

364305



SECCION TECNICA
COMISION I. P. C.
C. C. 03
B

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA; RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA)
BOULEVARD VICTOR HUGO, Nº 62,

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA DEL
VIDRIO POR SUSTITUCION DE IONES".



Se sabe que es posible aumentar la resistencia mecánica de los objetos de vidrio, y en particular de las hojas de vidrio, creando en las capas superficiales del objeto, tensiones de compresión por sustitución de iones, más exactamente sustituyendo una parte de los iones alcalinos del vidrio base, por otros iones de diámetro superior.

Para obtener la puesta en compresión de una capa superficial interesada por tal sustitución, ésta debe ser efectuada a una temperatura inferior a la de relajamiento de las tensiones en el vidrio. Prácticamente esta temperatura debe ser lo bastante baja para que la viscosidad del vidrio " η " sea superior a $10^{14,5}$ poises.

Desgraciadamente para obtener una sustitución de iones sobre un espesor notable a estas temperaturas relativamente bajas que para los vidrios industriales corrientes son del orden de 300 a 400 grados centígrados, es preciso considerar las duraciones de tratamiento relativamente largas que alcanzan 72 horas para sustituir a 450 grados centígrados, sobre un espesor de 30μ , los iones sodio de un vidrio silico-sodo-cálcico por iones potasio, cuando la sustitución tiene lugar por simple contacto del vidrio con un baño de sal fundido adecuadamente.

Es por esta razón por la que se ha buscado acelerar la velocidad de migración de los iones efectuando la sustitución bajo un campo eléctrico de dirección conveniente.

En esta técnica de migración de los iones bajo campo eléctrico, es evidentemente necesario para obtener una sustitución de iones sobre las dos caras del objeto de vidrio, proceder a una inversión de la polaridad a lo largo del tratamiento.



Esta inversión de la polaridad presenta diversos inconvenientes:

5 1a.- En el curso del tratamiento de la primera cara, hay compresión de una sola de las caras del objeto, de suerte que se observan, especialmente en el caso de hojas de vidrio delgadas, deformaciones que pueden ser molestas.

10 2a.- En el curso del tratamiento de la segunda cara y en particular durante los primeros instantes que siguen a la inversión de la polaridad, se corren riesgos de fractura del vidrio.

15 3a.- El rendimiento energético de estas sustituciones de iones por electromigración es siempre mediocre pues la energía eléctrica gastada en el curso del tratamiento de la segunda cara, hace que vuelvan a salir del vidrio una parte de los iones que habían sido introducidos en la primera cara a lo largo de la primera fase de electromigración.

20 La presente invención se propone evitar estos inconvenientes y proporcionar un procedimiento que permita hacer aparecer en un objeto de vidrio, tal como una hoja de vidrio, tensiones de compresión por sustitución de iones alcalinos en un lapso de tiempo razonable desde el punto de vista industrial y con un rendimiento energético satisfactorio.

25 El procedimiento según la invención consiste, en una primera fase efectuada a una temperatura superior a la temperatura de relajación de las tensiones, en introducir en una de las caras, al menos, del objeto de vidrio, iones alcalinos más pequeños que los iones alcalinos del vidrio base; después, en una segunda fase efectuada a una temperatura inferior a la temperatura de relajación de tensiones, en introducir por
30 electromigración sin inversión de la polaridad, en una de las caras del objeto de vidrio así tratado, iones alcalinos mayores



que los introducidos en el curso de la primera fase.

Por ejemplo, para una hoja de vidrio silico-sodo-cálcico, la invención consistirá en poner en contacto, en una primera fase, a una temperatura superior a 500 grados centígrados aproximadamente, una al menos de las caras de la hoja de vidrio con una sal de litio fundido, durante una periodo suficiente para obtener la sustitución de los iones sodio del vidrio por iones litio (de diámetro inferior) en una capa de un espesor de 150 micras por ejemplo, lo que necesita 20 minutos solamente a 580 grados centígrados; después en introducir por electromigración, a una temperatura inferior a la de relajación de las tensiones (por ejemplo a 450 grados centígrados), iones potasio en una de las caras de la hoja de vidrio, que, a este efecto, se vuelve anódica y se pone en contacto con una sal de potasio fundido. Esta última fase de electromigración no necesita más que de algunos minutos o algunas décimas de minuto.

Esto será explicado con detalle más adelante. En cuanto a los resultados de tal tratamiento, las tensiones que nacen en una hoja de vidrio, son bastante diferentes según las condiciones operatorias, pero presentan todos en común la particularidad siguiente: aparecen tensiones de compresión sobre una al menos de las caras de la hoja; estas tensiones pueden ser muy importantes y confieren así al objeto tratado una resistencia mecánica considerable.

Una de las principales ventajas del procedimiento según la invención, es la de no exigir más que una duración del tratamiento relativamente breve por el hecho de que la movilidad de los iones aumenta considerablemente en el curso de la primera fase por la temperatura que puede ser relativamente



elevada, próxima a la temperatura de reblandecimiento del vidrio, y en la segunda fase por el campo eléctrico. El procedimiento, por otra parte, está dotado de una gran flexibilidad debido a los numerosos factores que pueden hacerse variar por la conducción de la primera fase y/o de la segunda fase del procedimiento.

Para más abundamiento, si se considera la elección de las caras de la hoja de vidrio sucesivamente interesadas por la introducción de iones externos, por una parte en el curso de la primera fase (sin campo eléctrico) y por otra parte en la segunda fase (bajo campo eléctrico), se pueden distinguir tres formas esenciales de realización del procedimiento:

19.- Sustitución de los iones alcalinos del vidrio base por iones alcalinos más pequeños, en el curso de la primera fase, en una capa superficial sobre las dos caras del objeto; a continuación, en una segunda fase, introducción por electromigración, en una de las dos caras vuelta anódica de iones alcalinos, mayores que los introducidos en el curso de la primera fase.

20.- Sustitución de los iones alcalinos del vidrio base por iones alcalinos más pequeños, en el curso de la primera fase, en una capa superficial sobre una sola de las caras del objeto; a continuación, en la segunda fase, introducir por electromigración, en la cara no tratada en el curso de la primera fase y vuelta anódica de iones alcalinos externos, mayores que los introducidos en el curso de la primera fase.

30.- Sustitución de los iones alcalinos del vidrio base por iones alcalinos más pequeños en el curso de la pri-



5 mera fase, en una capa superficial sobre una sola de las
caras del objeto; a continuación, en la segunda fase, intro
ducción por electromigración, en esta misma cara del objeto
vuelta anódica, de iones alcalinos externos, mayores que
los introducidos en la primera fase.

10 En el caso de la primera variante descrita anterior
mente, la primera fase puede realizarse por ejemplo por inmer
sión de una hoja de vidrio en una sal de litio fundido a una
temperatura superior a la temperatura de relajación de tensio
nes; aparece sobre las dos caras de la hoja una capa superfi
cial rica en iones litio por cambio de iones entre la hoja de
vidrio silico-sodo-cálcico y la sal fundida. En la segunda
fase, se hacen penetrar en una de las caras superficiales rica
15 en litio, iones alcalinos mayores (potasio o simplemente sodio)
y como esta sustitución se efectúa por debajo de la temperatu
ra de relajación de tensiones, la capa superficial vuelta anó
dica se pone en compresión. Pero los iones litio inicialmente
presentes en esta capa, penetran más profundamente en el vidrio
creando una capa en extensión por debajo de esta capa super
20 ficial anódica que está en compresión. Por otra parte, en la
capa superficial opuesta existente sobre la segunda cara del
objeto y vuelta anódica, los propios iones litio son reempla
zados más o menos totalmente por iones sodio que provienen
del núcleo del vidrio y que participan en la electromigración,
25 de suerte que esta capa catódica está igualmente puesta en
compresión. En definitiva, se obtiene una hoja de vidrio que
presenta, sobre cada una de sus dos caras, anódica y catódica,
capas superficiales en compresión; una capa en extensión está
situada inmediatamente por debajo de la capa superficial anó
30 dica en compresión.



