



306919

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE CORNING GLASS WORKS, DE NACIONALIDAD NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN CORNING (Nueva York) U.S.A.

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS DE VIDRIO Y CERAMICA".

=====

La presente invención se refiere a la fabricación de artículos transparentes de vidrio y cerámica que son de gran resistencia al choque térmico y muy fuertes.

5 La busca de un artículo semicristalino o de vidrio y cerámica, es decir, un artículo compuesto de cristales en granos finos dispersados sustancialmente de un modo homogéneo en una matriz de vidrio y desarrollado in situ para formar un cuerpo de vidrio, tiene su origen en los experimentos clásicos que hizo Reaumur con porcelanas. Desde el punto de vista del éxito práctico, sin embar

306919



go, la fabricación de artículos semicristalinos se remonta a me-
nos de diez años. La patente estadounidense número 3.920.971 ,
concedida a Stanley D. Stookey, abrió una nueva dimensión en el
campo del vidrio y explicó los conceptos teóricos y los procedi-
5 mientos mecánicos necesarios para convertir un cuerpo de vidrio
en un cuerpo de vidrio y cerámica o semicristalino. Esta paten-
te trató del mecanismo básico que permite la producción de tales
artículos, es decir, el tratamiento térmico controlado de unas
composiciones particulares de vidrio para originar la precipita-
10 ción y desarrollo de fases cristalinas in situ. La teoría funda-
mental de la función de un agente formador de núcleos en el desa-
rrollo de fases cristalinas se postula en ella recalcando espe-
cialmente la eficacia del bióxido de titanio como agente forma-
dor de núcleos. En breve, se describe la fabricación de artícu-
15 los de vidrio y cerámica que consta de las etapas de fundir una
hornada para formar vidrio, de enfriar la mezcla y formar con -
ella un artículo de vidrio, y después de tratar térmicamente és-
te artículo de vidrio dentro de unos límites particulares de tem-
peratura durante el tiempo necesario para desarrollar la crista-
20 lización interna deseada. El bióxido de titanio, en hipótesis ,
funciona como agente formador de núcleos. Así, en teoría, al prin-
cipio de la etapa del tratamiento térmico se desarrollan primero
unas partículas sub-microscópicas en el cuerpo del vidrio y éstas
partículas constituyen puntos en los que se desarrollan fases -
25 cristalinas conforme se continúa el tratamiento térmico. La efi-
cacia del TiO_2 como agente de nucleación con composiciones de vi-
drio, es sustancialmente universal como lo demuestran más de cien
ejemplos descritos en la patente citada. Entre los productos con-
seguidos con composiciones de vidrio en que se formaron núcleos
30 con la ayuda del TiO_2 hay vajillas, artículos de cocina y cúpulas

306919



de radar para proyectiles dirigidos y pruebas espaciales. Sin embargo, es natural que aunque éstos productos han demostrado ser satisfactorios para éstos servicios, se ha seguido investigando constantemente para conseguir cuerpos semicristalinos que posean mejores propiedades para aplicaciones específicas.

Una de las propiedades particulares que se ha tratado de conseguir es la transparencia del artículo. Los artículos semicristalinos convencionales del comercio son opacos. La industria se ha dado cuenta que sería particularmente útil conseguir un cuerpo transparente muy fuerte físicamente, con un pequeño coeficiente de dilatación, y otras cualidades convenientes de un artículo de cerámica y vidrio, en aplicaciones tales como parabrisas para automóviles y aviones, artículos para guisar, ventanas de hornos y otras similares.

Por consiguiente, el objetivo principal de la presente invención es ofrecer un material semicristalino transparente que posee una resistencia física muy elevada y una resistencia excelente al choque térmico.

Otro fin de la invención es presentar un método para hacer materiales semicristalinos transparentes y dotados de una resistencia física elevada y una excelente resistencia al choque térmico.

Para que quede más clara la descripción del artículo de esta invención y del método de prepararlo, se adjuntan los dibujos siguientes en los que:

la figura 1ª representa un gráfico ternario que ilustra las composiciones fundamentales contempladas y las fases cristalinas desarrolladas en el producto de la invención;

la figura 2ª representa una curva de tiempos y temperaturas de una versión específica del método de conseguir el producto de

306019

9



la invención; y

la figura 3ª representa una curva de tiempos y temperaturas de otra versión específica del método para hacer el producto de la invención.

5 He descubierto que éstos objetivos se pueden conseguir en un cuerpo semicristalino derivado de una gama particularmente estrecha de composiciones básicas de vidrio en las que se incluye óxido de zirconio como agente de nucleación. Este grupo de composiciones básicas de vidrio consta esencialmente en porcentajes por peso sobre la base de óxido, de 60-80% de SiO_2 , 15-30% de Al_2O_3 ,
10 y 2-20% de XO, donde XO representa el total de 0-15% de MgO + 0-4% de Li_2O + 0-12% de ZnO , necesitándose por lo menos el 2% de MgO cuando no hay ni Li_2O ni ZnO , y por lo menos un 2% de Li_2O + por lo menos un 4% de ZnO cuando el MgO se encuentra presente en una
15 cantidad inferior al 2%. A la hornada de formar vidrio se le aña de ZrO_2 en una cantidad de 2-15%, basado en el peso total de la composición básica de vidrio.

