

21 DIC 1972



408421

408421

P.- 52.519

Case N°: 5051
File N° F 5051-G1
Division Glass

F.C. 1-6-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C03B, C21D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de PPG INDUSTRIES, INC.

entidad norteamericana

establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensil-
vania 15222, Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE TEMPLAR UN ARTICULO SOLIDO"
(Clase Internacional C03b, C22f)

408421



Este invento se refiere al temple de artículos calentados y, en particular, se refiere al temple de artículos utilizando el calor de sublimación de una composición tal como partículas blandas sólidas de dióxido de carbono en forma de nieve para enfriar bruscamente vidrio de manera suficientemente rápida para comunicarle un temple. Aunque los detalles del invento se describirán en relación con el temple de láminas de vidrio, se sobrentiende que otros materiales tales como metales, aleaciones metálicas, plásticos y fibras de vidrio pueden enfriarse bruscamente también aplicando hacia la superficie de dicho artículo corrientes de partículas blandas sólidas de dióxido de carbono, utilizando el calor de sublimación como una fuente sumamente importante de enfriamiento brusco de acuerdo con las enseñanzas del presente invento.

Las láminas de vidrio se templean térmicamente calentándolas hasta una temperatura elevada por encima del punto de deformación plástica del vidrio y aproximándose al punto de reblandecimiento del vidrio, y enfriando luego bruscamente el vidrio para enfriar las regiones superficiales del vidrio con relativa rapidez, en tanto que las regiones interiores del vidrio se enfrían a una velocidad más lenta. El enfriamiento diferencial por todo el espesor del vidrio desarrolla un esfuerzo de com-

408421



presión en las regiones superficiales del vidrio, que es compensado por un esfuerzo de tracción en el interior del vidrio. El vidrio templado resultante tiene una resistencia mucho mayor a la fractura que el vidrio no templado. Asimismo, en las veces menos frecuentes que se fractura el vidrio templado, su espectro de rotura es significativamente diferente del que ofrece el vidrio no templado, debido a que el vidrio se astilla en fragmentos pequeños que tienen bordes redondos romos que se hacen más pequeños y quedan más redondeados a medida que aumenta el temple, mientras que el vidrio no templado se fractura para formar trozos grandes que tienen bordes afilados. Este espectro de rotura seguro y esta menor tendencia a la fractura hacen al vidrio templado más deseable para uso en muchos artículos, tales como puertas transparentes, cierres de vehículos automóviles, lentes oftálmicas, cubiertas para paneles de instrumentos, recipientes y similares.

Tradicionalmente, el vidrio se ha templado térmicamente haciendo incidir chorros de aire frío sobre la superficie de los artículos de vidrio calentados. Esta técnica está limitada en el uso práctico al temple de vidrio relativamente grueso, pero no es completamente aceptable para templar artículos de vidrio más delgado. El aire tiene un coeficiente de transmisión de calor re

408421



lativamente bajo. Por tanto, no retira calor de la superficie del vidrio con rapidez suficiente para establecer una pauta de enfriamiento diferencial suficiente entre las regiones superficiales y las regiones interiores de artículos de vidrio relativamente delgados para imponer un temple adecuado. Como resultado, solo pueden obtenerse grados de temple relativamente bajos cuando se utiliza el aire para templar artículos de vidrio delgados.

Asímismo, es bien conocido el refuerzo por medios químicos, llamado también temple químico, aunque es algo más moderno que la técnica del temple térmico. Hay varios mecanismos por medio de los cuales puede efectuarse. Uno de éstos entraña intercambio de iones en las capas superficiales del vidrio a una temperatura que se aproxima al punto de deformación plástica del vidrio. En el intercambio de iones, iones relativamente pequeños, tales como sodio, son sustituidos por iones mayores, tales como potasio, o iones menores, tales como litio, son sustituidos por iones mayores, tales como sodio y/o potasio. La acumulación de los iones mayores en los espacios que quedan por la retirada de iones más pequeños produce una compresión de las capas superficiales. Otros dos mecanismos para el temple químico entrañan intercambio de iones o cristalización parcial o ambas cosas, a temperaturas elevadas, de tal manera que las capas superficiales

408421



modificadas del vidrio tienen un coeficiente de dilatación más bajo que el vidrio de base. Cuando un artículo así tratado se enfría hasta la temperatura ambiente, la contracción diferencial de las capas superficiales e interiores produce otra vez esfuerzos de compresión en la superficie.

Según una operación típica, se aseguran en el vidrio por temple químico una mayor resistencia al impacto, una mayor resistencia a la rotura y una mayor resistencia a la penetración. En un ejemplo típico con un vidrio de sílice alcalina, por ejemplo, vidrio de sosa, cal y sílice, se pone una lámina de vidrio en contacto con una sal de potasio dentro de un margen de temperatura seleccionado, preferiblemente por encima de unos 468°C y por debajo del punto de deformación plástica del vidrio, durante un tiempo suficiente para que tenga lugar un intercambio en la zona superficial del vidrio. Preferiblemente, la lámina de vidrio se sumerge en un baño fundido de una sal de potasio, preferiblemente nitrato de potasio. Durante la inmersión tiene lugar un intercambio en el que potasio procedente del baño de potasio es introducido en la superficie del vidrio, aparentemente en intercambio por sodio presente en la zona exterior o superficial de la lámina de vidrio. Se cree que el temple químico de vidrio de sosa-cal-sílice es un fenómeno de intercambio de

408421



iones en el que se intercambian iones potasio por iones sodio.

5 Otras composiciones de vidrio pueden templarse químicamente por inmersión en baños de sales de metales alcalinos. Por ejemplo, un vidrio de sílice alcalina que contiene litio puede templarse de forma ventajosa por vía química por inmersión en un baño fundido de una sal de sodio o una sal de potasio o una mezcla de las mismas a una temperatura elevada que se aproxima al punto de deformación plástica del vidrio. Es posible también proporcionar una operación de temple químico de múltiples etapas en la que un vidrio que contiene litio tiene sus iones litio intercambiados por iones sodio, los cuales se intercambian subsiguientemente por iones potasio en una segunda inmersión, en la que la zona superficial enriquecida en sodio producida por la primera operación de intercambio de iones pasa a ser una zona superficial enriquecida en potasio durante la segunda inmersión.

20 Después de tratar la composición de vidrio como se ha mencionado en las operaciones de temple químico descritas anteriormente, la naturaleza química de los constituyentes de óxido de metal alcalino de la zona superficial del artículo de vidrio se altera radicalmente con la sustitución del litio por sodio y/o potasio o del sodio por potasio, dependiendo de la composición inicial

del vidrio. Al mismo tiempo las regiones interiores centrales del artículo de vidrio contienen sustancialmente la misma concentración de metal alcalino que antes del tratamiento.

5 A temperaturas más bajas el efecto de tal contacto con una sal de metal fundida es mucho más lento, con el resultado de que los artículos de vidrio químicamente templados son difíciles de conseguir dentro de los periodos de tiempo que resultan comercialmente practicables. Por ejemplo, una inmersión de un vidrio de
10 sosa-cal-sílice durante una hora en nitrato potásico fundido a 371°C no mejora sustancialmente las propiedades de resistencia mecánica del vidrio. Se precisan periodos de inmersión mucho más largos a esta temperatura para
15 producir compresibilidad con resistencia mecánica como la conseguida en los periodos de tiempo mínimos (5 a 10 minutos) a temperaturas más altas. A temperaturas superiores a $465,5^{\circ}\text{C}$ la mejora deseada de la resistencia mecánica se produce incluso más rápidamente.

20 El límite superior de la temperatura de contacto depende de la temperatura de reblandecimiento y de la temperatura de fusión del artículo de vidrio sometido al tratamiento. La temperatura de contacto no puede exceder de la temperatura de fusión de la composición de vidrio,
25 pero puede exceder el punto de deformación plástica e in

408421



cluso del punto de reblandecimiento de la composición de
vidrio en ciertas circunstancias. Por ejemplo, en tanto
el vidrio pueda quedar apropiadamente soportado, la tem-
peratura de contacto puede mantenerse incluso a un valor
5 por encima de la temperatura de reblandecimiento del vi-
drio con tal de que el contacto a estas elevadas tempe-
raturas sea de duración suficientemente corta para evi-
tar la relajación térmica de las características de re-
sistencia mecánica inducidas por intercambio de iones.
10 De hecho, en algunos casos es posible mantener la tempe-
ratura de contacto dentro del margen de temperatura de
reblandecimiento del artículo de vidrio particular que
se somete al tratamiento. En estas condiciones térmicas
pueden emplearse tiempos de contacto extremadamente bre-
15 ves, tal como del orden de un minuto o menos.

La profundidad o espesor de la zona superficial
de compresión depende de la temperatura y la duración del
tratamiento de temple químico. Como la difusión es un pro-
ceso relativamente lento, los efectos del temple quími-
20 co no penetran muy profundamente en el vidrio. Esto se
refleja en la distribución de esfuerzos en el vidrio quí-
micamente templado. En tal vidrio el esfuerzo de compre-
sión fluctúa desde un valor relativamente alto en las su-
perficies hasta cero a una profundidad de solo algunas
25 milésimas de centímetro por debajo de la superficie. El

408421

21 DIC 1972



resto del interior del vidrio sostiene solo un esfuerzo de tracción muy bajo, requerido para contrarrestar las fuerzas de compresión en las capas muy delgadas próximas a las superficies. Así, puede verse que un vidrio químicamente templado con el mismo esfuerzo de compresión superficial que un vidrio térmicamente templado puede tener un esfuerzo de tracción interior mucho menor y una energía de deformación plástica específica muchísimo más baja. Así, aun cuando su resistencia mecánica en ausencia de fuertes abrasiones superficiales puede ser la misma que la del vidrio térmicamente templado, no tiene la misma propensión a desintegrarse cuando se rompe. Esto se considera usualmente una desventaja en la aplicación en automóviles, donde el tamaño pequeño de los fragmentos es tan importante como el aumento de la resistencia mecánica.

Comparando vidrio térmicamente templado con vidrio químicamente templado, el primero tiene la ventaja de que el mayor espesor de las capas de compresión en su superficie le da más resistencia a la abrasión. Por tanto, el vidrio térmicamente templado es superior al vidrio químicamente templado para uso en instalaciones en las que el vidrio se encontrará expuesto a la abrasión. La abrasión desgasta la parte superficial que mira hacia la fuente de abrasión. Como el vidrio químicamente

408421

21 Dic 1977



templado tiene una capa delgada de esfuerzo de compresión en comparación con el vidrio térmicamente templado, la abrasión puede eliminar la zona de esfuerzo de compresión que da al vidrio químicamente templado sus propiedades superiores de vidrio templado con mayor rapidez y facilidad que la zona de esfuerzo de compresión relativamente gruesa del vidrio térmicamente templado.

La técnica anterior ha sugerido también el uso de líquidos en vez de aire como medio de enfriamiento para el temple térmico. Los líquidos tienen características de transmisión de calor superiores a las del aire y, por tanto, son capaces de extraer calor mucho más rápidamente de la superficie del vidrio que el aire. Este enfriamiento más rápido produce una mayor diferencia de temperatura entre el interior y la superficie del vidrio enfriado, creando con ello un potencial para producir un mayor grado de temple en el vidrio que el que es posible a partir del temple con aire. La técnica de utilizar líquidos para enfriar bruscamente el vidrio a fin de comunicar un temple térmico al vidrio se designa generalmente en el ramo como "enfriamiento rápido con líquido".

Se han desarrollado diversas técnicas para poner en contacto la superficie del vidrio con el líquido. El líquido de enfriamiento rápido puede ser atomizado y rociado sobre la superficie del vidrio. Esta técnica es



bien conocida en el campo del temple de los metales y se describe en la patente norteamericana nº 3.208.742. Otro método de poner en contacto el vidrio con el líquido es sumergir el vidrio completamente en el líquido de enfriamiento rápido. Esta técnica se conoce como enfriamiento rápido por inmersión y se describe en las patentes norteamericanas nºs. 170.339; 2.145.119; 2.198.729; 3.186.816; 3.271.207; y en la patente belga 729.055.

Al poner en práctica el método para templar térmicamente vidrio por enfriamiento rápido con líquido el vidrio se calienta primero hasta una temperatura muy alta, usualmente en alguna parte próxima al punto de reblandecimiento del vidrio particular que se está templando. El punto de reblandecimiento, tal como se utiliza en esta memoria, es la condición en la que el vidrio tiene una viscosidad de $10^{7,6}$ poises. La temperatura en el punto de reblandecimiento del vidrio variará en dependencia de la composición particular del vidrio. Por ejemplo, en una composición de vidrio de sosa-cal-sílice la temperatura en el punto de reblandecimiento es de unos 760°C. En una composición de vidrio de borosilicato esta temperatura es de unos 815,5°C.

Después de que el vidrio se ha calentado hasta la temperatura elevada anteriormente descrita, es puesto en contacto inmediatamente con un agente líquido de

408421



enfriamiento, donde se intercambia calor entre la superficie del vidrio y el líquido. Una medida directa de este intercambio de calor para una diferencia de temperatura dada entre el artículo que sufre el enfriamiento rápido y el agente de temple es el coeficiente de transmisión de calor. El coeficiente de transmisión de calor se define como el calor transmitido por unidad de tiempo por unidad de área superficial en la zona interfacial de vidrio-agente de temple por unidad de diferencia de temperatura entre el cuerpo de vidrio sumergido calentado y el agente circundante. Para los fines de este invento, el coeficiente de transmisión de calor, h , se expresa como calorías/segundo-centímetro cuadrado-grado centígrado ($\text{cal}/\text{seg}\cdot\text{cm}^2\cdot^{\circ}\text{C}$).

Los coeficientes de transmisión de calor obtenidos en la zona interfacial de vidrio-líquido utilizando muchos de los líquidos de enfriamiento rápido de la técnica anterior no permanecen constantes con los cambios en la temperatura del vidrio durante el enfriamiento rápido. En general, después de sumergir el cuerpo de vidrio precalentado en el líquido de enfriamiento rápido, el coeficiente de transmisión de calor aumenta rápidamente a medida que se enfría el vidrio en las regiones de temperatura superior del proceso. Al proseguir el enfriamiento el coeficiente de transmisión de calor disminuye rápidamente.

408421

21 Dic 1942



te. Este descenso del coeficiente de transmisión de calor con la temperatura puede proporcionar un coeficiente de transmisión de calor medio relativamente bajo por todo el margen de temperaturas empleado en el proceso de temple y da como resultado un grado de temple más bajo que el esperado en el artículo de vidrio templado resultante. El grado de temple es particularmente pobre con artículos de vidrio delgados enfriados rápidamente en líquidos que tienen un coeficiente de transmisión de calor que disminuye rápidamente hasta un valor bajo antes de que se complete el establecimiento de esfuerzos permanentes debido al temple.

Aunque se ha visto que el enfriamiento rápido con líquido es eficaz con vidrio de espesor menor que el que se puede templar por enfriamiento con aire, el enfriamiento rápido con líquido va acompañado frecuentemente de una proporción grande de rotura del vidrio. Esta rotura se cree que está asociada con una temperatura no uniforme de las diferentes partes del artículo cuando entran en el agente de enfriamiento, de modo que el borde delantero desarrolla un esfuerzo máximo que puede producir una rotura que se origina en un defecto de la superficie en o cerca del borde delantero. Además, tiene lugar una ebullición nucleada localizada en las irregularidades de la superficie del artículo tratado para

408421



producir un patrón de temple incontrolado no uniforme cuando el artículo se temple por enfriamiento rápido debido a inmersión en líquido.

5 En el temple de artículos de vidrio delgados es particularmente importante que el agente de enfriamiento rápido proporcione un coeficiente de transmisión de calor medio relativamente alto en comparación con el aire a lo largo de todo el margen de temperatura empleado en el proceso de temple. Con vidrio delgado, el intercambio de calor entre el interior del vidrio y la superficie es apreciablemente más rápido que con vidrio más grueso. Por tanto, con el fin de conseguir un grado de temple en el vidrio delgado tan alto como el que se puede obtener con vidrio más grueso, el flujo de calor en la zona interfacial de vidrio-agente de temple ha de ser proporcionalmente mayor para vidrio delgado que para vidrio más grueso. Una forma de proporcionar un mayor flujo de calor en la zona interfacial de vidrio-líquido es enfriar rápidamente en un agente que proporciona un coeficiente de transmisión de calor medio relativamente alto en comparación con el aire a lo largo de todo el margen de temperatura empleado en el proceso de temple.

10

15

20

25 Se ha visto en la práctica de este invento en el temple de vidrio, particularmente vidrio delgado, que el enfriamiento rápido deberá hacerse preferiblemente en

408421



agentes que tengan un coeficiente medio de transmisión de calor de por lo menos $0,0168 \text{ cal/seg-cm}^2\text{-}^\circ\text{C}$ y como máximo $0,0810 \text{ cal/seg-cm}^2\text{-}^\circ\text{C}$, preferiblemente dentro del margen de $0,0270 \text{ cal/seg-cm}^2\text{-}^\circ\text{C}$ a $0,0675 \text{ cal/seg-cm}^2\text{-}^\circ\text{C}$, cuando el vidrio se enfría a través del margen de temperatura utilizado en el proceso de temple. El margen de temperatura utilizado en el proceso de temple se define como la temperatura de la superficie del vidrio cerca de su punto de reblandecimiento hasta una temperatura más baja de la superficie en la que el interior del vidrio se ha enfriado a través del punto de deformación plástica del vidrio: El punto de deformación plástica del vidrio, tal como se utiliza en esta memoria, es la condición en la que el vidrio tiene una viscosidad de $10^{14,6}$ poses.

15 Cuando el vidrio se ha enfriado a través del punto de deformación plástica, se ha obtenido el grado final de temple en el vidrio.

En el temple de vidrio más delgado, es decir, vidrio de alrededor de 1,27 a 2,30 mm. de espesor, para obtener un alto grado de temple deberá utilizarse un agente de enfriamiento rápido que proporcione un coeficiente medio de transmisión de calor en la parte superior del margen indicado. Con vidrio más grueso, es decir, vidrio de alrededor de 2,5 a 12,7 mm de espesor, puede obtenerse un grado elevado de temple utilizando un medio que

408421



proporcione coeficientes medios de transmisión de calor en la parte inferior del margen indicado.

5 El enfriamiento rápido con un agente que proporcione un coeficiente medio de transmisión de calor por debajo de los límites inferiores especificados, es decir, por debajo de $0,0168 \text{ cal/seg-cm}^2\text{-}^{\circ}\text{C}$, no se recomienda debido al grado pobre de temple que se obtendría en el vidrio delgado. El enfriamiento rápido con un agente que proporcione un coeficiente medio de transmisión de calor
10 por encima de $0,0810 \text{ cal/seg-cm}^2\text{-}^{\circ}\text{C}$, no se recomienda para uso con artículos de vidrio, ya que la tensión superficial instantánea inicial que se desarrolla es demasiado grande y fracturaría el vidrio durante el temple.

15 Además del enfriamiento rápido con un agente de temple que proporcione un coeficiente medio de transmisión de calor en la zona interfacial de vidrio-agente de temple dentro de los límites anteriormente especificados, es importante también que el agente de enfriamiento rápido proporcione un coeficiente de transmisión de calor
20 real relativamente alto en comparación con el aire cuando el vidrio se enfría a través de las regiones de temperatura más baja del proceso de temple. Estas regiones de temperatura más baja se definen como el margen de temperatura de la superficie del vidrio desde cerca de su punto de deformación plástica hasta una temperatura más baja
25

408421



de la superficie cuando las regiones interiores del vidrio pasan por el punto de deformación plástica.

El presente invento proporciona un material que tiene un coeficiente de transmisión de calor mayor que el del aire, que es más uniforme en todo el margen de temperatura asociado con el temple térmico que los de líquidos de enfriamiento rápido de la técnica anterior, cuyo material es capaz de ser suministrado de manera sustancialmente uniforme por toda la superficie de una lámina de vidrio calentada que se ha de templar y que no está sometido a ebullición nucleada. Estas características reducen la probabilidad de rotura del vidrio durante el enfriamiento asociado con el temple y reducen también el riesgo de producir distribuciones de esfuerzos de temple no uniformes en el artículo enfriado rápidamente. Un material preferido que satisface estos requisitos es dióxido de carbono sólido en forma de partículas blandas aplicada a la temperatura de sublimación del dióxido de carbono para hacer contacto con la superficie caliente del artículo tratado y sublimarse por el contacto para formar dióxido de carbono gaseoso. El calor de sublimación necesario para convertir el dióxido de carbono desde el estado sólido al estado gaseoso se utiliza para enfriar bruscamente la superficie del artículo tratado.

Se ha pensado siempre que el vidrio a templar sin fractura deberá desarrollar un gradiente térmico entre

408421

21 Dic 1972



5 sus regiones superficiales y sus regiones interiores que
no sea demasiado abrupto. Por tanto, aun cuando se ha suge-
rido dióxido de carbono sólido en la patente norteamerica-
na nº 2.197.365 de Kjerrman para uso en un baño de enfria-
miento para templar acero, y se ha sugerido como refrige-
ranta para el aire utilizado para enfriar rápidamente un
artículo de aleación de aluminio en la patente norteamerica-
rica nº 3.584.349 de Burwen, la posibilidad de aplicar
partículas blandas sólidas de dióxido de carbono sobre to-
10 da superficie de un artículo de vidrio o metal calentado
para enfriar bruscamente la superficie del vidrio con
más rapidez que su interior por intercambio de calor con
intervención del calor de sublimación del agente sublima-
ble de enfriamiento rápido no se ha sugerido antes del pre-
15 sente invento.

RESUMEN DEL INVENTO

El presente invento reside en un método de
templar un artículo sólido que comprende calentar dicho
artículo hasta un margen de temperatura elevado suficien-
20 te para templar dicho artículo y, mientras dicho artículo
está en dicho margen de temperatura elevado, aplicar hacia
la superficie de dicho artículo corrientes de partículas
blandas pequeñas de un sólido sublimable que tiene una
temperatura de sublimación suficientemente por debajo de
25 dicho margen de temperatura para producir un temple en di

408421

21



cho artículo. El artículo tratado puede estar compuesto de vidrio o de un metal o de una aleación de metal, por ejemplo.

DESCRIPCION DETALLADA

5 En la puesta en práctica del método para templar térmicamente vidrio de acuerdo con la práctica del presente invento, típicamente se calienta primero una lámina de vidrio plano hasta una temperatura muy alta, sustancialmente por encima de su punto de deformación plástica, pero por debajo de su punto de reblandecimiento, tal como en el enfriamiento rápido con aire o en el enfriamiento rápido con líquido, Por encima del punto de reblandecimiento el vidrio se comporta como un líquido. Entre el punto de reblandecimiento y el punto de deformación plástica el vidrio puede considerarse que se comporta como un material viscoelástico y su comportamiento es particularmente susceptible a cambios de temperatura. Se desarrollan y alivian esfuerzos a medida que el vidrio se enfría a través de estos puntos. Si el enfriamiento es bastante rápido, las superficies del vidrio se solidifican y contraen, poniéndose temporalmente bajo tracción. Sin embargo, como el núcleo de vidrio no se ha enfriado en la medida en que se han enfriado las superficies y es todavía relativamente móvil, puede aliviar la tensión superficial fluyendo y pasando a quedar temporalmente bajo

10

15

20

25

408421

21 DEC 1972

compresión. En el momento en que el núcleo se ha solidificado, su contracción es resistida por las capas superficiales ya sólidas, las cuales se ponen ahora bajo compresión, mientras que el núcleo propiamente dicho se pone bajo tracción.

5

La distribución de esfuerzos a través del espesor del vidrio térmicamente templado es característicamente parabólica. Típicamente, las regiones del vidrio próximas a las superficies hasta una profundidad de alrededor de $2/5$ del espesor total ($1/5$ en cada superficie) están bajo compresión con un valor máximo del esfuerzo de compresión en la superficie de aproximadamente 2800 kg/cm^2 . Para compensar esta compresión superficial los $3/5$ interiores del espesor del vidrio están bajo tracción, teniendo la tracción máxima en el centro del espesor del vidrio un valor de aproximadamente la mitad de la compresión máxima de la superficie.

10

15

20

25

Después de que la lámina de vidrio se ha calentado hasta la temperatura anteriormente definida dentro de un horno, se retira del horno hasta una posición en la que sus superficies mayores opuestas se enfrían rápidamente de forma brusca aplicando partículas blandas de dióxido de carbono sólidas a su temperatura de sublimación ($194,7^\circ\text{K}$ ó aproximadamente $-78,8^\circ\text{C}$) hacia las superficies mayores calentadas del vidrio. Las partículas

408421



blandas están en forma de nieve y no dañan a las superficies de vidrio calientes al entrar en contacto con ellas.

El dióxido de carbono tiene un calor de sublimación de 6031 calorías por mol a su temperatura de sublimación. Este material es capaz de proporcionar un coeficiente de transmisión de calor de al menos 0,0135 cal/seg-cm²-°C hasta un límite superior que viene determinado por la masa de partículas sólidas que se subliman por unidad de superficie del artículo tratado enfriado rápidamente por unidad de tiempo por unidad de diferencia de temperatura entre dicho artículo y dichas partículas. El coeficiente de transmisión de calor es afectado también por la velocidad del dióxido de carbono frío gaseoso que fluye con las partículas sólidas hacia la superficie del artículo que se ha de enfriar rápidamente. Es una cuestión relativamente sencilla controlar el coeficiente de transmisión de calor de las partículas blandas de dióxido de carbono sólido hasta dentro del margen de 0,0168 a 0,0810 cal/seg-cm²-°C, según se desee, como se explicará más adelante.

La fuente de las partículas blandas sólidas de dióxido de carbono está constituida por uno o más depósitos de almacenamiento de dióxido de carbono líquido comprimido mantenido a una temperatura y presión suficientes para mantener el dióxido de carbono en el estado lí-

408421



quido dentro del recipiente puesto a presión. El recipiente está provisto de un tubo de salida que conduce a una boquilla a través de una válvula de cierre/apertura y una válvula de control para controlar el caudal de dióxido de carbono. El líquido se evapora en la válvula cuando se disminuye la presión. Esta operación enfría bruscamente una parte del líquido para llevarlo al estado sólido en forma de nieve. El dióxido de carbono gaseoso escapa a través de la válvula y la boquilla, llevando consigo partículas pequeñas de dióxido de carbono sólidas en forma de nieve. Estas partículas tienen un tamaño medio de alrededor de 0,8 a 6,4 mm y fluctúan desde menos de 0,4 mm hasta aproximadamente 12,78 mm, con un margen de tamaño típico de 1,6 mm a 3,2 mm.

Los artículos templados que resultan de poner en contacto la superficie de láminas de vidrio reblandecidas por calor con partículas blandas de un material sublimable, tal como dióxido de carbono sólido, para enfriar los artículos rápidamente mediante el uso eficaz del calor de sublimación se caracterizan por una distribución de esfuerzos más uniforme y por superficies que tienen propiedades ópticas superiores a las encontradas en los artículos de vidrio templados por enfriamiento rápido con líquido. Estos resultados superiores se encuentran incluso en láminas de vidrio demasiado delgadas para

408421



desarrollar un esfuerzo de temple adecuado cuando se enfrían bruscamente por aire, es decir, láminas de vidrio de un espesor inferior a 2,5 mm.

5 En la técnica anterior, utilizando aire, las láminas de vidrio de composiciones comerciales de vidrio de sosa-cal-sílice utilizadas para vidrio de flotación, vidrio plano o vidrio en placa, con un espesor de 2,5 mm, eran capaces de desarrollar un esfuerzo de compresión superficial máximo de aproximadamente 840 kg/cm^2 , medidos por un refractómetro identificado como refractómetro DSRTM en un artículo de R.W. Ansevin titulado "The Non-Destructive Measurements of Surface Stresses in Glass", publicado en ISA Transactions, volumen 4, número 4, octubre de 1965.

15 Menos de 420 kg/cm^2 era el esfuerzo de compresión superficial máximo que se podía obtener templando en aire láminas de estas composiciones de vidrio con un espesor de 2,28 mm. Láminas de vidrio más delgadas eran capaces de desarrollar esfuerzos de compresión superficial máximos sustancialmente menores que 420 kg/cm^2 por enfriamiento rápido con aire. El presente invento permite que láminas de vidrio de 1,9 mm de espesor desarrollen un esfuerzo de compresión superficial de más de 1050 kg/cm^2 . Actualmente, existe el deseo de láminas de vidrio térmicamente templado de 2,5 mm de espesor y más

408421



delgadas que tengan un esfuerzo de compresión superficial de más de 700 kg/cm^2 y de láminas de vidrio térmicamente templado de 2,28 mm de espesor que tengan un esfuerzo de compresión superficial de alrededor de 420 kg/cm^2 .

5 El presente invento es capaz de desarrollar un gran esfuerzo de compresión superficial que varía en menos del 10% en todo un plano paralelo a la superficie sometida a esfuerzo de compresión que está limitado por un margen que tiene una anchura aproximadamente igual al do-
10 ble del espesor de la lámina de vidrio en comparación con el esfuerzo de compresión superficial en el centro del plano de medición.

La razón de esta capacidad es que es posible co-
municar las pequeñas partículas blandas de dióxido de car-
15 bono sólido de manera sustancialmente uniforme por toda la superficie de la lámina de vidrio sometida a trata-
miento. Esta aplicación uniforme del agente de enfria-
miento rápido difiere considerablemente de la técnica de enfriamiento rápido por inmersión en la que una lámina de
20 vidrio calentada es sumergida en un líquido frío de modo que su borde inferior se enfría bruscamente antes de que se sumerja el borde superior en el líquido, y la inmer-
sión del vidrio caliente hace que suba la temperatura del líquido tocado por el vidrio, reduciendo con ello la di-
25 ferencia de temperatura entre el líquido y las diferentes

40842



partes de la lámina de vidrio sumergida en el líquido.

Los artículos, tales como láminas de vidrio, que se templan por enfriamiento rápido con líquido, especialmente enfriamiento rápido por inmersión, son capaces de desarrollar un esfuerzo de compresión de una magnitud conmensurada con la producida por el enfriamiento rápido por sublimación. Sin embargo, el enfriamiento rápido con líquido es incapaz de enfriar uniformemente una lámina de vidrio en toda su extensión y, por tanto, es incapaz de desarrollar una distribución de esfuerzos tan uniforme como la producida por enfriamiento rápido por sublimación.

El enfriamiento rápido por pulverización implica el uso de materiales líquidos o pulverizables que pueden atascar la tobera a través de la cual se comunica la pulverización hacia las superficies de vidrio calientes. Por tanto, el enfriamiento rápido por pulverización puede no ser práctico para una operación comercial debido a la necesidad de limpiar las toberas de pulverización.

El enfriamiento rápido por aire está limitado en la magnitud del esfuerzo de compresión superficial que puede desarrollar. Además, si se lanza un chorro de aire a una velocidad demasiado alta contra la superficie de la lámina de vidrio reblandecida por el calor, se deteriora la lisura de la superficie.

408421



1972

Se entiende que mientras el efecto de enfriamiento proporcionado por el presente invento es primordialmente el resultado de la sublimación de partículas blandas pequeñas de un sólido sublimable, tal como dióxido de carbono a su temperatura de sublimación, la naturaleza del dióxido de carbono es tal que las partículas sólidas sublimables se comunican en un vehículo fluido hacia las superficies de vidrio calientes. En una realización específica del presente invento, el vehículo fluido es dióxido de carbono gaseoso que escapa a través de la válvula y las aberturas de la tobera hacia la superficie del artículo calentado que se ha de enfriar rápidamente, llevando consigo las partículas blandas pequeñas de dióxido de carbono sólido. Se entiende también que el enfriamiento puede resultar afectado por la temperatura a la que se almacena el dióxido de carbono líquido, de modo que la temperatura del fluido que hace de vehículo, que usualmente está suficientemente por debajo del punto de deformación plástica del vidrio para enfriar súbitamente la superficie del vidrio al entrar en contacto con ella, proporciona un efecto secundario sobre la velocidad de enfriamiento de la superficie de vidrio tocada por las partículas blandas del dióxido de carbono sólido.

Teóricamente, la sustitución del aire por dióxido de carbono gaseoso como agente de temple da como re-

408421

21  21

sultado la reducción de la velocidad de transmisión de calor hasta aproximadamente el 81% de la velocidad de transmisión de calor obtenida por el enfriamiento rápido por aire a la misma velocidad de circulación hacia el artículo que se ha de enfriar rápidamente. Sin embargo, a pesar del hecho de que el dióxido de carbono gaseoso no es en absoluto tan eficaz como el aire en sus características de transmisión de calor, aumenta en cierto grado el mantantial primario de transmisión de calor producido por la sublimación del dióxido de carbono sólido hasta el estado gaseoso al ponerse en contacto con una superficie calentada. El gas en movimiento que lleva las partículas sublimables sólidas rompe también una barrera que se formaría en la superficie para limitar la velocidad de enfriamiento superficial.

Los experimentos siguientes se realizaron para determinar la factibilidad del presente invento.

EJEMPLO I

Extintores de incendios que almacenaban dióxido de carbono líquido a una presión de vapor de $76,5 \text{ kg/cm}^2$ y a una temperatura ambiente estimada en aproximadamente $26,6^\circ\text{C}$ se unieron a toberas de configuración troncocónica que tenían un ángulo de 6° en su vértice. El extremo estrecho de cada tobera estaba acoplado a un tubo de 19 mm de diámetro exterior. Cada tubo estaba acoplado a uno u

408421

21



otro de los extintores de incendios de dióxido de carbono líquido que servían como depósitos de presión e incluían una válvula de cierre-apertura accionada a mano que controlaba la exposición a la atmósfera del líquido contenido dentro de cada depósito puesto a presión. Cada una de las toberas truncadas tenía su extremo más ancho de 88,95 mm de diámetro interior. Los extremos más anchos de las toberas estaban soportados en relación de cara con cara unos con otros a una distancia de 152,4 mm. uno de otro.

Una placa de cobre de 6,35 mm de espesor y 101,6 cm de lado que tenía un termopar enterrado en el centro del espesor fue calentada en un horno a 676,6°C, abriéndose las válvulas y bajándose la placa de cobre desde el horno en un plano vertical aproximadamente a mitad de camino entre los extremos más anchos opuestos de las toberas a una velocidad de aproximadamente 0,6 m. por segundo al interior de las corrientes de partículas blandas de dióxido de carbono sólido que eran dirigidas hacia fuera desde los extremos más anchos de las toberas troncocónicas. El coeficiente de transmisión de calor h en calorías por segundo, por centímetro cuadrado, por grado centígrado se calculó a partir de una curva de mediciones continuas de temperatura en función del tiempo de la placa de cobre por la fórmula

408421

$$h = \frac{3400 \, dT/dt}{(T_p - T_s)}$$

5 donde dT/dt es la pendiente media de la curva de temperatura-tiempo para intervalos de un segundo determinada a partir de la curva desarrollada durante dicha exposición a las corrientes, T_p es aproximadamente la temperatura media de la placa durante el intervalo correspondiente de un segundo calculada a partir de la media aritmética de dos lecturas sucesivas, y T_s es la temperatura del agente de enfriamiento rápido que se supuso era la

10 temperatura de sublimación del dióxido de carbono.

La tabla I indica el coeficiente de transmisión de calor calculado a partir de los datos determinados después de cada segundo de enfriamiento para temperaturas diferentes de la placa durante este experimento.

15



408421

TABLA I

DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE TRANSMISION DE CALOR
POR ENFRIAMIENTO RAPIDO POR SUBLIMACION

<u>Temperatura de la placa (grados centígrados)</u>	<u>Coefficiente de transmi- sion de calor (h)</u>
640	0,0337
584,65	0,0344
535,15	0,0351
485,65	0,0357
441,65	0,0337
408,65	0,0337
372,90	0,0337
342,65	0,0364
312,40	0,0351
287,65	0,0351

Este experimento indicó que el enfriamiento rápido por sublimación permitiría un temple térmico de vidrio delgado, ya que el coeficiente de transmisión de calor es suficientemente grande y suficientemente uniforme por todo el margen de temperatura normalmente encontrado durante el temple.

EJEMPLO II

Se repitió el proceso experimental del ejemplo I en una placa de cobre con los extremos anchos de las

25

408421

toberas separados 114,35 mm uno de otro y los depósitos de dióxido de carbono líquido comprimido provistos de líquido insuficiente para todo el experimento. El coeficiente de transmisión de calor se calculó como en el ejemplo I. Al final del experimento los depósitos se habían agotado esencialmente de dióxido de carbono líquido.

TABLA II

	<u>TEMPERATURA DE LA PLACA</u> <u>(grados centígrados)</u>	<u>COEFICIENTE DE TRANSMISION DE CALOR (h)</u>
10	631,40	0,0391
	576,40	0,0391
	524,15	0,0398
	474,65	0,0391
15	425,15	0,0405
	392,15	0,0351*
	356,40	0,0351*
	320,65	0,0317*
	301,40	0,0270*
20	284,90	0,0175*
	273,90	0,0148*

* Los asteriscos indican una reducción en el coeficiente de transmisión de calor cuando la temperatura de la placa enfriada fue producida por una reducción de la concentración de partículas sólidas de dióxido de carbono en

408421



el agente aplicado contra las superficies de la placa de cobre cuando el suministro del dióxido de carbono líquido comprimido quedó agotado al ir avanzando el experimento.

5

EJEMPLO III

10

El aparato utilizado en los ejemplos I y II se utilizó para aplicar partículas blandas sólidas de dióxido de carbono hacia láminas de vidrio. En cada caso la lámina de vidrio fue de vidrio laminar estirado de 152,4 mm de lado y se calentó dentro de un horno hasta una temperatura de 676,6°C y luego se llevó a una posición entre las toberas alineadas.

15

La tabla III recoge el espaciamiento de tobera a tobera, el espesor de las láminas de vidrio tratadas, la duración del tratamiento y el esfuerzo de compresión superficial desarrollado en el centro de la lámina tratada para cuatro láminas tratadas por el aparato de ensayo.

20

25

408421

21

TABLA III

Espe- sor del vi- drio (mm)	Distancia en tre toberas (cm)	Duración del en- friamien- to rápi- do (se- gundos)	Esfuerzo de com- presión superfi- cial cen- tral (kg/cm ²)	Margen de es- fuerzo de com- presión super- ficial fuera del centro.
1,90	60,96	7	1092	980 a 1134
1,80	45,72	6	Nota B	Nota B
1,62	45,72	6	Nota B	Nota B
1,85	76,20	Nota A	770	685 a 805

10

NOTA A -- El dióxido de carbono sólido se consumió antes de que se completara el enfriamiento rápido.

NOTA B -- La placa se astilló durante el experimento debido a malos funcionamientos mecánicos del aparato de ensayo.

15

EJEMPLO IV

Láminas de vidrio de 304,8 mm de lado de vidrio laminar comercial de 1,8 a 1,9 mm de espesor se calentaron en un horno y se llevaron a una posición entre un par de toberas piramidales opuestas alineadas, teniendo cada una una abertura de tobera de 304,8 mm de lado, una longitud de 457,2 mm y un ángulo de vértice subtendido de 35°. Las toberas estaban separadas 101,6 mm de abertura de tobera a abertura de tobera, mirando hacia las superficies opuestas del vidrio.

25

408421

21 DIC 1972



Las toberas se alimentaron con una nieve de partículas blandas de dióxido de carbono sólido en una corriente gaseosa procedente de un depósito de 450 kg. de capacidad de dióxido de carbono líquido mantenido a una presión de vapor de aproximadamente $19,6 \text{ kg/cm}^2$ a una temperatura del depósito de aproximadamente $-17,78^\circ\text{C}$. Un conducto que conectaba cada tobera al depósito se hizo lo más corto posible. Los conductos estaban aislados de la atmósfera y tenían tanto una válvula de control de caudal como una válvula de cierre-apertura accionada por solenoide. Las válvulas de control estaban ajustadas a aproximadamente $1/4$ de la capacidad de caudal de este sistema para algunas muestras y a aproximadamente $1/3$ de la capacidad de caudal del sistema para otras muestras.

