



319577

P - 30.461

PHN 574

15 NOV. 1965

319577

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

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

"METODO DE FABRICACION DE OBJETOS DE VIDRIO DE RESISTENCIA MECANICA ELEVADA"

La invención se refiere a un método de producción de objetos de vidrio de resistencia mecánica elevada y a objetos de vidrio reforzados así obtenidos.

Es conocido obtener objetos de vidrio de elevada
5 resistencia mecánica produciendo primero los objetos de vidrio de una manera conocida, de una clase de vidrio que consiste principalmente de los óxidos Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 , siendo dichos objetos sometidos subsiguientemente a un tratamiento térmico. Con este tratamiento térmico crista-

319577



les finamente dispersados son separados en una capa superficial del objeto, consistiendo dicha capa principalmente de cristales de beta-eucryptita. ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y/o cristales de beta-espodumeno ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Dado que el material de esta capa superficial que consiste de una fase vitrea y una fase cristalina finamente dispersa, tiene un coeficiente de expansión inferior que un material completamente vitreo de la misma composición axídica promedio, la capa superficial del objeto tratado durante el enfriamiento, se contraerá en grado menor que el material vitreo ubicado por debajo de dicha superficie. La capa superficial es sometida así a un esfuerzo de compresión, lo que proporciona un considerable aumento en la resistencia, particularmente con respecto a esfuerzos tensores. El material superficial vitreo-cristalino tiene además una dureza bastante grande, de modo que su resistencia al daño mecánico es mucho mayor que un material completamente vitreo.

De acuerdo con el método conocido, los objetos de vidrio elegidos de uno de los rangos de composición siguiente son sometidos a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 750°C y 970°C durante un período comprendido entre 1 y 40 horas.

Uno de los rangos de composición comprende 52 a 65 partes en peso de SiO_2 , no menos de 4 partes en peso de Li_2O , no más de 40 partes en peso de Al_2O_3 , siendo la relación en peso de $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ no mayor que 0,3 y el peso total de SiO_2 , Li_2O y Al_2O_3 es al menos 100 y como máximo 110 partes.

El segundo rango comprende 65 a 72 partes en peso de SiO_2 no menos de 4 partes en peso de Li_2O , 22,5 a 30 partes

319577



5 en peso de Al_2O_3 , siendo también la relación en peso de $Li_2O : Al_2O_3$ no mayor que 0,3 y el peso total de SiO_2, Li_2O y Al_2O_3 al menos 100 partes, y al menos uno de los siguientes catalizadores de cristalización está provisto en las cantidades indicadas: TiO_2 0,1 a 3,5 partes, B_2O_3 0,1 a 5 partes, Na_2O 0,4 a 2 partes y PbO 0,5 a 10 partes, siendo el peso total de SiO_2, Al_2O_3, Li_2O y el catalizador de cristalización, como máximo, 110 partes.

10 Los objetos así obtenidos sometidos a esfuerzos tensor tienen una resistencia comprendida entre aproximadamente 10 y 55 kg/mm^2 . Esta resistencia es medida sobre varillas, cuya superficie ha sido dañada haciendo girar las varillas con carburo de silicio en un molino de bolas durante 15 minutos.

15 Los objetos obtenidos por el método conocido, son, en conjunto, transparentes; esto es su apariencia varía entre transparente a ligeramente translúcida. También la resistencia varía bastante considerablemente, esto es desde valores inferiores a 20 kg/mm^2 a más de 70 kg/mm^2 . Finalmente el período de tratamiento requerido usualmente es bastante largo.

20 En estos rangos conocidos de composiciones no existe ninguna clase de vidrio que tenga todas las propiedades deseadas en la práctica en grado óptimo, esto es un vidrio que tenga una elevada resistencia a la rotura, que tenga una capa superficial cristalina que sea completamente transparente y que permita un tratamiento térmico de un período no demasiado largo. Por medio del método de acuerdo con la invención pueden obtenerse objetos de vidrio que tienen valores de resistencia de al menos 40 kg/mm^2 , que tienen una capa superficial cristalina substancialmente transparente, pu-

25

30

319577

15 NOV 1965



diendo realizarse el tratamiento térmico, usualmente, dentro de dos horas.

El método de fabricación de objetos de vidrio con una resistencia mecánica elevada, en que un objeto producido por un método conocido en la tecnología del vidrio y que consiste principalmente de los óxidos Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 y contiene al menos un catalizador de cristalización, es sometido a un tratamiento térmico, de modo que se forma una capa superficial vitrea-cristalina bajo esfuerzo de compresión, se caracteriza de acuerdo con la invención porque objetos de vidrio de la siguiente composición:

SiO_2	50 - 70% en peso
Al_2O_3	20 - 38% en peso
Li_2O	5 - 10% en peso
MgO	0 - 5% en peso
Na_2O	0 - 0,3% en peso
P_2O_5	0,2 - 3% en peso
ZrO_2	0,5 - 2,5% en peso

son calentados primero en un rango de temperatura de 650 a 750°C y subsecuentemente en un rango de temperatura de 800 a 950°C.