El concepto básico de la eficacia del ZrO_2 como agente de nucleación en la producción de artículos de vidrio y cerámica lo describe el Dr. Friedrich Mayer en la patente alemana núm. 1.099.135.
20 Sin embargo, la propiedades peculiarmente ventajosas inherentes a los artículos semicristalinos hechos con composición básica de vidrio específicas de ésta invención, no se citan en ella ni se registran ejemplos que caigan dentro de ésta gama especial de
25 composiciones básicas de vidrio. Mi invención ofrece un cuerpo semicristalino que es transparente, tiene una resistencia física excepcional y una resistencia excelente al choque térmico. Este cuerpo se produce partiendo de una gama muy limitada de composiciones básicas de vidrio que, como es natural, está comprendida literalmente dentro del amplio alcance de las reivindicaciones de
30

306919



la patente de Mayer, pero que en realidad está fuera de la descripción formal de la misma como se manifiesta en los ejemplos que se aducen en la misma. Y es precisamente en ésta única gama de composiciones básicas, solo incidentalmente encerradas en la descripción de Meyer de la eficacia universal evidente del ZrO_2 como agente de nucleación, donde he descubierto que se producen artículos semicristalinos transparentes de propiedades físicas superiores mediante un tratamiento térmico adecuado.

La patente estadounidense núm. 3.606.775 concedida a Franklin P. H. Chen trata también de la utilidad del ZrO_2 en las composiciones de vidrio y cerámica recalcando particularmente los vidrios comprendidos en el campo de $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, definiéndole como agente "de flujo" y afirmando que éstas composiciones de vidrio no precisan de agente de nucleación para inducir la formación de núcleos o el desarrollo de cristales durante el tratamiento térmico del vidrio. Sin embargo, independientemente de cómo se defina la función del óxido de zirconio, no se describen las composiciones de mi invención. Tampoco se describe ningún cuerpo semicristalino transparente de gran resistencia física y con un coeficiente de dilatación pequeño.

La modificación trapezoédrica exagonal del SiO_2 , a saber β -cuarzo, estable desde 573-870°C, se sabe que posee un coeficiente ligeramente negativo de dilatación térmica. Además, ésta fase cristalina muestra o despliega una birefringencia (anisotropía óptica) muy baja. Estas dos características condujeron a investigar el grado de solución sólida que se podría inducir en ésta fase con el fin de producir materiales cristalinos que se dilatasen poco y que transmitiesen la luz. Existe una solución sólida completa entre β -cuarzo puro y β -eucryptita, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, el único mineral distinto que se sepa que tiene un coefi-

306919



ciente negativo de dilatación térmica. Hasta recientemente, se creía que ésta serie comprendía todas las composiciones capaces de formar minerales isoestructurales con β -cuarzo. Estas soluciones sólidas se han denominado "derivados rellenos" de cuarzo β

5 (Buerger, M.J., Los Derivados Rellenos de las Estructuras de Sílice, Am. Mineral, 39, 600-14 (1954)), porque se pueden considerar como el resultado de sustituir algunos de los iones de silicio tetraédricos en el cuarzo β por aluminio, compensándose la deficiencia de la carga "rellenando" las vacantes o huecos intersticiales en la estructura de sílice helicoidal doble con iones de litio. Hace poco se ha mostrado (Schreyer, W. y Schairer, J.F., Soluciones Sólidas Meta-estables con Estructuras Tipo de Cuarzo en la Unión $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$, Geofis. Lab. núm. 1357 (1961)), que también se puede formar una serie de soluciones sólidas de cuarzo β

15 meta-estables con la unión $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. En éste caso la sustitución de aluminio por sílice está acompañada de un relleno de magnesio en los intersticios huecos de cuarzo β . En éste caso solo se precisan sustituciones de un ion Mg^{2+} por 2Al^3+ para 2Si^4+ mientras que se requieren 2 iones Li^+ en el caso de eucryptita β .

20 Esta serie magnesiánica se designa aquí como la serie "mu-cordierita" de acuerdo con el nombre original dado a la fase meta-estable entonces desconocida sintetizada en la estequiometría cordierita por Karkhanavala y Hummel (La unión Cordierita-Espodúmeno, J. Am. Ceram. Soc., 36, 393-7 (1953)). Este mineral era, en efecto un cuarzo β

25 beta relleno aunque estos autores erróneamente dijeron que era isoestructural con el espodúmeno mineral de litio. Schreyer y Schairer, en el artículo citado más arriba, han mostrado que los máximos de difracción de rayos X registrados por Karkhanavala y Hummel, son análogos a los de cuarzo elevado (cuarzo β), que aunque se parecen algo a los del espodúmeno, sin embargo son distintos.

30

306919



En vista de este trabajo, se iniciaron investigaciones para determinar si se podrías desarrollar un cuerpo semicristalino en el que un cuarzo β "relleno" formase la fase cristalina de tal suerte que el cuerpo fuera esencialmente transparente y tuviese un coefi-
5 ciente de dilatación térmica muy bajo. Estas dos propiedades físi-
cas añadidas a la característica adicional de una gran resistencia
física se observaron en una gama muy limitada de soluciones sólidas de cuarzo β relleno en las que los iones de relleno eran de
magnesio, litio y zinc. Se puede usar magnesio solo, pero cuando
10 falta el magnesio hay que usar una combinación de litio y zinc.
Así he descubierto que se da una zona composicional de materiales
de cerámica y vidrio de cuarzo β transparente dentro del sistema
quinario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O-ZnO}$. En general, se pueden hacer trans-
parentes las composiciones de soluciones sólidas de cuarzo - com-
15 prendidas entre el 60 y el 80% aproximadamente por peso de SiO_2
con menos de un 15% por peso de ZnAl_2O_4 , siempre que haya bastan-
te óxido de zirconio presente para la nucleación de un cuerpo en
granos finos. Estos materiales de vidrio y cerámica son esencial-
mente incoloros y libres de nieblas si el tratamiento térmico y
20 el nivel de óxido de zirconio son adecuados. Aumenta el tamaño de
los granos al disminuir el nivel de ZrO_2 y prolongar el tratamien-
to térmico más del mínimo requerido para el desarrollo de una cris-
talinidad elevada. Tales aumentos en el tamaño de los cristales,
con frecuencia producen nieblas. La transparencia se debe princi-
25 palmente a la bajísima birefringencia en las soluciones sólidas de
cuarzo β a lo largo de la unión $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. La birefringencia se
reduce al mínimo alrededor del 70% por peso de SiO_2 (artículo de
Schreyer y Schairer citado más arriba), precisamente el centro de
la zona de transparencia del material de cerámica y vidrio a lo
30 largo de esta unión. La necesidad de desarrollar cristales de ta-



