

342831



15 crear una capa de esfuerzo de compresión. Son materiales re-
presentativos de los aplicados a la superficie de vidrio ca-
liente los flúoboratos de estaño, de plomo y de cinc, el fluo-
ruro estannoso y el tetrafluoruro de titanio.

La presente invención concierne un procedimiento
para reforzar artículos u objetos de vidrio produciendo en
la superficie del vidrio una capa de esfuerzo de compresión.

20 En la especialidad de la fabricación de vidrio,
constituye un hecho bien conocido que los objetos de vidrio
son reforzados considerablemente tratándolos de modo que se
produzca esfuerzo de compresión en una capa superficial del
vidrio, siendo conocido dicho tratamiento con el nombre de
25 temple en la especialidad. El procedimiento de temple de vi-
drio mejor conocido es el que emplea un temple térmico y en
el cual el vidrio es enfriado rápidamente desde una tempera-
tura superior a su punto de recocido hasta una temperatura
inferior al punto de deformación, por lo cual el vidrio de
30 la superficie se enfría y se solidifica antes que el vidrio
interior. El enfriamiento sucesivo del vidrio interior con
su contracción consiguiente produce un esfuerzo de compre-
sión en la capa superficial del vidrio con un esfuerzo de
tracción interno equilibrador. En el temple térmico, el gra-
35 do del mismo depende de la rapidez de enfriamiento del vidrio
a través de los puntos de recocido y de deformación, por lo
cual dicha rapidez de enfriamiento tiene que ser controlada
con cuidado.

40 El vidrio es templado también por tratamiento quí-
mico, modificándose químicamente la capa superficial del vi-
drio para alterar su coeficiente de expansión. El tratamien-
to de la capa superficial del vidrio es realizado por encima
del punto de deformación del vidrio y es tal que reduce su



21

45 coeficiente de expansión en comparación con el coeficiente
de expansión del vidrio interior, por lo cual, a medida que
el vidrio se enfría desde una temperatura superior a su pun-
to de deformación, la capa superficial del vidrio tiende a
contraerse menos que el vidrio interior, por lo cual se de-
sarrolla en el objeto de vidrio un esfuerzo de tracción con
50 un esfuerzo concomitante de compresión en la capa superfi-
cial. El temple químico de este tipo requiere una fórmula
especial del vidrio, por lo cual no es posible con vidrios
corriente cal sodada como los empleados en la fabricación
de recipientes y otros artículos de vidrio de un coste re-
55 lativamente bajo. Además, el temple por este método general re-
quiere factores de tiempo y procedimientos de control del en-
friamiento similares a los requeridos por el temple térmico
clásico.

60 La cantidad de esfuerzo que puede ser creada por
el temple químico que implica un intercambio de cationes
depende de la profundidad de la capa de difusión, la cual,
naturalmente, es una función del tiempo de difusión. Para
desarrollar por este procedimiento esfuerzos de compresión
suficientemente importantes para traducirse en una mejora de
65 la resistencia, se requieren tiempos de tratamiento del or-
den de horas. Esto hace que tal técnica no resulte práctica
para los artículos de vidrio como los recipientes y tubos
que, normalmente, son producidos a grandes velocidades.

70 Otro procedimiento de temple de vidrio consiste en
sustituir los iones superficiales de un objeto de vidrio con
iones de mayor diámetro atómico, siendo así "comprimida" la
superficie del vidrio por los iones más grandes que producen
un esfuerzo de compresión superficial. Esta substitución de
iones más pequeños por iones más grandes en la superficie

342831




75 del vidrio tiene que ser realizada por debajo del punto de
deformación del vidrio y después del recocido, ya que, de
otro modo, el efecto de "compresión" de los iones más gran
des quedaría anulado por la fluencia plástica en el objeto
de vidrio, exactamente lo mismo que los esfuerzos internos
80 son anulados por el recocido en los objetos de vidrio.

Este proceso es practicado por intercambio de ca-
tiones, es decir por la sustitución de iones de sodio del
vidrio con iones de potasio, es relativamente lento y no
práctico como medio para endurecer artículos de vidrio pro-
ducidos en masa, como los recipientes y los tubos de vidrio.
85 Los métodos conocidos para endurecer vidrio por temple quí-
mico, para modificar el coeficiente de expansión en la capa
superficial del vidrio de la manera descrita anteriormente,
son realizados asimismo por intercambio de cationes.

