

353065 23



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: GLAVERBEL.

Residencia: 166, Chaussée de la Hulpe, WATERMAEL-BOITSFORT,  
Bélgica.

Enunciado: "UN PROCESO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA  
TEMPLAR QUIMICAMENTE UN CUERPO DE MATERIAL VI-  
TREO O VITRO-CRISTALINO".

Prioridad: de las solicitudes de patentes luxemburguesas nº  
53.499 del 24 de Abril de 1967; nº 53.554 del 28 de  
Abril de 1967; nº 54.400 del 30 de Agosto de 1967  
y de la solicitud de patente británica nº 14.287/68  
del 25 de Marzo de 1.968.



Este invento se refiere a procesos y aparatos para templar material vítreo y vitro-cristalino.

Es conocido que el vidrio puede ser endurecido mediante un tratamiento de temple térmico. El temple térmico implica el calentamiento y subsiguiente enfriamiento rápido del vidrio para establecer fuerzas de compresión en las capas exteriores del mismo como consecuencia del más rápido enfriamiento de dichas capas. El temple térmico no puede ser aplicado a chapas de vidrio muy finas, e incluso para chapas más gruesas tal temple produce deformaciones inevitables, así como también defectos ópticos. Los parabrisas fabricados de vidrio termicamente templado tienden, si se rompen, a dividirse en fragmentos tales que la visibilidad queda reducida muy sustancialmente.

También es conocido que el vidrio puede ser templado químicamente haciendo que iones de metales penetren en las capas exteriores del vidrio desde un medio de contacto bajo condiciones apropiadas. Pueden distinguirse dos tipos de proceso de temple químico. En un tipo, tiene lugar un intercambio iónico entre el vidrio y el medio de contacto a una temperatura suficientemente elevada para que se produzca la relajación de fuerzas en el vidrio y que los iones que penetren en el vidrio sean tales que confieran un bajo coeficiente de dilatación térmica sobre las capas exteriores del vidrio. En el otro tipo de proceso de temple químico, iones de las capas exteriores del vidrio son sustituidos por iones más grandes y el intercambio iónico se efectúa mientras las capas exteriores del vidrio están a una temperatura por debajo del punto de recocido (que corresponde a una viscosidad de  $10^{13,2}$  poises) de forma que no se producirá la relajación de fuerzas.

Aunque sea posible mediante un proceso de temple químico conseguir elevadas fuerzas de compresión en las superfi-



5 cics del vidrio (más elevadas de hecho que las que pueden conseguirse por el temple térmico) el espesor de las capas exteriores del vidrio en las que aparecen las fuerzas de compresión es muy fino y el desnivel de las fuerzas de compresión detras de las superficies del vidrio es consecuentemente mucho mas agudo que el desnivel de las fuerzas de compresión en un vidrio templado terminamente. Para determinados propósitos, éste desnivel agudo constituye una desventaja a causa de las características de la rotura del vidrio templado.

10 Se ha comprobado que pueden obtenerse desniveles más escasos de fuerzas de compresión que los que hasta ahora se han conseguido por temple químico, realizando el proceso en un campo eléctrico si la dirección positiva-negativa del campo es invertida por lo menos una vez. El invento puede ser aplicado para templar materiales vitro-cristalinos así como también materiales completamente vítreos.

20 De acuerdo con el presente invento, en el temple químico de un cuerpo vítreo o vitro-cristalino, o de parte de dicho cuerpo, mediante un proceso que implique la entrada de iones en por lo menos una superficie del cuerpo desde un medio de contacto en intercambio por otros iones, se hace que tal intercambio iónico tenga lugar bajo la influencia de un campo eléctrico que se extiende a través de la superficie intermedia entre cuerpo y medio, y la polaridad del campo es invertida por lo menos una vez, de forma que  
25 primero uno y despues el otro del cuerpo y del medio, esté a un potencial eléctrico más elevado.

30 El invento puede realizarse mediante la puesta en contacto de las superficies opuestas de una chapa de vidrio con cantidades de medios ionizados de la misma o de diferentes composiciones, estando dichas cantidades electricamente aisladas entre sí y



en contacto con diferentes electrodos, e invirtiendo la polaridad eléctrica de los electrodos por lo menos una vez. Alternativamente, un electrodo sólido, por ejemplo metálico, puede ser situado en contacto directo con una superficie de una chapa de vidrio en tanto que  
5 la otra superficie está en contacto con un medio ionizado que está en contacto con el segundo electrodo, invirtiendose la polaridad de los electrodos por lo menos una vez. Bajo tales circunstancias, aparecen cambios sustanciales en las partes de la chapa, y y ambas superficies de la chapa quedan así preparadas para que el ulterior  
10 temple químico de dichas superficies pueda obtenerse cuando se apliquen sucesivamente una o más inversiones suplementarias de la polaridad.

El invento se describirá despues como aplicado principalmente al vidrio, para evitar la referencia repetida al material  
15 vitro-cristalino.

El efecto obtenible por el proceso es sorprendente. No se esperaba que la inversión de la polaridad de un campo eléctrico superpuesto dejase por lo menos parte del vidrio en una condición sustancialmente diferente de su condición original. La extensión en  
20 que el fenómeno del intercambio iónico es influenciado por el campo eléctrico depende, entre otros factores, de la duración y duraciones relativas de las diferentes fases del campo y de los valores y valores relativos de los voltajes del campo en las sucesivas fases. Cualquiera que pueda ser la selección de tales factores, una ventaja  
25 se consigue, y en particular son obtenibles inferiores desniveles de fuerzas según se mostrará despues, que los que pueden obtenerse sin una inversión de la polaridad. En el caso de un vidrio ordinario de sosa-cal, se han obtenido buenos resultados utilizando un campo de 10-20 voltios mientras el vidrio está a una temperatura de de 500°C.  
30



Las sucesivas fases de un proceso de acuerdo con el invento, es decir, las fases de diferente polaridad de campo en relación con la orientación del vidrio y con el medio de contacto en el campo eléctrico, pueden ser de diferente duración y/o de diferente intensidad de campo eléctrico.

Una ventaja importante ha de obtenerse si el invento se realiza de forma que en una fase exista un campo eléctrico a través de la superficie intermedia vidrio/medio con el potencial eléctrico más alto en el lado del vidrio de dicha superficie intermedia para inducir un movimiento de cationes fuera y lejos del vidrio, y una fase siguiente en la que exista un campo eléctrico a través de dicha superficie intermedia con el potencial eléctrico más alto en el lado del medio de la misma, para inducir el movimiento de cationes al interior del vidrio desde el mencionado medio.