306919

maño muy reducido es muy real y, si los cristales son los suficientemente pequeños, se puede conseguir la transparencia a pesar de que estén desequilibrados los índices de birefringencia o de refracción entre varias fases, Por consiguiente, resulta posible la

5 transparencia en cuarzos de cucriptita β en granos (tamaño de los cristales de unos 500 Å —) aunque se dé algo de birefringencia. El ZrO_2 cúbico, a pesar de tener un índice de refracción muy superior a las soluciones sólidas de cuarzo β , no afecta a la transparencia, debido al tamaño diminuto de sus cristales (del

10 orden de 100 Å).Sin embargo, los cristales de cuarzo β magnesiano puros de un diámetro medio de poco más o menos de un micrón, según micrográficas electrónicas, para ser transparentes dependen mucho de una birrefringencia baja. El tamaño máximo de los granos de los cuerpos que contienen cuarzo β para ser transparentes parece ser

15 de unos 10 micrones.

Los artículos de cerámica semicristalinos transparentes de mi invención se producen fundiendo una hornada de materiales que forman un vidrio, materiales que comprenden, sobre la base óxida en tanto por ciento por peso, del 60 al 80% de SiO_2 , del 15 al 30%

20 de Al_2O_3 y del 2 al 20% de XO, donde XO representa la cantidad total de 0-15% de MgO + 0-4% de Li_2O + 0-12% de ZnO , necesitándose por lo menos un 2% de MgO cuando no hay ni Li_2O ni ZnO , y por lo menos un 2% de Li_2O + un 4% de ZnO cuando MgO se encuentra en una proporción inferior al 2%, a lo que se añade del 2 al 15% de ZrO_2 ,

25 basado en el peso total de la composición básica de vidrio, como agente de nucleación, enfriando y dando forma simultaneamente a la mezcla para configurar un cuerpo de vidrio de la configuración deseada, éste enfriamiento se continúa hasta por lo menos por debajo del punto de transformación, es decir, por debajo de la temperatura a que el líquido se funde se considera haberse transformado en

30

306919



un sólido vidrioso o amorfo, dicha temperatura está generalmente muy próxima al punto de temple del vidrio (de unos 700 a 800°C para los vidrios de ésta invención); a continuación se trata termicamente el cuerpo de vidrio exponiéndolo a una temperatura de por lo menos unos 750°C, pero sin que pase de unos 1.150°C, manteniéndolo dentro de éstos límites de temperatura durante un tiempo suficiente para asegurar el desarrollo deseado de cristalización manteniendo la transparencia, y por último, se enfria el cuerpo a la temperatura ambiente. Este tiempo puede oscilar entre unos minutos -por ejemplo 15 minutos - a 1.150°C y de 6 a 24 horas y con frecuencia durante más tiempo al límite inferior de temperatura. Esta relación entre el tiempo y temperatura es relativamente flexible y usualmente se pueden utilizar tiempos mayores a cualquier temperatura particular, pero generalmente no hay ventaja alguna práctica en hacer eso. Sin embargo, se deben evitar periodos de permanencia excesivas, es decir, de 6 a 12 horas, en los límites superiores de temperatura porque entonces el cuerpo perdería la transparencia, se convertiría en traslúcido y aún opaco si se continuara el calentamiento por mucho tiempo. A temperaturas inferiores a los 750°C la cristalización queda muy dispersada y rala y se forma muy despacio, en el caso de que llegue a formarse. A temperaturas superiores a unos 1.150°C, el cuerpo se hace traslúcido u opaco en lugar de transparente y existe el peligro de ablandar y fundir el cuerpo semicristalino. Por último, si el ritmo de calentamiento del cuerpo es relativamente lento y la temperatura final próxima al límite superior de la gama del tratamiento térmico, no hace falta que el cuerpo se mantenga tiempo a una temperatura específica. Sin embargo, he comprobado que un programa de tratamiento térmico en dos etapas resulta ventajoso para producir artículos muy transparentes. Así, el cuerpo de vidrio se ca

306919



lienta primero a una temperatura del límite inferior de la gama del tratamiento térmico, se mantiene a esta temperatura por un cierto tiempo y después se eleva la temperatura y se mantiene a dicha temperatura por cierto tiempo. He comprobado que un tratamiento térmico en dos etapas que comprende un periodo de unas dos a seis horas en que se mantiene el artículo a una temperatura comprendida entre 780 y 820°C, seguido de un segundo periodo de unas 2 a 6 horas a temperaturas comprendidas entre 880 y 920°C, produce unos artículos cristalizados muy satisfactorios. En algunos casos he visto que resulta ventajoso mantener el material durante mucho tiempo, por ejemplo, hasta 20 horas, en el límite inferior de temperatura o temperatura de nucleación para producir unos cristales de granos muy finos cuando se eleva la temperatura a la gama de cristalización preferida. Se cree que cuanto más tiempo se tenga el material a las temperaturas inferiores se producen más núcleos sobre los que se pueden desarrollar los cristales deseados.

