



PATENTE DE INVENCION

U.S. Ser. Nos. 540.080-613.366

338868

338868

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA
MECANICA DE UN ARTICULO DE CRISTAL".

Solicitante: ANCHOR HOCKING GLASS CORPORATION, entidad
norteamericana, residente en: Lancaster,
OHIO, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento
para el tratamiento del cristal, con el fin de aumen
tar su resistencia mecánica y al cristal reforzado
por el nuevo procedimiento.

5. Esta solicitud es una continuación, en parte



338868

de la solicitud pendiente de número de serie 540.080, registrada el 4 de abril de 1966.

De una forma más particular, el invento se refiere al tratamiento de artículos de cristal con

5. cloruro cuproso, CuCl , expresado también en ocasiones como Cu_2Cl_2 y otros haluros cuprosos. El reforzamiento se efectúa dotando al artículo de cristal de una capa superficial delgada enriquecida con iones de cobre, hallándose dicha capa sometida a compresión a la

10. temperatura ambiente.

La resistencia a la tracción del cristal perfecto es muy elevada sí, pero solo si, la superficie del cristal se halla completamente libre de

15. abrasión o deterioros. El más leve arañazo reduce la resistencia a la tracción a una fracción de la que tiene el cristal libre de arañazo o desgaste y en la práctica se puede decir que, fuera del laboratorio, no existen artículos de cristal totalmente libres de arañazos. Inevitablemente, un artículo de cristal se

20. araña lo suficiente por el manejo ordinario que implica su manufactura, embalaje y uso que, para todo fin práctico, se debe considerar como erosionado y, por consiguiente, con una resistencia a la tracción de bajo grado en comparación con el cristal sin erosión de composición similar.

25.

Se sabe que se puede reforzar el cristal y hacerlo más resistente a los efectos de la abrasión imprimiéndole una tensión superficial. Dicho refuerzo se ha realizado hasta ahora mediante temple, o sea,

30. calentando el artículo de cristal y enfriándolo después

332268



- súbitamente. No obstante, el aumento de resistencia obtenido por el procedimiento de temple no suele ser permanente y se puede perder si al utilizar el artículo se calienta a una temperatura elevada durante un cierto tiempo por debajo de su punto de recocido. Aún más, la resistencia máxima a la tracción que se puede obtener en muchos tipos de artículos de cristal mediante temple es relativamente baja en comparación con las resistencias que se pueden conseguir mediante el presente invento.
- 5.
- 10.

- Otro método empleado para reforzar el cristal, descrito en la patente de Hood et al número 2.779.136, se realiza poniendo en contacto los artículos de cristal de ciertas composiciones con sales de litio fundidas. Como consecuencia de que el procedimiento exige la inmersión del artículo en un baño de tratamiento en fase líquida a elevada temperatura, resulta relativamente molesto en comparación con el procedimiento presente, que proporciona un tratamiento en fase de vapor.
- 15.
- 20.

- Se ha descubierto ahora un nuevo procedimiento para revestir un artículo de cristal con una capa bajo tensión superficial, con la que se eliminan los inconvenientes que tenían los procedimientos empleados hasta ahora y cuyos artículos de cristal pueden producirse poseyendo resistencias a la tracción de hasta cuatro veces más que un artículo no sometido a este tratamiento. Aún más, el procedimiento presente es aplicable a artículos de cristal formado por sopladura, prensado, estirado, laminado y una amplia
- 25.
- 30.

338868



variedad de otros métodos conocidos.

- Este invento se basa en el descubrimiento y determinación empírica de que una capa superficial rica en iones de cobre, producida por el desplazamiento de ciertos iones metálicos en la superficie de un artículo de cristal mediante iones de cobre y con un grosor mayor que el corte abrasivo normal al que la superficie del cristal se ve sometida en su uso normal, puede hacerse, mediante un cierto tratamiento del artículo, que se conduzca como si tuviera un coeficiente de dilatación térmica inferior al de la parte interior del artículo de cristal en la que no han penetrado los iones de cobre. Se ha descubierto que si se da al artículo de cristal un cierto tratamiento, simultáneamente con la impregnación de cobre de la superficie o después de esa impregnación, resulta una capa bajo tensión superficial que dobla, triplica o aún cuadruplica la resistencia a la tracción del mismo artículo si hubiera sufrido abrasión. Además, esta capa superficial rica en iones de cobre hace al cristal más resistente al choque térmico y más resistente al ataque químico por lixiviación de álcali del cristal.
5. to de ciertos iones metálicos en la superficie de un artículo de cristal mediante iones de cobre y con un grosor mayor que el corte abrasivo normal al que la superficie del cristal se ve sometida en su uso normal, puede hacerse, mediante un cierto tratamiento
 10. del artículo, que se conduzca como si tuviera un coeficiente de dilatación térmica inferior al de la parte interior del artículo de cristal en la que no han penetrado los iones de cobre. Se ha descubierto que si se da al artículo de cristal un cierto tratamiento,
 15. simultáneamente con la impregnación de cobre de la superficie o después de esa impregnación, resulta una capa bajo tensión superficial que dobla, triplica o aún cuadruplica la resistencia a la tracción del mismo artículo si hubiera sufrido abrasión. Además,
 20. esta capa superficial rica en iones de cobre hace al cristal más resistente al choque térmico y más resistente al ataque químico por lixiviación de álcali del cristal.

- Simplemente, dotando a la superficie de cristal de una capa rica en iones de cobre no se consigue este propósito ni se obtienen mejores resultados. El cristal con la capa superficial rica en iones de cobre debe someterse a un tratamiento que, sin reducir los iones de cobre a cobre metálico, se cree que libera tensiones dentro del cristal a una temperatura
- 25.
 - 30.

3359868



- elevada de tratamiento, de modo que, el enfriamiento ulterior a la temperatura ambiente pone a la capa superficial rica en iones de cobre bajo compresión. Esta compresión se produce por el hecho de que la
5. capa superficial modificada del artículo tiene aparentemente un menor coeficiente de dilatación que el interior del artículo entre la temperatura crítica del tratamiento y la temperatura ambiente; de aquí que se pueda pensar que el interior del artículo tien
10. da a encogerse más al enfriarse que la capa de superficie rica en iones de cobre poniendo así a la capa superficial bajo compresión.

