la capa
queda sometida a un esfuerzo de compresión, cuyo fin es re-
forzar el objeto. La expresión "temperatura liberadora de los
5 esfuerzos" debe entenderse como significando aquella tempera-
tura a la cual la viscosidad del vidrio es $10^{14,5}$ poises.

En objetos de vidrio con superficies curvadas ocurren
esfuerzos tensores elevados, más particularmente en objetos
huecos que difieren mucho de la forma esférica y están eva-
10 cuados. Tal es el caso, por ejemplo, en un tubo de rayos
catódicos cuya ampolla tiene una ventana, substancialmente rec-
tangular y comparativamente plana, que está sellada a una par-
te cónica. La superficie de tal objeto es considerablemente
debilitada aún por un pequeño daño, tal como rasguños tanto
15 más cuanto que el esfuerzo tensor produce fenómenos de fa-
tiga, lo que puede resultar en hundimientos después de trans-
currir algún tiempo.

Ocurre que, por ejemplo, ampollas que inicialmente se
aplantan solamente a una diferencia de presión superior a una
20 atmósfera entre los lados interno y externo de la ampolla, pue-
den resistir menos que 1 atmósfera después de unas pocas se-
manas.

El precedentemente mencionado uso conocido de una capa
con un coeficiente de expansión menor que el del vidrio, so-
25 bre la superficie de un objeto de vidrio, tiene por objeto
volver inócuo el daño de los esfuerzos tensores que se pro-
duzcan, con la ayuda de una capa bajo un esfuerzo de compre-
sión sobre la superficie. La rigidez del objeto es determinada
entonces por el esfuerzo de compresión aumentado por la rigi-
30 dez natural de la capa. Dado que el vidrio del objeto durante

270817



el enfriamiento se contrae en un grado mayor que la capa superficial, esta capa queda sometida al esfuerzo de compresión. Si el esfuerzo de compresión es suficientemente elevado, la superficie externa está aún bajo un esfuerzo de compresión.
5 aún después que tal objeto ha sido evacuado.

Se ha encontrado también que los objetos de vidrio bajo esfuerzo de compresión, substancialmente no muestran fenómenos de fatiga aún cuando están dañados por rasguños. Las partes de un objeto de vidrio cubiertas con una capa bajo
10 esfuerzo de compresión son mucho más fuertes que las partes de vidrio con superficies bajo esfuerzo tensor no solamente bajo una carga momentánea, sino especialmente bajo carga continua.

Una realización preferida del método conocido mencionado precedentemente de objetos reforzados es aquella en que
15 el vidrio del que está hecho el objeto contiene TiO_2 . Así se asegura que la capa resultante contenga beta-spodumene ($LiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 4_2SiO$) que tiene un coeficiente de expansión negativo, en la forma de cristales pequeños, que aumenta considerablemente la alta resistencia a la tensión.
20

Sin embargo, trabajando con baños de sales fundidas que deben ser calentados a una temperatura comprendida entre 700 y 900°C no es muy atractivo.

De acuerdo con la invención, un objeto de vidrio es reforzado por la presencia de una capa superficial parcialmente
25 cristalizada de esmalte de la siguiente composición: 40 a 72,5% en peso de óxido de plomo; 15 a 40% en peso de óxido de zinc y 7,5 a 25% en peso de trióxido de boro. Tal esmalte posee una combinación ventajosa de propiedades para su uso como capa de
30 refuerzo sobre un objeto de vidrio, dado que tiene un coefi-

270817



29 SEP 1957

ciento de expansión bajo de aproximadamente 45×10 medido entre 30 y 300°C , y una temperatura de ablandamiento baja de aproximadamente 450 a 550°C . El contenido de plomo de la capa de esmalte proporciona la ventaja adicional que el objeto es menos permeable a los rayos X en el área en que está provista la capa, lo que es importante en tubos de rayos catódicos. Debido al carácter cristalino de la capa, su reflexión es aún muy elevada para toda clase de radiación, lo que a su vez es importante si una determinada radiación, tal como la radiación infrarroja, es indeseable para los contenidos de un objeto hueco, en vista del calentamiento indeseado. Si fuera deseable, puede obtenerse una absorción adicional de determinadas partes del espectro (por ejemplo la luz visible) agregando componentes colorante al esmalte.

Otra ventaja de una capa de refuerzo de acuerdo con la invención reside en el hecho que ella puede ser provista de una manera mucho más simple que la capa de refuerzo conocida mencionada precedentemente. El esmalte es aplicado a la superficie de un objeto de vidrio, por ejemplo con la ayuda de una suspensión, siendo luego calentado el conjunto a una temperatura comprendida entre 400 y 550°C . En la práctica, al calentamiento a la temperatura de tratamiento y también el subsiguiente enfriamiento a la temperatura ambiente no debe realizarse demasiado rápidamente debido a la ocurrencia de roturas debido a los esfuerzos térmicos. El tiempo durante el cual el objeto se encuentra él mismo, dentro del rango de temperatura comprendido entre 400 y 550°C debe ser al menos cinco minutos.

En la mayoría de los casos un periodo de tratamiento de 60 minutos es el máximo requerido. Un calentamiento más lar-

270817



5
4
go en estos casos no produce efectos, pero tampoco es perjudicial. Tal tratamiento térmico produce una estructura que consiste de la fase vítrea en que la fase cristalina está presente hasta una cierta proporción. Como resultado de esta cristalización, la capa de esmalte se vuelve muy resistente al daño por rasguños.

10
El rango preferido de composiciones está comprendido entre un contenido de PbO de 40% a 61% en peso, un contenido de ZnO de 25% a 36% en peso y un contenido de B₂O₃ de 10% a 25% en peso.

EjemPio I.

15
Los valores especificados en la Tabla que sigue a continuación se refieren a varillas de prueba de 3,5 mm. de diámetro que consisten de vidrio de la siguiente composición: SiO₂ 68,2%; Na₂O 16,8%; K₂O 1,0%; CaO 5,5%, BaO 2,0%; MgO 4,0% y Al₂O₃ 2,5%. Este vidrio tiene un coeficiente de expansión medio de 100×10^{-7} en el rango de temperatura comprendido entre 30 a 300°C.

20
25
20
La Tabla da también la composición del esmalte provisto, la temperatura a la cual se realiza el tratamiento térmico, la resistencia a la tensión (σ) en kg/mm², determinada por medio de una prueba de doblado con una distancia entre los soportes de 6 cms., de varillas de vidrio que están dañadas sólo de manera comparativamente ligera y la resistencia a la tensión de varillas que han sido dañadas por un método normal. Este método consiste en que una varilla es hecha girar rápidamente en contacto con papel esmeril. Finalmente el grosor de la capa de esmalte provisto (d) está indicado en micrones.

270817



5 Varillas de vidrio que no está provistas con una capa de esmalte tienen una resistencia a la tensión promedio de aproximadamente 15 kg/mm^2 en el estado ligeramente dañado, mientras que la resistencia a la tensión promedio de varillas dañadas de la manera descrita es solamente aproximadamente 6 kg/mm^2 . De la tabla resulta que el daño de las varillas provistas con una capa de esmalte de acuerdo con la invención tiene poca influencia solamente, sobre la resistencia y que las varillas cubiertas, aún cuando están muy dañadas, tienen
10 una resistencia a la tensión del mismo orden que la de una varilla no recubierta que está sólo ligeramente dañada.

15 Debería mencionarse que la resistencia a la tensión que se refiere a la rigidez natural del material, tal como se determinó de la manera precedentemente descrita, depende del área de superficie medida. Esta resistencia a la tensión es inferior en un factor 2 aproximadamente para superficies comparativamente grandes, tales como una ampolla para un tubo de rayos catódicos para reproducción de televisión. Sin embargo, la resistencia a la tensión por el esfuerzo de compresión es independiente del área de superficie. En comparación
20 con las varillas aquí descritas, la diferencia en la resistencia entre objetos grandes en el estado no cubierto y en el estado esmaltado es aún mayor.

2708



TABLA

Composición del esmalte en % en peso			Tratamiento de temperatura en °C	Varillas dañadas ligeramente		Varillas dañadas por el método normal	
PbO	ZnO	B ₂ O ₃		σ (kg/mm ²)	d(u)	σ (kg/mm ²)	d(u)
54,7	35,6	10,8	475	20,1	105	19,0	105
65,2	26,8	8,0	475	12,0	100	9,6	110
49,0	35,5	15,5	525	23,6	125	18,2	125
49,3	32,0	18,7	475	17,0	170	13,0	180
10 55,4	27,0	17,6	475	15,7	140	11,0	140
61,5	22,1	16,4	475	13,9	110	11,5	100
55,3	30,2	14,5	475	23,4	75	16,8	75
66,0	21,1	12,9	450	13,5	125	12,1	130
42,2	34,0	23,8	525	21,5	70	16,0	70
15 65,5	24,0	10,5	525	14,7	80	12,0	80
70,3	17,3	12,4	525	11,6	170	10,7	170
55,3	33,0	11,7	525	19,7	70	15,6	70

EJEMPLO II

20

Un tubo de televisión que consiste de vidrio de la composición SiO₂ 70,3%, Li₂O 0,5%, Na₂O 7,8%, K₂O 7,5, BaO 11,1%, Al₂O₃ 2,5% y Sb₂O₃ 0,3% (en porcentaje en peso) cuyo coeficiente promedio de expansión es 95×10^{-7} en el rango de temperatura

25

comprendido entre 30 y 300°C, es recubierto en la zona que está muy curvada, con una capa delgada de una suspensión de esmalte molido de la composición PbO 55,5%, ZnO 30,2% y B₂O₃ 14,5% con un tamaño máximo de partícula de 75 micrones en una mezcla de alcohol y agua de aproximadamente 1 : 1. Se elige un tubo que ha

30

sido fabricado normalmente en producción en masa y muestra así

2708



5 daño superficial. El tubo es ahora calentado desde la temperatura ambiente a una temperatura de 475°C dentro de un período de una hora, teniendo cuidado de asegurar que la temperatura como una función de tiempo ascienda inicialmente un poco más rápidamente que lo que corresponde a una variación lineal y al final ascienda un poco más lentamente. El tubo es luego inmediatamente enfriado a la temperatura ambiente, igualmente dentro de un período de 1 hora. Se encontró que ahora el tubo es permanentemente resistente a una diferencia de presión mayor que
10 4 atmósferas entre los lados interno y externo.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 1 de Octubre de 1960, bajo el número 256.454, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de objetos de vidrio cubiertos, al menos parcialmente, con una capa bajo esfuerzo de compresión, caracterizadas por el hecho de que esta capa consiste, al menos parcialmente, en esmalte cristalizado de la composición siguiente 40 a 72% en peso de óxido de plomo 15 a 40% en peso, de óxido de zinc y 7,5 a 25% en peso de trióxido de boro.

30 2ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de objetos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de

270817



que el esmalte tiene la siguiente composición: 40 a 61% en peso de óxido de plomo, 25 a 36% en peso de óxido de zinc y 10 a 25% en peso de trióxido de boro.

5 3º.- Mejoras introducidas en la fabricación de objetos de vidrio de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 caracterizadas por el hecho que la capa de esmalte es provista sobre la superficie, por ejemplo con la ayuda de una suspensión, y luego es calentada a una temperatura comprendida entre 425 y 550°C.

10 4º.- Mejoras introducidas en la fabricación de objetos de vidrio cubiertos con una capa bajo esfuerzo de compresión.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 SEP 1960

P.A.

Alberto de Eizola