Una indicación del logro de la cristalización deseada se prueba por la gran subida de la temperatura del punto de deformación cuando la cristalización se desarrolla *in situ* en el vidrio base. Así, los cuerpos de vidrio de la presente composición presentan puntos de deformación alrededor de los 600 a 650°C, mientras que los cuerpos semicristalinos de composiciones análogas tienen puntos de deformación de por lo menos unos 750°C pero generalmente son más elevados. Por consiguiente, los artículos de vidrio y cerámica de ésta invención se caracterizan por tener puntos de deformación de por lo menos 750°C. (El Punto de Deformación designa la temperatura a la que la viscosidad de un vidrio es de $10^{14,5}$ poises y equivale al límite inferior del intervalo de temple determinado según ASTM:C336-54T).

306910



La secuencia de nucleación y cristalización se ha determinado que es como sigue: Típicamente, el óxido de zirconio cúbico es la primera fase en cristalizar al subir la temperatura de un vidrio de cuarzo β -óxido de zirconio, formándose innumerables núcleos pequeños, que, a juzgar por el ensanchamiento de la línea de difracción de los rayos X, son de un diámetro inferior a 100 Å. Si el contenido de ZrO_2 en el vidrio es insuficiente, precede el cuarzo β al ZrO_2 cúbico en la cristalización del vidrio, empezando ésta cristalización en la superficie del mismo. Esto se puede remediar añadiendo más óxido de zirconio a la hornada, lo que disminuye la temperatura de la separación del óxido de zirconio.

Un tratamiento térmico continuado tras la precipitación del ZrO_2 , da por resultado la formación de cristales de solución sólida de cuarzo β sobre los núcleos de ZrO_2 . El primer indicio de cuarzo β que se forma está invariablemente mucho más relleno (menos en SiO_2) que el cuarzo β que resulta de la cristalización ulterior. Una serie de muestras de difracción de rayos X de varias composiciones durante la gama de cristalización de cuarzo β indicó una disminución continua en separación-d de los máximos de difracción de rayos X, indicando la disminución en el volumen de la célula unitaria que acompaña al contenido creciente de SiO_2 . Cuando se completa la cristalización del cuarzo β , se llega a una condición de equilibrio meta-estable con el cuerpo microcristalino formado casi por completo de solución sólida de cuarzo β y de pequeñas cantidades de vidrio residual muy silíceo y de óxido de zirconio cúbico.

En los ejemplos siguientes consignados en la Tabla I, los ingredientes de la hornada se molieron juntos con bolas antes de fundirse para conseguir una mayor homogeneidad del vidrio y una fusión más eficaz, La función se llevó a cabo en crisoles abiertos a temperaturas que oscilaban entre 1600 y 1800°C, empleándose las tempera-

30609



5 turas más altas con las composiciones que contenían más sílice y
óxido de zirconio. Cada hornada se fundió por lo menos durante 4
horas en crisoles abiertos. Las mezclas fundidas a baja temperatura
se agitaban, mientras que las fundidas a temperaturas altas no se
agitaban. Cada mezcla fundida se vertió en un molde (y, en algunos
10 casos, también se formó una urdimbre) y después se pasó a un tem-
plador que funcionaba a 700°C donde se enfriaron los artículos co-
mo vidrio a la temperatura ambiente. Estos artículos de vidrio se
enfriaron hasta la temperatura ambiente antes del tratamiento tér-
nico para permitir un exámen visual de la calidad del vidrio y la
15 posible incidencia de desvitricación. Esta cristalización que se
da al enfriarse la mezcla fundida impide el desarrollo de un cuer-
po semicristalino de granos uniformemente finos durante el trata-
miento térmico. Entonces, las figuras de vidrio se trataron térmi-
camente de acuerdo con el proceso de dos etapas antes descrito. Así,
se colocaron en un horno los artículos de vidrio y se calentaron a
un ritmo de unos 5°C por minuto hasta llegar al primer nivel de cris-
talización, como se indica en la Tabla II, se mantuvieron a esa tem-
20 peratura durante un tiempo determinado y después se subió la tempe-
ratura del horno a un ritmo de unos 5°C por minuto hasta llegar al
segundo nivel del tratamiento y se mantuvo en ella durante un segun-
do periodo de tiempo. Por último, se enfriaron las figuras semicris-
talinas hasta la temperatura ambiente sacándolas del horno y expo-
niéndolas al aire.

25 Hay que tener en cuenta que el ritmo de calentamiento aplicado
a los artículos de vidrio de esta invención, viene determinado por
la resistencia que tiene el vidrio al choque térmico, así como por
el tamaño y configuración del artículo de vidrio y por la velocidad
a que se desarrolla la cristalización dentro del vidrio durante el
30 tratamiento térmico. Los vidrios de esta invención tienen un coefi-

306010



ciente de dilatación relativamente bajo y cuando están presentes en forma de sección transversal pequeña, se pueden calentar a un ritmo mucho más rápido que 5°C por minuto, sin temor de que se agriete o rompa. Pero cuando el artículo de vidrio se calienta por encima de los límites de transformación se puede ablandar el cuerpo y por consiguiente corre el peligro de deformarse. Pero el punto de ablandamiento y por consiguiente el punto de deformación es considerablemente superior al del vidrio base. Por consiguiente, cuando se equilibran los ritmos de calentamiento del artículo de vidrio por encima de la gama de transformación con el ritmo a que se desarrollan los cristales, se producirá una estructura cristalina que soportará al artículo para que no se deforme. Un calentamiento excesivamente rápido impide el desarrollo de una cristalización suficiente para soportar al artículo y este se derrumbará. Prácticamente, en todos los casos la cristalización se produce más rápidamente cuando la temperatura del cuerpo se acerca al punto de fusión (temperatura a la que empieza a fundirse un agregado cristalino estable de la misma composición global que el vidrio). De aquí que en la práctica del comercio los artículos se tratan térmicamente a temperaturas considerablemente superiores a aquella en que aparece la primera cristalización. Sin embargo, aunque se pueden usar satisfactoriamente ritmos de calentamiento más rápidos, particularmente cuando se adopta un período de retención relativamente largo en el límite inferior de la temperatura de cristalización, yo prefiero ir aumentando la temperatura a razón de no más de unos 5°C por minuto, con el fin de obtener una cristalización densa con poca deformación - si es que se dá alguna - cuando el artículo se calienta por encima del punto de ablandamiento del vidrio. Como es natural, se puede seguir un ritmo de calentamiento más rápido siempre que se disponga algún soporte físico tal como varias formas de mobiliario de hor

306919



no.

