



308 01

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por " MEJORAS EN UN

ARTICULO DE VIDRIO REFORZADO "

a favor de

CORNING GLASS WORKS

domiciliado en Corning, New York ESTADOS UNIDOS

PRIORIDAD.- De las solicitudes de patentes estadou-  
nidenses nº 341.602 del 31 de Enero de  
1964 y nº 412.592 del 16 de Noviembre -  
de 1964.

308801



5

Esta invencion se relaciona con el reforzamiento químico de artículos de vidrio mediante cambio iónico. Se relaciona más particularmente con artículos de vidrio caracterizados por una resistencia flexiva y a los golpes en un grado relativamente elevado.

10

La invencion tiene particular utilidad en el reforzamiento de productos de vidrio planos y superficialmente tratados, especialmente vidrio plano superficialmente tratado que presenta defectos subsuperficiales que se eliminan sólo parcialmente durante el pulimentado del vidrio. Por consiguiente, se describirá ilustrativamente con referencia a este aspecto de especial utilidad y a los problemas particulares propios de la misma, aunque evidentemente es de una amplitud mayor.

15

El vidrio plano se produce comúnmente retirando de un depósito de horno una corriente de vidrio fundido que se convierte en una lámina o cinta continua. Las caras de tal lámina o cinta de vidrio plano tienen normalmente una ligera ondulacion o desigualdad que es suficiente para causar una distorsión visual en cierres de vehículos o arquitectónicos. Por consiguiente, es común el tratar superficialmente tales vidrios pulimentando las caras para producir paralelismo y puliendo luego para restablecer la transparencia.

20

25

El tratamiento superficial clásico incluye el paso de la lámina continua de vidrio o de porciones individuales apoyadas en yeso bajo una serie extendida de ruedas pulimentadoras conocidas por patines. Se introduce abrasivo granulado progresivamente más fino, ordinariamente arena, entre el vidrio y los patines para retirar vidrio por abrasión. Las superficies bástanamente pulimentadas se pulen luego pasándolas

30

308801

- 3 -



bajo una serie de cabezas o discos pulidores con un abrasivo mucho más fino, tal como rojo.

5 Los productos de vidrio plano, tal como cierres arquitectónicos y para vehículos, frecuentemente han de experimentar un incremento en su resistencia mecánica para satisfacer requisitos de utilización. Por ejemplo, el American Standard Safety Code requiere que el vidrio para ventanas laterales de automóviles pase un ensayo de caída de bola. En este ensayo, se somete un cuadrado de 12 X 12 pulgadas (304,8 X 304,8 mm) de vidrio sustentado por sus bordes a un impacto de una bola de media libra caída desde una altura de 10 pies, (3.048 m) sobre una cara de la lámina de vidrio.

10 Hasta ahora, se ha utilizado para pasar este ensayo una combinación de temple térmico y un espesor de lámina de vidrio de 1/4 de pulgada (6,350 mm) aproximadamente. Sin embargo, pudo disponerse de un potencial de reforzamiento mucho mayor con la técnica de reforzamiento por cambio iónico recientemente creada, en la que se cambian iones de gran diámetro iónico por iones menores dentro de una capa superficial del vidrio a temperaturas inferiores a las de recocción para crear una capa compresivamente forzada. Este potencial era de suficiente magnitud para indicar que los requisitos del citado Código podían ser satisfechos teniendo el vidrio plano un espesor inferior a 0,100 pulgadas (0,254 mm). Las perspectivas de tal producto de vidrio plano, reforzado, flexible y transparente abrió nuevas y amplias posibilidades de diseño y forma, particularmente en la industria automovilística. Al mismo tiempo, añadió el criterio de resistencia flexiva al de resistencia a los golpes en la evaluación de los productos de vidrio plano.

15

20

25

30



5 Sin embargo, cuando se trató vidrio plano de adecuada composición y con superficie comercialmente trabajada de acuerdo con las conocidas técnicas de reforzamiento por cambio iónico, no se consiguió el citado potencial de reforzamiento del vidrio en cuanto a resistencia a los golpes. Al estudiar esta anomalía, se observó que después del pulido quedaba bajo una superficie de vidrio aparentemente clara unas pequeñas grietas microscópicas extremadamente reducidas. Ulteriores estudios mostraron que el vidrio podía reforzarse en el grado esperado siempre que se evitasen o eliminasen estas grietas microscópicas.