Pruebas comparativas aplicando solamente una inversión de polaridad, siendo las primera y segunda fases de duración relativamente larga, han demostrado que la aplicación de primeramente un potencial positivo y después de un potencial negativo en el lado del vidrio de la superficie intermedia entre vidrio y medio, no es en todo equivalente a la aplicación primeramente de un potencial negativo y después de un potencial positivo en el lado del vidrio de la superficie intermedia.

De hecho, independientemente de los cambios que puedan ocurrir en una u otra parte de la chapa influenciados por el campo eléctrico (por ejemplo, una cara y un borde, o una u otra cara), se ha comprobado que si existe solamente una inversión de polaridad, un temple químico mejorado, que resulta en un mas escaso desnivel de las fuerzas de compresión, puede solamente conseguirse cuando el lado del vidrio de la superficie intermedia entre vidrio y medio es puesto a un potencial eléctrico más bajo después



de que la misma ha sido puesta a un potencial eléctrico más elevado. Ningún mejoramiento del temple químico ha sido observado en aquella parte de la chapa de la que el lado del vidrio de la superficie intermedia entre vidrio y medio está primero a un potencial más bajo y despues a un potencial más alto, con relación al potencial en el lado del medio de la superficie intermedia. Sin embargo, en el último caso se ha comprobado que la mencionada parte de la chapa está preparada para un temple mejorado, el cual puede conseguirse poniendola de nuevo (en una tercera fase) en una condición en que el lado del vidrio de la superficie intermedia esté a un potencial más bajo que el lado del medio. Tambien se ha observado que en cualquier caso la primera fase no tiene efecto perjudicial alguno sobre las dos fases consecutivas.

Quando se utiliza más de una inversión de la polaridad, o incluso inversiones de alta frecuencia, el desnivel más escaso de las fuerzas de compresión es debido a los sucesivos pares de fases en que el lado del vidrio de la superficie intermedia entre vidrio y medio está al potencial más alto en la primera fase del par pero al potencial más bajo en la segunda fase del par.

Preferiblemente el invento es aplicado mediante el establecimiento del campo eléctrico entre cantidades de medio ionizado que hacen contacto con dos zonas superficiales del cuerpo de vidrio, por ejemplo las dos superficies opuestas de una chapa de vidrio. Particularmente, puede hacerse uso del efecto de una sola inversión de la polaridad, por ejemplo, para templar un parabrisas de vehículo de forma que las superficies exterior e interior del parabrisas qucaen bajo diferentes fuerzas de compresión.

La interdifusión de iones puede tener lugar entre una superficie de vidrio y un medio líquido que forma un recubrimiento sobre tal superficie o un baño en el que la superficie del vidrio



es sumergida, o entre la superficie del vidrio y un medio gaseoso. Los medios líquidos adecuados incluyen soluciones acuosas de electrolitos, pero se prefieren los medios que comprenden una sal o sales en fusión.

5 Las fases de polaridad diferente del proceso pueden estar separadas por un intervalo de tiempo o seguir inmediatamente una a otra.

10 En todos los procesos de acuerdo con el invento, es preferible que la inversión de la dirección positiva-negativa del campo a través de la superficie intermedia sea repetida una o mas veces. Así, es posible aplicar un potencial continuamente de alterna, por ejemplo, a una frecuencia de aproximadamente 10 periodos por segundo, o invertir repetidamente la polaridad de los electrodos, dejando un intervalo de tiempo entre las fases sucesivas del proceso, de forma que la difusión de los iones que han emigrado al interior del vidrio pueda continuar sin ayuda para reducir el consumo de energía. Existe una ventaja en la repetición de la inversión de la polaridad porque el desnivel de las fuerzas de compresión puede hacerse todavía menos agudo en un tiempo muy corto. Pueden utilizarse campos de muy alta frecuencia, por ejemplo, campos con frecuencias del orden de los 100.000 periodos por segundo. El uso de tales frecuencias muy altas tiende a reducir el tiempo del tratamiento y a ocasionar un temple muy homogéneo de la superficie tratada del vidrio.

25 El invento está proyectado principalmente, pero no exclusivamente para utilizar en los procesos de temple químico que implican la interdifusión de iones de metales alcalinos o de metales alcalinos terrosos. El invento puede ser aplicado con particular ventaja en el tratamiento de vidrios de composición ordinaria, es decir, de vidrios formados con constituyentes baratos facilmen-

30

23 ABR



te disponibles, por ejemplo, sílice, sosa, cal y feldespato. Así, tales vidrios pueden ser templados ocasionando que iones de litio se difundan en el vidrio para sustituir a iones de sodio, a una temperatura por encima del punto de recocido del vidrio, o que iones  
5 de potasio puedan ser obligados a difundirse en el vidrio para sustituir a iones de sodio, a una temperatura por debajo del punto de recocido. Sin embargo, mediante la aplicación de un campo eléctrico de acuerdo con el invento la sustitución de iones se produce a una mayor profundidad desde la superficie del vidrio. Esta ventaja  
10 es particularmente aparente cuando se comparan los procesos que implican la sustitución de iones de potasio por iones de sodio, realizada sin la ayuda de un campo eléctrico de alterna. En ausencia de tal campo, los iones de potasio normalmente penetran no mas allá de unas pocas centésimas de micrón en el vidrio. Mediante la  
15 aplicación de un campo eléctrico de alterna, los iones de potasio pueden ser forzados a penetrar a una profundidad considerablemente mayor.

De acuerdo con determinadas realizaciones preferidas del invento, relacionadas con la sustitución de determinados iones  
20 por iones de mayor tamaño por debajo del punto de recocido del vidrio, se utiliza un medio que a la temperatura de la operación proporciona no solamente los iones más grandes sino tambien una menor proporción de iones que son más pequeños que los iones que van a ser sustituidos. La ventaja de ésta característica puede ser ilustrada  
25 mediante referencia a un importante ejemplo, es decir, la sustitución de iones de sodio por iones de potasio facilitados por un medio que tambien proporciona una menor proporción de iones de litio a la temperatura del tratamiento. Cuando las líneas del campo de un campo eléctrico de alterna pasan a través de la superficie  
30 intermedia, ocasionando un movimiento oscilatorio de los cationes,



los iones de litio altamente móviles penetran inicialmente más profundamente en el vidrio que los iones de potasio en las fases en que el medio está al potencial más alto. Sin embargo, los iones de sodio llegan a ser sustituidos eventualmente por iones de potasio en las capas del vidrio donde los iones de sodio fueron inicialmente sustituidos por iones de litio. En tal proceso, los resultados requeridos pueden ser acelerados disponiendo las fases cuando el medio está a un potencial más bajo de duración más larga y/o de mayor intensidad de campo que las otras fases.