Como los coeficientes lineales de dilatación térmica de los artículos cristalinos de esta invención son muy pequeños, el ritmo de enfriamiento hasta la temperatura ambiente después del tratamiento térmico es prácticamente ilimitado. Así, los artículos se pueden sacar directamente del horno y se les puede dejar que se enfrien al aire o, frecuentemente, se retira el calor del horno y se deja que este se enfríe con los artículos en su interior.

Los límites de las composiciones definidas más arriba son críticos para la invención. Cuando se hallan presentes los componentes del vidrio base en cantidades distintas de las indicadas, se producirán artículos de cerámica semicristalinos que, aunque útiles para muchas aplicaciones, no tendrán la transparencia deseada de los que se logran según la presente invención.

A la hornada hay que añadir por lo menos un 2% de ZrO_2 para iniciar la nucleación en el cuerpo y así conseguir un cuerpo cristalino de granos uniformemente finos. Además, si no hay suficiente cantidad de ZrO_2 es fácil que se precipite el cuarzo β antes que se formen los núcleos de óxido de zirconio. Esta cristalización comienza en la superficie causando una superficie texturizada y/o arrugas en la superficie. Más de un 15% de ZrO_2 hace que el cuerpo pierda su transparencia debido a que el ZrO_2 se hace opaco cuando se enfría la mezcla para formar el vidrio.

La Tabla I ilustra unas hornadas para formar vidrio, expresadas en porcentajes por peso sobre la base de óxidos, -excluyendo las impurezas de menor importancia que puede haber incluídas en los materiales de la hornada- que al ser tratadas de acuerdo con la versión preferida de la invención dan unos artículos de vidrio y cerámica transparentes de una resistencia física excepcional y de mucha resistencia al choque térmico. Los ingredientes de la

306910



hornada pueden incluir cualquier material, óxido u otros compuestos, que al fundirse en una mezcla se transforman para dar las composiciones óxidas deseadas en las proporciones debidas. La proporción de ZrO_2 se indica separadamente de la composición del vidrio base, considerándose como presente en exceso de dicha composición. La Tabla I indica también la temperatura utilizada para fundir la hornada.

La Tabla II expresa los programas de tratamiento térmico, descripciones visuales de los artículos de vidrio y cerámica, las fases cristalinas presentes determinadas por análisis de difracción de rayos X, y algunos valores de coeficientes de dilatación ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$). Estos valores de coeficientes de dilatación se obtuvieron del modo convencional. Medidas del módulo de rotura, tomadas del modo convencional sobre muestras que se habían raspado con papel de carburo de sílice de asperón 30, indicaron que la resistencia o dureza de éstos artículos de vidrio y cerámica es poco más o menos el doble del vidrio templado raspado ordinario, que oscila entre unos 703 Kg/cm^2 a unos 1.054 Kg/cm^2 .

Si se quiere se puede añadir un agente refinador tal como el As_2O_5 a la hornada, aunque éstas mezclas son de baja viscosidad. En la práctica normal solo se añade del 0,3 al 2% por peso de un agente refinador y como la cantidad que se queda en el vidrio una vez fundida la hornada es demasiado pequeña para producir ningun efecto sustancial en las propiedades fundamentales del vidrio, dicho constituyente no se incluye en la Tabla I. En los vidrios actuales emerge un tinte amarillento con la cristalización si se usa una cantidad de As_2O_5 como agente refinador superior al 1% por peso. Para evitar esto la cantidad de agente refinador que se añade tiene que ser inferior al 1% por peso cuando se emplee As_2O_5

306910



TABLA I

Melting Tem. °C - Temperatura de fusión en grados centigrados

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	
	(GPC)	(GPD)	(GQM)	(CQQ)	(CQQ)	
5	SiO ₂	75	70	65	73	70
	Al ₂ O ₃	18	22	22	20	22
	MgO	3	6	6	5	5
	ZnO	---	---	6	---	---
	Li ₂ O	4	2	---	2	3
10	ZrO ₂	4	5	8	5	4
	Melting Temp. °C	1650	1600	1650	1650	1650
	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	
	(CRL)	(CUZ)	(CWR)	(CZC)	(DBC)	
15	SiO ₂	70	70.5	70	74	70
	Al ₂ O ₃	21	21	22	19	23
	MgO	3	4	6	5	3
	ZnO	3	2	---	---	2
	Li ₂ O	3	2.5	2	2	2

TABLA II

20 (Ver hoja de dibujos núm. 3)

La Tabla II establece con claridad la cualidad de las composiciones de ésta invención cuando se tratan termicamente de un modo adecuado de producir unos artículos de cerámica semicristalinos que son transparentes, fuertes y resistentes al choque térmico. Análisis llevados a cabo en laboratorios han determinado que el contenido cristalino de éstos artículos puede variar hasta cierto grado según la proporción en que los ingredientes de la hornada se pueden adaptar a la formación de fases cristalinas. Sin embar-

706010



go, se cree que el contenido cristalino del cuerpo es por lo menos del 50% por volúmen calculado por técnicos de micrografías electrónicas, y generalmente pasa del 75%, prefiriéndose por lo regular el contenido mayor de cristales. Los cristales forman granos muy finos
5 relativamente uniformes, prácticamente todos ellos miden menos de 10 micrones y están dispersados al azar en la matriz vítreo. Ya se ha explicado más arriba la relación del tamaño de los granos finos de cristal con la transparencia del artículo. Se incluyen los tratamientos
10 térmicos de una sola etapa de los ejemplos 2 y 12 para demostrar la eficacia de tal tratamiento aunque se cree que el de dos etapas produce un cuerpo cristalino más uniforme.