10 Esto requería una técnica de pulimentado distinta al pulimentado convencional con arena, un tiempo de pulimentado muy extendido o una combinación de ambas cosas. Resultó pues muy deseable establecer un método comercialmente factible de reforzamiento efectivo de vidrio plano producido por un procedimiento convencional tal como pulimentado con arena y pulido ordinario. Esto era particularmente así debido a la inversión de capital y a la experiencia de producción en las existentes instalaciones industriales para este tipo de tratamiento superficial del vidrio.

15 Mi invención se basa en el descubrimiento de un desusado efecto reforzador que satisface la necesidad que se acaba de describir, así como que posee una utilidad general en el reforzamiento del vidrio independientemente de las condiciones superficiales. La anterior práctica del cambio iónico ha implicado un simple cambio de un ión mayor por uno menor, por ejemplo sodio por litio. En mi nuevo cambio iónico, el vidrio ilustrativo de cambio de ión sódico es sometido a otro cambio iónico con un ión mayor aún, por ejemplo el ión

20

25

30

3 08801

- 5 -



5 potásico. Con este ulterior cambio, observo que el incremento normalmente esperado en la resistencia a los golpes puede conseguirse a pesar de la presencia de defectos subsuperficiales dentro del vidrio. He observado además que se consigue un correspondiente incremento en la resistencia a los golpes en los artículos de vidrio elaborados de tal manera que se hallen exentos de todo defecto subsuperficial.

10 Basada pues en estas observaciones y descubrimientos, mi invención reside en un método de producción de un artículo de vidrio reforzado, que comprende la formación del artículo a partir de un vidrio de silicatos que contiene por lo menos un ión metálico alcalino cambiabile, de diámetro iónico relativamente pequeño, la introducción en una capa superficial del artículo y en cambio por una porción del ión metálico alcalino en la misma de un primer ión de diámetro iónico mayor que el del citado ión metálico alcalino, con lo que se desarrollan unas tensiones compresivas dentro de la citada capa superficial, y la ulterior introducción en dicha capa superficial, en cambio por iones cambiabiles de 15 la misma, de un segundo ión que sea de diámetro iónico mayor que el del citado ión primero introducido en aquella, con lo cual se incrementa notablemente la resistencia del artículo a los impactos de las bolas. La invención consiste también en el resultante artículo compuesto de un vidrio de silicatos que contiene por lo menos un ión metálico relativamente 20 pequeño en su composición y presenta dos zonas sustancialmente paralelas de vidrio sintetizadas hacia dentro desde su superficie mediante cambio iónico, teniendo la zona mas externa o superficial una proporción sustancialmente menor del ión metálico alcalino original respecto al vidrio original y 25 30

5 una proporción correspondientemente mayor de un ión de mayor diámetro iónico y un ión de tamaño intermedio, conteniendo también la segunda zona, hacia el interior de la primera, una proporción sustancialmente menor del ión metálico alcali-  
no original y una proporción correspondientemente mayor del ión de sustitución de un tamaño intermedio a los iones mayores de la primera zona y a los iones del vidrio original, siendo tal el grado de dicha sustitución iónica en las zonas del vidrio que se incrementa sustancialmente la resistencia  
10 a los golpes del vidrio.

El vidrio empleado es preferiblemente uno de silicato de litio que contiene cantidades sustanciales de alúmina o zirconia, por ejemplo un vidrio que contenga del 1 al 10% de litia ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), por lo menos un 5% de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ó  
15 zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) siendo el resto esencialmente sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Se ha demostrado anteriormente que tales vidrios son desusadamente receptivos de un reforzamiento químico a bajas temperaturas. Igualmente, el litio, que es el más pequeño de los iones metálicos alcalinos, proporciona la máxima flexibilidad en la selección de otros iones a efectos de cambio.  
20

Seguidamente se describirá la práctica de la invención con referencia a la versión de especial interés, vidrio plano superficialmente tratado de composición  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

25 Se dispone una masa fundida de vidrio de adecuada composición, cuyo vidrio fundido se lamina o estira en una cinta o lámina continua de vidrio plano. Luego se pulimentan las caras opuestas de la lámina de vidrio plano, por ejemplo con un abrasivo de arena suelta, para establecer paralelismo, puliéndose seguidamente. Se omitirá toda ulterior descripción  
30



3 08801 - 7 -

pues estas operaciones no constituyen ninguna parte nueva ó crítica de la invención. Tales operaciones han de realizarse más bien de acuerdo con prácticas bien conocidas en el arte y/o descritas en la literatura.