En el caso de la segunda variante mencionada anteriormente, la primera fase se efectúa por ejemplo por flotación de la hoja de vidrio sobre un baño de sal de litio fundida a una temperatura superior a la temperatura de relajación de tensiones. Esta fase conduce a una capa superficial rica en litio sobre una sola de las caras de la hoja de vidrio. La segunda fase consiste en introducir, por electromigración, iones alcalinos mayores que los iones litio en la cara de la hoja opuesta a dicha capa superficial rica en litio. En estas condiciones, si los iones alcalinos introducidos por electromigración, son iones potasio, es decir de una manera general iones mayores que los iones alcalinos del vidrio base, la cara anódica se pone en compresión, pero la cara opuesta catódica se pone análogamente en compresión como consecuencia de la sustitución de los iones litio (introducidos en el curso de la primera fase) por los iones sodio que provienen del núcleo de la hoja de vidrio y que participan en la migración. Se obtiene así una hoja de vidrio que presenta sobre sus dos caras tensiones de compresión.

Al contrario, en el caso particular, en que en la segunda fase, la electromigración consiste en introducir en la cara de la hoja de vidrio opuesta a la capa rica en iones litio, iones sodio, es decir los mismos iones alcalinos que los del vidrio base, no aparece ninguna tensión en la cara anódica por donde penetran los iones sodio, pero sobre la cara opuesta (cara catódica) los iones litio pueden progresivamente ser reemplazados en su totalidad por iones sodio que provienen del vidrio y que participan en la migración. Resulta así que esta cara catódica se pone en compresión. Se obtiene así en definitiva una hoja de vidrio en la cual una cara solamente está en compresión perc



cuya composición química es en todo punto la misma que la del vidrio base.

5 Si se considera que desde el punto de vista resistencia química, los vidrios al potasio son menos resistentes que los vidrios al sodio, puede ser muy interesante hacer aparecer así tensiones de compresión sobre una cara de una hoja de vidrio al sodio sin que su composición química sea modificada al término del tratamiento.

10 En el caso de la tercera variante mencionada anteriormente, la primera fase puede ser realizada, como en la segunda variante, haciendo por ejemplo flotar una hoja de vidrio sobre un baño de sal de litio fundido a una temperatura superior a la temperatura de relajación de tensiones.

15 La hoja de vidrio que presenta sobre una de sus caras, al final de esta primera fase, una capa superficial rica en iones litio, es tratada por electromigración en la segunda fase para hacer penetrar en la misma capa superficial iones alcalinos mayores que los iones litio, por ejemplo iones potasio o incluso sodio.

20 En estas condiciones, los iones litio de la capa superficial, son reemplazados por iones potasio o sodio de suerte que esta capa se pone en compresión. Los iones litio penetran más profundamente en el vidrio y ocupan el lugar de los iones sodio mayores, creando así una capa de extensión. La hoja así tratada ofrece pues la particularidad de presentar tensiones de compresión sobre una sola cara, estando situada inmediatamente por debajo de esta capa de compresión, una capa de extensión, Se dan a continuación varios ejemplos de realización de la invención según las diferentes variantes examinadas anteriormente, y se precisarán con ocasión de estos ejemplos, las

25

30



condiciones operatorias así como los fenómenos de tensiones, tanto de compresión como de extensión, que aparecen en el vidrio según las condiciones del tratamiento.

5 En la descripción que sigue, se hará referencia a los dibujos anejos que representan:

figura 1, un dispositivo esquemático para la realización de la segunda fase del procedimiento;

10 figura 2a, 2b, 2c, curvas que indican la repartición de las tensiones obtenidas sobre una hoja de vidrio tratada conforme a los tres ejemplos 2a, 2b, 2c;

figuras 3a, 3b, 3c, curvas que indican la distribución de las tensiones obtenidas sobre una hoja de vidrio conforme a los tres ejemplos 3a, 3b, 3c;

15 figura 4, curva que indica la distribución de las tensiones obtenidas sobre una hoja de vidrio tratada conforme al ejemplo 4;

figura 5, curva que indica la repartición de las tensiones obtenidas sobre una hoja de vidrio tratada conforme al ejemplo 5.

20 En todas estas curvas, se han representado en abcisas las profundidades en el vidrio y en ordenadas la tensiones de compresión C (hacia arriba) y de extensión E (hacia abajo).

25 Se dan a continuación ejemplos diversos de realización de la invención. El ejemplo 1 tiene por objeto describir la instalación y la técnica operatoria utilizadas en los demás ejemplos que suministran, por su parte, los datos numéricos que conciernen al modo operatorio y el resultado obtenido.

EJEMPLO 1º.-

30 El vidrio que ha sido tratado en los ejemplos que siguen, es vidrio de ventana, del tipo corriente, de 2 milímetros



de espesor y cuya composición química es la siguiente:

	(% en peso)	SiO ₂	70,65
		SO ₃	0,30
		Fe ₂ O ₃	0,10
5		Al ₂ O ₃	1,10
		CaO	10,90
		MgO	3,02
		Na ₂ O	13,75
		K ₂ O	0,07

10 El tratamiento se efectúa sobre discos de 80 milímetros de diámetro, cortados en este vidrio.

Para efectuar la primera fase de tratamiento (cambio de iones por vía térmica) los discos de vidrio primeramente son calentados hasta una temperatura de 560 grados centígrados, después puestos en contacto por las dos caras, por inmersión, o sobre una sola cara, por flotación, con un baño de sal fundida que contiene 66 por ciento de sulfato de litio anhidro y 34 por ciento de sulfato de manganeso anhidro. La temperatura del baño es de 600 grados centígrados. La duración del contacto por inmersión o flotación será indicada para cada ejemplo. Se realiza así una difusión de los iones litio en la capa superficial del vidrio en contacto con el baño; estos iones litio se cambian con los iones sodio que pasan al baño de sal fundida.

25 El baño de sal fundida está contenido en un recipiente de vidrio al borosilicato, encamisado exteriormente con acero inoxidable NF Z-15 CNS 25-20 (AISI 310); este conjunto está colocado en un horno mantenido a 600 grados centígrados.

30 Para su introducción en el baño o sobre el baño, el disco es colocado de plano sobre un soporte filiforme de platino



que desciende verticalmente al interior del horno en una zona de precalentamiento donde permanecerá alrededor de 5 minutos hasta que se haya obtenido el equilibrio de la temperatura del vidrio a 560 grados centígrados aproximadamente. Entonces el soporte desciende verticalmente de manera que el disco de vidrio se sumerja totalmente en el baño o quede flotando sobre este baño, según el caso. Después de una permanencia de duración determinada en contacto con el baño, el disco es conducido con su soporte, extraído del horno, enfriado y por fin lavado con agua.