Se ha comprobado que durante un tal proceso, varias sustancias pueden ser forzadas a difundirse en el cuerpo de vidrio en un estado atómico o molecular si las mismas se encuentran presentes en el medio que proporciona los iones que se difunden en el vidrio.

El proceso puede ser promovido mediante sometimiento del cuerpo vítreo o vitro-cristalino a la acción de unas ondas ultrasónicas durante por lo menos parte del tiempo durante el que se produce el intercambio iónico bajo la influencia del campo eléctrico. Las ondas ultrasónicas promueven la penetración iónica en el cuerpo. Este efecto es particularmente perceptible y por tal razón particularmente ventajoso en el caso de que iones grandes tales como iones de un metal alcalino terroso hayan de ser introducidos en el cuerpo. Normalmente, los iones de los elementos alcalinos terrosos no penetran en el cuerpo tan fácilmente como los iones pequeños, tales como los iones de litio o protones. Incluso si el medio contiene iones pequeños además de los iones más grandes de forma que la difusión de los iones grandes es ayudada como previamente se describió, la cantidad de iones más pequeños que penetren en el cuerpo será ordinariamente mucho mayor que la cantidad de iones más grandes que penetren en el cuerpo, incluso si el medio con-



tiene solamente una proporción relativamente pequeña de los iones más pequeños. Sin embargo, si el intercambio iónico tiene lugar mientras el cuerpo está sometido a la inversión de polaridad y a las ondas ultrasónicas, la difusión de los iones más grandes en el cuerpo es mejorada en comparación con la difusión de los iones más pequeños. La velocidad de la difusión parece estar comparativamente incrementada en una mayor amplitud según sean mas grandes los iones. Así, el efecto de las ondas ultrasónicas es particularmente marcado en el caso de los iones de calcio, bario y estroncio, y tambien para los iones de cesio y rubidio, pero su efecto sobre la difusión de iones de potasio, sodio y litio y protones, es progresivamente menor en tal órden. Este efecto específico de las ondas ultrasónicas es detectable a las frecuencias de onda de 10.000 a 16.000 periodos por segundo y puede ser facilmente medido a frecuencias de onda de por encima de los 16.000 periodos por segundo y llega a ser más fuerte con frecuencias incrementadas, que pueden exceder de los 10 millones de periodos por segundo. La cantidad de iones que penetran en el cuerpo por unidad de tiempo bajo la influencia de las ondas ultrasónicas de una frecuencia determinada, aumenta con la potencia de las ondas de acuerdo con una ley aproximadamente logarítmica como más adelante se demostrará con ejemplos. En general, la potencia de las ondas deben ser por lo menos del órden de 0,1 watio por  $dm^2$ .

Las ondas ultrasónicas pueden ser propagadas perpendicularmente a la superficie intermedia o superficies intermedias a través de las cuales se producen las emigraciones iónicas. Cuando así se propagan, las ondas tienden a extender el fenómeno del intercambio iónico más profundamente en el cuerpo sometido al tratamiento, con lo que se promueve adicionalmente una reducción del desnivel de las fuerzas. Por otra parte, si las ondas son propaga-



das paralelas o sustancialmente paralelas con una superficie inter-  
media a través de la cual tiene lugar el intercambio iónico, las  
ondas tienden a contrarrestar o reducir la tendencia normal a que  
el intercambio iónico se haga más lento después de que una deter-  
5 minada cantidad de iones han penetrado en el cuerpo desde el medio  
de contacto, incluso aunque puedan tomarse medidas para mantener  
en el mencionado medio una concentración adecuada de los iones a  
ser cedidos al cuerpo. Este efecto beneficioso de la propagación  
de las ondas paralela con la superficie intermedia, aumenta en pro-  
10 porción según es mayor la frecuencia y potencia de las ondas ultra-  
sónicas. Si se desea, las propagaciones de las ondas perpendicular  
y paralela con la superficie intermedia pueden ser superpuestas,  
o utilizadas durante periodos sucesivos durante el temple químico  
del cuerpo o de cualquier parte del mismo en particular. Sin embar-  
15 go, en interés de la economía, es mejor confiar unicamente en la  
propagación de las ondas paralela con la superficie intermedia,  
cuando se desea vencer la "fatiga", es decir, la tendencia a que  
el intercambio iónico se haga más lento.

Mediante la realización de un proceso de acuerdo  
20 con el invento mientras el cuerpo sujeto al tratamiento está sometido  
a la acción de ondas ultrasónicas, se hace posible modificar  
un cuerpo vítreo o vitro-cristalino de forma que las capas exterior-  
res del mismo esten bajo fuerzas de compresión debido a la intro-  
ducción tanto de iones grandes, tales como iones de rubidio o ce-  
25 sio, o iones de metales alcalinos terrosos tales como iones de cal-  
cio o estroncio, como de iones más pequeños tales como de litio o  
sodio, siendo la concentración de los iones más grandes sustancial-  
mente mayor que la concentración de los iones más pequeños.

Las ondas ultrasónicas pueden ser producidas, por  
30 ejemplo, mediante métodos de electroestricción o piezoeléctricos,

23 ABR 1968



o por medio de generadores transductores de titanato de bario. Sin embargo, para la producción de muy altas frecuencias, pueden utilizarse métodos de magnetoestricción, mediante la superposición de un campo magnético continuo y un campo magnético de alta frecuencia que vibre a la frecuencia específica, por ejemplo, de una chapa de metal dispuesta paralela con la superficie intermedia entre cuerpo y medio, o a la frecuencia específica de una varilla, por ejemplo, una varilla de níquel, dispuesta junto a un borde del cuerpo. En el último caso, suponiendo que el cuerpo es plano, por ejemplo una chapa de vidrio plano, las ondas supersónicas serán propagadas sustancialmente paralelas con la superficie del artículo. Si el artículo está en contacto con una fina capa de metal, pueden producirse ondas de las que la frecuencia es igual o cercana a la frecuencia específica de la capa fina, o un múltiplo de la misma, o de las que la frecuencia sea igual o cercana a la frecuencia específica del sustrato y la capa de recubrimiento.