5 El vidrio superficialmente tratado así producido se pone luego en contacto con una fuente de iones cambiables mayores, preferiblemente por inmersión en un baño de sal sódica fundida. Tan tratamiento con el baño de sal efectúa un sustancial cambio de iones sódicos por líticos. Esto crea normalmente una capa compresivamente forzada y un incremento 10 múltiple en la resistencia flexiva, expresada en términos de módulo de ruptura, en un artículo de vidrio de composición óptima. El tiempo suficiente para efectuar un grado óptimo de cambio iónico a efectos de reforzamiento puede variar entre 15 varios minutos a una temperatura próxima al punto de tensión del vidrio, hasta varias horas a una temperatura de 200°C menor.

De acuerdo con la nueva técnica de reforzamiento de esta invención, un artículo de vidrio que ha recibido un 20 único cambio iónico como anteriormente se describe, se somete luego a otro cambio iónico. En este tratamiento, se introduce un ión mayor aún en el vidrio en cambio por los iones cambiables entonces presentes. Por ejemplo, el vidrio que contiene litio, inicialmente expuesto a iones sódicos para 25 producir una capa superficial que contenga iones sódicos, puede sumergirse en un baño de sal potásica fundida con lo cual se introducen iones potásicos mediante cambio iónico por iones sódicos y/o iones líticos.

He observado la conveniencia de establecer ciertas 30 condiciones durante este segundo cambio iónico a fin de



5 conseguir un máximo grado de reforzamiento contra los golpes,  
es decir un máximo incremento en la resistencia del artículo  
reforzado a la fractura por golpe. Específicamente, el ión  
relativamente pequeño inicialmente retirado del vidrio, por  
ejemplo el ión lítico en el vidrio ejemplificativo, parece  
ejercer una influencia nociva. Se ha observado por consiguiente  
10 la particular conveniencia de efectuar un cambio iónico  
final en la superficie más externa del vidrio bajo unas con-  
diciones tales que la cantidad de iones líticos contaminado-  
res presentes sea limitada.

Con relacion a las anteriores consideraciones, es  
deseable que el contenido de iones líquidos, calculado como  
nitrato lítico, en el baño de cambio iónico potásico final se  
mantenga a un nivel inferior al 0,2% y preferiblemente del  
15 orden del 0,1% ó menor. Esto puede conseguirse mediante una  
purificación continua del baño de sal potásica o mediante sus-  
titución periódica de la sal en el baño con sal fresca sin  
contaminar. Sin embargo, cualquiera de estas prácticas pue-  
de resultar relativamente costosa. He observado por consi-  
20 guiente que es particularmente conveniente y efectivo efectuar  
el cambio de iones potásicos en dos operaciones empleando dos  
baños de sal separados.

El baño de sal intermedio puede estar compuesto  
de sal potásica pura o de una mezcla de sal potásica con una  
25 segunda sal, tal como una mezcla de nitratos potásico y sódi-  
co. Es deseable también reducir al mínimo la concentración  
de iones líticos en tal baño intermedio, aunque pueden tole-  
rarse niveles bastante mayores, de hasta un 1% aproximadamen-  
te, cuando el cambio final se efectúa en un tercer baño rela-  
30 tivamente puro. El tiempo de inmersión en el baño intermedio

308801

- 9 -

30



no es crítico y puede variar entre varios minutos a temperaturas próximas al punto de tensión del vidrio, hasta varias horas a temperaturas del orden de  $200^{\circ}$  por debajo del citado punto de tensión.

5

El artículo de vidrio se transfiere luego al tercer y final baño de cambio iónico. Este baño está preferiblemente compuesto de nitrato potásico esencialmente puro ( $\text{NO}_3\text{K}$ ) y se sumerge el artículo de vidrio en él durante un período de tiempo relativamente corto, preferiblemente no superior a unos 5 minutos. Así, el grado de cambio iónico y el consiguiente incremento en la contaminación por iones, líticos del baño de sal, son relativamente pequeños en este tratamiento final. Esto a su vez reduce la frecuencia con que ha de cambiarse el baño, reduciendo así al mínimo el costo.

