

736

21 FEB 1968



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: GIAVERBEL

Residencia: 166 Chaussée de la Hulpe - WATERMAEL-BOITSFORT
BELGICA.

Enunciado: "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE OBJETOS
DE VIDRIO O DE CERAMICA PARA EL REFUERZO DE
SUS PROPIEDADES FISICAS Y/O QUIMICAS".

PRIORIDAD: de la solicitud de patente luxemburguesa 53.499
de 24 de abril de 1.967 e inglesa 58.384/67 de
22 de diciembre de 1.967.

R/G.



La invención se refiere a un procedimiento utilizado para modificar las propiedades físicas y/o químicas de un vidrio, de un material vitro-cristalino o de rocas.

5 Es conocido el hecho de que se puede templar el vidrio, es decir, que se pueda producir o acrecentar las cargas de compresión en una o varias capas superficiales de vidrio por intercambio de iones entre una o varias capas superficiales de vidrio y un medio en contacto con esta o estas capas, siempre que se elija convenientemente el género de iones que entren en el vidrio, y las condiciones de temperatura, que reinen durante el trueque de 10 iones. Se pueden así distinguir dos tipos de templado químico. En uno de ellos el trueque de iones se realiza a una temperatura suficientemente elevada para producir en el vidrio una descompresión o relajamiento de las tensiones y los iones que entran en el 15 vidrio son tales que las capas superficiales de vidrio tienen un coeficiente de dilatación térmica más débil. En el otro tipo de temple, los iones que se encuentran en las capas superficiales de vidrio, se reemplazan por iones de mayores dimensiones y el trueque de iones se realiza a una temperatura inferior al punto de recocido o "annealing point" (correspondiente a una viscosidad de 20 $10^{13,2}$ poises), de manera que no se produce la descompresión o relajación de las tensiones.

En el curso de investigaciones efectuadas en este campo, se ha comprobado, conforme a la presente invención, que la 25 difusión en un vidrio de iones dados, procedentes de un medio en contacto con éste, puede favorecerse por adición a este medio de sustancias diversas.

Se ha establecido que si se temple químicamente el vidrio por un procedimiento de trueque de iones, conocido en sí mismo, 30 la difusión en el vidrio de iones procedentes del medio en contacto



5 con éste, es perturbada por los iones reemplazados que penetran en el medio. En numerosas experiencias, se detiene la difusión cuando la concentración de los iones reemplazados, en el medio es muy débil, con la consecuencia de que el grado de temple del vidrio es igualmente débil. Parece que algunos de los aditivos que favorecen la difusión de los iones en el vidrio impiden completamente o reducen la acción inhibidora de difusión de los iones reemplazados. Según la invención, resulta posible favorecer el trueque de iones deseado incorporando al medio en contacto con el vidrio una
10 o más sustancias que proporcionen iones, que muestren una afinidad hacia los iones que abandonan el vidrio, en particular sustancias que suministran iones, que muestren una afinidad preferente hacia los iones que abandonan el vidrio. Se recomienda a este respecto especialmente utilizar a tal fin sustancias que dan lugar a la for-
15 mación de complejos, comprensivos de los iones reemplazados procedentes del vidrio y en particular sustancias pertenecientes al grupo: Fe, Co, Ni, NH_4^+ , CN^- .

Aun cuando el mecanismo exacto según el cual un gran número de los aditivos utilizados conforme a la presente invención producen sus efectos, no sea conocido, los aditivos rebajan la resistencia opuesta a la difusión por la barrera de difusión en la
20 cara intermedia entre el vidrio y el medio de contacto con éste, de modo que aumentan la cantidad de iones que se difunden en el vidrio en un tiempo dado. Se utiliza de preferencia aditivos que no sólo disminuyen la barrera de difusión, sino que aumentan el
25 coeficiente de los iones que han de entrar en el vidrio.

La resistencia, opuesta a la difusión por la barrera de difusión entre un trozo de vidrio y el medio, a cuya partida se difunden los iones en el vidrio en contacto con este medio, se
30 puede estimar midiendo la diferencia de potencial eléctrico entre



un electrodo que toca al vidrio (de preferencia por un borde en el caso de una plancha de vidrio) y un electrodo, situado en el medio, muy cerca de la superficie del vidrio. La lectura del electrómetro en milivoltios es una medida de la resistencia, opuesta a la difusión por esta barrera. Un medio, también, para estimar esta resistencia, es el de determinar a profundidades dadas medidas a partir de la superficie del vidrio, la concentración de los iones procedentes de dicho medio. Esta determinación puede efectuarse mediante una sonda electrónica. Cuanto más débil es la resistencia opuesta a la difusión, mayor será la concentración de tales iones a una profundidad dada cualquiera. Si se aumenta el coeficiente de difusión de iones, ello no aumentará la cantidad de iones difundidos en el vidrio en un tiempo dado, en condiciones dadas, pero aumentará la profundidad a la cual los iones procedentes del medio, penetran en el vidrio, de modo que el gradiente de concentración de tales iones en el vidrio será menos rígido. Si la resistencia opuesta a la difusión por dicha barrera se reduce y si el coeficiente de difusión de los iones se aumenta en una sola y misma operación, los dos efectos se acumularán.