Los procesos de acuerdo con el invento pueden ser aplicados para templar una parte o partes de un cuerpo vítreo o vitro-cristalino, por ejemplo una parte o partes de una chapa de vidrio tal como un parabrisas plano o curvado, o de un artículo de vidrio hueco. La colocación y forma de los electrodos pueden seleccionarse para ajustarse a la forma del artículo y a otras circunstancias. El proceso de temple puede limitarse a cualquier periodo determinado de tiempo a zonas pequeñas estrechamente espaciadas, y uno o ambos electrodos pueden moverse a una zona o zonas diferentes a intervalos de tiempo, de forma que las diferentes zonas sean sucesivamente tratadas bajo la influencia de un campo eléctrico del que por lo menos una vez es invertida la polaridad.

En la fabricación de parabrisas para vehículos, algunas veces es útil limitar el proceso de temple a una o más zonas

23 AB



marginales alrededor de un "área de seguridad de visión" del para-  
brisas. En el temple de la zona o zonas marginales, un electrodo  
puede ser situado en un medio ionizado en contacto con dicha zona  
o zonas y otro u otros electrodos pueden situarse contra un borde  
5 del parabrisas, de forma que las líneas del campo eléctrico pasen  
a través de la zona o zonas sobre la superficie o superficies del  
vidrio y se extiendan a lo largo del vidrio hasta el electrodo en  
el borde de la chapa. En éste caso, el vidrio debe ser suficiente-  
mente calentado para ser electricamente conductor y el borde de  
10 la chapa debe ser positivo por lo menos una vez, negativo entonces  
con respecto al electrodo situado en el medio ionizado. La interdi-  
fusión de iones en una superficie de una chapa o pared, por ejem-  
plo la pared de un artículo hueco, en una zona o zonas determina-  
das, puede tener lugar en un campo eléctrico establecido entre un  
15 electrodo que hace contacto con el medio en la mencionada zona o  
zonas y un electrodo en contacto con el lado opuesto de la chapa  
o pared en la zona de tratamiento. Alternativamente, el campo e-  
léctrico puede ser establecido entre electrodos situados en el  
mismo lado de la chapa o pared, según mas adelante se demostrará  
20 mediante ejemplos. En tal caso, la superficie entre las zonas de-  
be estar electricamente aislada, de forma que las líneas del campo  
eléctrico penetren en la chapa o pared, con lo que se profundiza  
el efecto de endurecimiento.

Pueden ser templadas diferentes zonas de un artícu-  
25 lo en una forma similar bajo la influencia de diferentes pares de  
electrodos y el temple puede tener lugar en diferentes zonas si-  
multaneamente o sucesivamente. Alternativamente, el temple de di-  
ferentes zonas puede producirse bajo la influencia de campos eléc-  
tricos establecidos entre cada uno de dos o mas electrodos y un  
30 electrodo común. Cuando se templen diferentes zonas pueden utili-



zarse, si se requiere, medios de distinta naturaleza química o concentración en las diferentes zonas. También pueden obtenerse diferentes efectos, mediante el tratamiento de distintas zonas a diferentes temperaturas.

5                   Mediante la realización de un proceso de acuerdo con el invento para templear diferencialmente distintas zonas de un cuerpo vítreo o vitro-cristalino, por ejemplo un parabrisas para vehículo, es decir, para obtener un temple que varíe en grados de una zona a otra, con objeto de transmitir al vidrio especiales características de rotura, el cuerpo puede ser sometido a la acción de  
10 ondas ultrasónicas que difieran en frecuencia y/o en intensidad de una zona a otra de tratamiento. Mediante éste medio, una sucesión de pequeñas superficies del cuerpo pueden ser alternativamente enriquecidas de iones de diferentes diámetros.

15                   Es posible que la interdifusión se produzca simultáneamente en diferentes superficies del vidrio o en diferentes zonas superficiales del mismo, desde medios de diferente forma. Así, una superficie de una chapa de vidrio puede estar en contacto con un baño de sales en fusión y la otra superficie puede soportar un  
20 recubrimiento de sales en fusión, y la difusión de los iones en el vidrio puede tener lugar desde los dos medios bajo la influencia de un campo eléctrico común de alterna.

                  Un área determinada de un artículo puede ser tratada progresivamente produciendo un movimiento relativo entre el artículo y por lo menos uno de los electrodos, de forma que las sucesivas zonas sean sucesivamente atravesadas por el campo eléctrico.  
25

                  El efecto de temple está influenciado por la intensidad del campo eléctrico que, a su vez, está influenciado por la  
30 distancia entre los electrodos. Durante un temple progresivo de u-

23 ABR



na determinada área de un artículo, tal como anteriormente se refirió, puede por lo tanto conseguirse un temple diferencial dentro de dicha área mediante el desplazamiento de un par de electrodos de forma que su espaciamiento varíe según se continúa el tratamiento.

5

A fin de permitir que sea realizado un temple progresivo sobre una determinada área de un artículo, es conveniente utilizar un aparato que comprenda por lo menos un par de electrodos, en que por lo menos uno de ellos sea hueco y que permita que cantidades del medio que proporciona los iones que han de ser difundidos en el artículo, sean suministradas a la superficie del artículo a través de tal electrodo. El invento incluye cualquier aparato adecuado para utilizar en el temple químico de vidrio o de material vitro-cristalino, comprendiendo un par de electrodos, por lo menos uno de los cuales está formado según se especificó anteriormente, y medios con los que puede establecerse un campo de polaridad alterna entre los electrodos. Una ventaja de un tal aparato es que la composición de un medio líquido que proporcione los iones para su difusión en un artículo, puede ser modificada durante el tratamiento, por ejemplo, a fin de contrarrestar el empobrecimiento o el enriquecimiento del medio en determinados iones durante el curso del proceso. El invento también incluye cualquier aparato adecuado para utilizar en el temple químico de un cuerpo de vidrio o vitro-cristalino, que comprenda un par de electrodos, medios con los que pueda establecerse un campo eléctrico de polaridad alterna entre los electrodos, mientras éstos últimos están en contacto con cantidades de medios ionizados en contacto con zonas superficiales de un cuerpo a ser templado, y medios para someter dicho cuerpo a la acción de ondas ultrasónicas.