Para la realización de la segunda fase del procedimiento que consiste en una electromigración bajo campo eléctrico, se ha utilizado una técnica conocida que evita el empleo de juntas estancas para aislar eléctricamente los compartimientos anódico y catódico. Esta técnica, ilustrada en la figura 1, consiste en principio en poner en contacto cada una de las caras del disco de vidrio con una capa de pasta constituida por una mezcla de un polvo inerte con una sal que contiene los iones que se harán penetrar en el vidrio; cada una de las capas está en contacto con un electrodo que permite polarizarla positiva y negativamente, respectivamente.

La pasta está constituida en todos los ejemplos, por una mezcla de 52 por ciento en peso de nitrato de potasio (o de sodio) y de 48 por ciento de alúmina industrial fina.

Se prepara con esta pasta, por prensado en caliente en un molde conveniente, una torta de 12 centímetros de diámetro. Se deposita esta torta 1 (figura 1) sobre una placa metálica 2 de aluminio, de un diámetro de 25 centímetros que sirve de soporte. Se coloca en esta torta 1, un electrodo circular 3 de hilo de platino de 2 milímetros de diámetro. El diámetro de este electrodo es de 10 centímetros.



Sobre esta primera torta 1, se coloca el disco de vidrio a tratar 4. Se coloca después sobre el disco de vidrio una segunda torta 5, obtenida por prensado en caliente de la misma pasta ($\text{NO}_3\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ó $\text{NO}_3\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$), de 7 centímetros de diámetro y de 5 milímetros de espesor.

Se completa el conjunto con un segundo electrodo constituido por un disco de platino 6, de 6 centímetros de diámetro y de 0,5 milímetros de espesor.

El apilamiento así constituido se coloca en un horno 7, susceptible de ser calentado por encima de 400 grados centígrados. El equilibrio térmico del apilamiento se considera alcanzado al cabo de un tiempo de 10 minutos aproximadamente. A esta temperatura las tortas, que permanecen coherentes, se hacen pastosas y eminentemente conductoras como consecuencia de la fusión del nitrato alcalino.

Los electrodos 3 y 6 están empalmados por los conductores 3a y 6a a un generador de corriente continua no representado. Desde que los electrodos 3 y 6 están empalmados al generador de corriente continua, se establece un campo eléctrico entre las dos tortas, anódica y catódica, y una migración de los iones alcalinos de la torta 1 a través del vidrio en dirección de la torta catódica 5.

El desprendimiento de NO_2 que no tiene lugar más que sobre el anodo circular 3, es decir fuera de la porción de la torta 1 situada bajo el disco de vidrio 4, no tiene ningún efecto desfavorable sobre el contacto eléctrico entre la cara inferior del disco de vidrio y la torta 1.

Se puede regular fácilmente, por la densidad de corriente y por la duración de cierre del circuito, la cantidad de electricidad que atraviesa el disco de vidrio por unidad de



superficie.

Los iones se desplazan según un frente sensiblemente plano desde la cara inferior del disco de vidrio en dirección de la cara superior. Los datos que anteceden permiten calcular
5 fácilmente el espesor de la capa superficial anódica en la cual los iones alcalinos del vidrio han sido reemplazados por los iones alcalinos que provienen de la torta anódica.

Los ejemplos 2a, 2b, 2c, citados a continuación se refieren al caso en que el disco de vidrio es tratado por el
10 litio sobre sus dos caras en el curso de la primera fase, es decir, se sumerge en su totalidad en un baño de sulfato de litio y de sulfato de manganeso, mantenido a 600 grados centígrados.

EJEMPLO 2a.-

15 La duración de la inmersión es de 10 minutos, lo que produce una difusión térmica de iones litio en las dos capas superficiales del disco de vidrio, hasta una profundidad de 150 micras aproximadamente.

El disco así tratado sobre sus dos caras, es entonces
20 sometido al tratamiento de electromigración que constituye la segunda fase, en el aparato que explica la figura 1.

Las tortas 1 y 5 están fabricadas a base de NO_3K .

La densidad de corriente se ha fijado en 4 miliamperios/centímetro cuadrado. La duración del tratamiento es de
25 22 minutos. Se hace pasar así por el vidrio una cantidad de electricidad de 5 culombios/centímetro cuadrado, lo que corresponde a una sustitución por potasio de los iones alcalinos de la capa superficial del disco de vidrio en contacto con la torta anódica, en un espesor de 45 micras.

30 La curva de la figura 2a representa el valor de las



tensiones de compresión y de extensión reconstruidas después del tratamiento sobre cada una de las caras del disco de vidrio.

Según se ve sobre la cara anódica (lado derecho de la figura), la capa primitiva de 140 a 150 micras, rica en litio, ha sido reemplazada:

1.º.- Por una capa exterior de 45 micras en fuerte compresión (6.000 kilogramos/centímetro cuadrado en la superficie y 7.000 kilogramos/centímetro cuadrado a 45 micras de profundidad). Esta capa en compresión es debida a la penetración de los iones potasio que han venido a reemplazar a los iones litio en la capa superficial.

2.º.- Por una capa subyacente de 95 micras de espesor que presenta una tensión de extensión, con un máximo de 4.500 kilogramos/centímetro cuadrado. Esta capa en extensión es debida a los iones litio que provienen de la capa superficial, que han migrado en dirección al interior del vidrio bajo la influencia del campo eléctrico y que han reemplazado a los iones sodio mayores, que han migrado hacia el cátodo.

Sobre la cara catódica del disco de vidrio (parte izquierda de la figura), la capa rica en iones litio ha sido reemplazada por una capa de 80 μ de espesor que presenta un gradiente de tensiones de compresión desde 0 (a 80 μ de profundidad) hasta 3.800 kilogramos/centímetro cuadrado en la superficie.

Esta capa es debida a los iones sodio que provienen del núcleo de vidrio que han migrado a favor del campo eléctrico y que han reemplazado a los iones litio más pequeños de la capa superficial, rica en iones litio, producida en el curso de la primera fase.

Entre la capa catódica en compresión, y la capa en extensión próxima a la cara anódica del disco, se observan zonas



de ligera extensión o compresión según la profundidad, según puede verse en la figura. Estas tensiones internas son débiles comparadas con las tensiones de superficie, pero sin embargo ellas tienen tendencia a deformar el disco (concavidad del lado anódico).

5

Para hacerlas desaparecer, conviene prolongar el tratamiento de electromigración, según se indica en el ejemplo 2b citado a continuación, con el fin de obtener, para las tensiones, el desarrollo de la curva 2b.

10

EJEMPLO 2b.-

Sé opera exactamente como se ha indicado para el ejemplo 2a, aunque la duración del tratamiento de electromigración es de 34 minutos, lo que permite hacer pasar a través del disco de vidrio 8 culombios/centímetro cuadrado, lo que a su vez, permite introducir en el vidrio iones potasio en un espesor de 72 micras, en la cara anódica.

15

La curva representativa de las tensiones (curva 2b) tiene un aspecto semejante al de la curva.2a. Se observa sin embargo que la extensión que existe en el núcleo del vidrio entre las dos capas externas, catódica y anódica, es constante en todo este espesor. Resultando que después del tratamiento la muestra es plana.

20

EJEMPLO 2c.-

Efectuando la fase de electromigración en las mismas condiciones que preceden, pero prolongando la duración del tratamiento durante 68 minutos, se introducen en la cara anódica iones potasio hasta una profundidad de 143 micras.

25

Las tensiones resultantes en el disco de vidrio están entonces representadas por la curva 2c que denota un ligero desequilibrio de la extensión que existe en el núcleo entre

30



las capas anódica y catódica, de suerte que la muestra no permanece perfectamente plana como en el ejemplo 2b, sino que se curva ligeramente, estando su concavidad del lado de la cara catódica.