Los rangos de temperatura indicados son de esencial importancia para obtener la cristalización superficial. Si después del primer calentamiento a 650°C - 750°C los objetos son calentados a una temperatura mucho más alta que 950°C, por ejemplo a 1200°C, la cristalización tiene lugar en todo el material. Los objetos así obtenidos, sin embargo, son de menos calidad y no son adecuados para uso práctico.

319577



5 Como se ha establecido precedentemente, la capa superficial de los objetos obtenidos por el método de acuerdo con la invención es substancialmente transparente, lo que debe atribuirse al hecho de que la capa cristalina es muy delgada, esto es de aproximadamente 70 a 100 micrones y que los índices de refracción de la fase vitrea y la fase cristalina son substancialmente iguales entre sí. Además resulta ventajoso que el beta-espodumeno forme el constituyente principal de la fase cristalina; en los productos conocidos, la beta-eucryptita, debido a su mayor anisotropía, y también el TiO_2 son a menudo la causa de la apariencia más opalina de la superficie.

15 Con las composiciones conocidas se ha encontrado que resulta necesario usar períodos bastante largos de cristalización, de aún hasta 40 horas, a fin de lograr el propósito deseado. En contraposición a esto los períodos de cristalización pueden ser elegidos considerablemente más cortos con los vidrios usados de acuerdo con la invención.

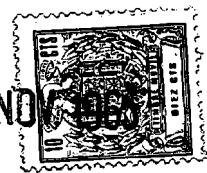
20 Las clases de vidrio usadas de acuerdo con la invención pueden contener hasta 5% en peso de MgO , lo que es favorable teniendo en cuenta la reducción resultante de la temperatura de la fase líquida. Sin embargo, no debería proveerse más de 5% en peso de MgO , dado que una cantidad mayor de MgO , daría lugar a la separación de cordierita, como una fase cristalina. Entonces se perdería el esfuerzo de compresión debido al coeficiente de expansión considerablemente mayor de la cordierita.

25 Los ejemplos siguientes dan unas pocas realizaciones del método de acuerdo con la invención.

30 La Tabla indica la composición de la masa fundida de

319577

15 NOV 1954



5 vidrio usado como material básico. Se estiraron varillas de esta masa fundida y subsecuentemente se las cortó con un largo de 100 mms. Estas varillas fueron calentadas primero durante los períodos indicados a la primera temperatura mencionada, que produce los núcleos de cristalización, y posteriormente fueron calentados durante el período indicado a dicha temperatura más alta, produciéndose así la cristalización en la capa superficial.

10 La Tabla indica además la resistencia promedio (σ_b) medida mediante una prueba de doblado en tres puntos con una distancia de 50 mm entre los puntos de contacto. Esta medición se realizó después que cada varilla había sido sometida aun daño normalizado haciéndola girar durante algún tiempo en contacto con papel esmeril grueso.

15 La fase cristalina en las tres primeras composiciones mencionadas consiste de una solución sólida de SiO_2 en beta-espodumeno; en las otras tres composiciones consiste de beta-espodumeno.

T A B L A

Composición en % en peso Formación de nucleos
de cristalización

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	ZrO ₂	Temp °C	tiempo min.
67,0	21,5	6,5	2,7	2,3	1,5	700	90
63,0	25,5	6,5	2,7	2,3	1,5	700	90
59,0	29,5	6,5	2,7	2,3	1,5	730	90
55,0	33,5	6,5	2,7	2,3	1,5	730	90
55,0	34,5	5,5	2,7	2,3	1,5	730	90
55,0	32,5	7,5	2,7	2,3	1,5	700	90

319577

σ _D
(kgs/mm²)

cristalización

Temp
°C

tiempo
min.

850	20	43,0
860	25	55,5
900	35	42,0
925	25	49,0
925	90	46,0
875	45	54,0

319577

15



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 17 de noviembre de 1.964, bajo el número 6413342, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

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

15

1.- Método de fabricación de objetos de vidrio de resistencia mecánica elevada, fabricando primero los objetos por un método conocido en la tecnología del vidrio, de una clase de vidrio que contiene principalmente los óxidos Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 y al menos un catalizador de cristalización, siendo los objetos sometidos subsiguientemente a un tratamiento térmico, de modo que se forma una capa superficial vitrea-cristalina bajo esfuerzo de compresión, CARACTERIZADO porque objetos de vidrio de la siguiente composición SiO_2 , - 50 - 70% en peso, Al_2O_3 , - 20 - 38% en peso, Li_2O , - 5 - 10% en peso, MgO , - 0 - 5% en peso, Na_2O , - 0 - 0,3% en peso, F_2O_5 , - 0,2 - 3% en peso, ZrO_2 , - 0,5 - 2,5 en peso son calentados primero en un rango de temperatura de 650 a 750°C y subsiguientemente en un rango de temperatura de 800 a 950°C.

20

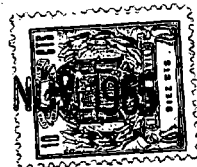
25

30

2.- Método de fabricación de objetos de vidrio de resistencia mecánica elevada.

319577

15



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines especificados.

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

Madrid, 15 NOV. 1965

P. A.

Alberto de Elzaburu