90 La presente invención proporciona un procedimien-
to para reforzar vidrio básicamente nuevo y que comprende
un tratamiento de una capa superficial de un objeto de vi-
drio que aumenta la viscosidad de dicha capa superficial con
respecto al vidrio interior. Las temperaturas de recocido y
de punto de deformación de los vidrios son determinados por
95 sus viscosidades, estando constituido el punto de recocido
por la temperatura a la cual el vidrio tiene una viscosidad
de $10^{13.4}$ poises y siendo el punto de deformación la tempe-
ratura a la cual el vidrio tiene una viscosidad de $10^{14.6}$
100 poises. Por consiguiente, el aumento de la viscosidad del
vidrio surte el efecto de elevar sus temperaturas de reco-
cido y de punto de deformación.

Por lo anteriormente dicho, se verá que, en un ob-
jeto de vidrio en el cual una capa superficial del vidrio es
105 de una viscosidad superior a la del vidrio interior, la capa

342831 JUN 1951



110 superficial tendrá temperaturas de recocido y de punto de
deformación correspondientemente superiores a las del vi -
drio interior. Por consiguiente, cuando un tal vidrio es
enfriado pasando por sus dos temperaturas de punto de de -
formación (capa superficial e interior), la capa superfi -
115 cial - independientemente de la velocidad de enfriamiento -
alcanzará su temperatura de punto de deformación y se soli -
dificará así cuando el vidrio interior sigue encontrándose
en el campo de recocido. Nótese que esto es verdad aunque
la rapidez de enfriamiento sea tan baja que no haya diferen -
cia alguna o sólo haya poca diferencia entre las temperatu -
ras de superficie e interior instantáneas del objeto de vi -
drio. Así puede obtenerse un temple esencialmente uniforme
aunque la rapidez de enfriamiento, en el caso de una plura -
120 lidad de objetos o artículos de vidrio, pueda variar esen -
cialmente entre un artículo y otro.

El objeto de la presente invención está constituí -
do por un procedimiento para reforzar un artículo de vidrio
mediante un tratamiento químico que produce un aumento de la
125 viscosidad del vidrio en una capa superficial del artículo.
Esta acción de refuerzo no depende de diferencias entre las
temperaturas de la superficie y del interior del vidrio, ni
de diferencias entre el coeficiente de expansión de la super -
ficie y del interior del objeto. Por estas razones, la pre -
130 sente invención constituye una técnica nueva y original para
crear los esfuerzos deseados en objetos de vidrio durante su
fabricación.

Para la mejor comprensión de cuanto antecede, se
acompañan unos gráficos en los que con referencia a unos ejes
135 coordinados, se ilustran unos ejemplos de ensayos, represen -
tándose en dichos ejes el módulo de rotura en abscisas y la

342831



frecuencia en ordenadas.

140 La figura 1ª, es un gráfico de barras que muestra los resultados obtenidos en ensayos de rotura realizados con una serie de tubos de vidrio sin tratar, y

Las figuras 2ª a 7ª, son gráficos de barras que muestran los resultados obtenidos con tubos de vidrio similares, tratados de acuerdo con varias formas de realización de la presente invención.

145 Las cifras indicadoras en los gráficos corresponden a centenas de libras por pulgada cuadrada, por lo que la indicación en kgs. por cm² corresponde a 7,031 por unidad representada en los gráficos.

150 En el modo siguiente representativo de la puesta en práctica de la presente invención, se obtiene el cambio deseado de la viscosidad de la capa superficial del vidrio soplando o rociando con un gas o líquido que contienen flúor una superficie de vidrio caliente, lo cual se traduce en un intercambio de aniones y produce así un cambio de la viscosidad del vidrio en una capa superficial de un objeto o artículo. Esta reacción puede ser ejecutada rápidamente (en minutos en lugar de horas), prestándose así para ser empleadas en la producción en masa de artículos u objetos de vidrio, como por ejemplo recipientes o tubos de vidrio.