10

15

20

25

30

Preferiblemente, un aparato de acuerdo con el inven-



to comprende electrodos montados para un movimiento predeterminado en relación con la superficie de un artículo durante el tratamiento. Es una ventaja utilizar un tal aparato para tratar progresivamente una determinada superficie del artículo. Mediante tal aparato puede ser tratado un artículo con superficies curvadas, sin necesidad de electrodos especialmente conformados. Las superficies de los electrodos pueden ser muy pequeñas, por ejemplo de 1 cm<sup>2</sup>. Los electrodos pueden estar montados de forma que los mismos se muevan en una relación mútua de una forma predeterminada como función de otro componente del movimiento con respecto a la superficie de un artículo.

El invento será ahora ilustrado mediante varios ejemplos, en algunos de los cuales se hace referencia a los adjuntos dibujos esquemáticos. En dichos dibujos, las Figura 1 y 2 son vistas en planta y en alzado respectivamente de un aparato de acuerdo con el invento y la Figura 3 representa una etapa en el temple químico de una chapa de vidrio por medio de otra forma de aparato.

Ejemplo 1

Un disco de material vitrocerámico hecho de la siguiente composición en peso: Li<sub>2</sub>O el 15%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el 10%, SiO<sub>2</sub> el 50%, CaO el 10%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el 8%, TiO<sub>2</sub> el 7% y con un diámetro de 90 cm. fué situado sobre un soporte (2) en un aparato que se muestra en las Figuras 1 y 2. Este aparato incluye un dispositivo rotativo (3) que comprende un tubo aislador (4) compuesto de tres secciones (4', 4'' y 4''') que están ajustadas en unos aros metálicos (5 y 6). Las secciones 4'' y 4''' y los aros (5 y 6) giran juntos para accionar los brazos (7 y 8) a través de un motor (que no se muestra). Los aros (5 y 6) están conectados a un generador de corriente continua de 80 voltios por medio de unas escobillas (9 y 10). Un medio, (que no se muestra) hace que los brazos (7 y 8) se muevan gradualmente en

23 ABR



5 sus planos horizontales, con relación a los aros (5 y 6), cuando los brazos y los aros giran alrededor del eje vertical del tubo (4). Mediante éste movimiento gradual, dos electrodos (11 y 12) respectivamente soportados por los brazos 7 y 8, se mueven gradualmente hacia el mencionado eje. Los electrodos son electrodos huecos de grafito, cuyas perforaciones (13 y 14) son de 5 mm. de diámetro y soportan unos depósitos (15 y 16). Antes de ajustar el aparato a la rotación, El dispositivo 3 fué descendido sobre el disco vitrocerámico (1) de forma que ocupó la posición ilustrada en la que el eje del tubo (4) coincide con el centro del disco (1).

10 El disco (1) fué mantenido a una temperatura de 300°C. Los depósitos (15 y 16) fueron llenados con una mezcla de un 2% en peso de  $\text{LiNO}_3$  y de un 98% en peso de  $\text{KNO}_3$ , que se descargaba a través de las perforaciones (13 y 14) de los electrodos, mientras los electrodos (11 y 12) pasaban sobre la superficie del disco (1) en un movimiento circular. Los electrodos (11 y 12) hicieron veinte revoluciones cada tres minutos. A través de los contactos de escobillas la polaridad de los electrodos era invertida automáticamente después de cada 180° de rotación alrededor del eje del tubo (4), y después de diez revoluciones completas de los electrodos, los mismos fueron movidos radialmente hacia dentro mediante el mecanismo de graduación (que no se muestra) en una extensión tal que el segundo recorrido anular (21) trazado por los electrodos sobre el disco (1) se superpuso al primer recorrido (20) según se marca en la Figura 1.

Los movimientos rotacional y de graduación continuaron hasta que los electrodos (11 y 12) estuvieron cerca de los aros (5 y 6). El lado opuesto del disco fué tratado en la misma forma.

Mediante el tratamiento, el disco fué endurecido en el área repasada por los electrodos. En tal área, el disco tenía

23 ABR.



una resistencia tensil de más de 100 kg/mm<sup>2</sup>. En el área circular central, con un diámetro que apenas excedía del de los aros (5 y 6), la resistencia tensil del disco era solamente de 23 kg/mm<sup>2</sup>. La dureza superficial en la escala Mohs de la zona endurecida era mayor que la de la zona central sin endurecer.

5 Se realizó otra prueba, utilizando el mismo aparato, en la que los electrodos hicieron solamente una revolución en diez minutos, al término de aquel periodo fué examinado el disco. En la prueba, cada punto sobre la zona circular repasada por los  
10 electrodos fué pasado primeramente por un electrodo y despues por el otro electrodo. Sin embargo, el tratamiento no fué el mismo para todos los puntos porque los puntos situados a la mitad de la zona circular fueron pasados por el electrodo negativo y despues por el electrodo positivo, en tanto que la otra mitad de la zona  
15 fué sometida a la sucesión contraria. Se comprobó que la media zona que había sido primeramente positiva y despues negativa con respecto al medio en fusión, habia llegado a templarse con un escaso desnivel de fuerzas de compresión, en tanto que la otra media zona que habia sido primeramente negativa y despues positiva con  
20 respecto al medio en fusión no mostró un mejoramiento tan grande. Los mismos resultados se obtuvieron con pruebas ulteriores realizadas con los electrodos diferencialmente espaciados, de forma que pasasen por otras áreas circulares del disco, por ejemplo el borde, haciendo los electrodos nuevamente una sola revolución. En una prue-  
25 ba más, los electrodos fueron girados en mas de una revolución, de forma que la parte del disco que habia sido primeramente negativa y despues positiva, fué entonces, en una tercera fase, nuevamente negativa. En tal caso se comprobó que ésta zona llegó a templarse de la misma forma que una zona que habia sido primeramente posi-  
30 va y despues negativa con respecto al medio en fusión.



Ejemplo 2

Una chapa de vidrio (31) (Figura 3), que media 1m x 0,8 m x 0,005 m. y que soportaba un recubrimiento sólido (33) de 0,5 mm. de espesor y compuesto de una mezcla de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{MgNO}_3$ ,  
5 fué templada en un aparato que comprendía un depósito estrecho (30) conteniendo una cantidad de un medio (32) compuesto de una mezcla de  $\text{LiHSO}_4$  y  $\text{KNO}_3$ .