- Puesto que el radio del ión de cobre monovalente Cu^+ es de 0,96 unidades angstrom y que los
15. iones de sodio monovalente es de 0,95 unidades angstrom, es difícil calcular el cambio del coeficiente de dilatación de la capa superficial modificada, sobre una base de reemplazo del cobre por sodio. Cuando los iones sustituidos tienen aproximadamente el mismo
20. tamaño que los reemplazados, no se podría predecir que tuviera lugar un cambio de importancia en la estructura del cristal.

- Expuesto de una forma general, el procedimiento de este invento, comprende la operación de
25. formar un artículo de cristal que contenga iones de metal alcalino reemplazables y calentar el artículo en presencia de un haluro cuproso, es decir, cloruro cuproso, bromuro cuproso, ioduro cuproso o fluoruro cuproso, en condiciones en que los iones cuprosos no
30. se reduzcan a metal, para hacer que los iones de cobre

338868



- emigren de la superficie a una zona subyacente a la superficie en permutación parcial con los iones de metal alcalino del cristal. El ciclo de calentamiento deberá alcanzar una temperatura crítica que se
5. halle por encima de la temperatura de recocido, pero que no sea tan elevada que llegara a producir una deformación indeseable en el artículo. El calentamiento se realiza durante un período suficiente para que la capa rica en iones de cobre adquiriera una tensión
10. superficial cuando se enfríe ulteriormente el artículo.

- El término "punto o temperatura de recocido", según lo define la Sociedad Americana para Pruebas de Materiales, es aquella temperatura a la que un cristal dado tiene una viscosidad de 10^{13} poises. La temperatura de recocido puede determinarse por el procedimiento de ASTM C336-54T, según se describe en ASTM Standards on Glass and Glass Products (Normas ASTM relativas al cristal y artículos de cristal), "Methods of Testing Specifications" (Especificaciones de los métodos de pruebas), 5ª edición, diciembre 1962.
- 15.
- 20.

- El procedimiento de este invento es aplicable en general al tratamiento de composiciones de cristal que comprenden de un 7 a un 25% de óxido de metal alcalino, Na_2O , y de un 45 a un 80% en peso de SiO_2 . Se prefiere emplear cristales que comprendan
25. de un 57 a un 74 en peso de SiO_2 , de un 9 a un 17% de Na_2O , de un 4,5 a un 12% total de $(\text{CaO} + \text{MgO})$ y hasta un 12% de Al_2O_3 . Se hallan comprendidos en este tipo los cristales comerciales sodicocálcicos, que
30. comprenden con mucho el mayor grupo de todos los cris-



338868

tales en términos de producción anual y de los que se hacen comúnmente los cristales para ventanas, recipientes de cristal y artículos por el estilo, comprendiendo aproximadamente de un 65 a un 74% de SiO_2 , de un 14 a un 17% de Na_2O , de un 7 a un 12% de $(\text{MgO} + \text{CaO})$, y hasta un 3% de Al_2O_3 .

- 5.
- Este procedimiento difiere de la producción de rubíes de cobre corrientes, en la que se forma el rubí sometiendo el artículo a una etapa de reducción a temperaturas relativamente bajas, por lo que se desarrolla el color rojo. Los productos de este invento no se reducen y no muestran coloración alguna roja o de rubí. De ordinario los productos del presente invento muestran esencialmente el mismo color o transparencia después del tratamiento con cobre que tenían antes del tratamiento; por ejemplo, si la composición original del cristal tiene un color verde, ese color será esencialmente el mismo antes y después del tratamiento, al menos cuando se ve el artículo en dirección perpendicular a la superficie tratada. Con concentraciones muy altas de cobre se puede ver en ocasiones una débil sombra azulada. Aún más, estos productos muestran una resistencia notablemente más elevada en razón a la tensión superficial que se les imprima.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Según se describirá más adelante con mayor detalle, el procedimiento de este invento puede realizarse poniendo en contacto el artículo de cristal con el haluro cuproso que se puede hallar en estado sólido, líquido o gaseoso; no obstante debido a la

30.

338868



sencillez y eficacia del tratamiento en fase vapor, éste constituye el método preferido de tratamiento. El cloruro cuproso es sólido a temperatura ambiente, y se vaporiza en proporciones útiles a temperaturas ligeramente superiores a 399°C a presión atmosférica y se funde a 422°C. Las presiones de vapor relativas del cloruro cuproso, bromuro cuproso (CuBr) y ioduro cuproso (CuI) se dan en la tabla siguiente:

	<u>CuCl</u>	<u>CuBr</u>	<u>CuI</u>
10. Temp. a la que la presión del vapor es de 1 mm. Hg.	546°C	572	sólido
Temp. a la que la presión del vapor es de 10 mm. Hg.	702°C	718	656

15. Cuando un cristal con contenido de metal alcalino se calienta a unos 426,5°C en presencia de un haluro cuproso, los iones de cobre emigran de la superficie del cristal hacia su interior desplazando iones de metal alcalino de la misma. El desplazamiento de iones de sodio, por ejemplo, mediante este procedimiento, puede detectarse fácilmente por la formación de una película del haluro correspondiente de sodio sobre la superficie de los artículos. La presencia de cobre en la superficie del cristal se ha confirmado mediante análisis de fluorescencia de rayos X.
- 20.
- 25.

La práctica del invento puede ilustrarse de una forma adicional mediante los ejemplos siguientes y el dibujo adjunto, en el que:

30. La figura 1 es un esquema del proceso de fabricación que ilustra un procedimiento de preferencia



338868

para la práctica del invento mediante tratamiento con cloruro cuproso de artículos de cristal sodico-cálcicos en tandas, en la que la etapa 1, representa el calentamiento del artículo de cristal sodico-cálcico a 593°C durante 1 hora bajo circulación de aire con un punto de condensación de 4*4°C conteniendo vapor de ClCu; la etapa 2 se mantiene a 593°C durante media hora; en la etapa 3 termina la exposición al vapor de ClCu; en la etapa 4, se efectúa un enfriamiento en aire y en la etapa 5 se retira la película de sal.

5.

10.