160 Para obtener el aumento deseado de la viscosidad de la capa superficial de un objeto de vidrio, se sustituyen iones de oxígeno y/o o de hidroxilo con iones de flúor y esta sustitución tiene que ser efectuada en un grado o a una profundidad con respecto a la superficie de vidrio, suficiente para obtener una capa de vidrio de mayor viscosidad y producir una capa de esfuerzo de compresión de espesor suficiente para reforzar notablemente el objeto de vidrio.

165

3428321



170 Se ha comprobado que puede obtenerse una profun-
didad o grado de sustitución por iones de flúor suficientes
para producir un importante refuerzo del vidrio sometiendo
la superficie del vidrio a un tratamiento reiterado e inter-
mitente con flúor, o sometiendo dicha superficie a un trata-
miento contínuo a una velocidad lenta y controlada, evitán-
dose así todo mordentado, realizando la sustitución con
175 flúor de manera intermitente o contínua, ya que se desarro-
llan iones libres o de hidroxilo en la superficie de vidrio,
o migran a ella desde partes internas adyacentes del cuerpo
de vidrio. Sin embargo, este tratamiento, aunque eficaz, es
tan lento y requiere tanto tiempo que puede ser usado sólo
180 en circunstancias en las cuales el coste no constituye un
factor importante, es decir para el refuerzo de artículos de
vidrio relativamente caros.

185 Se ha comprobado que al someter superficies de vi-
drio a ciertos fluoruros metálicos se produce una profundidad
de sustitución de iones de flúor que se traduce en un notable
refuerzo del vidrio por el mencionado aumento de viscosidad
de la capa superficial del vidrio mismo. Con el presente tra-
tamiento, la capa de vidrio sustituida con iones de flúor
tiene un espesor tal que aumenta varias veces rápidamente
190 - y sin mordentado - la resistencia del vidrio.

195 El elemento metálico de la substancia de tratamien-
to no interviene directamente en la reacción de la capa su-
perficial, sino que se cree que sirve como "trampa de oxígeno".
En todo caso, el metal, tanto que se desarrolle desde el vi-
drio en forma de óxido como que se deposite sobre la super-
ficie de vidrio, no afecta el objeto básico de la sustitución
por iones de flúor y parece servir de catalizador, permitien-
do sustituir con iones de flúor a los iones de oxígeno y de

3428321



200 hidroxilo en una profundidad suficiente para producir una considerable capa superficial de vidrio de una viscosidad superior a la del objeto principal de vidrio.

205 La función teórica exacta del componente metálico no es conocida con seguridad, pero es evidente que la aplicación de flúor en forma de sal metálica produce una penetración mucho más profunda y una capa de vidrio más viscoso es una pequeña fracción del tiempo requerido cuando el flúor es aplicado a la superficie de vidrio por otros procedimientos.

210 Las sales de flúor que han sido empleadas con éxito por el presente procedimiento son las de estaño, plomo, cinc y titanio. En la mayoría de los casos, los materiales de tratamiento han incluido los fluóboratos y, aun cuando se han obtenido excelentes resultados en tales tratamientos, la función del boro no está concretamente conocida. En 215 cuando menos dos ejemplos, se han obtenido buenos resultados, como muestran los ejemplos siguientes, con fluoruro estannoso y tetrafluoruro de titanio.

220 Se hará ahora referencia a los tratamientos específicos de reforzamiento registrados, en sus resultados, en los gráficos de barras de las figuras 2ª a 7ª. Una serie de tubos de vidrio de cal sodada, cada uno de un diámetro exterior de 11,5 mm. y de un espesor de pared de 0,66 mm. fueron estrechados en su centro para producir zonas de concentración de esfuerzos. Estas piezas de ensayo fueron tratadas 225 de distinta manera, como se describirá más adelante.

Dichas muestras de ensayo fueron divididas en series de 50 cada una, recociéndose una serie que se dejó por lo demás sin tratar para que sirviera de control. Otras 6 series fueron tratadas mediante la aplicación de soluciones

342831



21 JUN

230 pulverizadas durante 20 segundos a una temperatura del vi-
 drio de aproximadamente 650° C., siendo las soluciones em-
 pleadas, con referencia a las figuras 2ª a 7ª respectiva -
 mente, soluciones de fluoborato de estaño, fluoruro estannoso,
 fluoborato de plomo, fluoborato de cinc (figuras 5ª y 6ª) y
 235 tetrafluoruro de titanio.