5 Los ejemplos que siguen se refieren al caso en que en el curso de la primera fase (difusión por vía térmica), la muestra no es puesta en contacto con el baño de sal de litio más que por una sola cara. Este resultado se obtiene bajando suficientemente el soporte del disco de vidrio para
10 que éste sea liberado de su soporte y flote libremente en la superficie del baño de sal fundida.

 Se procede sobre el espesor de la capa superficial así interesada por el cambio de iones, actuando sobre la duración del contacto. Al final del tratamiento el disco, es
15 levantado con su soporte, extraído del horno, enfriado, y después lavado con agua. El disco así tratado sobre una sola cara es sometido a una electromigración siguiendo la misma técnica que la que ha sido indicada en los ejemplos anteriores. En los ejemplos 3a, 3b, 3c y 4, es la cara enriquecida de
20 litio la que se coloca en contacto con la torta catódica de suerte que la penetración de los iones potasio (o sodio) que provienen de la torta anódica se hace sobre la cara opuesta.

 Para una duración de tratamiento determinado en el curso de la primera fase, es decir para un espesor determinado de
25 la capa enriquecida en litio, se pueden obtener, también aquí, resultados diferentes actuando sobre la duración del tratamiento de electromigración, como se indica a continuación.

EJEMPLO 3a.-

 La puesta en contacto del vidrio con el baño de sal de
30 litio, por flotación, se prolonga durante 60 minutos a 600



5 grados centígrados. La cara en contacto con el baño se encuentra así modificada por cambio de iones en un espesor de 350 micras. Después de este tratamiento, el disco es sometido a la electromigración siguiendo la técnica descrita con ocasión de los ejemplos 2a, 2b, 2c, siendo la cara no tratada, en el curso de la primera fase, la cara anódica.

10 La electromigración, que se hace a la temperatura de 400 grados centígrados, se lleva adelante hasta la obtención, sobre la cara anódica, de una capa modificada por el potasio en un espesor de 30 micras (duración 15 minutos a 4 miliamperios/centímetro cuadrado).

15 La curva representativa de las tensiones que aparecen en el vidrio es la curva 3a. Sobre esta curva, se observa que en la cara anódica (a la derecha en la figura) se obtiene una capa en compresión de 30 micras con una compresión en superficie de 7.500 kilogramos/centímetro cuadrado y de 8.000 kilogramos/centímetro cuadrado a 30 μ de profundidad.

20 En la cara catódica, la capa rica en litio de 350 μ ha sido reemplazada por una capa de 140 μ aproximadamente en la cual se observa un gradiente de compresión que va desde 0 (a 140 μ de profundidad) hasta 3.400 kilogramos/centímetro cuadrado en superficie. Esta compresión es debida a la sustitución de los iones litio por iones sodio que provienen del núcleo del vidrio. Entre las dos capas superficiales citadas, existe
25 una zona en ligera extensión (180 kilogramos/centímetro cuadrado) que es regular y, por este hecho no altera la planimetría del vidrio.

EJEMPLO 3b.-

30 Se opera exactamente en las mismas condiciones que anteriormente pero prolongándose el tratamiento de electromi



gración durante 24 minutos con el fin de hacer penetrar los iones potasio en un espesor de 50 micras. La curva representativa de las tensiones (curva 3b) es análoga a la de la curva 3a, pero con valores de compresión y de extensión diferentes. La zona en extensión entre las capas superficiales ofrece aquí una extensión regular de 450 kilogramos/centímetro cuadrado, de suerte que la planimetría de la muestra se conserva todavía.

EJEMPLO 3c.-

Se opera en las mismas condiciones que en los ejemplos 3a y 3b pero prolongándose la duración de electromigración durante 37 minutos para obtener una capa modificada al potasio de un espesor de 78 micras. Se obtiene del lado anódico una capa en compresión con tensiones de compresión de 6.400 kilogramos/centímetro cuadrado en superficie, y 6.800 kilogramos/centímetro cuadrado a 78 micras de profundidad (curva 3c).

En la cara catódica, la zona en compresión de 140 μ presenta en superficie una compresión máxima de 3.500 kilogramos/centímetro cuadrado, Entre estas dos capas superficiales en compresión, se encuentra una zona en extensión progresivamente creciente, de la región catódica a la región anódica. Se observa una deformación de la muestra, ésta se hace cóncava del lado catódico.

De hecho, el ejemplo 3b (curva 3b) representa el límite superior de espesor de la capa modificada al potasio que permite, en el caso considerado (tratamiento al litio sobre 350 micras en la primera fase), que no se deforme la muestra que, por tanto, queda plana.

Se han sometido los discos que han sufrido el trata-



miento descrito en el ejemplo 3b, a ensayos de fragmentación y de resistencia mecánica a la rotura.

5 Bajo el efecto de un choque "puntual" obtenido golpeando el vidrio con una punta de carburo de tungsteno, se observa una fragmentación regular de la muestra, en trozos cuyo lado medio tiene una longitud de 10 milímetros aproximadamente. La extensión en el núcleo del vidrio es en efecto suficiente para dar una fragmentación bastante fina.

10 Por otra parte, se han efectuado ensayos de resistencia mecánica a la rotura por medio de un aparato que permita ejercer sobre una de las caras de la muestra una presión hidrostática creciente, hasta la rotura.

 El disco es soportado por una junta tórica circular cuyo diámetro es de 61 milímetros.

15 Los ensayos han sido hechos igualmente a título comparativo, con discos que no han sufrido ningún tratamiento y que sirven de testigo.

 Se dan en el cuadro siguiente, la presión en kilogramos/centímetro cuadrado ejercida en el momento de la rotura de las muestras.

 En el caso de los discos tratados, la presión ha sido ejercida del lado de la cara catódica (parte izquierda de la figura 3b).

CUADRO

25

Presión de rotura en Kg/cm ²	Testigo no tratado	Muestra tratada
Valor medio en 12 ensayos	6	37,4
Valor máximo soportado	8,4	45,1

30



EJEMPLO 4.-

Se efectúa la primera fase del tratamiento como en los ejemplos 3a, 3b, 3c; la duración de contacto del vidrio con el baño es de 5 minutos. La cara en contacto con el baño se encuentra así enriquecida en iones litio en una profundidad de 100 micras aproximadamente.

5

El disco así tratado se somete a una electromigración según la técnica ya descrita en los ejemplos precedentes, pero con NO_3Na , estando colocada la cara modificada en la primera fase, por enriquecimiento en litio, del lado catódico del dispositivo de electromigración.

10

La pasta utilizada como manantial de iones, es una mezcla de 52 por ciento en peso de nitrato de sosa y de 48 por ciento de alúmina fina.

15

La electromigración se efectúa a una temperatura de 400 grados centígrados, y prosigue hasta que los iones sodio que provienen de la torta anódica interesan una capa de un espesor de 100 micras aproximadamente. Este resultado se obtiene para una duración de electromigración de 47 minutos con una densidad de corriente de 4 miliamperios/centímetro cuadrado.

20

Después de esta operación, el litio que se encontraba en la capa superficial del disco de vidrio, del lado catódico, prácticamente se encuentra extraído en su totalidad por la migración y arrojado al exterior del vidrio.