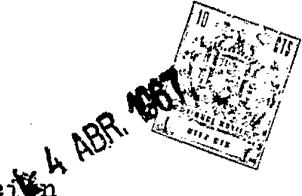
La figura 2, es un corte vertical del aparato en el que se puede llevar a la práctica el procedimiento de este invento a base de tandas.

15.

Las composiciones siguientes de cristal, dadas en partes en peso según análisis, son ilustrativas de los diversos tipos de cristales que se pueden utilizar para llevar el nuevo procedimiento al campo de la práctica:

338868

Composicion



Oxido	1	2	3	4	5
5. SiO ₂	72.79	67.94	70.85	59.82	70.3
Na ₂ O	14.74	15.82	15.05	9.38	16.0
K ₂ O	0.26	0.48	0.20	1.87	0.2
Al ₂ O ₃	1.24	2.85	1.82	10.14	1.0
B ₂ O ₃	-	1.69	-	1.10	-
10. Fe ₂ O ₃	0.026	0.035	0.040	0.048	0.1
BaO	0.24	2.05	0.41	-	0.5
CaO	6.23	5.53	6.96	4.85	9.2
MgO	3.88	3.75	4.18	0.04	2.5
ZnO	-	-	-	8.82	-
15. Li ₂ O	-	trazas	-	-	-
TiO ₂	0.008	0.023	0.027	-	-
SO ₃	0.20	0.25	0.17	-	0.2
F ₂	-	-	-	3.92	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0.13
20. Cr ₃ O ₄	-	-	-	-	0.05
As ₂ O ₃	-	-	-	-	0.0035
25. Punto o temperatura de recocido, °C	522'7	522'1	522'8	534'9	527'6
Punto o temperatura de reblandecimiento, °C	713'3	702'3	710	774'9	704'6



13868

Los cristales que se han de someter a tra-

tamiento son cristales oxidados, o sea, cristales que ejercen un efecto oxidante sobre los iones de Cu^+ oxidando al menos una parte de los iones de Cu^+ que emigran al cristal. Dichos cristales se elaboran simplemente fundiendo el lote o tanda en una atmósfera de aire o cualquier otra atmósfera oxidante o incorporando un agente oxidante en el lote original. Según se define en ASTM C162-52, un "agente oxidante" es un

5. compuesto que se descompone durante la fusión o la eliminación de burbujas de gas de la tanda o lote de partida para suministrar oxígeno a los demás materiales de esa tanda. Son agentes oxidantes comunes los nitratos de sodio y potasio (que normalmente se incorporan en la tanda con óxido de arsénico) y los sulfatos de sodio, calcio o bario.
- 10.
- 15.

La temperatura o punto de reblandecimiento se define como aquella temperatura a la que el cristal específico tiene una viscosidad de $10^{7,6}$ poises y puede determinarse por el método de ASTM C338-57 descrito en la citada edición "ASTM Standards on Glass and Glass Products, Methods of Testing Specifications", 5ª edición, diciembre 1962.

- 20.
25. La composición 1 es un cristal típico sodi-cocálcico, mientras que las composiciones 2 y 3 son variaciones del tipo general sodi-cocálcico. La fórmula 4 representa un cristal del tipo de ópalo de fluoruro y la fórmula 5 es un cristal para recipientes coloreado al verde cromo.

338868



EJEMPLO 1 -

Se colocaron unas varillas de cristal de aproximadamente 4,7 mm x 114,3 mm, de la composición 1, en un recipiente cerrado de acero inoxidable o cámara del tipo diseñado en 1 de la figura 2, que, a su vez, se colocó en un horno eléctrico 2. La cámara 1 tenía aproximadamente 114,3 mm de alto, 165 mm de ancho y 355,6 mm de largo. Dos tubos 3 y 4 salían de su cierre delantero. Uno de estos tubos, un conducto de admisión de gas 3, terminaba en la parte frontal 5 de la cámara y el segundo tubo, un conducto de escape 4 del gas al exterior, se extendía hacia la parte trasera de la cámara 6. Se colocaron ladrillos refractarios 7 dentro del panel desmontable 8 de la cámara de tratamiento para asegurar una temperatura uniforme en la parte trasera de la cámara, en la que se habían colocado las varillas de cristal 10 para ser sometidas al tratamiento, sostenidas a aproximadamente 38 mm por encima del fondo de la cámara sobre barras refractarias 11.

Antes del caldeo, se colocó en el fondo de la cámara un crisol refractario 12 que contenía CuCl en polvo, junto a las varillas 10. La superficie expuesta 13 del CuCl del crisol 12 era un círculo de aproximadamente 31,75 mm de diámetro y se acortó la pared lateral del crisol en altura para que la superficie 13 del CuCl se hallara a unos 38 mm del borde del crisol. Se introdujo aire que tenía un punto de condensación de 4,4°C en la cámara de tratamiento por vía del tubo de admisión 3 a una velocidad de flujo

330868



constante de 0,1416 m³ por hora.

5. Con el CuCl en polvo en el horno, se calentó el horno a su velocidad inherente de caldeo de una temperatura inferior a 371°C hasta unos 593°C en un período de aproximadamente 1 hora. La temperatura se mantuvo durante media hora a unos 593°C. Durante este tiempo el CuCl volatilizó a una velocidad de aproximadamente 0,16 gramos por hora y penetró en la cámara de tratamiento, siendo una parte del mismo expulsada de la cámara de reacción por vía del tubo 4. Las moléculas gaseosas del CuCl vaporizado se pusieron en contacto con la superficie de las varillas 10 sobre la que se depositaron. Una pequeña proporción del cobre depositado de este modo emigró de la superficie penetrando en la estructura del cristal y desplazando iones de sodio de la misma. Al final de este período de tratamiento se sacó el crisol de CuCl de la cámara y se dió por terminado el flujo de aire. Se colocó un ladrillo refractario 7 en la entrada 5 de la cámara y se dejó enfriar el horno a su velocidad de enfriamiento normal (por espacio de una hora aproximadamente) hasta unos 426,5°C, en cuyo momento se sacaron las varillas de cristal.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Al sacarse las varillas de cristal del horno, se pudo ver una película de polvo blanco sobre su superficie. Esa película se pudo hacer desaparecer fácilmente aclarando las varillas con agua y, al analizarla, se pudo identificar como una sal común de cloruro sódico. Las varillas de cristal eran transparentes (incolores) vistas en dirección perpendicular
- 30.