El aparato utilizado comprendía también un cilindro poroso (34) con aproximadamente la misma anchura que la chapa (31).  
10 La chapa de vidrio fué situada en el medio (32), el cilindro poroso 34 se mantuvo suministrado con  $\text{KNO}_3$  puro a  $350^\circ\text{C}$  y fué rodado, por medios que no se muestran, en un movimiento de vaivén a lo largo de la superficie superior recubierta de la chapa de vidrio. A las temperaturas prevaecientes, el medio (32) en el interior del depó-  
15 sito (30) estaba en fusión pero la capa de recubrimiento (33) sobre la chapa de vidrio permaneció sólida. El contacto de rodadura del cilindro (34), cargado con  $\text{KNO}_3$  en fusión, se mantuvo con el recubrimiento (33) durante media hora. Al término de tal tiempo, se comprobó que el endurecimiento del vidrio estaba limitado a ca-  
20 pas muy superficiales de la chapa. Entonces fué repetido el proceso con el medio (32) y el cilindro (34) conectados a un generador de corriente alterna (35) que mantuvo un campo eléctrico de 180 voltios y una frecuencia de 200 periodos por segundo a través de las superficies intermedias entre el medio en fusión y la chapa  
25 recubierta en la posición del rodillo. Despues de un tratamiento de solamente 15 minutos a razón de 10 recorridos completos por minuto del cilindro (34), se comprobó que iones de potasio habian penetrado a una apreciable profundidad en la parte superior de la chapa y a una profundidad algo inferior en la parte inferior de  
30 la chapa, con desniveles muy escasos de las fuerzas de compresión.



Nº 353.065

Tambien habian penetrado iones de magnesio en la superficie superior de la chapa. La chapa tratada tenía una resistencia tensil muy mejorada.

5 Otra chapa similar fué tratada en el mismo aparato, pero con un voltaje de alta frecuencia (100.000 periodos por segundo) superpuesto sobre el voltaje original. Una prueba de curvado sobre ésta chapa, despues de su tratamiento, mostró una resistene-  
10 cia a la rotura de  $110 \text{ kg/mm}^2$ . Aparentemente, en ésta segunda prueba el desnivel de concentración de los iones de potasio y de magnesio introducidos en el vidrio fué mucho menos agudo que en el caso anterior, y ello debido posiblemente a la mayor resistencia. Cuando la chapa tratada por la segunda prueba fué forzada a la rotura, la misma se rompió en una multitud de pequeños fragmentos nó cortantes.

15 Ejemplo 3

Un parabrisas de vidrio fué recubierto, excepto en una zona central de "seguridad", con una capa fina compuesta de  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ . En la zona de seguridad, el parabrisas fué recubierto con una fina capa comprendiendo un 80% en peso de  
20 peróxido de rubidio y un 20% en peso de  $\text{NaNO}_3$ . Una estrecha zona que circunda a la zona de seguridad y la divide del área exterior recubierta, fué recubierta por una tira aisladora. El temple químico fué realizado a  $530^\circ\text{C}$  durante 15 minutos mientras se mantenía un campo eléctrico de 30 voltios y 5 periodos por segundo entre  
25 dos electrodos, uno de los cuales estaba en contacto con el recubrimiento sobre la zona de seguridad y el otro de los cuales estaba en contacto con el recubrimiento sobre el área exterior. Iones de potasio penetraron en el vidrio en el área exterior, y tuvo lugar algún endurecimiento de la zona de seguridad, aparentemente  
30 debido al intercambio de iones de rubidio con iones de sodio del



vidrio. La zona aislada no fué endurecida. En pruebas comparativas, se obtuvieron resultados similares a los conseguidos en éste ejemplo, siguiendo el mismo procedimiento pero con campos eléctricos de las siguientes potencias y frecuencias: 30 voltios - 5 periodos por segundo; 20 voltios - 100 periodos por segundo; 10 voltios - 1500 periodos por segundo; 5 voltios - 10.000 periodos por segundo.

Ejemplo 4

Una chapa de vidrio recubierta como la tratada en el Ejemplo 2, fué tratada en el aparato que se muestra en la Figura 3. Durante el temple químico, se burbujeó gas de amoníaco a través del medio (32), a través de una rejilla (que no se muestra), situada en el fondo del depósito. Como en el Ejemplo 2, tuvo lugar una difusión superficial de iones en el vidrio en ausencia del campo eléctrico de alterna. Cuando un campo de corriente alterna de 180 voltios y una frecuencia de 200 periodos por segundo estuvo presente, iones de potasio y de magnesio se difundieron en la chapa como en el Ejemplo 2, es decir, más profundamente y con desniveles más escasos y, además, se comprobó que moléculas de amoníaco habían penetrado en la chapa a la misma profundidad que los iones de potasio. Cuando fué sometida a una fuerza de curvado, la chapa se rompió en fragmentos muy pequeños no cortantes.

Cuando una chapa similar fué tratada de igual manera, pero con un campo eléctrico de 3 voltios y una frecuencia de 100.000 periodos por segundo, la chapa tratada, cuando fué sometida a las fuerzas de curvado, se comprobó tenía una mas elevada resistencia tensil.

Ejemplo 5

Fueron utilizadas chapas de vidrio plano que tenían un espesor de 3 mm. y una composición química en peso como la que se da a continuación:



$\text{SiO}_2$	80%
$\text{B}_2\text{O}_3$	15%
$\text{Na}_2\text{O}$	5%

siendo la viscosidad del vidrio a los  $550^\circ\text{C}$  de  $4 \times 10^{14}$  poises.