Se ha comprobado que la resistencia opuesta a la difusión por la barrera de difusión puede reducirse si se añade al medio en contacto con el vidrio una sustancia que acidifica el medio, por ejemplo una sustancia que proporciona iones SO_4^{--} o PO_4^{--} . Se obtienen buenos resultados añadiendo al medio sales fundidas, en particular un nitrato, una sustancia acidificante tal como $K_2Cr_2O_7$, KPO_3 , KBO_2 y compuestos, que dan en general iones de metales de valencia 3, 4 ó 5, por ejemplo Al^{+3} , Sn^{+4} , Ti^{+4} y Bi^{+5} . La elección de las sustancias acidificantes no se limita a las sustancias que proporcionan iones que muestren afinidad hacia los iones que abandonan el vidrio, para formar o no formar con ellos



5 complejos. Otras sustancias aditivas que debilitan la resistencia opuesta a la difusión por la citada barrera pueden ser sustancias que proporcionen iones halogenados, por ejemplo el flúor, el cloro, el bromo o el yodo y los compuestos de estos halógenos con el silicio, el titanio, el estaño, el aluminio o el vanadio. Los compuestos de la categoría de los bromatos, cloratos y yodatos pueden utilizarse con éxito. Otros compuestos halógenos que pueden emplearse son los compuestos orgánicos, tales como $(CO)Cl_2$, CCl_4 , CH_3Br , C_2H_5I . Si el halógeno escogido o el compuesto halogenado es gaseoso a la temperatura a la cual se efectúa el trueque de iones, el elemento o el compuesto puede borbotar a través de un medio fundido en contacto con el vidrio.

15 Otras sustancias que favorecen la difusión pueden ser compuestos que proporcionen iones de metales alcalino-térreos, por ejemplo el borato de calcio. Los iones más eficaces son los iones Ca^{++} y Mg^{++} pero resultan también útiles los compuestos de otros metales alcalino-térreos. Se piensa aquí en particular en los sulfatos, fosfatos, óxidos y silicatos de calcio, bario, magnesio, estroncio, cinc, cadmio y mercurio. Los iones metálicos necesarios pueden liberarse en el curso de una disolución electrolítica. Así pues, si una barra de cinc va unida al polo positivo y el medio en contacto con el vidrio al polo negativo de una fuente de corriente eléctrica, se liberarán iones de cinc que debilitarán la resistencia opuesta a la difusión por la barrera de difusión en la cara intermedia, o interfase.

25 En ciertos casos, se ha revelado ventajoso escoger un compuesto que favorezca la difusión y proporcione aniones que no estén presentes o que no están presentes en cantidad apreciable en el vidrio.

30 Si un compuesto, formado de varias sustancias de las ca-



tegorías indicadas que hemos descrito, se halla presente en el medio, ello será normalmente una ventaja. $AlCl_3$, por ejemplo, es más activo que un compuesto que no proporcione más que iones Al^{+3} o iones Cl^- .

5 En ciertos casos, la difusión en el vidrio de iones de un elemento dado, procedentes del medio en contacto con el vidrio, puede ser favorecida por la presencia de átomos del mismo elemento en el medio. Este fenómeno es de un gran interés para favorecer la difusión de iones de metales bivalentes o polivalentes y en particular de iones de elementos del grupo IIb de la Tabla periódica de Mendéléev. Los iones monovalentes se difunden por el vidrio mucho más rápidamente que los iones de valencia más elevada. La difusión de iones bivalentes es normalmente muy lenta y ocurre con frecuencia que sólo una cantidad muy débil de iones bivalentes puede ser introducida en el vidrio. No obstante, si el medio en contacto con el vidrio contiene una cantidad de un elemento bivalente como tal, adicionado a un compuesto de dicho elemento, se favorece la difusión. Es posible que esto se deba al hecho de que la valencia de los iones que se trata de introducir en el vidrio se modifica por la presencia de átomos del elemento en cuestión.

10

15

20

Sabido es que el trueque de iones puede ser favorecido aplicando un campo eléctrico de un valor y de una polaridad adecuados para combatir la barrera de difusión. Se ha comprobado que, cuando se utiliza tal campo eléctrico, la difusión de iones determinados en el vidrio se facilita aún más si el medio contiene otros iones, creando en el vidrio canales preferentes de difusión. Puede disponerse, por ejemplo, una plancha de vidrio de manera que una sola cara esté en contacto con una cantidad de sales fundidas, desde donde se difundan los iones por el vidrio, y que la otra cara se halle en contacto con una pieza conductora de la electricidad o una cantidad

25

30



de material fundido, sea o no una cantidad suplementaria de la misma sal y la difusión de los iones por el vidrio puede acelerarse aplicando una tensión continua o alterna de varias centenas de voltios entre las cantidades de sal fundida o entre la cantidad de sal fundida y la pieza conductora de la electricidad, según el caso. El campo eléctrico obliga al frente de difusión a penetrar más en la plancha de vidrio. En la aplicación de tal procedimiento, la difusión deseada de los iones puede ser favorecida aún más por el hecho de que en la sal fundida se encuentran muy cerca de la superficie del vidrio iones que siguen caminos preferentes de difusión, que permiten a los iones procedentes de la sal fundida penetrar fácilmente en el vidrio.