10

15

No comprendo del todo por qué este segundo tratamiento de cambio iónico, es decir, el cambio de iones potásicos efectuado en una o dos operaciones, ejerce tal efecto notable sobre la resistencia a los golpes de un artículo de vidrio que contenga defectos subsuperficiales derivados de la operación de pulimentación. Sin embargo, los ensayos de caída de bola indican que bajo unas condiciones óptimas puede obtenerse una resistencia a los golpes próxima a la normalmente obtenida en vidrio no tratado superficialmente, mediante un tratamiento convencional de cambio simple de iones sódicos por líticos. Además, el adicional tratamiento con iones potásicos resulta comunicar una resistencia a los golpes de la bola notablemente incrementada, pero generalmente ninguna mayor resistencia con abrasión, a una lámina de vidrio exenta de defectos que tenga un grado óptimo de cambio de iones sódicos, por líticos a efectos de resistencia a la abrasión.

20

25

30

Se observa también que cuando se realizan tratamientos corres



5 pondientes en muestras de cañer para ensayos de resistencia flexiva en términos de M.O.R., el cambio de iones potásicos puede incrementar la resistencia sin abrasión, al tiempo que no ejerce ningún efecto notable sobre la resistencia con abra-  
sión comunicada por el cambio inicial de iones sódicos.

10 Estas observaciones sugieren que el cambio de io-  
nes potásicos produce un grado relativamente elevado de com-  
presión en una capa superficial muy delgada, en tanto que  
los iones sódicos penetran a mayor profundidad. Sugieren  
también que una vez que se ha conseguido un grado de reforza-  
15 miento por cambio iónico en profundidad, la resistencia a los  
golpes está mas estrechamente relacionada con el grado de  
compresión superficial que contribuye a una resistencia sin  
abrasión. Esta explicación está de acuerdo con el hecho de  
que un solo tratamiento de un vidrio de silicato lítico en  
un baño de nitrato potásico bajo las mismas condiciones que  
el tratamiento consecutivo (es decir temperatura y tiempo to-  
20 tal de tratamiento iguales) no produce un grado de reforza-  
miento o una distribución de tensión que se aproximen a los  
conseguidos mediante el presente método de cambio consecuti-  
vo.

25 He observado además que el cambio iónico doble  
puede efectuarse simultáneamente. Preferiblemente, el vidrio  
original está provisto de una combinación de dos iones metá-  
licos alcalinos en su composición para este fin. Así, el  
artículo a reforzar puede formarse originalmente a partir de  
un vidrio de silicatos que contenga tanto iones líticos como  
sódicos. Tal artículo de vidrio, después del tratamiento su-  
perficial, podría sumergirse en un baño de sales fundidas y  
30 mezcladas, por ejemplo un baño compuesto de partes iguales en



peso de nitratos sódico y potásico.

5 A mi juicio, se produce un cambio iónico simultáneo. Así, los iones sódicos del baño penetran en el vidrio en cambio por iones líticos y al mismo tiempo iones sódicos salen del vidrio en cambio por iones potásicos de la sal fundida. Parece pues que el ión sódico, que es más pequeño y más móvil que el ión potásico, penetra o se difunde más profundamente en el vidrio tanto si el cambio es simultáneo como si lo es consecutivo.

10 En el adjunto dibujo, las figuras 1 y 2 son vistas en sección transversal fragmentadas de un cuerpo de vidrio hipotético antes (figura 1) y después (figura 2) del cambio iónico de acuerdo con la presente invención. En este dibujo, se ilustra simbólicamente iones metálico alcalinos para demostrar en un sentido relativo la naturaleza del cambio y del resultante artículo.

15 A efectos de simplificación, el cambio se ilustra en un simple vidrio de iones líticos. Esto se ilustra en la figura 1 como un vidrio que contiene solo iones líticos. Se omiten otros iones constitutivos, que no se sabe que sean cambiables (por ejemplo oxígeno, aluminio y silicio).

20 Los iones sódicos mayores, introducidos por cambio iónico, tienden a formar una concentración gradiente que se extiende con relativa profundidad en el vidrio (por ejemplo 200 a 300 micras). Se introducen también iones potásicos mayores aún. Estos tienden a penetrar con menos profundidad y a concentrarse en una zona adyacente a la superficie, mientras que los iones sódicos predominan a mayor profundidad en el vidrio. Sin embargo, el cambio iónico a cualquier nivel  
25 o zona en la capa superficial iónicamente cambiada en el artí  
30



culo no se considera como absoluto o exclusivo en cuanto a cualquier ión. Para ilustrar ésto, se muestran ocasionales iones líticas en las capas cambiadas. Esto no pretende indicar que el grado de cambio sea de la naturaleza de un gra-  
5 diente extendido hacia dentro en cuanto a iones potásicos y sódicos.