5                    Despues de ser precalentadas a  $550^\circ\text{C}$ , las chapas fueron colocadas horizontalmente en un baño de sales en fusión. Las superficies inferiores de las chapas estaban 1 mm. por debajo de la superficie del baño. Las superficies superiores de las chapas fueron entonces recubiertas hasta un espesor de 2 mm. con el mismo medio de sales en fusión, excepto en una zona periférica de 2 cm. de anchura que fué protegida por una estructura adherente al vidrio y que actuaba como un depósito para las sales en fusión. El baño de sales tenía la siguiente composición en peso:

15	$\text{LiCl}$	2%
	$\text{KCl}$	10%
	$\text{RbCl}$	20%
	$\text{CsCl}$	20%
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	28%
	$\text{CaCl}_2$	20%

20                    Unos electrodos de sustancialmente los mismos tamaños que las chapas de vidrio fueron entonces puestos en contacto con las cantidades de sales que hacian contacto con las superficies superiores e inferiores de las chapas y los electrodos fueron conectados a un generador de voltaje alterno de 5 voltios, 20 periodos por segundo. Se realizaron varias pruebas, cada vez sobre 25 10 muestras idénticas, como sigue:

- a) sin ondas ultrasónicas.
- b) con ondas ultrasónicas de 20.000 periodos por segundo y  $0,3 \text{ Watio}/\text{dm}^2$ .
- 30                    c) con ondas ultrasónicas de 100.000 periodos por se-

23



gundo y 0,3 watio/dm<sup>2</sup>.

d) con ondas ultrasónicas de 1.000.000 de periodos por segundo y 0,3 watio/dm<sup>2</sup>.

5 e) con ondas ultrasónicas de 100.000 periodos por segundo y 1 watio/dm<sup>2</sup>.

f) con ondas ultrasónicas de 100.000 periodos por segundo y 5 waticos/dm<sup>2</sup>.

10 En éstos seis tipos de pruebas, se midió la cantidad de los siguientes iones que penetraron en las chapas: Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>. Las cantidades comparativas se muestran en el Cuadro I para cada uno de los anteriores iones durante el primer minuto del tratamiento, referidas a la cantidad de iones por tiempo unitario y por área unitaria.

15 Las ondas ultrasónicas propagadas perpendicularmente con respecto al plano de las chapas de vidrio, fueron producidas por una plancha de acero del mismo tamaño que las chapas de vidrio y dispuesta horizontalmente a 3 cm. por encima de las chapas de vidrio. La plancha de acero estaba soportada en sus cuatro esquinas por barras de níquel cilíndricas y verticales de 10 cm.  
20 de longitud y 2 cm. de diámetro. Los extremos superiores de las barras estaban rigidamente empotrados y unas bobinas alimentadas con una corriente eléctrica, a la frecuencia requerida, fueron devanadas alrededor de las barras.

25

30



23 ABR.



penetraban por minuto permanecía según se establece en el Cuadro I para la prueba c, incluso después de tratamientos más largos de 1 hora.

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

REIVINDICACIONES

1. Un proceso y su correspondiente aparato para templar químicamente un cuerpo o parte de un cuerpo de material ví-  
10 treo o vitro-cristalino, que implica la entrada de iones en por lo menos una superficie del cuerpo desde un medio de contacto en intercambio por otros iones, caracterizándose el proceso porque  
dicho intercambio iónico se verifica bajo la influencia de un cam-  
po eléctrico que se extiende a través de la superficie intermedia  
entre cuerpo y medio y porque la polaridad es invertida por lo -  
15 menos una vez de forma que primero uno y después el otro, del cuerpo y del medio, está al potencial eléctrico más alto.

2. Un proceso según la reivindicación 1, ocasionando que iones de por lo menos un metal emigren desde el vidrio al in-  
terior de un medio en contacto con una superficie del vidrio y -  
20 sean sustituidos por iones de otro metal inicialmente presentes en el medio, caracterizándose porque se establece un campo eléctrico a través de la superficie intermedia entre vidrio y medio con el potencial eléctrico más alto en el lado del vidrio de dicha su-  
perficie intermedia, para inducir un movimiento de cationes fue-  
25 ra y lejos del vidrio y en una subsiguiente fase se establece un campo eléctrico a través de dicha superficie intermedia con el potencial eléctrico más alto en el lado del medio de la misma, - para inducir un movimiento de cationes al interior del vidrio desde el mencionado medio.

30 3. Un proceso según las Reivindicaciones 1 o 2, -

23 ABR



en que el campo eléctrico se extiende entre dos cantidades de medio ionizado en contacto con diferentes superficies o diferentes zonas superficiales del mencionado cuerpo.

5 4. Un proceso según la Reivindicación 3, en que las citadas cantidades de medio ionizado son de diferente composición.

5 5. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que la polaridad del campo es invertida repetidamente.

10 6. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que las fases sucesivas de polaridad son separadas por un intervalo de tiempo.

15 7. Un proceso según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en que las sucesivas fases de polaridad siguen inmediatamente una tras otra.

8. Un proceso según la Reivindicación 7, en que el mencionado campo eléctrico es un campo eléctrico de alterna con una frecuencia de por lo menos 20 periodos por segundo.

20 9. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que el mencionado campo eléctrico se extiende a través de una superficie intermedia entre el citado cuerpo y una cantidad del medio que forma un recubrimiento sobre por lo menos parte de dicho cuerpo y desde el que se difunden iones al interior del cuerpo.

25 10. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que el referido campo eléctrico se extiende a través de una superficie intermedia entre el mencionado cuerpo y una cantidad del medio que forma un baño en el que es sumergido por lo menos parte de dicho cuerpo y desde el que se difunden iones al interior del cuerpo.

30



11. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en el que se difunden iones en el mencionado campo eléctrico desde un medio gaseoso al interior de por lo menos parte del citado cuerpo.

5 12. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en el que es desigual el voltaje del mencionado campo en las sucesivas fases de polaridad del mismo.

10 13. Un proceso para templar químicamente un cuerpo o parte de un cuerpo de material vítreo o vitro-cristalino, en el que diferentes zonas del cuerpo son templadas sucesivamente, cada una de ellas mediante un proceso de acuerdo con las anteriores Reivindicaciones.

15 14. Un proceso según la Reivindicación 13, en el que se produce un movimiento relativo entre dicho cuerpo y por lo menos un electrodo utilizado para establecer un campo eléctrico con inversión de la polaridad, de forma que dicho campo atraviere sucesivamente las citadas zonas templadas del mencionado cuerpo.

20 15. Un proceso según la Reivindicación 14, en el que dos electrodos, entre los que se establece el mencionado campo eléctrico, son movidos en una relación mútua y en relación con el referido cuerpo.

25 16. Un proceso según cualquiera de las Reivindicaciones 13 a 15, en el que la resistencia o alguna otra característica del campo eléctrico es diferente para el temple de las zonas sucesivamente templadas.

30 17. Un proceso según cualquiera de las Reivindicaciones 13 a 16, aplicado para el tratamiento de una chapa o pared vítreo o vitro-cristalina, en que un mencionado campo eléctrico con inversión de la polaridad es generado entre un electrodo que se conserva en contacto con un borde de la mencionada chapa o pa-

23 ABR.



red y un electrodo que se mueve en relación con una superficie de dicha chapa o pared y está en contacto con el medio ionizado que hace contacto con tal superficie.