25

Se tiene, pues, al final de este tratamiento, una placa de vidrio que no contiene prácticamente más que sodio como iones alcalinos, es decir que su composición química es de nuevo idéntica a la del vidrio inicial y sin embargo las tensiones han aparecido en el vidrio; sobre la cara anódica no hay aparición de tensiones dado que los iones sodio han reem

30



plazado finalmente a otros iones sodio, mientras que sobre la superficie catódica los iones sodio que provienen del vidrio han reemplazado a los iones litio que ponen esta zona en com presión, según lo atestigua la curva 4. Se observa que la zo
5 na en compresión presenta una compresión máxima de 3.800 kilo gramos/centímetro cuadrado en superficie y una extensión máxi ma subyacente de 300 kilogramos/centímetro cuadrado.

EJEMPLO 5.-

Este ejemplo se refiere al caso en el que la primera
10 fase, una de las ceras de la hoja de vidrio se pone en contacto con el baño de sal de litio fundida; la misma cara enriqueci da en iones litio es a continuación hecha anódica en el momento del tratamiento de lectromigración, en la segunda fase.

La puesta en contacto del vidrio con la sal de litio
15 fundida se prolonga durante 60 minutos a 600 grados centígra dos, lo que crea una capa enriquecida en iones litio de un es pesor de 350 micras.

El disco de vidrio así tratado es sometido, en la se
gunda fase, a la electromigración, escogiendo la capa super
20 ficial enriquecida en litio, como cara anódica, y siendo la sal alcalina utilizada para la electromigración, nitrate potásico. El tratamiento de electromigración se efectúa con una densidad de corriente de 4 miliamperios/centímetro cua
drado. Se prolonga esto durante 24 minutos, lo que hace que
25 penetren en el vidrio los iones potasio a una profundidad de 50 micras.

Examinando el disco así tratado, presenta tensiones de compresión y de extensión que están representadas en la curva de la figura 5.

30 Se observa que, sobre la cara anódica aparece en el



vidrio una zona de compresión de 50 micras de profundidad, siendo la compresión de 7.500 kilogramos/centímetro cuadrado en la superficie y de 8.500 kilogramos/centímetro cuadrado a la profundidad de 50 micras. Por debajo de esta zona en compresión se encuentra una zona en extensión de 175 micras de espesor, debida a la sustitución de iones sodio por iones litio, que han emigrado desde la capa superficial. La tensión de extensión máxima es de 3.500 kilogramos/centímetro cuadrado, Sobre la cara anódica que no ha sido tratada ni en el curso de la primera fase, ni en el curso de la segunda fase, no aparece ninguna tensión apreciable.

Los artículos de vidrio tratados según la invención pueden encontrar diversas aplicaciones, como son en general las de los artículos de vidrio reforzados químicamente (vidrieras, parabrisas, tragaluces de barcos, mirillas, etc.).

Aunque en los ejemplos que preceden se han considerado los casos de hojas y de discos, debe quedar bien entendido que el procedimiento de la invención puede ser aplicado a objetos que presentan un espesor no uniforme, y/o que puedan poseer superficies no planas. Siendo así en particular, que la invención puede ser aplicada al tratamiento de objetos tales como vidrios de óptica.

Después del tratamiento según la primera fase del procedimiento, se puede someter el objeto de vidrio a operaciones de conformación o de elaboración tales como: corte, curvado, biselado, taladrado, etc.

N O T A

En resumen esta patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

1a.- "Procedimiento para aumentar la resistencia del vidrio



por sustitución de iones", caracterizado porque con
siste en crear en una al menos de las capas superficiales
del objeto, tensiones de compresión por sustitución de iones,
en una primera fase, efectuada a una temperatura superior a
5 la temperatura de relajamiento de las tensiones, introducien
do en una al menos de las caras del objeto de vidrio, iones
alcalinos más pequeños que los iones alcalinos del vidrio
base; después, en una segunda fase efectuada a una temperatura
inferior a la temperatura de relajamiento de las tensiones,
10 en introducir por electromigración sin inversión de la polari
dad, en una de las caras del objeto de vidrio así tratado,
iones alcalinos mayores que los introducidos en el curso de
la primera fase.

2.- "Procedimiento para aumentar la resistencia del vidrio
15 por sustitución de iones", caracterizado porque compre
de las modalidades siguientes tomadas en diversas combinacio
nes y ligadas entre sí:

En el curso de la primera fase, se sustituyen los io
nes alcalinos del vidrio base por iones alcalinos más peque-
20 ños, en una capa superficial sobre las dos caras del objeto;
después, en la segunda fase, se introduce, por electromigra-
ción, en una de las dos caras hecha anódica, iones alcalinos
mayores que los introducidos en la primera fase. En el curso
de la primera fase se sustituyen los iones alcalinos del vi-
25 drio base por iones alcalinos más pequeños, en una capa super
ficial sobre una sola de las caras del objeto; después, en la
segunda fase, se introduce, por electromigración, en la cara
no tratada en el curso de la primera fase y hecha anódica, io
nes alcalinos mayores que los introducidos en el curso de la
30 primera fase.



En el curso de la primera fase se substituyen los iones alca
linos del vidrio base por iones alcalinos más pequeños, en
una capa superficial sobre una sola de las caras del objeto,
después, en la segunda fase, se introducen, por electromigra
ción, en esta misma cara del objeto hecho anódico iones alca
linos mayores que los introducidos en la primera fase.

5

3a.- "Procedimiento para aumentar la resistencia del vidrio
por substitución de iones", caracterizado porque se apli
ca a un objeto, particularmente a una hoja de vidrio silico-
sodo-cálcico, poniendo en contacto en una primera fase, a
una temperatura superior a 500 grados centígrados aproximada
mente, una al menos de las caras de la hoja con una sal de
litio fundido para obtener la substitución de los iones sodio
por los iones litio en una capa cuyo espesor es función de
la duración del contacto; en introducir después por electro
migración, a una temperatura inferior a la de relajación de
tensiones (particularmente por debajo de 450 grados centígra
dos) iones potasio en una de las caras de la hoja que, a este
efecto, se hace anódica y se pone en contacto con una sal de
potasio fundida.

10

15

20

4a.- "Procedimiento para aumentar la resistencia del vidrio
por substitución de iones", caracterizado porque se
efectúa la primera fase del tratamiento calentado el objeto
de vidrio, por ejemplo hacia 560 grados centígrados, en el
caso de vidrio silico-sodo-cálcico; después poniendo en con-
tacto el objeto, sobre sus dos caras o sobre una sola cara,
con un baño de sal fundida a 600 grados centígrados que contie
ne 66 por ciento de sulfato de litio anhidro y 34 por ciento
de sulfato de manganeso anhidro.

25

30

5a.- "Procedimiento para aumentar la resistencia del vidrio



5 por sustitución de iones", caracterizado porque se
efectúa la segunda fase del tratamiento poniendo en con-
tacto cada una de las caras del objeto con una capa de pas-
ta constituida por una mezcla de un polvo inerte con una sal
que contiene los iones que se hacen penetrar en el vidrio,
estando en contacto cada una de las capas de pasta con un
electrodo para polarizarlas respectivamente, positiva y nega-
tivamente; la pasta que constituye las capas está formada por
una mezcla de 52 por ciento en peso de nitrato potásico o sódi-
10 co y de 48 por ciento de alúmina industrial fina. Después del
tratamiento según la primera fase del procedimiento, el obje-
to de vidrio es sometido a operaciones de conformación o de
elaboración, tales como corte, curvado, biselado, taladrado,
etc.