El programa de tratamiento térmico de tres etapas, consignado en esta tabla con respecto al ejemplo 9, ha producido artículos de una claridad excepcional con esta y otras composiciones. Así, se ca
15 lienta primero el vidrio a la temperatura inferior o de nucleación, después de lo cual se eleva la temperatura pero solo un poco para que el cuarzo β se cristalice sobre los núcleos del ácido de zirconio cúbico a una temperatura inferior y por consiguiente a un ritmo más lento. Este desarrollo más lento de cuarzo β promueve la forma-
20 ción de un cuerpo de cuarzo β en granos finísimos en el que se aprovecharán más de los puestos de cristalización del ZrO_2 cúbico. Por último, se eleva la temperatura del cuerpo al tercer nivel para promover el desarrollo de los cristales de cuarzo β , lo que se consigue la cristalización máxima.

25 La FIGURA 1ª representa un gráfico ternario que ilustra las fases cristalinas primarias desarrolladas y las gamas de composiciones de los principales constituyentes incluidos en el producto de la invención, a saber: SiO_2 , Al_2O_3 y XO, donde XO designa la cantidad de $MgO + Li_2O + ZnO$, variando esta cantidad desde un mínimo del 2% de
30 MgO hasta una combinación máxima de estos ingredientes del 20%. El

306919



ZrO₂ se considera como en exceso de la composición básica del vidrio.

La FIGURA 2^a, ilustra un gráfico de tiempos y temperaturas para el tratamiento térmico de dos etapas de una composición preferida de la invención, a saber, el Ejemplo 9. Así, una vez que se ha formado la hornada, se ha fundido, se le ha dado forma, y se ha enfriado como un cuerpo de vidrio a la temperatura ambiente este cuerpo de vidrio se colocó en un horno y se sometió al siguiente tratamiento térmico: se elevó la temperatura a razón de 5°C por minuto hasta 810°C, se mantuvo dicha temperatura durante 4 horas; a continuación se volvió a elevar la temperatura a razón de 5°C por minuto hasta 900°C, se mantuvo esa temperatura durante 6 horas, y después se sacó el cuerpo del horno y se dejó enfriar en el aire ambiente.

La FIGURA 3^a, muestra un gráfico de tiempos y temperaturas del tratamiento térmico de tres etapas que ha producido unos artículos de claridad excepcional de la composición del ejemplo 9. Así, una vez preparada la hornada adecuada, y después de haberla fundido, dado forma, y enfriado como un cuerpo de vidrio a la temperatura ambiente, se introdujo dicho cuerpo de vidrio en un horno donde se sometió al siguiente tratamiento térmico: se elevó la temperatura a razón de 5°C por minuto hasta los 800°C, se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas, después se volvió a elevar la temperatura a razón de 5°C por minuto hasta los 840°C, se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas, y se volvió a subir la temperatura también a razón de 5°C por minuto hasta los 920°C, se mantuvo dicha temperatura durante 6 horas, al final de las cuales se sacó el cuerpo del horno y se dejó que se enfriase al aire circundante.

N O T A

En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1^a.- Procedimiento para la producción de artículos de vidrio y

306919



cerámica, caracterizado porque se obtiene un cuerpo de cerámica semi
cristalino transparente que consta esencialmente de múltiples cris-
tales inorgánicos en granos finos, orientados al azar, dispersados
prácticamente de un modo uniforme en una matriz vítrea, los referi-
5 dos cristales se formaron mediante cristalización "in situ" de un cuer-
po de vidrio hecho de una hornada de formar vidrio constituida esen-
cialmente, por peso sobre la base de óxidos, por del 60 al 80% de
SiO₂, del 15 al 30% de Al₂O₃, y del 2 al 20% de XO, donde XO repre-
senta el total del 0 al 15% de MgO +, del 0 al 4% de Li₂O + del 0 al
10 12% de ZnO, precisándose por lo menos el 2% de MgO cuando se halla
él solo, y por lo menos el 2% de Li₂O + por lo menos el 4% de ZnO cuan-
do hay menos del 2% de MgO; a todo lo cual se añade del 2 al 15% de
ZrO₂, basado en el peso total de la composición básica del vidrio, la
referida matriz vítrea consiste esencialmente en la porción sin cris-
15 talizar del vidrio que queda después de la cristalización de los re-
feridos cristales, teniendo un punto de deformación de por lo menos
750°C, donde sustancialmente todos los cristales antes citados miden
menos de 10 micrones de diámetro y dichos cristales suponen por lo me-
nos el 50% por volumen de dicho artículo, así como los referidos cris-
20 tales inorgánicos están compuestos de una solución sólida de cuarzo
β y de óxido de zirconio.