Se describirá adicionalmente la invención, a modo de ilustración específica en lugar de limitación, con relación al tratamiento de un vidrio particular y con relación  
10 a datos comparativos que muestran las ventajas conseguidas.

#### EJEMPLO I

Se laminó una cinta continua de 4 pies de anchura y 0,140 pulgadas aproximadamente de grosor (1,219 m. y 3,556 mm) a partir de un vidrio que tenía un punto de tensión de  
15 566°C y presentaba la consiguiente composición aproximada: 62% de SiO<sub>2</sub>, 24% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,5% de Li<sub>2</sub>O, 7,5% de Na<sub>2</sub>O, 2,0% de MgO y un 1% de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se cortó la cinta en secciones grandes que se fijaron en yeso y se trataron superficialmente pasándolas bajo una serie de ruedas pulimentadoras giratorias  
20 convencionales. Se introdujo arena de tamaño de grano progresivamente mas fino en una suspensión acuosa entre el vidrio y las cabezas pulimentadoras de acuerdo con la práctica comercial común de pulimentación con arena, para eliminar aproximadamente 0,025 pulgada (0,635 mm) de vidrio y hacer "lisa" la lámina.  
25 Luego se pasó la característica superficie básamente pulimentada bajo una serie de cabezas pulidoras con rojo para eliminar aproximadamente 150 micropulgadas de grosor de vidrio y comunicar un acabado superficial plano y transparente al vidrio. Luego se repitió el procedimiento sobre la cara opuesta para  
30 producir paralelismo, después de lo cual fué limpiado el vidrio,

308801<sup>-13-</sup>

30



secado y cortado en secciones cuadradas de 12 pulgadas (304,8 mm) de lado aproximadamente.

5 Una inspección visual indicó un acabado superficial comercialmente aceptable y esencialmente exento de defectos superficiales. Sin embargo, un ataque químico con ácido ligero, suficiente para eliminar algunas micropulgadas de vidrio superficial, produjo un aspecto lechoso que bajo ampliación aparecía como miríadas de pequeñas grietas en la superficie del vidrio. Bajo ulterior examen, estas aparecían  
10 como grietas finas o grietas microscópicas extendidas al interior del vidrio hasta varios centenares de micropulgadas.

Las secciones cuadradas de vidrio superficialmente tratado (sin atacar químicamente) se sumergieron luego en un baño de sal fundida consistente en un 85% de nitrato  
15 sódico ( $\text{NO}_3\text{Na}$ ) y un 15% de sulfato sódico ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ). Se trató el vidrio en este baño durante un periodo de dos horas a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$ . Luego se retiró, se limpió y sumergió en un segundo baño de sal, cuya sal era nitrato potásico ( $\text{NO}_3\text{K}$ ). Se emplearon dos ciclos de tiempo-temperatura  
20 con el baño potásico y se retuvo un conjunto de muestras cambiadas en cuanto a iones sódicos sin ulterior tratamiento, para ofrecer datos comparativos.

Después del tratamiento en el baño  $\text{NO}_3\text{K}$ , se limpiaron las secciones individuales de vidrio y se montaron de  
25 manera que el perímetro de cada muestra estuviese sustentado en un armazón de madera. Cada muestra montada se colocó luego en posición horizontal para el ensayo por caída de bola de acuerdo con las especificaciones del código anteriormente citadas. En este ensayo, se dejó caer una bola de acero de  
30 media libra sobre el centro de la muestra de vidrio desde al-



5 turas sucesivamente incrementadas de 12 pulgadas (304,8 mm) hasta que se rompió la muestra o se alcanzó una altura máxima de ensayo de 16 pies. Los datos correspondientes se indican en la siguiente tabla, en las que las sucesivas columnas señalan el número de muestras de cada grupo de ensayo, la temperatura en °C, el tiempo en horas de tratamiento en el baño de nitrato potásico y la altura media en pulgadas a la que se produjo una rotura en el ensayo de caída de bola.