Después de las anteriores aplicaciones por pulve-
 rización, las piezas de ensayo fueron inmediatamente trata-
 das al fuego para elevar su temperatura aproximadamente a
 su temperatura inicial, para compensar la pérdida de calor
 240 durante la pulverización y completar así la reacción del ma-
 terial pulverizado con el vidrio caliente.

Las distintas muestras de ensayo fueron sometidas
 entonces a un esfuerzo de flexión aplicando cargas a las
 partes centrales estrechadas de cada una de ellas y se cal-
 245 culó el módulo de rotura de cada muestra empleando las fór-
 mulas corrientes para barras sencillas de sección transver-
 sal cilíndrica hueca con una carga aplicada en su centro.

A continuación puede verse un resumen de los re-
 sultados de ensayo de resistencia en términos del módulo me-
 250 dio de rotura de los ejemplares mencionados anteriormente y
 representados en las figuras 1ª a 7ª.

<u>Material que contenía flúor</u>	<u>Módulo medio de rotura, kg/cm2.</u>
Standard recocido sin tratar	536
Fluoborato de estaño	1.720
255 Fluoruro estannoso	1.513
Fluoborato de plomo	1.347
Fluoborato de cinc (fig. 5)	1.797
Fluoborato de cinc (fig. 6)	1.807
Tetrafluoruro de titanio	1.348

260 El examen polariscópico de los ejemplares trata-

3428371



dos revela bandas de esfuerzo de compresión de una profun-
didad comprendida entre 2 y 3 micras. Todas las ejecuciones
descritas anteriormente del procedimiento de reforzamiento
de la presente invención, cuyos resultados de ensayo están
265 ilustrados en las figuras 2ª a 7ª, fueron realizadas todas
en condiciones de recocido, es decir que los ejemplares,
después del tratamiento, fueron enfriados con una lentitud
suficiente para producir vidrio recocido y evitar todo efec-
to del temple térmico clásico. Así, los efectos de reforza-
270 miento indicados por los ensayos son debidos enteramente al
cambio de viscosidad de la capa superficial, como se ha di-
cho anteriormente.

El vidrio sometido a la sustitución por iones de
flúor de la presente invención puede tambir ser enfriado más
275 rápidamente para producir un temple térmico convencional y
aumentar el efecto de la capa superficial de compresión pro-
ducida por el cambio de viscosidad de la capa superficial de
la presente invención.

El temple térmico clásico no es corrientemente
280 práctico en el caso de vidrio de paredes delgadas y se emplea
más corrientemente para objetos de vidrio de paredes gruesas.
El tratamiento con flúor de la presente invención, sin embar-
go, es posible independientemente del espesor de pared del
vidrio y, por consiguiente, puede aplicarse con más amplitud
285 que el temple térmico clásico, pudiendo ser utilizado con
eficacia para objetos de paredes delgadas o gruesas. Además,
el presente procedimiento produce una capa de esfuerzo de
compresión uniforme en los objetos de vidrio de formas irre-
gulares con los que el temple térmico no es posible, o pro-
duce tensiones que no se encuentran distribuídas uniformemen-
290 te en la superficie de los artículos.

La forma, dimensiones y materiales podrán ser variau

342831



bles y en general cuanto sea accesorio o secundario, siempre
que no altere, cambie o modifique la esencialidad del objeto
que se describe.

295

Los términos en que queda redactada esta Memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose tomar con carácter amplio y nunca en forma limitativa.

300

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

305

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

310

1). Procedimiento para reforzar objetos de vidrio, mediante la producción de una capa de compresión en la superficie del objeto, para reforzar éste, c a r a c t e r i z a d o por comprender el tratamiento de dicha capa para aumentar la viscosidad del vidrio que la constituye en comparación con la viscosidad del vidrio en el interior del objeto, por lo cual la capa superficial del vidrio tiene una temperatura de punto de deformación más elevada que el interior del objeto de vidrio, por enfriarse luego el vidrio pasando por sus dos puntos de deformación, por lo cual la capa su-

315

34283²¹



320 superficial del vidrio se solidifica antes que el vidrio interior, produciendo una tensión de compresión en la capa superficial.