15 6a.- "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA DEL VIDRIO
POR SUSTITUCION DE IONES", según queda descrito y rei-
vindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que
constan de 25 páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 3 MAR 1969

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN,

Fig.1.

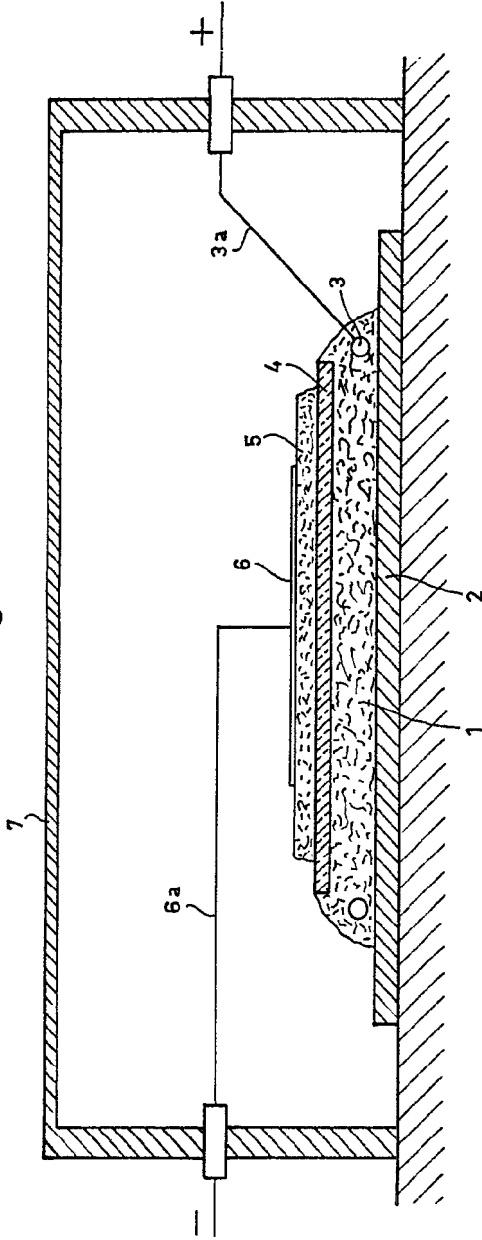


Fig.2a.

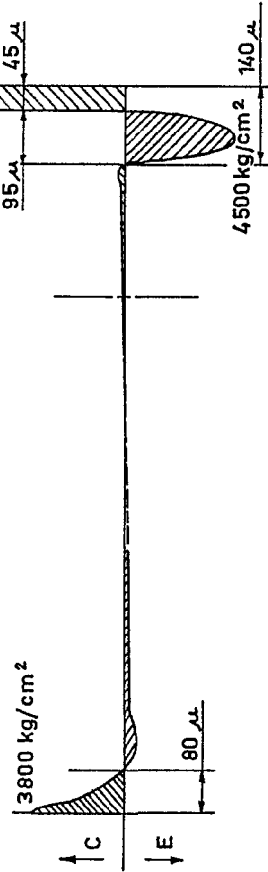
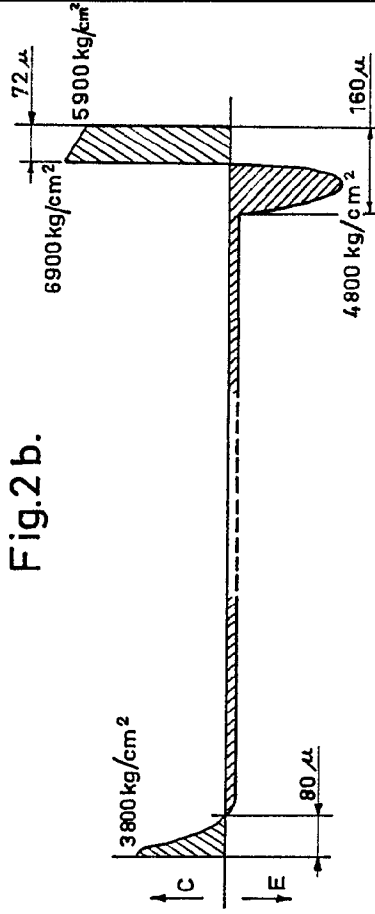


Fig.2b.



COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

Saint-Gobain
1911

Escala variable

26205

Fig.1.

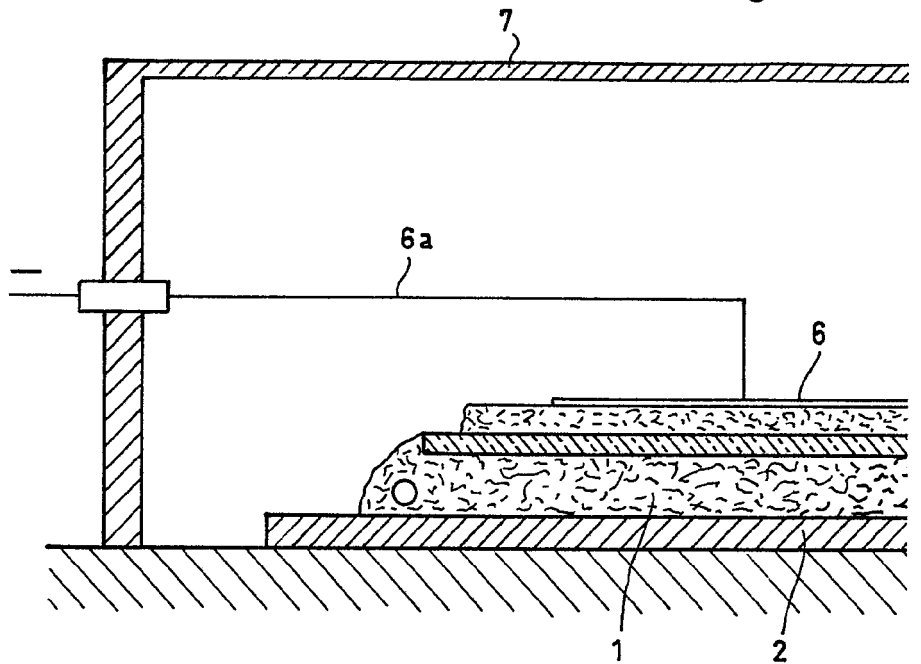
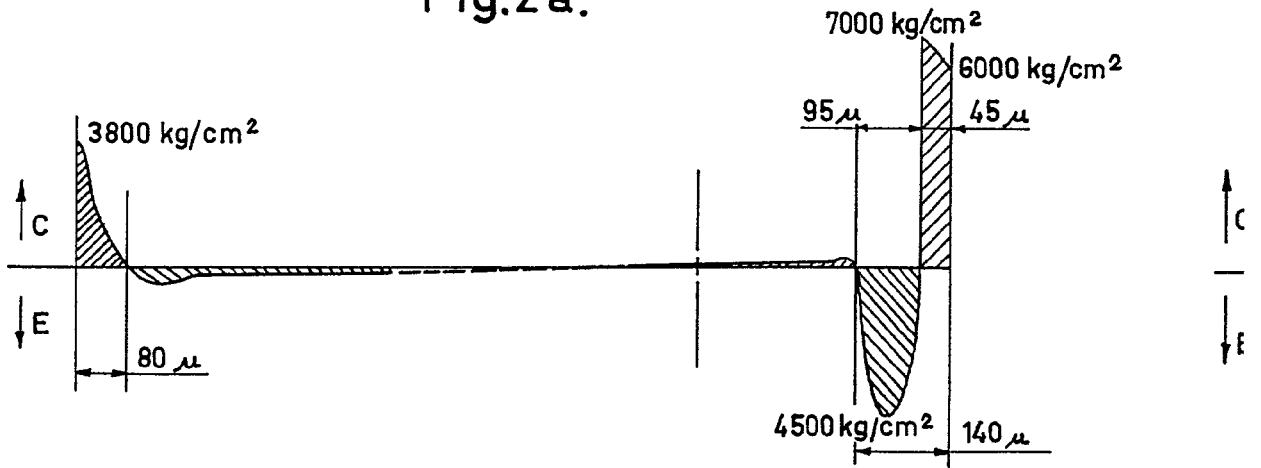


Fig.2a.