2ª.- Procedimiento para la producción de artículos de vidrio y
cerámica, caracterizado porque comprende las etapas de fundir una hor-
nada de formar vidrio que consta esencialmente, por peso sobre la ba-
25 se de óxidos, de alrededor del 60 al 80% de SiO₂, del 15 al 30% de
Al₂O₃ y del 2 al 20% de XO, donde XO representa el total del 0 al 15%
de MgO + del 0 al 4% de Li₂O + del 0 al 12% de ZnO, precisándose por
lo menos el 2% de MgO cuando está él solo, y por lo menos el 2% de
Li₂O + el 4% de ZnO cuando hay menos de un 2% de MgO, a todo lo cual
30 se añade del 2 al 15% de ZrO₂, basado en el peso total de la composi-

306919



ción básica de vidrio; enfriar simultáneamente la mezcla fundida por lo menos por debajo del punto de transformación de dicha mezcla; y formar un cuerpo con ella; calentar después dicho cuerpo de vidrio a una temperatura de por lo menos 750°C, pero sin pasar de
5 unos 1.150°C, durante un tiempo suficiente para desarrollar la cristalización deseada "in situ", y por último enfriar dicho cuerpo a la temperatura ambiente.

3ª.- Procedimiento para la producción de artículos de vidrio y cerámica, según la reivindicación 1ª, caracterizado en el que el
10 tiempo suficiente para desarrollar la cristalización deseada oscila entre unos 15 minutos a la temperatura superior de dicha gama de tratamiento térmico y unas 6 a 24 horas a la temperatura inferior.

4ª.- Procedimiento para la producción de artículos de vidrio y cerámica, caracterizado porque comprende las etapas de fundir una
15 hornada de hacer vidrio que consta esencialmente, por peso sobre la base óxida, del 60 al 80% de SiO₂, del 15 al 30% de Al₂O₃, y del 2 al 20% de XO, donde XO representa el total del 0 al 15% de MgO + del 0 al 4% de Li₂O + del 0 al 12% de ZnO, requiriéndose por lo menos el 2% de MgO cuando está él solo en la hornada, y por lo menos
20 el 2% de Li₂O + el 4% de ZnO cuando hay menos del 2% de MgO, a lo que se añade del 2 al 15% de ZrO₂, basado en el peso total de la composición básica de vidrio; enfriar simultáneamente la mezcla fundida por lo menos por debajo del punto de transformación de dicha mezcla y formar un artículo de vidrio con ella; calentar después dicho
25 artículo de vidrio a una temperatura comprendida entre 780 y 820 °C. mantener el artículo a esa temperatura durante de 2 a 6 horas, volver a subir la temperatura del artículo hasta unos 880 ó 920°C y mantenerlo a esa temperatura de 2 a 6 horas; y por último, enfriar dicho artículo hasta la temperatura ambiente.

30 5ª.- Procedimiento para la producción de artículos de vidrio y



306919

9

cerámica, caracterizado porque comprende las etapas de fundir una
hornada de formar vidrio que consta esencialmente, por peso sobre
la base óxida, del 74% de SiO_2 , del 19% de Al_2O_3 , 5% de MgO , y 2%
de Li_2O a la que se añade el 4% de ZrO_2 , basado en el peso total de
5 la composición básica del vidrio; enfriar simultáneamente la mezcla
fundida por lo menos por debajo del punto de transformación de di-
cha mezcla, y formar un artículo de vidrio con ella; calentar des-
pués dicho artículo de vidrio a 800°C , mantenerlo a esa temperatu-
ra durante 4 horas; elevar la temperatura de dicho artículo a 840°C ,
10 mantenerle a esta temperatura durante 6 horas, volver a subir la
temperatura hasta 920°C , mantenerlo a ésta temperatura durante 6
horas y por último enfriarlo a la temperatura ambiente.

6ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS DE VIDRIO
Y CERAMICA".

15 Según se describe en la presente memoria que consta de vein-
tiuna hojas escritas a maquina por una sola cara y dibujos.

Madrid, 9 DIC 1964

ESCALA VERTICAL
 9 DIC 1964 de Madrid,

FIG. 2

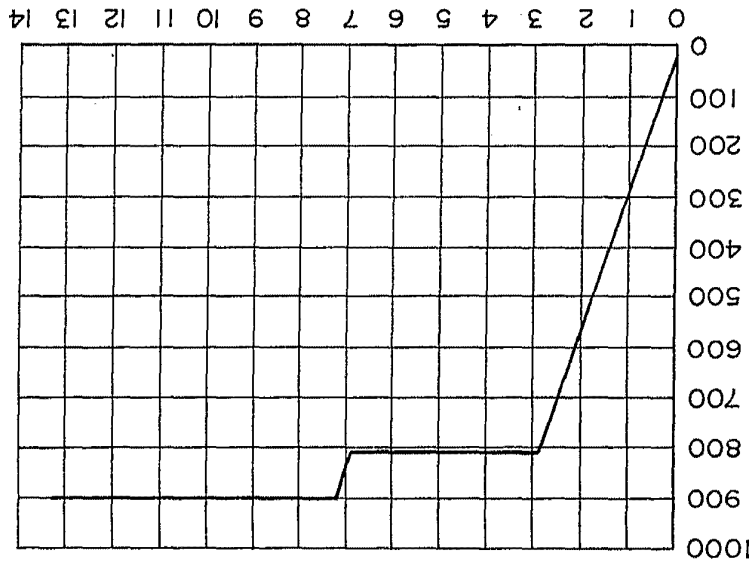
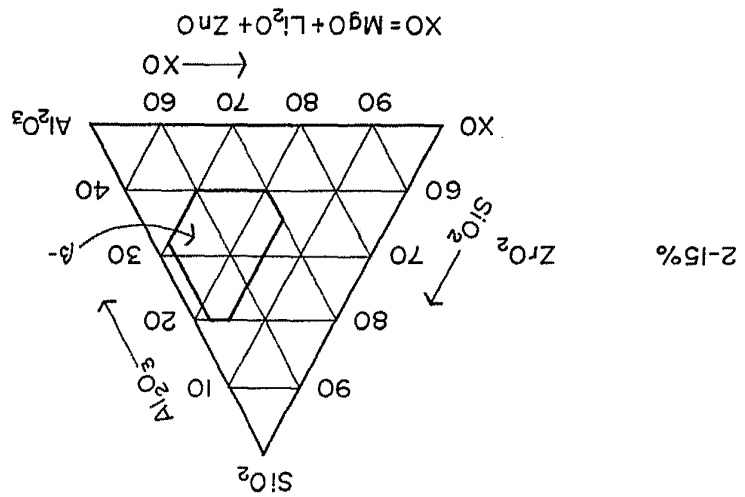