325 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicha mayor viscosidad es obtenida mediante una esencial sustitución de iones de oxígeno y de hidroxilo de dicha capa superficial por iones de flúor.

330 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de obtenerse dicha mayor viscosidad poniendo en contacto el objeto de vidrio con una sal de flúor de un metal de la clase constituida por el estaño, el plomo, el cinc y el titanio, durante un tiempo y a una temperatura suficientes para producir una importante sustitución de oxígeno e iones de hidroxilo por iones de flúor en dicha capa superficial.

335 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por obtenerse dicha mayor viscosidad poniendo en contacto el objeto de vidrio con un fluoborato de un metal de la clase constituida por el estaño, el plomo y el cinc, durante un tiempo y a una temperatura suficientes para producir una esencial sustitución por iones de flúor de iones de oxígeno y de hidroxilo en dicha capa superficial.

340 5). Procedimiento según la reivindicación 1) caracterizado por el hecho de que se obtiene dicha mayor viscosidad poniendo en contacto el objeto de vidrio con una sal de flúor de un metal de la clase constituida por estaño, plomo, cinc y titanio, a una temperatura superior al punto de deformación del vidrio, durante un tiempo suficiente para producir una importante sustitución por iones de flúor de iones de oxígeno y de hidroxilo en dicha capa superficial.

350 6). Procedimiento según la reivindicación 1), ca-

342831



355

racterizado por el hecho de obtenerse dicha mayor viscosidad poniendo en contacto el objeto de vidrio con un fluoberato de un metal de la clase constituida por el estaño, el plomo y el cinc, a una temperatura superior al punto de deformación del vidrio durante un tiempo suficiente para producir una esencial sustitución por iones de flúor de iones de oxígeno y de hidroxilo en dicha capa superficial.

7). "PROCEDIMIENTO PARA REFORZAR OBJETOS DE VIDRIO".

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y dos hojas de dibujos que se acompañan.

MADRID, 10 de Julio de 1.967.

P. A.

Modesto Polo

P. P.

342831



21 JUN

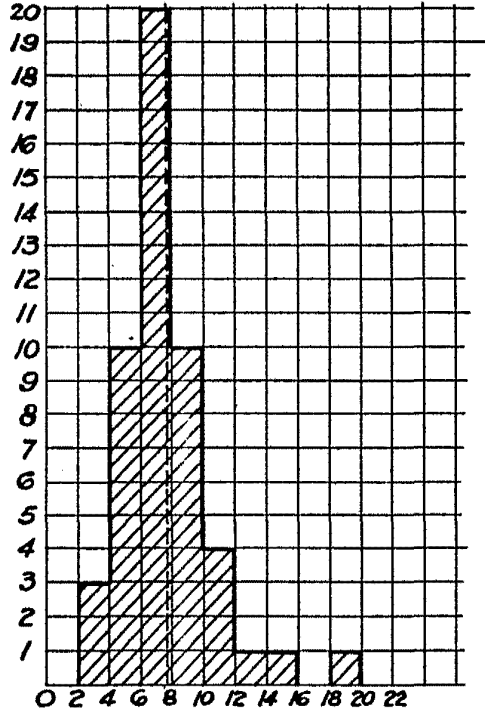


FIG. 1.

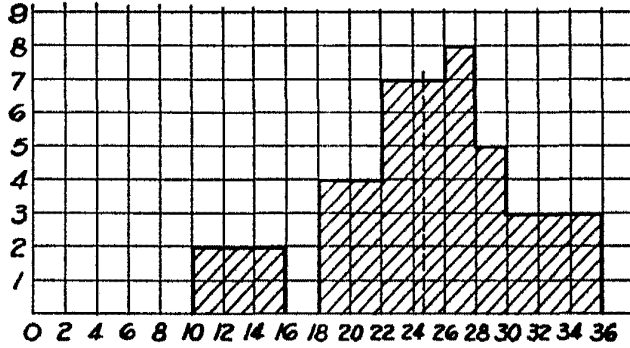


FIG. 2.

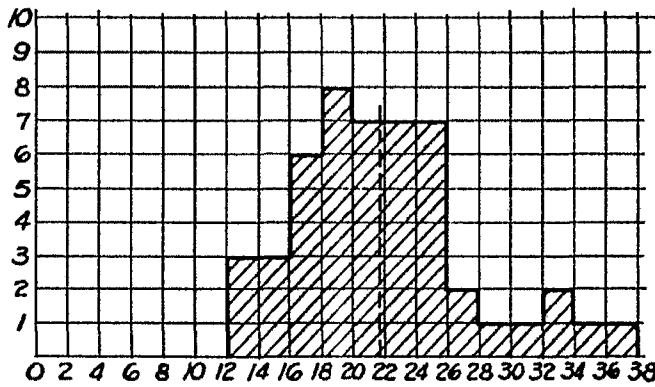


FIG. 3.

ESCALA VARIABLE.

Madrid.

10 JUL 1967

Modesto Polo

R.P.

342831



21 JUN 1967

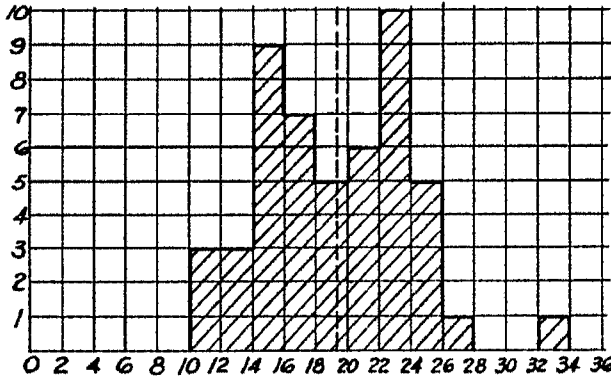


FIG. 4.

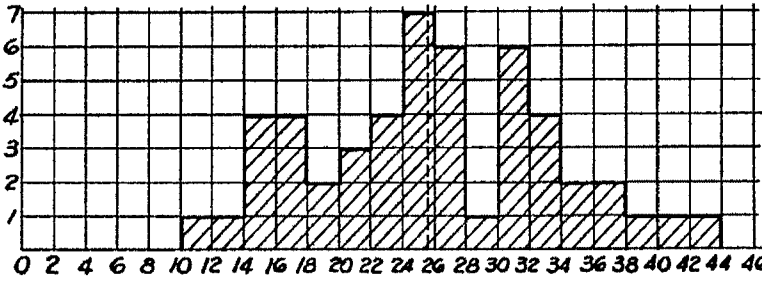


FIG. 5.

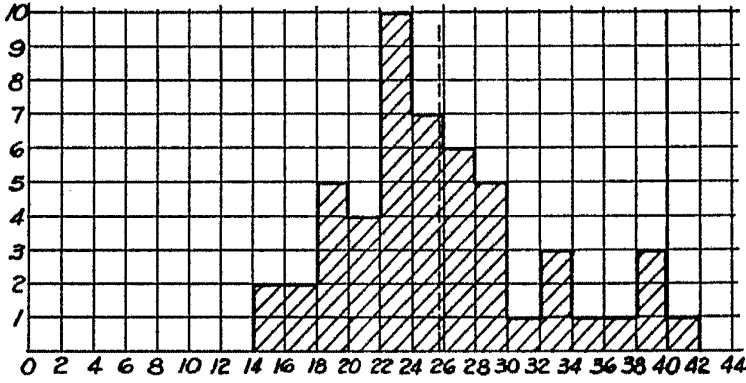


FIG. 6.

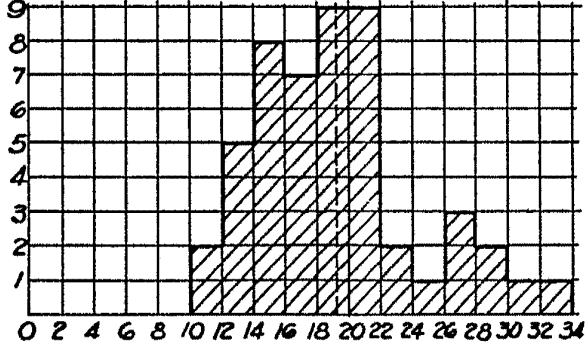


FIG. 7.

Madrid. 10 JUL 1967
 Modesto Polo
 P. P.

ESCALA VARIABLE.