Escaleg variable

304305

g.1.

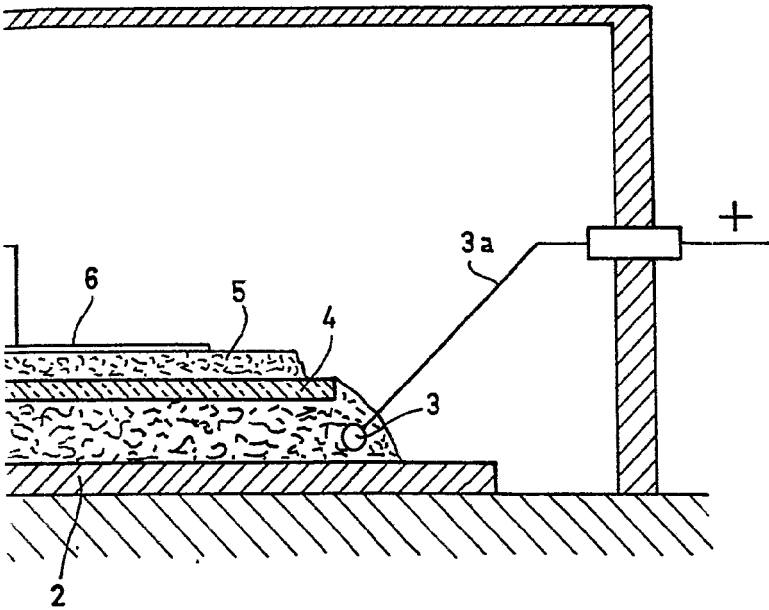
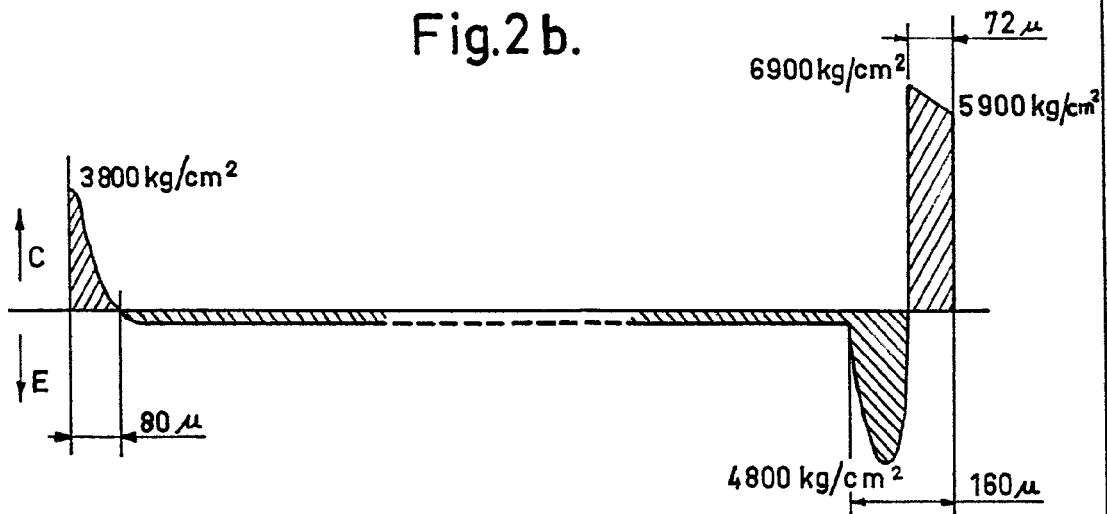


Fig.2 b.

kg/cm²



COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

Lucien Cartier
3 MAI 1939

364,3,45

Fig.2c.

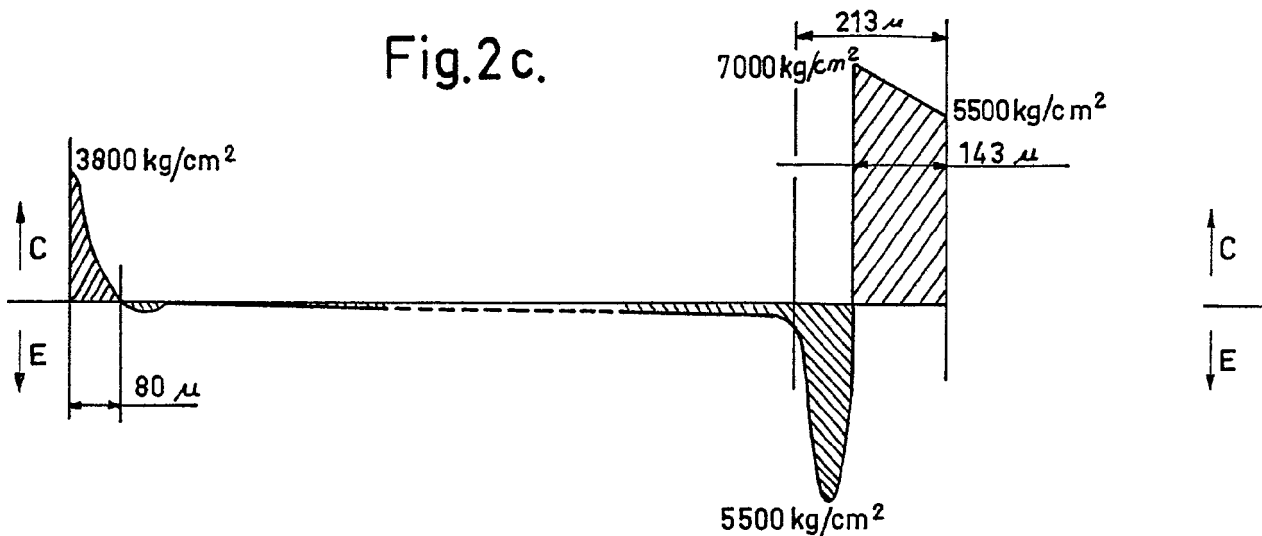


Fig.3 b.