10 TABLA I

muestras	Temperat °C	tiempo (Horas)	Altura media (Pulgadas)
6	(baño de sal sódica sólamete)		78 = 198,12 cm.
4	450	1	174 = 442,-- "
6	550	1/4	160 = 406,40 "

15 EJEMPLO II

15 Se fundió el vid rio del ejemplo I y se laminó en láminas de vidrio como se describe en dicho ejemplo. Se pulimentaron las láminas pasándolas bajo ruedas o patines que tenían partículas de diamante empotradas como material abrasivo, en lugar de pulimentarse con arena. Luego se pulieron las láminas para restablecer la transparencia, pero durante un tiempo insuficiente para suprimir por completo los daños subsuperficiales.

20 Se cortaron dos grupos de 6 secciones cuadradas de 12 X 12 pulgadas (304,8 mm y 304,8 mm) cada una de tales láminas pulimentadas y se trataron en un baño de sal fundida compuesto de partes iguales en peso de nitratos potásico y sódico. Un grupo se expuso a tal cambio iónico concurrente durante dos horas a 450°C, mientras que el otro se sumergió en el baño durante 3 horas a 425°C.

30 Después de estos tratamientos, se montaron los gru



pos de cuadrados de vidrios individualmente y se sometieron a impactos mediante caída de bola hasta su destrucción, como se describe en el Ejemplo I. A efectos de comparación, se cambió iónicamente otro grupo de tales secciones cuadradas en un baño de sulfato sódico-nitrato sódico (15%-85%) a 450°C durante 2 horas. La altura media de rotura se muestra seguidamente para cada grupo:

TABLA 2

	Sal	Temperatura (°C)	Tiempo(horas)	Altura media (pulgadas)
10	1) $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$	425	3	160 = 406,40 cm.
	2) $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$	450	2	152 = 386,10 cm.
	3) $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$	450	2	96 = 243,84 cm.

Es evidente pues que un cambio iónico doble de acuerdo con la presente invención proporciona una distinta mejora en cuanto resistencia a los golpes de vidrio plano que tiene cierto grado de daño subsuperficial, eliminándose así la necesidad de una completa supresión de daño por pulimento mediante pulido prolongado.

EJEMPLO III

Se establecieron varias láminas de vidrio según el ejemplo II y se dividieron en grupos de 6 láminas cada uno. Todo el vidrio recibió un primer tratamiento de cambio iónico como en el ejemplo I, es decir se sumergió en un baño fundido de un 85% de  $\text{NO}_3\text{Na}$  y un 15% de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  durante 2 horas a 450°C. Luego se sumergió cada grupo en un segundo baño durante 2 horas a 425°C. El segundo baño estaba compuesto de partes iguales en peso de nitratos sódico y potásico, pero por cada grupo de vidrio se añadió una pequeña cantidad controlada de nitrato lítico ( $\text{NO}_3\text{Li}$ ) que varió hasta un 2% del contenido salino total.



Después de enfriarse y limpiarse, cada lámina de vidrio de cada grupo fué sometida al ensayo de caída de bola tal como se describe en el ejemplo I. Los resultados se indican a continuación, identificando la primera columna de datos el contenido de  $\text{NO}_3\text{Li}$  en el baño de tratamiento y la segunda la altura media a que se rompieron los miembros del grupo.

TABLA 3

<u><math>\text{NO}_3\text{Li}</math></u>	<u>Altura media (pulgadas)</u>
0,0%	142 = 360,70 cm.
0,5%	123 = 312,40 cm.
1,0%	110 = 279,40 cm.
2,0%	84 = 213,36 cm.

Esto ilustra con absoluta claridad el efecto de la contaminación lítica en el baño salino final.

EJEMPLO IV

Este ejemplo ilustra el efecto de emplear una inmersión durante escaso tiempo en un tercer baño relativamente puro.

Se establecieron 12 láminas de vidrio de 0,080 pulgadas (2,032 mm,) aproximadamente de grosor, que recibieron un tratamiento de cambio iónico doble de acuerdo con el ejemplo III. Se emplearon para todas las muestras baños de sal de producción normal con una acumulación de iones líticos del uso anterior, pero 7 de las láminas se sumergieron luego durante 5 minutos en un baño de  $\text{NO}_3\text{K}$  fresco a  $450^\circ\text{C}$ .

Quando se sometieron esas láminas al ensayo de caída de bola como en el ejemplo I, las 5 láminas que habían recibido el tratamiento normal se rompieron a unas alturas de 7 a 10 pies (2,134 m. a 3.048 m) con un promedio de 8 pies -



(2,438 m) aproximadamente. Como comparación, las 7 láminas sumergidas en el baño potásico puro se rompieron a alturas de 11 a 14 pies (3.353 m. a 4.267 m) con un promedio de 12 pies (3,658 m.) aproximadamente. Esto ilustra la distinta ventaja en cuando a resistencia a los golpes cuando la contaminación por iones líticos o contracambio se reduce al mínimo mediante un corto tratamiento final en un baño relativamente puro.