Si un campo eléctrico engendrado por una corriente alterna atraviesa la interfase entre el vidrio y el medio desde donde se difunden los iones por el vidrio (de preferencia un campo de una frecuencia igual por lo menos a 20 períodos/segundo), la resistencia opuesta a la difusión por la barrera de difusión queda fuertemente reducida si el medio contiene una cantidad suficiente de iones, de un elemento cuyos iones abandonen el vidrio. El resultado apetecido, sin embargo, no se obtiene más que cuando la proporción de tales iones por el medio es más elevada que la suministrada por el vidrio en un proceso ordinario. La adición de una sustancia al medio para aumentar artificialmente la proporción de tales iones, se hace necesaria.

En el curso de la aplicación del procedimiento conforme a la invención, puede añadirse una cantidad suplementaria de sustancia que favorezca la difusión, en todo momento, para compensar las pérdidas por evaporación (si la hay).

Como se desprenderá de la descripción que sigue y de los ejemplos del invento, que se dan a continuación, éste incluye



5 operaciones en las cuales los iones de un elemento dado se difunden por el vidrio a partir de un medio formado por diferentes compuestos de este mismo elemento. No obstante, en tales ejemplos, la velocidad de difusión de los iones y/o la cantidad máxima de iones difundidos no es únicamente atribuible a la concentración de los iones de este elemento. La presencia de un agente favorecedor de la difusión se manifiesta por el hecho de que la barrera de difusión en la interfase, que tiende a disminuir la difusión de los iones por el vidrio, se reduce. En otras palabras, la cantidad de tales iones que se difunde por el vidrio en un tiempo dado es mayor que la que se observaría si la difusión tuviese lugar a partir de un medio formado por uno solo de estos compuestos y que tuviera la misma concentración total de tales iones, siendo todas las demás condiciones idénticas.

10
15 En la descripción que antecede, nos referimos en primer lugar a vidrio porque el descubrimiento que forma la base de la invención se ha hecho desarrollando una técnica de temple químico de este material. Se ha comprobado, sin embargo, simultáneamente que la invención puede aplicarse útilmente para favorecer la difusión de los iones por los productos vitro-cristalinos (vitrocerámica) (cualquiera que sea el grado de cristalización) y las rocas, por ejemplo los mármoles. Las instrucciones que anteceden con respecto al vidrio para realizar el invento, son aplicables cuando se utiliza la invención para tratar uno cualquiera de estos otros materiales. Además, la utilidad del invento no se limita a las operaciones en las que se produce una migración de iones, sino que se extiende igualmente a operaciones llamadas de "cimentación", en las que se introducen en el material átomos o moléculas, pasando a tal fin por un tratamiento apropiado, sin que se produzca migración de iones que partan de este material. Un ejemplo de operacio-

20
25
30



nes de este tipo es una operación en la cual se introducen átomos en las capas superficiales de vidrio para mejorar la resistencia de éste al agua.

5 Teniendo en cuenta lo que antecede, puede definirse la invención, de manera general, como comprensiva de todo procedimiento en el que se modifique una propiedad física y/o química del vidrio, de un material vitro-cristalino o de una roca, obligando a iones, átomos o moléculas a que se difundan por tal material partiendo de un medio en contacto con este material y compuesto de 10 una mezola de diferentes constituyentes, de modo que por lo menos uno de estos constituyentes proporcione los iones, átomos o moléculas que se difunden por el citado material y que, en las condiciones reinantes, la barrera de difusión en la interfase de dicho material y el medio en contacto con él sea más débil que la que 15 se observaría si el medio en contacto con el vidrio estuviera enteramente compuesto de uno o de dichos constituyentes que proporcionan tales iones, átomos o moléculas.

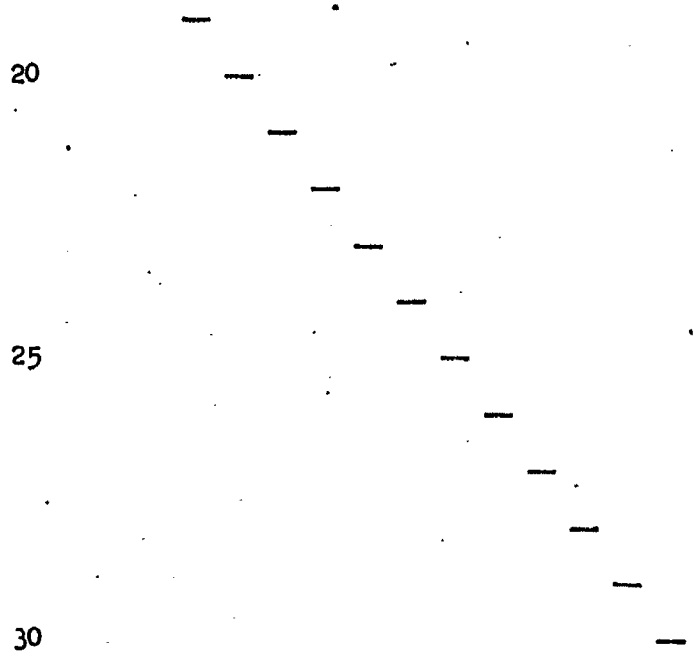
 Se ha concebido utilizar en primer lugar la invención para tratar el vidrio y con este plan en mente se describirá la 20 misma en primer lugar, a continuación. Se describirá, pues, el invento primeramente con respecto a las operaciones en las cuales se difunden iones por el vidrio a partir de un medio homogéneo, compuestos de elementos fundidos, siendo los nitratos, halogenuros y sulfatos fundidos los más importantes de estos medios. Aun cuando 25 sea ésta una modalidad preferida de la invención, ésta, en su más amplia definición, puede realizarse de manera que la difusión de los iones en el vidrio se produzca a partir de un medio líquido contentivo de una sustancia dispersada por ejemplo bajo forma coloidal, que sirva de agente favorecedor de la difusión, o a partir 30 de un medio gaseoso, tal como una sal o sales vaporizadas, o a par-



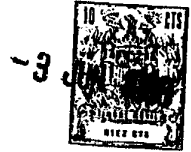
5 tir de una composición de consistencia pastosa, aplicada al vidrio.
En el caso de una suspensión, el medio es, de preferencia, práctica-
mente homogéneo. Es, por ejemplo, una suspensión coloidal y/o una
suspensión en la que la sustancia de la fase dispersada se disuelve
gradualmente en el curso de la operación.

10 Es importante que el invento permita mejorar considera-
blemente las propiedades químicas y/o físicas de los vidrios de com-
posición ordinaria, por ejemplo las de los vidrios calco-sódicos ordi-
narios. Un campo principal de aplicación del invento es el del temple
químico del vidrio por trueque de iones metálicos alcalinos entre
el vidrio y un medio en contacto con éste, en particular un medio que
se presente bajo la forma de un baño de sal o de sales fundidas,
contentivo de los iones que se trata de difundir en el vidrio.

15 Ilustraremos el invento con cierto número de ejemplos.
En todos estos ejemplos, el debilitamiento de la resistencia opuesta
a la difusión por la barrera de difusión, se ha confirmado mediante
medidas comparativas del potencial eléctrico en la interfase mate-
rial/medio.



Nº.- 350.766



Ejemplo 1

5

Se tomó una plancha de vidrio calcosódico de 2 mm de grueso y que contiene como elementos principales 70,4 % SiO_2 , 12,78 % Na_2O , 12,14 % CaO , y 1,92 % Al_2O_3 y se sumergió en un baño que contenía LiNO_3 a una temperatura de 580°C, esto es, a una temperatura más elevada que el punto de recocido del vidrio (aproximadamente 550°C).

10

El baño de tratamiento tiene en peso la composición siguiente: 9 % LiNO_3 , 79 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, y 12 % CaCl_2 . La presencia del último compuesto debilitó la resistencia opuesta a la difusión por la barrera de difusión, como lo confirmó un ensayo comparativo. Además, pudo comprobarse que los iones de cloro aumentaron el coeficiente de difusión de los iones de litio en el vidrio.

15

Los iones de litio que se difunden por el vidrio expulsaron de éste a los iones de sodio. La difusión de los iones de litio prosiguió sin notable disminución del grado de difusión hasta que la concentración de los iones de sodio en el baño fue superior a 5 %. En un ensayo comparativo, se utilizó un baño sin CaCl_2 como ingrediente, y se comprobó que una concentración de sólo 0,5 % de iones de sodio en el baño frenaba seriamente la velocidad de difusión de los iones de litio por el vidrio.

20

25

Se mantuvo la plancha de vidrio sumergida en el baño de tratamiento durante 20 horas a la temperatura fijada (580°C). A continuación se retiró del baño y se enfrió al aire. Se comprobó que la plancha de vidrio tenía una resistencia a la rotura de 97 kg/mm^2 . La resistencia del mismo vidrio antes del temple químico era del orden de 7 kg/mm^2 .

30

Aplicando procedimientos que permiten reemplazar



21

los iones de mayores dimensiones por iones de litio, la concentración de los iones de litio en el baño no debe ser demasiado elevada, ya que, de lo contrario, se deteriorará la superficie. Es preferible no rebasar una concentración del 10 %.

5

Ejemplo 2

10

Se tomó una plancha de vidrio borosilicatado de 3 mm de espesor y que tenía, en peso, la composición siguiente: 66,78 % SiO_2 , 8,54 % Br_2O_3 , 13,3 % Na_2O , 0,30 % K_2O , 0,40 % CaO , 9,70 % Al_2O_3 , estando constituido el residuo por impurezas, que comprendían entre otras MnO y Fe_2O_3 , y se sumergió en un baño de nitrato de potasio fundido, mantenido a la temperatura de 450°C. La temperatura del vidrio era de 555°C. Los iones de potasio se difundían del baño al vidrio y los iones de sodio se difundían del vidrio al baño de sal fundida.

15

La resistencia opuesta a la difusión de los iones por la barrera de difusión, se redujo añadiendo al baño $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ en cantidad tal que la concentración de los iones sulfato era de 1,5 %. Los iones de sulfato acidificaban el baño. La presencia de los iones de sulfato servía además para mantener la barrera de difusión prácticamente constante durante la operación, impidiendo o reduciendo el efecto inhibitor de difusión de los iones de sodio, que pasan del vidrio al baño.

20

25

Se sumergió el vidrio en el baño durante 25 horas. A continuación se retiró del baño y se enfrió al aire a la temperatura ambiente. La resistencia a la rotura de la plancha de vidrio así tratada era igual a 110 kg/mm^2 aproximadamente.

Ejemplo 3.

30

Se tomó una plancha de vidrio calcosódico de la misma composición que el vidrio calcosódico del ejemplo 1 y se trató en las mismas condiciones que el borosilicato de vidrio del ejemplo 2 y



se sumergió en un baño de nitrato de potasio, pero en lugar de añadir al baño $K_2S_2O_7$ se añadió pirofosfato de potasio en cantidad tal que el baño contenía iones fosfato PO_4^{--} de función ácida en concentración de 0,7 %.

5

Pueden utilizarse igualmente sustancias tales como las citadas en los ejemplos 2 y 3 y empleadas para acidificar un baño de nitrato de potasio, para acidificar baños de temple químico de otras composiciones, por ejemplo baños que contengan iones de sodio para reemplazar a los iones de litio en el vidrio, baños que
10 contengan rubidio para reemplazar a los iones de potasio, sodio y/o litio en el vidrio, y baños que contengan cesio para reemplazar a los iones de rubidio, de potasio, de sodio y/o de litio en el vidrio.

10

15

La difusión de los iones en el vidrio calcosódico y en el vidrio borosilicatado, puede ser favorecida utilizando baños compuestos, como se ha indicado en los ejemplos precedentes pero utilizando, sin embargo, iones de metales alcalino-térreos, de preferencia Ca^{++} o Mg^{++} en lugar de sustancias que favorezcan la difusión, adoptadas en estos ejemplos. Tales iones de metales alcalino-térreos tendrán por efecto debilitar la resistencia opuesta a la difusión
20 de los iones por la barrera de difusión. La concentración de tales iones alcalino-térreos no debería, de preferencia, sobrepasar el 2 %. Tales iones alcalino-térreos pueden evidentemente utilizarse para favorecer la difusión de iones, procedentes de baños de otras composiciones. Se han conseguido buenos resultados introduciendo iones
25 de calcio a la concentración de 0,95 % en un baño de nitrato de cesio para tratar vidrios calcosódicos y borosilicatados.

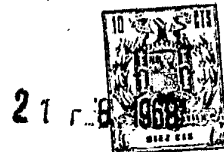
20

25

Ejemplo 4.

30

Se tomó un vidrio calcosódico que tenía la misma composición que el vidrio calcosódico citado en el ejemplo 1 y se trató en un baño de nitrato de rubidio a $480^{\circ}C$ para reforzar el vidrio



reemplazando los iones de sodio por iones de rubidio. Se incorporaron iones Br^- al baño a una concentración no superior al 5 %, añadiéndose bromuro hidratado de calcio $\text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los iones de bromo tienen una afinidad preferente hacia los iones Na^+ reemplazados, que se difunden en el baño. Neutralizan su efecto estableciendo enlaces probablemente de un tipo mixto. La resistencia opuesta a la difusión de los iones por la barrera de difusión fue así más débil y pudo mantenerse más constante que la que se hubiera observado si se hubiese utilizado un baño, al que no se hubiera añadido bromuro de calcio hidratado. La presencia de iones Ca^{++} en el baño desempeñó un importante papel en la neutralización de los efectos de los iones Na^+ .

Después de haber sumergido el vidrio en el baño durante 15 horas, el vidrio tenía una resistencia a la rotura igual a 120 kg/mm^2 .

Ejemplo 5.

Un vidrio sílico-aluminoso que tenía en peso la composición siguiente: 60 % SiO_2 , 18 % Al_2O_3 , 8 % CaO , 8 % MgO y 6 % BaO , se puso en contacto con un baño de nitrato de calcio, calentado a una temperatura de 600°C - es decir, a una temperatura inferior a la del recocido del vidrio, igual a 625°C aproximadamente. Prácticamente, no se observó ninguna difusión de iones de calcio en el vidrio. Se introdujeron a continuación NH_4^+ y PO_4^{--} en el baño a la concentración de 1,5 %. El debilitamiento de la resistencia opuesta a la difusión de los iones por la barrera de difusión, permitió que los iones de calcio se difundieran del baño al vidrio, y a los iones de magnesio que se difundieran del vidrio al baño. Se cree que los iones NH_4^+ y los iones PO_4^{--} forman con los iones de magnesio complejos del tipo $(\text{NH}_4)_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ que se disocian en el baño de sal fundida en iones NH_4^+ y $[\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2]^{--}$ y que el aumento de la



cantidad de iones Ca^{++} , difundido en el vidrio se debe a la formación de este ión complejo.

Las sustancias capaces de formar complejos pueden utilizarse no solamente para favorecer la difusión de elementos bivalentes, sino igualmente la de iones monovalentes. Así pues, los iones complejos precedentes, introducidos en un baño de nitrato, pueden ser introducidos en un baño de nitrato sódico, por ejemplo un baño de nitrato sódico utilizado para obligar a los iones de sodio a reemplazar a los iones de litio en un vidrio de litio. En este caso, uno o varios complejos quedarían formados, de uno de los tipos $\text{NH}_4.\text{Na}.\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4.\text{Na}.\text{Li}.\text{PO}_4$ y $\text{NH}_4.\text{Li}.\text{HPO}_4$, que en el baño de sal fundida se disocian en NH_4^+ y $[\text{NaHPO}_4]^-$, $[\text{NaLiPO}_4]^-$ y $[\text{LiHPO}_4]^-$ respectivamente.

Otros elementos que pueden introducirse en el baño para formar complejos son iones de Fe y de CN^- . Los iones monovalentes sustituidos que se difunden en el baño formarán en éste iones complejos del tipo $[\text{FeM}(\text{CN})_5]^-$, en el que M representa el ión monovalente sustituido del vidrio. Pueden igualmente formarse iones complejos semejantes por medio de iones de níquel y de cobalto. Estos iones complejos reducen la resistencia opuesta a la difusión por la barrera de difusión, por la barrera de difusión, y el efecto inhibitor de difusión de los iones monovalentes sustituidos que se difunden por el baño.

Los procedimientos utilizados para favorecer la difusión de los iones en el vidrio y mencionados en los ejemplos que anteceden, procedimientos tales como la acidificación del baño y la formación de complejos, pueden servir para favorecer la difusión de los iones por los materiales vitrocrystalinos (vitrocéramica), por ejemplo en un material vitrocrystalino, formado partiendo de un vidrio de litio de la composición siguiente en peso,



52 % SiO_2 , 36 % Al_2O_3 , 10 % Li_2O , y 2 % TiO_2 , sufriendo este vidrio un tratamiento térmico conocido para provocar la aparición de una fase cristalina formada por β -eucryptita de fórmula $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, en cantidad que depende del tratamiento térmico sufrido pero que deja subsistir una fase vítrea, contentiva de iones de litio.

Tales materiales vitrocrystalinos tienen una resistencia mecánica elevada pero su resistencia puede, sin embargo, aumentarse haciéndoles sufrir un temple químico en un baño de sal fundida, por ejemplo en un baño contentivo de iones de sodio o de potasio.

Ejemplo 6.

Un artículo de vidrio calcosódico, que tenía en peso la composición siguiente: 77 % SiO_2 , 5 % Na_2O , 7,7 % K_2O , 10,3 % CaO , se sumergió en un baño de cloruro de cadmio fundido. La temperatura del baño se mantuvo lo más próxima posible de la temperatura de recocido del vidrio, a saber: 610°C. Incluso a esta temperatura elevada, los iones de cadmio no se difunden por el vidrio en un grado señalado. A continuación se introduce el cadmio metálico en el baño de cloruro de cadmio. La resistencia opuesta a la difusión de los iones por la barrera de difusión se redujo así y la difusión de los iones de cadmio por el vidrio progresó a un ritmo significativo, probablemente debido a la formación de Cd^{++} de una valencia media inferior a 2. Tiene lugar un fenómeno semejante cuando se utiliza cinc en lugar de cadmio, pero el efecto es menos señalado que el observado cuando se utiliza cadmio.

El grado de difusión de los iones de una valencia igual o superior a 2 es menor que el de los iones monovalentes y el grado de refuerzo del vidrio o de otro material es, por



esta razón, proporcionalmente menor. Esto no es necesariamente un inconveniente. La difusión por el material de los iones de una valencia igual o superior a 2 se traduce en ocasiones en cierta coloración del vidrio hasta un grado que depende de la cantidad de iones que se difunden por el vidrio. En consecuencia, un procedimiento, conforme al invento, puede simultáneamente reforzar y colorear el material tratado.

Ejemplo 7.

Se colocó una plancha de vidrio calcosódico entre un baño de cinc fundido y un baño de nitrato potásico. Se aplicó una tensión alterna de 200 voltios, con una frecuencia de 40 periodos por segundo, entre el cinc y el nitrato de potasio. La resistencia opuesta a la difusión de los iones por la barrera de difusión se ha reducido y la velocidad de difusión de los iones de potasio por el vidrio se ha aumentado introduciendo iones de sodio en el baño de nitrato fundido para llevar hasta 1,5 % la concentración de los iones de sodio en el baño. Los iones de sodio crearon en la superficie del vidrio unos caminos preferentes de difusión que facilitaron la penetración de los iones de sodio en el vidrio y la sustitución de los iones de sodio por iones de potasio.

Ejemplo 8.

Se tomó una plancha de mármol que contenía en peso un 90 % de CaCO_3 y se sumergió a 450°C en nitrato potásico fundido. Los iones de potasio se difundieron del baño al mármol, cuya resistencia mecánica se aumentó así. En una prueba comparativa, se halló que la resistencia opuesta a la difusión de los iones por la barrera de difusión podía reducirse y que el grado de difusión de los iones de potasio por el mármol podía aumentarse añadiendo un 5 % en peso de polvo de Fe_2O_3 al baño de



nitrato de potasio.

Ejemplo 9.

5 Se tomó una pieza de cerámica que medía 50 x 50 x
20 cm y que tenía en peso la composición siguiente: 5 % SiO_2 ,
50 % Cs_2O , 20 % FeO , 12 % Al_2O_3 y 13 % MgO y se sumergió en un
baño de sales fundidas, que comprendía en peso 5 % LiCl , 85 %
10 NaCl , y 10 % LiNO_3 . Se mantuvo el baño a 800°C . En tales condi-
ciones, los iones de litio y de sodio se difundieron por el ma-
terial cerámico y reemplazaron a los iones mayores de cesio que
se difundieron por el baño. En una prueba comparativa, se com-
probó que el grado de difusión podía aumentarse de manera sig-
nificativa haciendopasar cloro gaseoso a través del baño de sal
durante el templado, operación que tiene por efecto debilitar
la resistencia opuesta a la difusión por la barrera de difusión.

15 Ejemplo 10.

Se tomó una plancha de vidrio plano de dimensiones
1 m x 1 m x 0,003 m, de la composición siguiente en peso: 70 %
20 SiO_2 , 14 % Na_2O , 13 % CaO , y 3 % Al_2O_3 y se sumergió a 420°C
en un baño de plomo fundido. En estas condiciones, se difunden por
el vidrio átomos de plomo. En una prueba comparativa, se compro-
bó que el grado de difusión del plomo en el vidrio podía aumen-
tarse en un 100 % añadiendo hierro en polvo al baño de plomo
fundido, debilitando esta operación la resistencia opuesta a la
difusión de los iones por la barrera de difusión. Este ejemplo
25 ilustra un procedimiento del tipo "cimentación", en el cual los
átomos procedentes del material así tratado no emigran al medio
en contacto con la plancha de vidrio, medio desde el cual se di-
funden los átomos por el material.

Ejemplo 11.

30 Se tomó una plancha de vidrio de litio, que tenía



5 en peso la composición siguiente: 54 % SiO_2 , 34 % Al_2O_3 , 10 % Li_2O y 2 % TiO_2 y se sumergió en un baño de sales fundidas que contenía en peso: 10 % KCl , 20 % RbNO_3 , 30% KNO_3 , 40 % RbCl . Se mantuvo el baño a 300°C. En estas condiciones, la difusión de los iones de potasio y rubidio en el vidrio, donde reemplazan a los iones de litio, progresó muy lentamente. En un ensayo comparativo se añadieron FeCl_3 y KCN al baño y la velocidad de difusión fue 10 veces más elevada que antes. Las sustancias añadidas al baño sirvieron para formar un ión complejo $[\text{FeLi}(\text{CN})_5]^-$ mediante iones de litio que se difunden a partir del vidrio.

10

Ejemplo 12.

Se tomó una plancha de vidrio de la misma composición que la utilizada en el ejemplo 11 y se puso en contacto con una mezcla de vapores contentiva en peso de 50 % H_2O , 40 % H_2SO_4 y 10% HF , estando la mezcla a la temperatura de 650°C. En estas condiciones, los iones de hidrógeno se difunden en el vidrio, sobre el cual tienen un efecto análogo al que resulta de la difusión de iones de litio en un vidrio sódico.

15

En una prueba comparativa, el grado de difusión fue aumentado de manera significativa añadiendo a la atmósfera de vapores en cuestión una cantidad de oxígeno tal que la presión parcial del oxígeno fuera igual a 1/100 de la presión total de la mezcla de vapores.