FIG. 1



306979

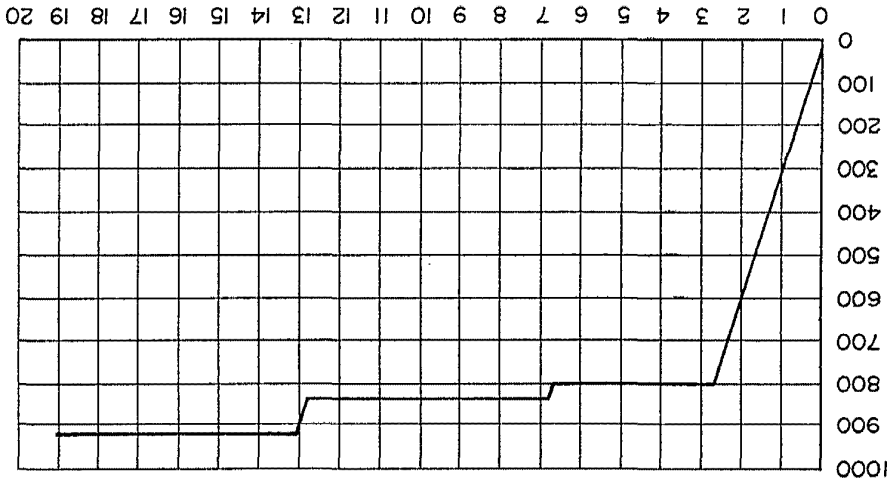
(3-H01AS-1)

SPAIN

CORNING GLASS WORKS

ESCALA VARIABLE
Madrid, de 1911

FIG. 3



CORNING GLASS WORKS.

(311015-2)

306919

SPAIN

309119

CORNING GLASS WORKS.

(E) 401045-3



T A B L A II

Ejemplo n°	Programa Tratamiento-térmico	Aspecto visual	Fases Cristalinas	Coefficiente de dilatación a 300°C	Ejemplo n°	Programa Tratamiento-térmico	Aspecto visual	Fases Cristalinas	Coefficiente de dilatación a 300°C
1	780°C 4 h. 825°C 4 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	0	10	800°C 4 h. 890°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	11
2	830°C 4 h.	transparente e incoloro	solamente ZrO ₂ cúbico	32	11	800°C 4 h. 890°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	16
3	800°C 4 h. 880°C 4 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	19	12	930°C 6 h. 770°C 2 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico.	7
4	810°C 6 h. 910°C 6 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico.	24	13	890°C 6 h. 880°C 4 h. 960°C 4 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico. indicio de petalita	30
5	810°C 6 h. 865°C 6 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	15	14	905°C 2 h. 1065°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	31
6	910°C 6 h. 1015°C 6 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	6	15	810°C 6 h. 850°C 6 h.	Transparente con ligero tinte blanco	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	-7
7	780°C 6 h. 830°C 6 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	25					
8	800°C 6 h. 900°C 6 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	18					
9	810°C 4 h. 900°C 6 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	15					
	800°C 4 h. 840°C 6 h. 920°C 6 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	15					

RESEARCH DEPT. CORNING GLASS WORKS
Midd., N. Y.

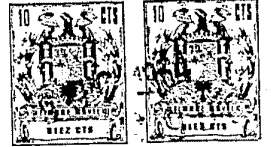
POOR QUALITY

CORNING GLASS WORKS.

T A B L A II

Ejemplo n°	Programa Tratamiento térmico	Aspecto visual	Fases Cristalinas	Coefficiente de dilatación 25 a 300°	Ejemplo n°
1	780°C 4 h. 825°C 4 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	0	10
2	830°C 4 h.	transparente e incoloro	Solamente ZrO ₂ cúbico	32	11
	800°C 4 h. 880°C 4 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico.	19	12
3	810 °C 6 h. 910 °C 6 h.	transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico.	24	13
4	905°C 6 h. 1035°C 6 h.	transparente tinte ligeramente blanco	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	16	14
5	810°C 6 h. 865°C 6 h.	Transparente tinte ligeramente blanco	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	15	15
6	910°C 6 h. 1015°C 6 h.	Transparente ligero tinte blanco	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	6	
7	780°C 6 h. 830°C 6 h.	Transparente ligero tinte blanco	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	25	
8	800°C 6 h. 900°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	18	
9	810°C 4 h. 900°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	15	
	800°C 4 h. 840°C 6 h. 920°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta ZrO ₂ cúbico	15	

306919
(3-HOJAS-3)



Ejemplo nº	Programa Tratamiento térmico	Aspecto visual	Fases Cristalinas	Coefficiente de dilatación 25 a 300°
10	800°C 4 h. 890°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	11
11	800°C 4 h. 890°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	16
12	950°C 6 h. 770°C 2 h. 890°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico.	7
13	880°C 4 h. 960°C 4 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico. indicios de petalita	30
14	905°C 2 h. 1065°C 6 h.	Transparente e incoloro	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	31
15	810°C 6 h. 850°C 6 h.	Transparente con ligero tinte blanco	Solución sólida de cuarzo beta, ZrO ₂ cúbico	-7