#### EJEMPLO V

En este ejemplo se ilustra la significación de la invención en lo que respecta a artículos sustancialmente exentos de defectos.

Se pulimentaron con arena y pulieron de la manera habitual tal como se describe en el ejemplo I., ocho cuadrados de vidrio de 6 pulgadas (152,40 mm) con un grosor de 0,080 pulgadas (2.032 mm) aproximadamente y de la composición del vidrio del ejemplo I. Estos cuadrados se sometieron luego a un adicional tratamiento de pulimentación durante una hora, que ha resultado adecuado para suprimir los defectos subsuperficiales que normalmente existen después de un pulimentado normal.

Cuatro de estos cuadrados recibieron luego un tratamiento de cambio iónico en 3 baños como se describe en el ejemplo precedente. Los cuatro cuadrados restantes repulimentados recibieron únicamente el tratamiento con el baño inicial, es decir la inmersión en un baño de sal sódica durante dos horas a 450°C. Al mismo tiempo, un grupo de cuadrados correspondientes, que no habían recibido el tratamiento de repulimentación, recibieron cada tratamiento con baño salino.

Los cuatro grupos de cuadrados fueron sometidos



luego al ensayo de impacto con la bola de la manera anteriormente descrita para los cuadrados de 12 pulgadas (304,8 mm) pero desde alturas menores. La altura media en que se produjo rotura para cada grupo fué como sigue:

	<u>Altura (pulgadas)</u>
5	
1. Sin repulimentación, más baño simple	21 = 53,34 cm.
2. Sin repulimentación, más triple baño	36 = 91,44 cm.
3. Repulimentación más baño simple	41 = 104,14 cm.
4. Repulimentación más triple baño	77 = 195,58 cm.

10 Esto ilustra que (1) el tratamiento con tres baños es aproximadamente tan eficaz con la repulimentación, a igualdad de los demás factores, y (2) el tratamiento con tres baños produce un notable incremento en la resistencia a los golpes, independientemente de la naturaleza de la superficie.

15 Resultarán fácilmente evidentes por esta descripción otras numerosas modificaciones y variaciones. Por ejemplo, pueden emplearse baños salinos y vidrios distintos a los específicamente descritos. Asimismo, puede obtenerse una correspondiente mejora en la resistencia a los golpes de artículos de vidrio que no sea precisamente vidrio plano, por  
20 ejemplo recipientes y vasijas huecas o tubulares, empleando el principio de la invención, dentro del ámbito de las adjuntas reivindicaciones.

#### REIVINDICACIONES

25 1.- Mejoras en un artículo de vidrio reforzado formado a partir de un vidrio de silicatos que contenga por lo menos un ión metálico alcalino relativamente pequeño, y caracterizado por dos capas de diferente composición sintetizadas hacia el interior desde su superficie por cambio iónico, teniendo la más externa de las dos capas citadas una proporción  
30



5 - sustancialmente menor del citado ión metálico alcalino pequeño en relacion con el vidrio original, y una proporción correspondientemente mayor de un ión de diámetro iónico mayor y un ión de tamaño intermediom conteniendo la más interna de las dos citadas capas igualmente una proporción sustancialmente menor del ión metálico alcalino original y una proporción correspondientemente mayor del ión de sustitución de tamaño intermedio entre el ión metálico alcalino del vidrio y el ión grande introducido en la capa externa.

10 2.- Mejoras según la reivindicacion 1, caracterizadas por el hecho de que el vidrio original contiene iones líticos, el ión grande de la capa exterior es potasio y el ión de tamaño intermedio es ión sódico.

15 3.- Mejoras según las reivindicacion 1 ó 2, caracterizadas por el hecho de que el vidrio de silicatos original contiene por lo menos un 5% de un óxido formador de vidrio seleccionado del grupo consistente en alúmina y zirconia y el del 1 al 10% de litia en peso.

20 4.- Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por la introduccion en una capa superficial del artículo y en cambio por una porción del ión metálico alcalino de la misma, de un primer ión de mayor diámetro iónico que el citado ión metálico alcalino, y tambien la introduccion en la citada capa superficial, en cambio  
25 por iones cambiables de la misma, de un segundo ión de mayor diámetro iónico que el primer ión citado introducido en aquella, efectuándose el cambio a una temperatura tal que se introduzcan tensiones compresivas en las capas superficiales.

30 5.- Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que los cam-

308801<sup>20</sup> -

30



bios iónicos primero y segundo se efectúan consecutivamente.

5 6.- Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que los cambios iónicos se efectúan bajo condiciones que varían desde varios minutos a una temperatura de 50°C por debajo del punto de tensión del vidrio, hasta varias horas a una temperatura de unos 200°C por debajo del punto de tensión.

10 7.- Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que el material de cambio iónico final con que se pone en contacto el artículo es un material que contiene iones potásicos, que tienen un contenido en iones líticos no superior al 0,2% aproximadamente en peso, calculado como nitrato lítico.

15 8.- Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que el procedimiento de puesta en contacto con un material que contenga iones potásicos comprende una primera operación de contacto del artículo con un baño de sal fundida compuesto en parte por lo menos de sal potásica, y una segunda operación de contacto del artículo con otro baño de sal fundida que contenga una sal potásica y posea un contenido en iones líticos, calculado como nitrato lítico, que no sea superior al 0,2% aproximadamente.

25 9.- Mejora según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizadas por el hecho de que el artículo ha sido tratado superficialmente de manera tal que las grietas microscópicas extendidas dentro de la superficie del vidrio no sean completamente suprimidas, antes del tratamiento de cambio iónico.

30 10.- Mejoras según la reivindicación 9, caracteri-

3 0 8 8 0 1 <sup>21</sup> -



zadas por el hecho de que el artículo es tratado superficialmente mediante abrasión con arena, seguida de pulimento para restablecer la transparencia, pero insuficiente para suprimir las grietas microscópicas superficiales.

5

11.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invencion que se solicita: " MEJORAS EN UN ARTICULO DE VIDRIO REFORZADO ".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de veintiuna páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 30 de Enero de 1965

ALFONSO UNGRIA  
P.P.

15



308807

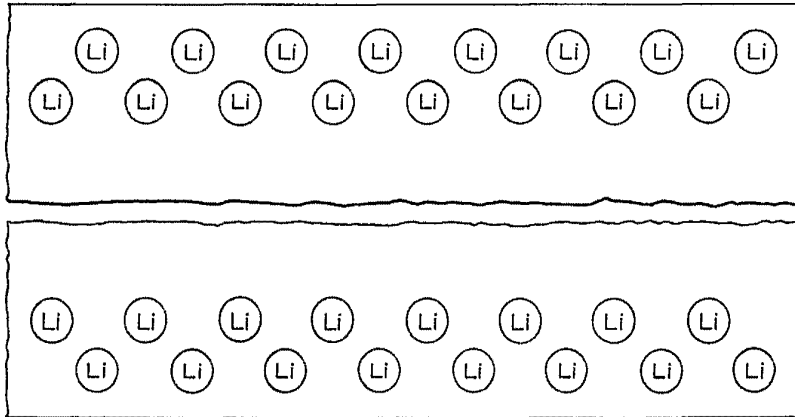


FIG. 1

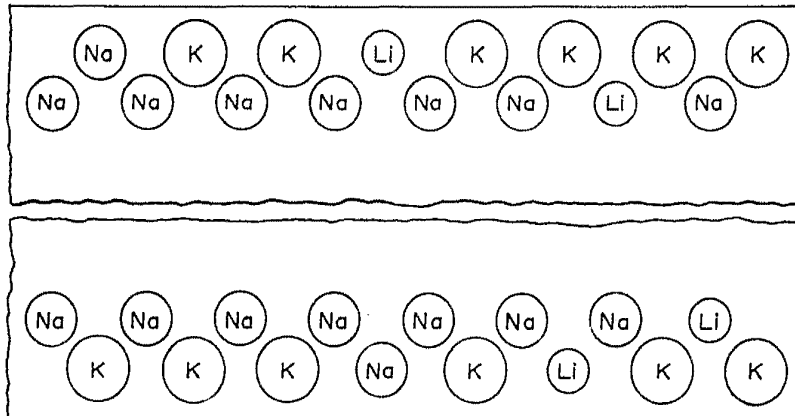


FIG. 2

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 30 DE Enero DE 1965...  
ALFONSO UNGRÍA  
P.P.