20

Ejemplo 13.

25 Se cubrió una plancha de vidrio de la misma composición que la utilizada en el ejemplo 11, por una masa pastosa, sobre una de sus caras, masa que comprendía en peso 50 % de grafito, 20 % Na , 20 % NaCl , 5 % KNO_3 , 5 % CaCl_2 . A 300°C, el trueque de iones se produce muy rápidamente entre el vidrio y la cobertura. Se ha comprobado que el grado de difusión era igual a aproximada-

30



mente 5 veces el que se observó en una prueba comparativa en la que reinaban las mismas condiciones, con la única excepción de que el medio que revestía el vidrio comprendía sólo grafito, sodio, cloruro de sodio y nitrato de potasio.

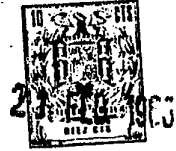
5

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes



REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento de objetos de vidrio o de cerámica para el refuerzo de sus propiedades físicas y/o químicas, que son modificadas al obligarse a iones, átomos o moléculas a difundirse por tal material a partir de un medio sensiblemente homogéneo en contacto con el mismo y compuesto de una mezcla de diferentes elementos, de modo tal que por lo menos uno de estos elementos proporcione los iones, átomos o moléculas que se difunden en el citado material y que en las condiciones que prevalecan, 10 la resistencia opuesta a la difusión por la barrera de difusión en la cara de contacto entre el mencionado material y el medio, sea más débil que la que se observaría si el medio estuviera compuesto enteramente de uno o de los citados constituyentes que proporcionan estos iones, átomos o moléculas.
- 15 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el cual iones procedentes de dicho medio se difunden en el vidrio y en el que se difunden iones del vidrio por el medio, traduciéndose el trueque de iones en la producción o el aumento de cargas de compresión en una o varias capas superficiales del vidrio. 20
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 2, en el cual el vidrio es un vidrio calcosódico ordinario.
4. Procedimiento conforme a la reivindicación 2, en el cual el vidrio es un vidrio borosilicatado.
- 25 5. Procedimiento conforme a la reivindicación 2, en el que el vidrio es un vidrio sílico-aluminoso.
6. Procedimiento conforme a una por lo menos de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho medio homogéneo o prácticamente homogéneo se compone de elementos fundidos.
- 30 7. Procedimiento conforme a una por lo menos de las



reivindicaciones precedentes, en el cual los iones de metales alcalinos se difunden de dicho medio por el indicado material.

5

8. Procedimiento conforme a una por lo menos de las reivindicaciones precedentes en el que dicho medio comprende un compuesto que proporciona iones halogenados.

9. Procedimiento conforme a una por lo menos de las reivindicaciones precedentes en el que el citado medio comprende un compuesto de metal alcalino-térreo.

10

10. Procedimiento según la reivindicación 9 en el que dicho medio comprende un compuesto que proporciona iones de calcio o magnesio.

11. Procedimiento conforme a una por lo menos de las reivindicaciones precedentes en el que dicho medio comprende un compuesto que acidifica o aumenta la acidez del medio.

15

12. Procedimiento según la reivindicación 11 en el que dicho medio comprende por lo menos un ácido fuerte o una sal ácida.

20

13. Procedimiento conforme a una por lo menos de las reivindicaciones precedentes en el que se difunden los iones desde dicho material al medio y en el que dicho medio comprende un compuesto que proporciona iones, mostrando una afinidad hacia los iones que se difunden desde el material.

25

14. Procedimiento conforme a la reivindicación 13 en el que el citado medio comprende por lo menos un elemento que proporciona átomos o iones, formando complejos con por lo menos un ión que se difunde fuera del material.

30

15. Procedimiento conforme a la reivindicación 14, en el que dicho elemento suministra átomos o iones pertenecientes al grupo siguiente: Fe, Co, Ni, NH_4^+ , CN^- .

16. Procedimiento conforme a una por lo menos de



las reivindicaciones precedentes, en el cual iones de una valencia superior a 1 se difunden del medio a dicho material, y en el que este medio comprende un elemento que modifica el estado normal de valencia de tales iones.

5

17. Procedimiento conforme a la reivindicación 16, en el que dichos iones de una valencia superior a 1 comprenden iones del elemento del grupo IIB de la Tabla periódica.

10

18. Procedimiento conforme a una por lo menos de las reivindicaciones precedentes, en el que la indicada difusión de los iones es favorecida por un campo eléctrico y en el que el medio comprende un elemento que crea en dicho material unos canales preferentes de difusión.

15

19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita; "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE OBJETOS DE VIDRIO O DE CERAMICA PARA EL REFUERZO DE SUS PROPIEDADES FISICAS Y/O QUIMICAS".

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitrés páginas mecanografiadas.

Madrid, 21 febrero 1.968

BERNARDO UNGRÍA

P.p.

25

30