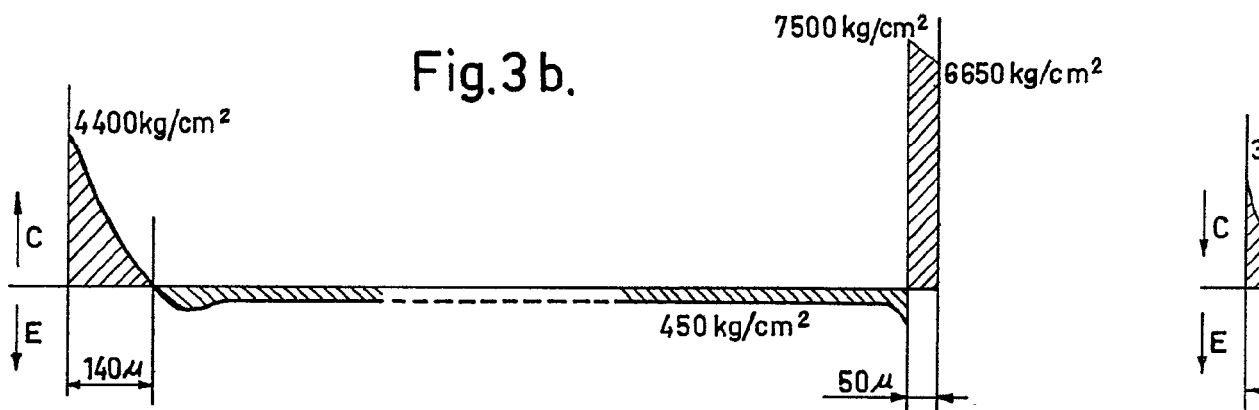
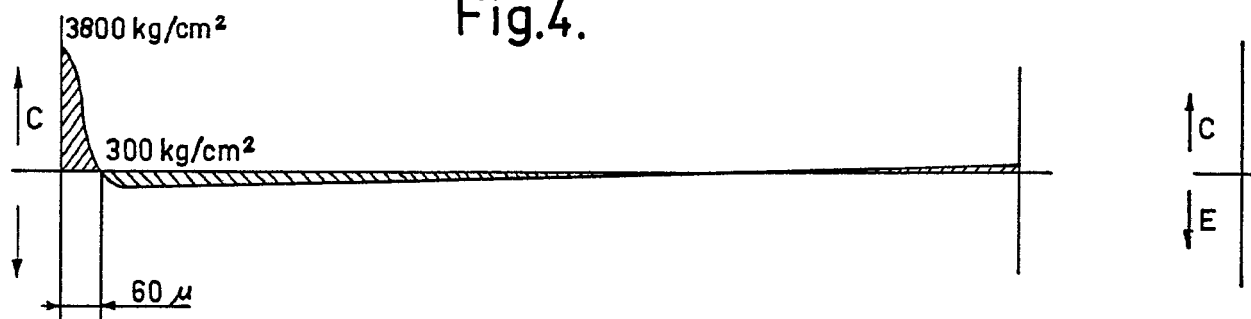


Fig.4.

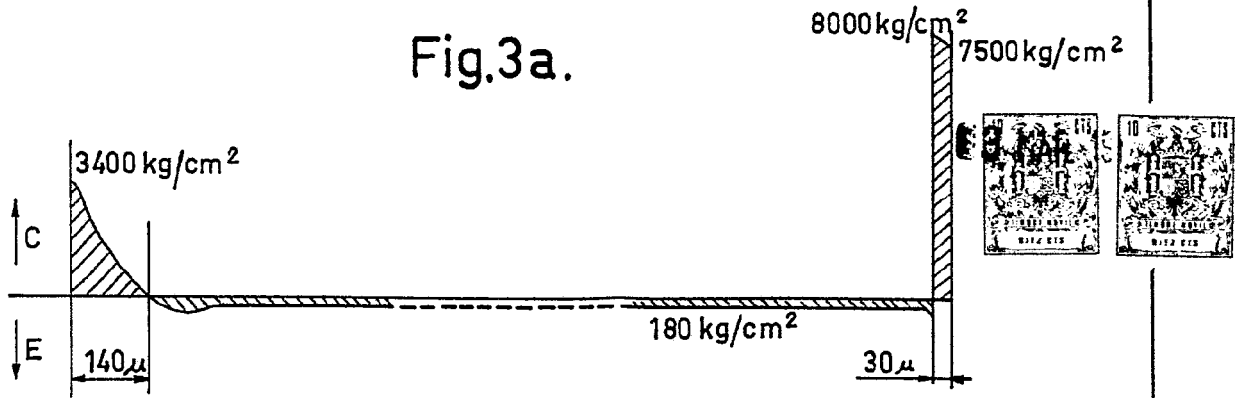


Escala variable

364305

n²

Fig.3a.



n²

Fig.3c.

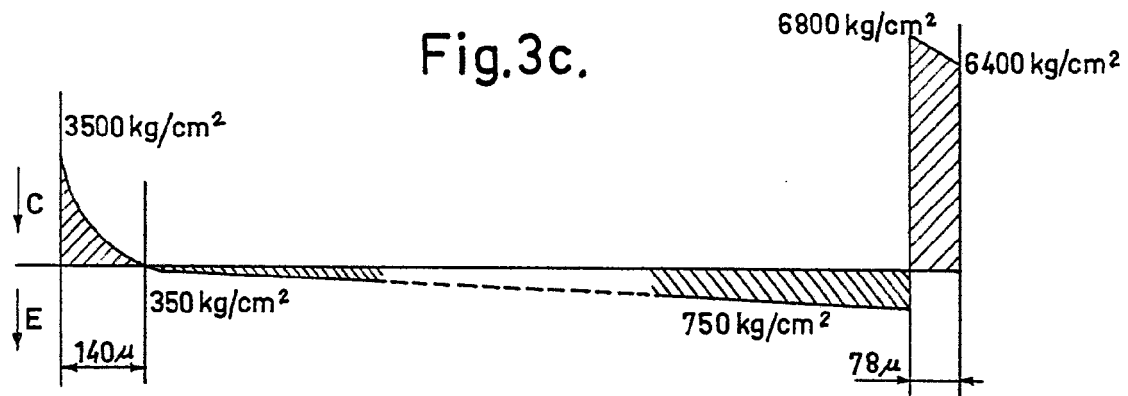
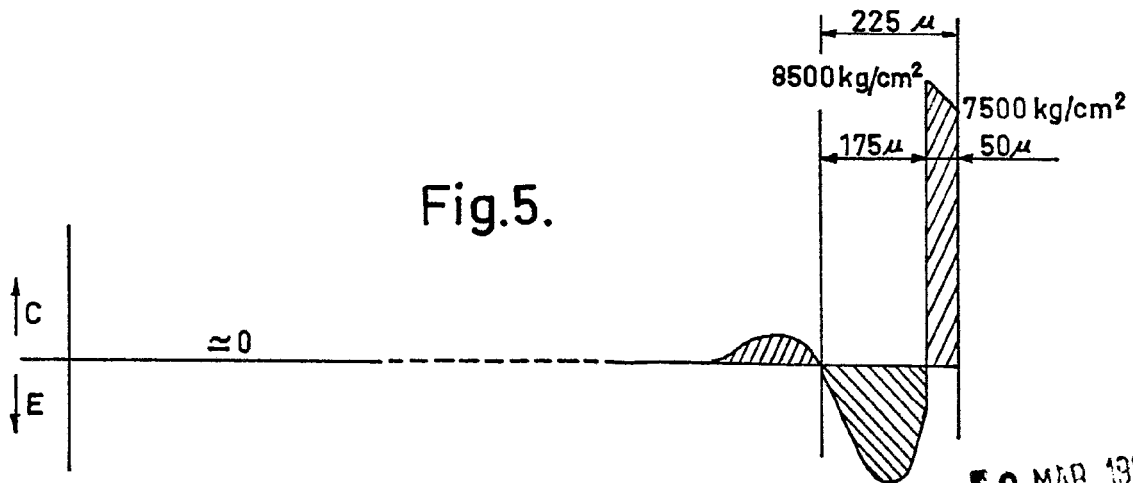


Fig.5.



3500 kg/cm² 13 MAR 1969
J. Paul Gauthier
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN