



278200

278200

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "METODO PERFECCIONADO DE REALIZACION DE CAMBIO IONICO TERMOQUIMICO"

a favor de

CORNING GLASS WORKS

domiciliado en CORNING, Nueva York, EE.UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense no. 182.075 del 23 de Marzo de 1962.

INVENTOR: Peter Grego, de nacionalidad estadounidense.

//1a//



278200

Esta invención se relaciona con un método perfeccionado de realización de cambio iónico termoquímico entre un ion metálico alcalino dentro de una superficie de vidrio y un ion monovalente mayor procedente de una fuente externa. Es de particular utilidad como medio de incrementar la resistencia mecánica, especialmente a la abrasión, de un artículo de vidrio por formación de una capa superficial sometida a tensión por compresión. La mejora se relaciona principalmente con la fuente externa de iones cambiables y con los medios destinados a poner tales iones en contacto efectivo de cambio iónico con la superficie de vidrio.

La solidez de un artículo de vidrio puede incrementarse produciendo una fuerza compresora sustancialmente uniforme en una capa superficial de la superficie del vidrio. Entre los métodos conocidos de producción de tal capa superficialmente comprimida están la aplicación física de una envoltura, el temple térmico y el cambio iónico. Esto último implica la exposición de una superficie de vidrio a una fuente de iones que, bajo influencia térmica, son cambiables con un ion del vidrio.

Las patentes estadounidenses núms. 2.075.446 y 2.779.136 describen un procedimiento de cambio iónico a elevada temperatura en el que se sumerge un vidrio que contiene iones sódicos o potásicos en un baño de sal fundida. De esta manera se efectúa un cambio de iones sódicos o potásicos del vidrio con iones del baño, obteniéndose en el resultante vidrio superficial un coeficiente térmico de dilatación inferior al del vidrio original. Esto forma una capa compresivamente forzada siempre que el cambio se lleve a cabo a una temperatura superior al punto de tensión del vidrio para permitir el reajuste del vidrio de la capa superficial. En esencia, esto es una envoltura química de cambio iónico equivalente a una envoltura física sobre el vidrio.

273200



Más recientemente, se ha propuesto una teoría que implica un tipo a baja temperatura de fortalecimiento por cambio iónico. De acuerdo con esta teoría, se induce una capa de tensión compresiva sustituyendo iones alcalinos de menor diámetro de una capa superficial de un artículo de vidrio con iones alcalinos de mayor diámetro procedentes de una fuente externa. La capa inducida de tensión compresiva se atribuye a un inhibido incremento de volumen. Esto requeriría la realización de la sustitución iónica a temperaturas demasiado bajas para permitir un normal flujo viscoso del vidrio, es decir un flujo a una velocidad suficiente para liberar las tensiones introducidas. En apoyo de la teoría, se ha informado sobre obtención de incrementos de solidez mediante inmersión de cuerpos de vidrio de cal y sosa en un baño fundido de nitrato potásico para cambiar iones potásicos por iones sódicos. La temperatura del baño era inferior al punto de tensión del vidrio para evitar la relajación de la tensión.

En solicitudes compañeras de ésta, depositadas simultáneamente con ella a nombre de E.L. Mochel y H.M. Garfinkel, se describen métodos prácticos de fortalecimiento del vidrio mediante cambio iónico a baja temperatura, así como composiciones de vidrio particularmente adaptadas a tal método de fortalecimiento del vidrio. Este tipo de fortalecimiento por cambio iónico es particularmente deseable porque reduce al mínimo la producción de distorsiones en los objetos fabricados y similares efectos térmicos adversos. También es muy deseable un método de fortalecimiento sin desarrollo cristalino porque permite la producción de materiales transparentes. Sin embargo, un proceso en el que se utilicen baños de sal fundida es generalmente indeseable debido a la dificultad y peligro implicados en la manipulación de tales baños.

Se han empleado previamente pastas conteniendo compuestos de plata y/o de cobre para el teñido del vidrio, es decir su coloración mediante formación de partículas coloidales de plata y/o cobre en el



mismo. Ha sido costumbre llevar a cabo tales procesos de teñido a temperaturas muy superiores al punto de tensión del vidrio. La experiencia ha indicado la necesidad de esto a fin de introducir una suficiente cantidad de metal coloidal en el vidrio para producir la coloración dentro de un tiempo razonable. Basado en esta experiencia anterior, se ha supuesto lógicamente que un revestimiento del tipo de pasta sería completamente ineficaz para un proceso de cambio iónico característicamente llevado a cabo a bajas temperaturas inferiores al punto de tensión del vidrio. En consecuencia, se ha considerado necesario emplear baños de sal fundida a fin de llevar a cabo eficazmente un proceso de cambio iónico a baja temperatura.