330068

- a la superficie tratada; o sea, el enriquecimiento con cobre de la superficie no la había dado un color sensible. Cuando se miraba en dirección paralela a la superficie tratada, se podía adivinar un ligero color relativamente azulado o verdoso azulado, especialmente al compararlo con una pieza similar de cristal sin tratar. Se cree que esta coloración se debe a la presencia de cobre oxidado posiblemente en estado iónico Cu^{++} .
- 5.
10. Después de enfriar y aclarar las varillas, se sometieron a una prueba para determinar su resistencia en estado esmerilado. Este procedimiento de prueba se realizó colocando las varillas en un recipiente que contenía carburo de silicón de 150
15. mallas. Se hizo girar el recipiente a 86 rpm en un bastidor de un molino de bolas durante cinco minutos. Se sometieron las varillas a tensión aplicando una carga en el centro de un vano de 50,8 mm a la velocidad de 3,628 kgs. por segundo hasta llegar a la
20. rotura. Se averiguó que la resistencia por término medio en kgs/cm^2 , calculados a partir de la sección transversal de las varillas tratadas, era de 5,230 kgs/cm^2 , comparado con un valor de resistencia de 1,624 kgs/cm^2 de las varillas esmeriladas no sometidas al tratamiento.
- 25.

EJEMPLO 2 -

- Se trataron varillas de cristal de composición 1 de la forma general especificada en el Ejemplo 1, pero no sin que hubiera presente $CuCl$ en la cámara y no se hizo circular atmósfera externa
- 30.



330068

- por la cámara durante el caldeo hasta los 593°C.
- Cuando la temperatura en la cámara alcanzó los 593°C, se colocó un crisol que contenía CuCl en la cámara y se hizo circular aire con un punto de condensación de 24,4°C a una velocidad de 0,1416 m³ por hora. Al cabo de media hora de haber mantenido la temperatura a 593°C, se dejó enfriar la cámara a la velocidad de enfriamiento normal del horno hasta una temperatura inferior a 426,5°C. El crisol de CuCl permaneció en la cámara y se hizo circular una atmósfera de aire durante el período de enfriamiento.

- Las varillas tratadas de este modo tenían una película de sal visible de color blanco, fácil de quitar, eran transparentes y carecían de mácula alguna que pudiera haber sido producida por su contenido de cobre. Tenían una resistencia a la tracción por término medio de 5.097 Kgs/cm² medidos por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, comparados con los 1.624 kgs/cm² de las varillas de la misma composición que no habían sido sometidas al tratamiento.

EJEMPLO 3 -

- Se colocaron varillas de cristal de la composición 2, de sección transversal circular muy uniforme, en la cámara de reacción y se trataron de la manera descrita en el Ejemplo 2, a excepción de que en este tratamiento el crisol que contenía CuCl se sacó de la cámara y se detuvo el flujo de aire al cabo de media hora de haberse mantenido la tempera-

338868



- tura de 593°C. La resistencia de las varillas esmeriladas era de 4.120 kgs/cm², comparado con el valor de la resistencia de 1.406 kgs/cm² de las varillas de la misma composición, pero que no habían sido sometidas al tratamiento de CuCl.
- 5.

EJEMPLO 4 -

- Se sometieron al tratamiento unas varillas de cristal de composición 1 de una manera similar al Ejemplo 1, a excepción de que se hizo circular aire que tenía un punto de condensación de -34,4°C a una velocidad de 0,1416 m³ por hora. Las varillas tratadas de este modo tenían una resistencia de 5.371 kgs/cm².
- 10.

EJEMPLO 5 -

- Se sometieron al tratamiento térmico con CuCl descrito en el Ejemplo 3, unas varillas de cristal de composición 1, a excepción de que en lugar de aire, se introdujo nitrógeno industrial burbujeado en agua para que diera un punto de condensación de unos 24,4°C, en la cámara de reacción a una velocidad de 0,1416 m³ por hora. Las varillas así tratadas mostraron una resistencia de 3.965 kgs/cm².
- 15.
- 20.

EJEMPLO 6 -

- Se trataron varillas de composición 1 de la forma descrita en el Ejemplo 2, a excepción de que en lugar de aire se introdujo oxígeno industrial en la cámara de tratamiento a una velocidad de 0,1416 m³ por hora. Estas varillas tenían una resistencia de 2.931 kgs/cm².
- 25.

EJEMPLO 7.-

330068



5. Un grupo de varillas que tenían la composición de la fórmula 1 se colocó en el horno de tratamiento a aproximadamente 38 mm por encima del fondo de la cámara, mientras que un segundo grupo de varillas de la misma composición se colocaba más alto, cerca de la parte superior del horno a unos 76 mm por encima del primer grupo. Se introdujo aire con un punto de condensación de 4,4°C a una velocidad constante de 0,0283 m³ por hora. El ciclo térmico fue de otro modo similar al descrito en el Ejemplo 1.
- 10.

15. Después de haberse enfriado, las varillas del grupo que se había sometido al tratamiento junto a la parte superior de la cámara mostró una resistencia después de esmeriladas de 3.430 kgs/cm², mientras que las que habían sido sometidas al tratamiento en la parte inferior de la cámara mostraron una resistencia de 3.893 kgs/cm², indicando que existió un gradiente de concentración de vapor de CuCl dentro de la cámara y que se obtenía una resistencia superior con la mayor concentración de CuCl junto al fondo de la cámara.
- 20.

25. Con el fin de producir artículos con propiedades más consistentes de resistencia a la tracción o para tratar el interior de artículos huecos de cristalería a una velocidad rápida de producción al par que se evita la formación de depósitos de vapor excesivos en puntos localizados de la superficie, se puede hacer más uniforme la distribución de vapor de CuCl en la atmósfera comprendida dentro de la cámara mediante
- 30.



338268

una suave circulación de la misma por toda la cámara.

EJEMPLO 8 -

5. Se sometieron varillas de cristal de composición 1 al tratamiento descrito en el Ejemplo 1, a excepción de que la velocidad del flujo de aire fue de 0,2832 m³ por hora durante el período de caldeo y de la media hora de mantenimiento de la temperatura a 593°C. Las varillas así tratadas mostraron una resistencia después de sometidas a abrasión de 3.381 kgs/cm².
10. En los artículos tratados por el procedimiento de este invento, la capa superficial rica en iones de cobre se halla bajo tensión. Esto se puede determinar examinando una muestra delgada seccionada en dirección de su canto bajo luz polarizada entre prismas de Nicol cruzados en un microscopio, de acuerdo con la técnica conocida.
15. Los ejemplos anteriores 1 a 8 demuestran que no tiene una importancia vital la naturaleza exacta de la atmósfera transportadora del haluro de cobre, tanto si es aire, oxígeno, o nitrógeno, para conseguir las mejoras que proporciona este invento. No obstante, la atmósfera no habrá de ser una atmósfera que reduzca los iones de cobre a estado metálico. La reducción de una proporción sensible del cobre emigrado produce un color rojizo que se forma en el cristal, cambiando el color inicial de dicho cristal.
20. La presencia de vapor de agua en la atmósfera no tiene importancia vital para la consecución de las mejoras en resistencia que se haya de obtener,
- 25.
- 30.

338868



pero el empleo de una atmósfera con contenido de humedad parece que produce resistencias más elevadas, por lo que en particular se prefiere llevar a cabo el tratamiento en una atmósfera que tenga un contenido de vapor de agua correspondiente a un punto de condensación de aproximadamente $-1,1^{\circ}\text{C}$ o superior.

5.

En cada uno de los Ejemplos 1-8 aparece una película visible de sal blanca sobre la superficie expuesta de las varillas sometidas al tratamiento.

10.

Esto puede tomarse como una indicación simple de que el ciclo de caldeo ha hecho que el cobre desplace metal alcalino del cristal. Si se exponen las muestras a vapor de CuCl con una concentración mayor a las indicadas o por un espacio de tiempo más largo, pueden

15.

ocurrir varias cosas. Como se ha explicado, cuando el tratamiento se realiza al nivel más útil de CuCl , se forman ligeros depósitos de sal blanca visible sobre las varillas. Este depósito se quita fácilmente aclarando las varillas en agua o disolviéndose mediante

20.

un rociado de lubricante y dejándose sobre la superficie del cristal. A medida que aumenta la concentración de CuCl , el revestimiento oscurece de color, pero se quita fácilmente aclarando el cristal y en general no produce efecto desventajoso alguno. A niveles de

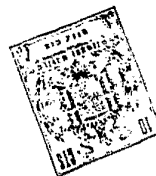
25.

vapor aún más concentrado, el vapor deja una capa oscura sobre el artículo; en este caso el depósito puede exigir alguna fuerza mecánica o abrasión suave como así también un aclarado para desaparecer de la superficie del cristal, aunque de otro modo el depósito

30.

no resulta perjudicial. Una exposición aun mayor al

33²⁰8868



5. CuCl deja un depósito que no se puede lavar o quitar, frotando, de las varillas y que desde un punto de vista comercial puede resultar indeseable dependiendo del uso a que se destine el cristal, aunque a pesar de ello se obtiene una mejora de resistencia sobre las varillas que no se hayan sometido a tratamiento.

10. Cuando el tratamiento es tal que unas pequeñas manchas oscuras de CuCl se funden con la varilla, éstas producen una disminución local de resistencia en la varilla en el punto de fusión, por lo que normalmente se habrán de evitar. Se cree que estas manchas son producidas a veces porque salpique material del crisol en una especie de chisporroteo, en cuyo caso puede evitarse frecuentemente colocando un deflector refractario poroso sobre la parte superior del crisol que evitará el escape de pequeñas gotitas del mismo. Otra causa de formación de máculas es la condensación de superficies superiores del horno relativamente frías.

15. Los Ejemplos 1-8 implican todos ellos tratamientos a temperaturas cumbre a las que las viscosidades de los cristales eran de aproximadamente 10^{11} poises.

20. EJEMPLO 9 -

25. Se colocaron varillas de cristal de composición 2, junto con un crisol que contenía cloruro de cobre, en un horno cerrado a una temperatura de $426,5^{\circ}\text{C}$, bien por debajo del punto de recocido del cristal. No se hizo circular atmósfera alguna admitida

30.

338868



5. del exterior a través del horno. Al cabo de una hora de tener el horno a 426,5°C se sacó el crisol y se elevó la temperatura del horno a 593°C y se mantuvo así por espacio de 1/2 hora. La resistencia de las varillas tratadas de este modo fue de 2.706 kgs/cm².

EJEMPLO 10 -

10. Se colocaron varillas de la composición 2 en la cámara con un crisol que contenía cloruro de cobre a 482°C. Al cabo de una hora se sacó el crisol de CuCl y se elevó la temperatura del horno a 621°C y se mantuvo a esa temperatura por espacio de una hora y cuarto. A esta temperatura la varilla se deformó ligeramente, debido al soporte que era inadecuado por su configuración seccional. La resistencia del artículo esmerilado tratado de este modo fue de 1.982 kgs/cm² comparado con la resistencia de 1.406 kgs/cm² de las varillas sometidas a abrasión, pero no al tratamiento.

20. Estos ejemplos 9 y 10 ilustran que no es necesario exponer inicialmente los artículos al haluro cuproso a una temperatura superior al punto de recocido del cristal, en el supuesto que los iones de cobre depositados sobre el artículo a esas temperaturas inferiores se traten ulteriormente a una temperatura superior al punto de recocido. Si se ha de usar la exposición en fase de vapor, la temperatura habrá de ser lo suficientemente elevada para vaporizar el haluro en proporciones que resulten de utilidad. Normalmente estas temperaturas son del orden de 399°C o mayores. Las presiones de vapor del haluro de aproxi-
- 25.
- 30.



332268 4 Abr.

madamente 0,5-2 mm Hg son especialmente útiles.

EJEMPLO 11 -

5. Se trataron de una forma individual varias varillas de un cristal de tipo comercial sodiocálcico normal en un recipiente de cristal cerámico con la tapa abierta unos 6 mm. El recipiente se colocó directamente en un horno eléctrico con un crisol que contenía CuCl dentro del recipiente. No se hizo circular atmósfera procedente del exterior.

10. Estas varillas se sometieron por grupos a diferentes ciclos de tratamiento, de la manera siguiente:

	Tempe- ratura °C	Viscosidad del cris- tal, poises	Tiempo de retención	Resistencia por término medio, kgs/cm ²	
15.					
	Ciclo 1	538	10 ^{12.6}	1 hora	1'8
	Ciclo 2	566	10 ^{11.7}	½ hora	3'7
	Ciclo 3	593	10 ^{11.0}	1/4 hora	4'1
	Ciclo 4	593	"	2/3 hora	3'5
20.	Ciclo 5	593	"	1 hora	2'8

25. Además de mejorar la resistencia mecánica de los objetos de cristal, el tratamiento del presente invento, según se ha podido averiguar, mejora su resistencia al choque térmico. O sea, los artículos tratados, de acuerdo con este invento, pueden resistir mejor los cambios repentinos de temperatura que un artículo que no haya sido sometido a dicho tratamiento. Esto se ilustra en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 12 -

330068



- Se moldearon tapones de cristal a cuerpo cilíndrico con la composición 3, de 10,92 mm de diámetro y 31,75 de largo. Un extremo del cilindro formaba un cono de 5,58 mm de altura y se formó un reborde circunferencial en el otro extremo de 1,52 mm de ancho. Estos tapones, junto con un crisol que contenía cloruro de cobre, se sometieron a tratamiento en pruebas separadas en una cámara del tipo descrito en el
5. Ejemplo 1, durante períodos de diferentes duraciones y temperaturas, según se indica más adelante. Al final del tratamiento a elevada temperatura se abrió la cámara, se sacaron las muestras y se dejaron enfriar al aire o, como variante, se enfriaron rápidamente con chorro de aire.
- 10.
- 15.

- Después de su enfriamiento, se sometieron las muestras a un choque térmico de enfriamiento repentino a una diferencial de 132°C calentándolos a una temperatura de 132°C por encima de la temperatura ambiente y sumergiéndolos entonces en agua a temperatura ambiente.
- 20.

Los tiempos y temperaturas para esta serie de pruebas fueron los siguientes:

25.	Tratamiento		Flujo de aire duran te el tra- tamiento	Enfriamiento
	Ciclo 1	1/2 hora	5	Aire quieto
	Ciclo 2	1/2 hora 1/4 hora 1/2 hora	568°C 607°C 607°C	3 Aire quieto
30.	Ciclo 3	1/2 hora	607°C	ninguno Chorro de aire

338868



En cada caso el calentamiento a la temperatura de tratamiento tuvo lugar en un período de 1 hora aproximadamente. Cada uno de los tapones tratados de este modo resistió un ciclo de choque térmico de enfriamiento de 132°C, por lo menos, cien veces, mientras que otros tapones similares templados a 593°C, pero que no fueron tratados con CuCl, se rompieron invariablemente al primer choque de temperatura súbita de enfriamiento de 132°C.

- 5.
10. El porcentaje en peso de cobre sobre la superficie de piezas planas o lisas de cristales sodico-cálcicos para ventanas tratados mediante los tres ciclos del Ejemplo 12 se midió por el método de fluorescencia de rayos X descrito por Shonebarger y Carr en The Glass Industry, volumen 44, Nº 10, página 557, de octubre de 1963. El contenido de cobre impartido por estos ciclos fue de 0,325, 0,546 y 0,365% respectivamente. Otras muestras sometidas al tratamiento de CuCl a 551,5°C durante 1/2 hora contenían proporciones superficiales de cobre de un 0,093% por término medio. Los tapones de la composición 3 tratados según el último de los ciclos pudieron resistir la prueba de choque térmico de 132°C mejor que los tapones que no habían sido tratados, pero no resultaron tan buenos como las muestras tratadas a 568°C y temperaturas superiores en el Ejemplo 12. Actualmente, creemos que las concentraciones en la capa superficial de compresión de aproximadamente 0,2 a un 3%, según medidas por fluorescencia de rayos X, son las más deseables.
- 15.
- 20.
- 25.
30. La temperatura crítica a la que cualquier

339868

4 ABR. 1961

- crystal particular puede ser tratado con más efectividad depende de la forma del artículo fabricado con ese cristal. En general el artículo no deberá tratarse a una temperatura superior a la que produzca la
5. deformación o alabeo de los artículos hasta un grado indeseable. Por ejemplo, los tapones a los que se hace referencia en el Ejemplo 12, se trataron a temperaturas de hasta 607°C, a la que la viscosidad del cristal era de aproximadamente $10^{10,6}$ poises. A pesar
10. de que esa temperatura era apropiada para artículos de aquella forma particular, las formas mayores o más complejas del mismo cristal podrían deformarse excesivamente a esa temperatura. Por otro lado, el tratamiento a temperaturas más elevadas (o menores
15. viscosidades) puede usarse para formas en las que su deformación no sea una restricción crítica de elaboración como, por ejemplo, durante el estirado de cristal laminar. De ordinario, el tratamiento más apropiado es el realizado a viscosidades del orden de $10^{10,6}$
20. a $10^{12,6}$ poises y el tratamiento a viscosidades de aproximadamente $10^{11,0}$ a $10^{11,7}$ resulta particularmente útil.

EJEMPLO 13 -

- El tratamiento de tapones de cristal similares a los descritos en el Ejemplo 12 a base de fabricación continua puede realizarse, según el procedimiento siguiente. Después de moldear los tapones, éstos se sostienen sobre sus rebordes periféricos en una placa perforada y la placa se coloca de lado a
- 25.
30. lado de un recipiente abierto por su parte superior



338968

- en el que se coloca un crisol que contenga CuCl debajo de los tapones. El recipiente y los tapones se hacen pasar por un horno de recocido continuo de tipo industrial, en el que se calientan de unos 371°C
5. a unos 593°C en un período de $1/2$ hora. Durante este período el cloruro de cobre del crisol se vaporiza, deposita y emigra en la superficie expuesta de los tapones por debajo de la placa por la que van sustentados, no hallándose expuesta a la acción de los vapores la parte de los tapones situada por encima de la placa. La temperatura se mantiene en el horno de recocido continuo a 593°C durante media hora, seguido de lo cual se sacan la caja y los tapones. Mientras se halla aún sostenidos en la placa, se enfrían rápidamente con aire impulsado por un ventilador.
10. Este enfriamiento corta la emigración térmica adicional de cobre en el cristal y se puede usar para reformar un poco más el artículo dándole un temple térmico. Los tapones tratados según este ciclo resistieron ciclos repetidos de choque térmico de enfriamiento de 222°C .
15. EJEMPLO 14 -
- Se estiraron varillas de un cristal de la composición 4 y se dejaron enfriar al aire. El término medio de estas varillas en estado estirado, sin abrasión, era de 3.648 kgs/cm^2 . Otras varillas de la misma composición se expusieron al vapor de CuCl en una atmósfera estacionaria de aire durante el calentamiento a $614,5^{\circ}\text{C}$ y por espacio de $1/2$ hora a $614,5^{\circ}\text{C}$,
20. a cuya temperatura su viscosidad era de $10^{11,2}$ poises.
- 25.
- 30.

338868



- Se enfriaron las varillas al aire a una velocidad similar a la propia de la operación inicial de estirado. La resistencia media de estas varillas era de 6.292 kgs/cm². Cuando se sometieron a abrasión,
5. la resistencia de las varillas no tratadas disminuyó mucho más rápidamente que la de las varillas tratadas, en virtud de la capa con tensión superficial alrededor de estas últimas que resisten mejor la abrasión.
10. EJEMPLO 15 -
- Se preparó una mezcla compuesta por un 25% en peso de cloruro de cobre particulado y un 75% de caolín y se molió en un molino de bolas hasta un tamaño de partículas finas en presencia de agua en cantidad suficiente para hacer una pasta líquida fluida.
15. Se sumergieron varillas de cristal de composición 2 en esta pasta líquida para recubrirlas y se secaron con el depósito de cloruro de cobre-caolín adherido a su superficie. Estas varillas fueron sometidas a
20. un tratamiento térmico calentándolas a 593°C durante una hora en una atmósfera de aire y después se mantuvieron a una temperatura de 593°C durante media hora seguido de su enfriamiento al aire a temperatura ambiente. Al terminar el tratamiento se quitó el material particulado adherido a las varillas, se sometieron éstas a abrasión y se averiguó que tenían una resistencia a la tracción de 1.722 kgs/cm² en comparación a los 1.406 kgs/cm² de las varillas que no habían sido sometidas al tratamiento.
- 25.

338868

EJEMPLO 16 -

- Se colocaron botellas de color verde de composición 5 en un horno calentado eléctricamente de 609 x 609 x 457 mm de tamaño, cerca de dos crisoles descubiertos que contenían CuCl. El horno se calentó a una temperatura cumbre de 632°C a una velocidad de 93°C por hora y se mantuvo a esa temperatura máxima por espacio de media hora y después se enfriaron. Se empleó un ventilador empelente en el horno para hacer circular los gases por el interior.
5. Después del tratamiento las botellas parecían tener esencialmente el mismo color que al principio, pero mostraron una presión de estallido hidrostática de más de 35,78 kgs/cm² contra los 23,41 kgs/cm² de las botellas que no habían sido tratadas y no se rompieron a la presión máxima de la prueba de 38,66 kgs/cm².
- 10.
- 15.

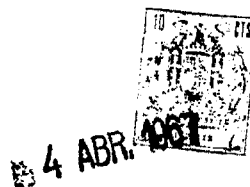
EJEMPLO 17 -

- Unos tapones como los descritos en el Ejemplo 12 se expusieron a vapores de CuBr en el horno descrito en el ejemplo 16, y se mantuvieron a una temperatura máxima de 610°C durante 1/2 hora y se enfriaron al aire a temperatura ambiente. El producto de reacción NaBr recubrió la superficie. Los tapones resistieron un choque térmico de 194,5°C cinco veces sin romper.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 18 -

- Unos tapones de cristal como los descritos en el Ejemplo 12 se expusieron a la acción de vapores de CuI en el horno descrito en el Ejemplo 16 y se mantuvieron a una temperatura cumbre de 610°C durante
- 30.

332868



5. 1/2 hora y se enfriaron a temperatura ambiente. La superficie se hallaba libre de película blanca porque el producto de reacción NaI se había volatilizado a la temperatura citada. Los tapones resistieron choque térmico de 194,5°C al menos cinco veces.

EJEMPLO 19 -

10. Se calentaron dos piezas de cristal corriente para ventanas (sodicocálcico) a 649°C y se sumergieron en CuCl fundido también a una temperatura de 649°C y se mantuvieron durante 1/2 hora a 649°C. Al final del período de tratamiento de 1/2 hora, se sacaron las muestras y se dejaron enfriar al aire. El CuCl adherido se eliminó por inmersión en una solución de HCl al 10%. La concentración de cobre de una muestra se comprobó que era de un 6,48% mediante el empleo de análisis fluorescente de rayos X.
15. La segunda muestra se recoció. El color de esta muestra era de un ligero azulado cuando se miraba en dirección perpendicular a su superficie. Se descubrió que la
20. capa de compresión a lo largo de la superficie tratada se extendía a una profundidad de 150 micras por lo menos, observadas bajo microscopio óptico.

25. En general, para obtener las resistencias más elevadas es preferible que el desplazamiento de iones de metal alcalino por los iones de cobre tenga lugar muy rápidamente, por ejemplo, en períodos de exposición y difusión que alcancen en total unos 3/4 de hora o menos a temperaturas de más de 27,78°C por encima de la temperatura de recocido y que la temperatura crítica sea lo más elevada posible sin que
- 30.

338868



cause una deformación indeseable.

- Bajo el microscopio, se han observado capas ricas en iones de cobre de unas 30 a unas 500 micras de profundidad en muestras tratadas por este procedimiento. Que se sepa esta profundidad no es definitiva, porque existirá una concentración mínima de cobre que no sea visible en modo alguno. No obstante, el grosor de la capa con contenido de iones de cobre deberá exceder preferentemente la profundidad de las fisuras de Griffith y de cualesquiera arañazos a los que el artículo se pueda ver sometido en su uso ordinario con el fin de evitar que la capa de compresión se vea gravemente debilitada o cortada por abrasiones que podrían dar por resultado una grave reducción de resistencia del artículo.
- 5.
- 10.
- 15.

- A pesar de que los ejemplos anteriores ilustran la práctica de este invento, se debe entender que debe quedar limitado a los mismos y que el invento comprende también cualesquiera otras modificaciones y modalidades que queden comprendidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.
- 20.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica, con fechas 4 de abril de 1966 y 17
- 25.
- 30.

338868

de Octubre de 1966, bajo los números 540.080 y 613.366, respectivamente, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye

5. la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA MECANICA DE UN ARTICULO DE CRISTAL"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para aumentar la resistencia mecánica de un artículo de cristal, incoloro sódico cálcico compuesto por una composición oxidante de cristal que comprende de un 45% a un 80% en peso de SiO_2 y de un 7% a un 25% de Na_2O , caracterizado porque comprende calentar dicho artículo en presencia de un haluro cuproso elegido del grupo consistente en CuCl , CuBr , y CuI , durante un período suficiente para formar una capa de superficie rica en iones de cobre, calentar el artículo con la capa de superficie rica en iones de cobre a una temperatura crítica que se halle por encima del punto de recocido del cristal, pero por debajo de la temperatura a la que el artículo se deforme, realizándose dicho calentamiento en condiciones en que no se reduzcan los citados iones de cobre; enfriar dicho artículo por debajo del punto de recocido, en una atmósfera no reductora, con lo que dicha capa rica en iones de cobre se pone bajo compresión.
15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación
20. 1ª, caracterizado porque dicho calentamiento se realiza
- 25.
- 30.

3388684



a temperaturas críticas a las que las viscosidades de dicho cristal se hallan comprendidas entre $10^{10,6}$ y $10^{12,6}$ poises.

5. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho calentamiento se lleva a cabo a temperaturas críticas en las que la viscosidad del cristal se halla comprendida entre $10^{11,0}$ y $10^{11,7}$ poises.

10. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho calentamiento se realiza a temperaturas críticas de por lo menos, $27,7^{\circ}\text{C}$ por encima del punto de recocido del cristal por un período de 15 a 60 minutos.

15. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho período de calentamiento es suficiente para formar una capa enriquecida en iones de cobre cuya superficie al enfriarse contiene aproximadamente de un 0,2 a un 7% de Cu, medido por el método de fluorescencia de rayos X.

20. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho artículo se enfría en condiciones de temple.

25. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho calentamiento se realiza en atmósfera de aire que contiene vapor de agua correspondiente a un punto de condensación de por lo menos -34°C .

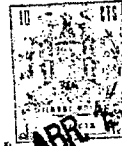
30. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho calentamiento se lleva a cabo en atmósfera de aire que contiene vapor de agua

338868

correspondiente a un punto de condensación de aproximadamente -1° a 10°C .

5. 9^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como haluro cuproso se emplea preferentemente el CuCl .
10. 10^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho calentamiento se lleva a cabo en presencia de vapor de CuCl durante el referido período.
10. 11^a.- Procedimiento, según la reivindicación 10^a, caracterizado porque dicho vapor de CuCl no se halla presente durante el citado enfriamiento.
15. 12^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el calentamiento se lleva a cabo durante un período suficiente para que emigren dichos iones de cobre en la superficie del citado artículo hasta una profundidad mayor que la profundidad de las fisuras de Griffith y de los arañazos normales a los que dicho artículo se halla expuesto durante su uso.
20. 13^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho artículo se calienta a unos 593°C durante una hora, se mantiene a esos 593°C durante media hora, se elimina dicho vapor y se enfría el artículo a temperatura ambiente.
25. 14^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha capa tiene una profundidad de aproximadamente de 30 a 500 micras.
30. 15^a.- "Procedimiento para aumentar la

338868



resistencia mecánica de un artículo de cristal";
tal y como queda substancialmente descrito en la
presente Memoria e ilustrado en el dibujo que se
acompaña.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro
hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

ANCHOR LOCKING GLASS CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

338868

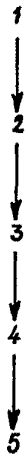


Fig. 1 ESCALA VARIABLE

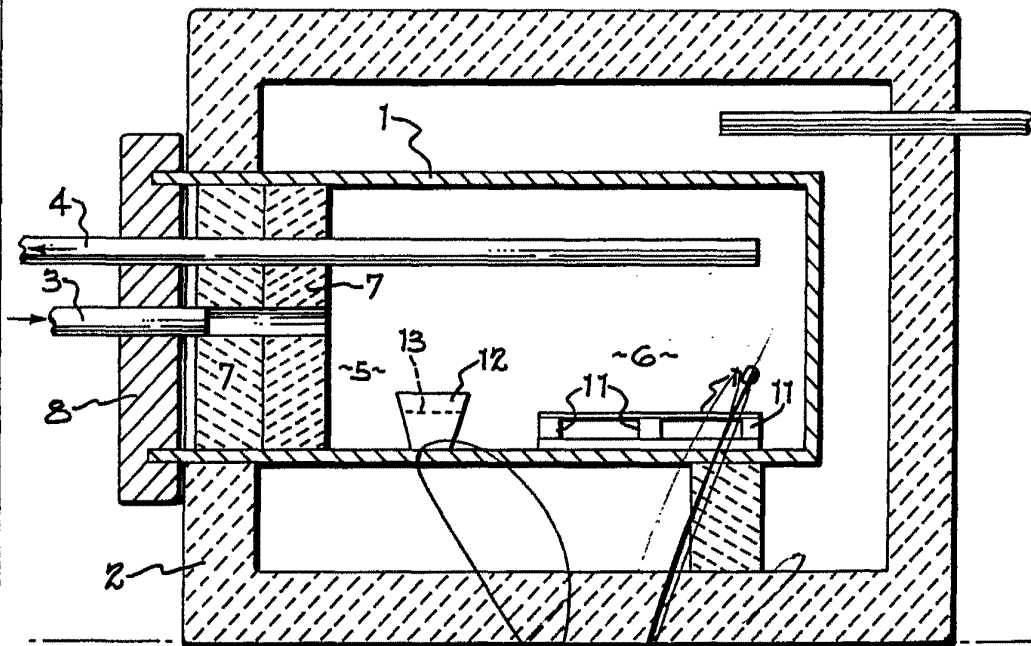


Fig. 2

Madrid

4 ABR. 1967

A GINZEL PATENT N. 100
S. 1. 1967