5 18. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, aplicado para templar un cuerpo o parte de un cuerpo de vidrio de sosa-cal.

10 19. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en el que iones de un metal alcalino penetran en el mencionado cuerpo desde un medio en intercambio por otros iones de metal alcalino.

20 20. Un proceso según las Reivindicaciones 18 o 19, en el que iones de diferente tamaño penetran en el mencionado cuerpo desde dicho medio en un referido campo eléctrico.

15 21. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que átomos o moléculas, así como también iones, penetran en el mencionado cuerpo desde dicho medio, en un referido campo eléctrico.

20 22. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que el mencionado cuerpo es sometido a la acción de ondas ultrasónicas durante por lo menos parte del tiempo en que se produce dicho fenómeno de intercambio iónico.

25 23. Un proceso según la Reivindicación 22, en que las ondas ultrasónicas son propagadas perpendicularmente a la mencionada superficie intermedia entre el cuerpo y el medio.

25 24. Un proceso según las Reivindicaciones 22 o 23, en que las ondas ultrasónicas son propagadas sustancialmente paralelas con la citada superficie intermedia entre el cuerpo y el medio.

30 25. Un proceso según las Reivindicaciones 23 y 24, en que dicho cuerpo es sometido simultáneamente a ondas ultrasónicas.



cas sustancialmente perpendiculares a dicha superficie intermedia entre cuerpo y medio, y a ondas ultrasónicas sustancialmente paralelas a la citada superficie intermedia.

5                   26. Un proceso y su correspondiente aparato para templar químicamente un cuerpo o parte de un cuerpo de material vítreo o vitro-cristalino, caracterizado el aparato porque comprende un par de electrodos, por lo menos uno de los cuales es hueco y permite que cantidades del medio que facilite los iones que han de difundirse en el mencionado cuerpo, sean suministradas a través del electrodo a una superficie del referido cuerpo, y medios con los que pueda establecerse un campo de polaridad alterna entre los electrodos.

15                   27. Aparato según la reivindicación 26, caracterizado porque comprende un par de electrodos, medios con los que pueda establecerse un campo eléctrico de polaridad alterna entre los electrodos mientras éstos están en contacto con cantidades del medio ionizado en contacto con zonas superficiales de un cuerpo a ser templado y medios para someter a dicho cuerpo a la acción de ondas ultrasónicas.

20                   28. Aparato según las Reivindicaciones 26 o 27, comprendiendo medios para soportar un cuerpo a ser templado químicamente, y medios para desplazar automáticamente a por lo menos uno de dichos electrodos en relación con el mencionado cuerpo cuando así está soportado.

25                   29. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCESO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA TEMPLAR QUÍMICAMENTE UN CUERPO DE MATERIAL VITREO O VITRO-CRISTALINO".



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

Madrid, 23 de Abril de 1.968

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'B. Ungria', written over the typed name.

5

10

15

20

25

30

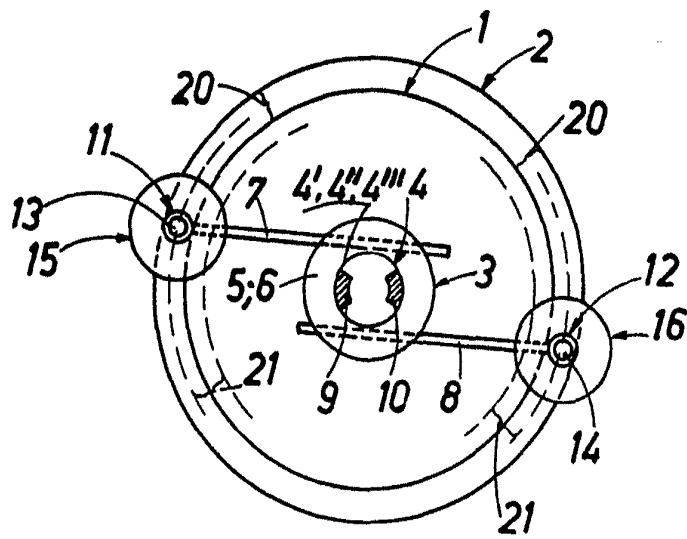


Fig. 1.

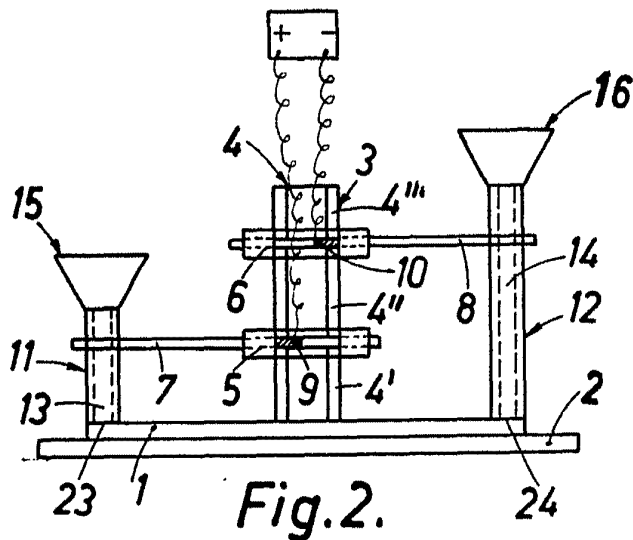


Fig. 2.

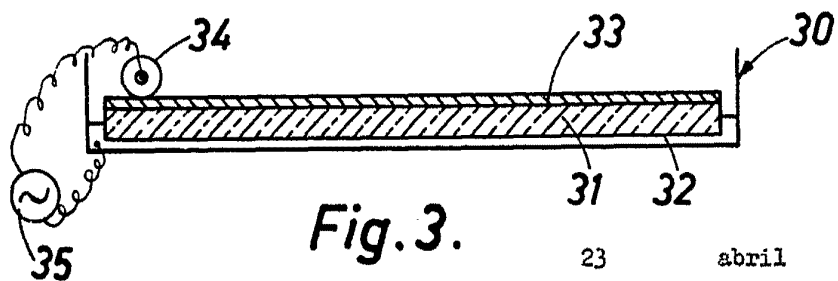


Fig. 3.