He descubierto ahora que, contrariamente a la experiencia anterior y a la suposición lógica, es posible emplear satisfactoriamente un revestimiento con pasta para fines de cambio iónico a baja temperatura. También he descubierto que el grado de cambio iónico y el consiguiente fortalecimiento obtenible mediante el empleo de un revestimiento de pasta, es equivalente al obtenible por inmersión de un artículo de vidrio en un correspondiente baño de sal fundida, es decir un baño que contenga el mismo ion cambiante bajo similares condiciones de tiempo de exposición y temperatura. Este descubrimiento es de particular significación comercial porque proporciona un método más seguro y conveniente de llevar a cabo el proceso de cambio iónico. También proporciona un medio eficaz de utilización del proceso de cambio iónico para fortalecer artículos de vidrio que no se presten a tratamiento en un baño de sal, por ejemplo artículos huecos de cuello estrecho, tales como botellas. También permite la realización del proceso en hornos convencionales de tratamiento térmico u hornos de túnel, evitando así baños especiales de elaboración y equipo anejo.

La invención consiste en un método perfeccionado de realización de cambio iónico termoquímico a baja temperatura entre un ion alcalino situado dentro de una superficie vítrea y un ion monovalente mayor -



procedente de una fuente externa, que consiste esencialmente en poner en íntimo contacto con la superficie del vidrio una pasta compuesta - esencialmente por un material que contiene el ion monovalente mayor y un material soporte coherente e inerte y calentar durante un tiempo suficiente para efectuar el deseado cambio iónico. Preferiblemente, el vehiculo es un material de tipo arcilloso tal como el ocre.

Puede emplearse cualquier sal ionizable que proporcione un ion monovalente cambiante, mayor que el ion metálico alcalino del vidrio - que ha de sustituirse. La sal u otro compuesto puede hallarse en estado fundido o sólido a la temperatura de cambio iónico. Sin embargo, ha de ser un material que no ataque o reaccione con el vidrio en grado apreciable. Los nitratos metálicos alcalinos son particularmente adecuados para uso en una pasta de cambio iónico.

La condición esencial parece ser un íntimo contacto entre el material de cambio iónico y la superficie del vidrio. En consecuencia, un material inerte de soporte, tal como sílice finamente dividida, es generalmente inadecuado porque forma un revestimiento pulverulento sujeto al secarse. Por el contrario, el material de soporte debe ser de un tipo que sea coherente y se contraiga al secarse para formar un revestimiento continuo que se adhiera firmemente a la superficie del vidrio pero que se desprenda mecánicamente después del cambio iónico. Un soporte de tipo arcilloso tal como el ocre (mezcla de arcilla y óxido de hierro) es particularmente eficaz porque forma un revestimiento firmemente adherente que tiene suficiente solidez en verde para permitir su manipulación antes de la cocción. El carbonato bórico y la alúmina, solos o en mezcla con ocre, han resultado ser también eficaces.

En general, el soporte inerte debe constituir por lo menos un 10% de los materiales secos del revestimiento en forma de pasta a fin de cumplir adecuadamente su función de poner el material de cambio iónico en íntimo contacto con la superficie del vidrio. Por otra parte,



278200

la concentración del material de cambio iónico ha de ser suficientemente elevada para proporcionar una adecuada cantidad de iones cambiables en contacto íntimo con el vidrio. Ordinariamente, un fortalecimiento óptimo de un vidrio requiere por lo menos un 25% de material cambiante de iones en una pasta seca de revestimiento, siendo preferible del 50 al 75%. Sin embargo, se ha observado que en el cambio iónico sólo entra en juego una cantidad muy pequeña de los iones cambiables presentes en el revestimiento pastoso. En consecuencia, la pasta puede separarse ordinariamente, reconstituirse y volverse a usar varias veces.

Se ha comprobado que una íntima mezola del soporte y del material de cambio iónico es altamente deseable para obtener un grado óptimo de cambio iónico y fortalecimiento del vidrio. A tal fin, los materiales secos pueden mezclarse con un vehículo tal como agua o un líquido orgánico y mezclarse en un molino de bolas durante varias horas para proporcionar un grado adecuado de subdivisión y mezola del material. Esta operación de molido puede omitirse siempre que el material cambiador de iones sea soluble en el vehículo empleado en la pasta. Por esta razón, es preferible emplear nitratos del ion cambiante en un vehículo acuoso. La cantidad de vehículo empleada será de una magnitud tal que proporcione una adecuada viscosidad para su aplicación. Puede emplearse cualquiera de los métodos habituales de aplicación de pasta, tales como el pulverizado de ésta sobre la superficie del vidrio o la inmersión del artículo de vidrio en un baño o masa de la pasta.

El revestimiento pastoso sobre el vidrio es secado y subsiguientemente cocido de acuerdo con un plan de tiempos y temperaturas adaptado para proporcionar el deseado grado de cambio iónico. Tal plan puede corresponder al empleado para fortalecer un vidrio por inmersión en un correspondiente baño de sal. Por ejemplo, un vidrio de aluminosilicato sódico compuesto por un 15% de Na_2O , un 15% de Al_2O_3 y un 70% de SiO_2 ,



2000

5 puede recibir un revestimiento pulverizado consistente, después de su-
secado, en un 50% de nitrato potásico y un 50% de cobre. El artículo
de vidrio revestido puede cocerse luego a 400° C durante unas 16 horas
o durante 4 horas aproximadamente a 450°C. para efectuar un profundo -
cambio iónico de varias micras y un aumento de varias veces en la re-
sistencia a la abrasión del artículo, debido a la formación de una capa
compresivamente forzada.

10 Tal como se emplea en esta solicitud, el término "resistencia"
se refiere a la resistencia tensil de un material o artículo determi-
nada como módulo de ruptura (M.R.). Este es la resistencia transversal
de una pieza de ensayo, ordinariamente una barra, de sección transver-
sal conocida, determinándose en forma convencional. Inicialmente, se
15 determina una carga de ruptura sosteniendo la pieza de ensayo a través
de dos bordes cortantes definitivamente separados, montando un segundo
par de bordes cortantes sobre la pieza de ensayo en relación uniforme-
mente espaciada entre los dos primeros bordes cortantes y cargando el
segundo par hasta que se produce la ruptura. La máxima fuerza tensil,
en libras por pulgada cuadrada, producida en la superficie inferior de
la pieza de ensayo, es computada seguidamente según la carga, el tama-
20 ño y forma de la muestra y la geometría del ensayo, registrándose como
M.R.

En la presente Memoria deberán tenerse en cuenta las siguientes
equivalencias para la oportuna conversión de medidas: 1 pulgada = 2,54
cm; 1 pulgada² = 6,45 cm²; 1 libra = 453,6 g.

25 La expresión "resistencia a la abrasión" se refiere a la resis-
tencia tensil, determinada como queda descrito, de un cuerpo que tenga
una multiplicidad de abrasiones, es decir rayaduras o defectos visibles,
deliberadamente producidas sobre su superficie. La naturaleza y grado
de las abrasiones producidas sobre la superficie del vidrio en servicio
30 variarán con las condiciones del servicio. En consecuencia, se han -
ideado ensayos standard de abrasión para establecer una base válida de



200

comparación, así como para simular tipos conocidos de condiciones de servicio.

Para los presentes fines, se han empleado dos tipos de abrasión. En un tipo, se monta mecánicamente una pieza de ensayo, por ejemplo una caña de vidrio de 4 pulgadas por 1/4 de pulgada aproximadamente de diámetro, y se pone rápidamente en rotación durante unos 30 segundos en contacto con papel de carburo de silicio abrasivo del grado 150, bajo una pequeña presión constante para mantener un contacto uniforme. A un segundo tipo se hace referencia por abrasión por volteo. En este caso, se mezclan diez barras de vidrio de tamaño similar con 200 cm³ de partículas de carburo de silicio abrasivas de grado 30 y se someten a un movimiento de volteo durante 15 minutos en un recipiente de un molino de bolas del Número 0 girando a 90 - 100 rpm. Las resquebrajaduras superficiales resultantes del primer tipo de abrasión simulan las resquebrajaduras encontradas en servicio como resultado del frotamiento contra materiales duros, por ejemplo artículos de vidrio que se rocen entre sí. Las resquebrajaduras producidas en el último tipo simulan las resultantes de una combinación de tal abrasión por frotamiento y golpes.

A efectos de ilustrar más la presente invención, se hará referencia la Tabla I siguiente, que indica en partes por peso composiciones de varios materiales pastosos para cambio iónico, diferentes y adecuados para su uso en la práctica de la invención:

TABLA 1

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
25 KNO ₃	25	50	—	—	—	—
K ₂ SO ₄	—	—	25	50	—	—
NaNO ₃	—	—	—	—	50	90
Dore	50	50	50	50	50	10
BaCO ₃	25	—	25	—	—	—
30 Agua	100	100	100	100	100	50



27 8200

Se extrajeron de una masa de vidrio fundido segmentos de caña de vidrio de un cuarto de pulgada aproximadamente de diámetro, con la siguiente composición aproximada: 53,5% de SiO_2 , 19% de Al_2O_3 , 16% de Na_2O , 2% de K_2O , 2% de CaO , 2% de B_2O_3 y 4,5% de TiO_2 . Se cortó la caña en piezas de ensayo de cuatro pulgadas que fueron luego revestidas, por pulverización o inmersión, con una de las composiciones pastosas 1 a 4 inclusive, mostradas en la anterior Tabla I. Se revestió un grupo de piezas de ensayo con cada composición, se secó con aire y se cocció de acuerdo con un predeterminado ciclo de cocción. Luego se limpiaron las piezas de ensayo, se sometieron a una abrasión con arena de grado 150 como se describe más arriba y se efectuaron mediciones de resistencia, a partir de las cuales se calcularon los valores M.R. en libras por pulgada cuadrada.

Se prepararon similares piezas de caña de ensayo a partir de un vidrio de aluminosilicato lítico con la siguiente composición: 66,8% de SiO_2 , 26,1% de Al_2O_3 , 5,3% de Li_2O , 0,3% de Na_2O , 0,1% de K_2O , 0,1% de B_2O_3 , 0,8% de TiO_2 y 0,5% de As_2O_3 . Grupos de estas piezas de ensayo fueron revestidos con pasta de las composiciones 5 y 6 de la Tabla I, se secaron las piezas de ensayo revestidas y se coccieron de acuerdo con un ciclo de cocción seleccionado. Luego se limpiaron las piezas, se sometieron a una abrasión por volteo, como se describe anteriormente, y se realizaron mediciones de resistencia a partir de las cuales se calcularon los valores de M.R. en libras por pulgada cuadrada.

La siguiente Tabla indica los números de las pastas, el tiempo y temperatura del tratamiento de cambio iónico y el promedio del valor de M.R. calculado para cada grupo de piezas de ensayo.

TABLA II

Pasta	Tratamiento térmico	Promedio de M.R. $\times 10^{-3}$ lpc
1	400°C./16 horas	55
2	400°C./16 horas	59
2	385°C./4 horas	20
3	385°C./4 horas	17
4	385°C./4 horas	16
4	385°C./16 horas	42



8200

Continuación TABLA II

<u>Pasta</u>	<u>Tratamiento térmico</u>	<u>Promedio de M.R. x 10⁻³ lpo</u>	
5	400°C./4 horas	54	
5	400°C./1 hora	40	
5	450°C./½ hora	50	
5	450°C./1½ hora	61	
5	6	385°C./4 horas	48

A modo de comparación, los valores calculados de M.R. para similares piezas de vidrio de ensayo, que fueron recocidas pero sin recibir ningún otro tratamiento, arrojaron un promedio de 10×10^3 libras por pulgada cuadrada aproximadamente. De igual manera, los valores de resistencia obtenidos mediante el tratamiento con pasta fueron esencialmente idénticos a los valores obtenidos por inmersión de similares piezas de caña de ensayo en baños de sal fundida, compuestos de la sal nitrato del correspondiente ion cambiante, durante tiempos y a temperaturas similares.

REIVINDICACIONES

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

1. Método perfeccionado de realización de cambio iónico termoquímico a baja temperatura entre un ion metálico alcalino situado dentro de una superficie vítrea y un ion monovalente mayor, procedente de una fuente externa, caracterizado por la puesta en contacto íntimo con la superficie vítrea, de una pasta compuesta esencialmente de un material que contiene el ion monovalente mayor y un vehículo coherente e inerte, y el calentamiento durante un tiempo suficiente para efectuar el deseado cambio iónico por debajo del punto de tensión del vidrio.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el vehículo es un material de tipo arcilloso.

3. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el ion monovalente mayor es un ion metálico alcalino.



3200

4. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el compuesto del ion monovalente mayor es un nitrato metálico alcalino.

5. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el vehículo constituye por lo menos un 10% por peso de la pasta después de secarse.

6. Método según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el compuesto del ion monovalente mayor constituye del 50 al 75% de la pasta después de su secado.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "METODO PERFECCIONADO DE REALIZACION DE CAMBIO IONICO TERMOQUIMICO"

Todo conforme se reivindica y describe en la presente memoria - que consta de once páginas escritas a máquina.

Madrid, 11 Junio 1.962

ALFONSO UNGRIA

P.P.