Una lámina de vidrio calentada a aproximadamente 640°C , mientras se trataba de este modo, desarrolló un esfuerzo de compresión superficial de 546 kg/cm^2 en el centro de la lámina después de ser enfriada bruscamente con partículas sólidas de dióxido de carbono a un caudal de aproximadamente $1/3$ de la capacidad del sistema. Otra lámina de vidrio calentada a una temperatura superficial del vidrio de aproximadamente 688°C justo antes del enfriamiento rápido desarrolló un esfuerzo de compresión superficial de 728 kg/cm^2 en el centro de la lámina después de exposición a partículas sólidas a un caudal de

408421



1/4 de la capacidad del sistema.

EJEMPLO V

En otro experimento toberas de forma troncocónica de 66 cm de longitud que tenían un ángulo subtendido de 18° en el vértice y una abertura de tobera de 266,75 mm de diámetro se colocaron en relación enfrentada alineadas una frente a otra con una separación de 101,6 mm entre las aberturas de las toberas. Una lámina de vidrio laminar comercial de 1,9 mm de espesor y 304,8 mm de lado se calentó hasta una temperatura superficial de aproximadamente 655°C y se puso en contacto inmediatamente con partículas sólidas de nieve de dióxido de carbono suministrada a las toberas desde un depósito de dióxido de carbono líquido mantenido a una presión de 18,2 kg/cm² a través de una válvula de aguja ajustada para un caudal de aproximadamente 1/3 de la capacidad del sistema. En la lámina de vidrio apareció un anillo de demarcación que denotaba un temple no uniforme. El experimento se repitió utilizando los mismos parámetros, excepto una separación de 406,4 mm entre las aberturas de las toberas y 10 segundos de exposición del vidrio calentado a las partículas sólidas de dióxido de carbono. No se observó línea de demarcación en la lámina de vidrio tratada.

El esfuerzo de compresión superficial de la última muestra midió 602 kg/cm² en el centro de la lámina

408421



y 584,5 kg/cm² en puntos aproximadamente a 25,4 mm de los bordes superior e inferior de la lámina, respectivamente.

5 Se entiende que el descenso de la temperatura del dióxido de carbono líquido en el depósito aumenta la proporción de sólido a gas en el agente de temple que se aplica al artículo a tratar. Esto puede dar como resultado un aumento del valor h del agente de temple, mejorando de este modo el temple obtenido.

10 Es evidente por el experimento anterior que se han obtenido esfuerzos de compresión superficial considerablemente en exceso de los posibles con el enfriamiento rápido por aire utilizando el enfriamiento rápido por sublimación tal como enseña el presente invento.

15 Aunque los experimentos realizados con enfriamiento rápido por sublimación expuestos anteriormente se efectuaron con láminas de metal y láminas de vidrio, se entiende que el enfriamiento rápido por sublimación del tipo considerado puede realizarse también con láminas que
20 estén perfiladas o con artículos distintos de láminas. Por ejemplo, en la formación de cordones de fibras de vidrio extraídos a través de un casquillo perforado es habitual enfriar los cordones recién formados insuflando aire entre los cordones, extruidos. La aplicación de partículas blan-
25 das sólidas de dióxido de carbono entre los cordones ex-

408421

21 DEC 1972

truidos es capaz de producir un cordón más uniforme que el que es posible con la técnica anterior, tal como la desarrollada por la patente norteamericana nº 3.271.122 de Denniston y otros, que sugiere aplicar aire a temperatura y humedad controladas en la dirección de movimiento del cordón.

Aunque los ejemplos específicos enumerados anteriormente se refieren al enfriamiento rápido por sublimación que implica el uso de dióxido de carbono, que es el material preferido sugerido para llevar a la práctica el presente invento, se entiende que pueden utilizarse en lugar del dióxido de carbono otros materiales sublimables. Estos otros materiales sublimables, aunque no son tan eficaces como el dióxido de carbono ni son tan deseables de utilizar debido a su coste relativamente más alto o a su menor rendimiento, ya que se subliman a temperaturas más altas que el dióxido de carbono, se sugieren, no obstante, para uso en el temple que implica sublimación e incluyen:

20 butóxido de aluminio (se sublima a 180°C)
 cloruro de aluminio (se sublima a 178°C)
 benzoato de amonio (se sublima a 160°C)
 bromuro de amonio (se sublima a 452°C)
25 carbamato de amonio (se sublima a 60°C)
 carbamato ácido de amonio

408421



cloruro de amonio (se sublima a 340°C)
fluoruro de amonio
fluoborato de amonio
cloruro de amonio-osmio (se sublima a 170°C)
salicilato de amonio
tiocarbonato de amonio
fluoruro de antimonio (se sublima a 319°C)
alcanfor (formas diferentes se subliman por debajo de 210°C)
10 Oxidicloruro de molibdeno
oxitetracloruro de molibdeno
oxitricloruro de molibdeno (se sublima a 100°C)
oxidifluoruro de molibdeno (se sublima a 270°C)
níquel dimetilglioxima (se sublima a 250°C)
15 oxibromuro de niobio
oxicloruro de niobio (se sublima a 400°C)
tetracloruro de circonio (se sublima a 331°C)
tetrabromuro de circonio (se sublima a 357°C)

20 La forma del invento descrita anteriormente representa una realización preferida y ciertas modificaciones de la misma. Se entiende que pueden hacerse diversos cambios sin apartarse del espíritu del invento definido en la materia reivindicada que sigue.

25

408421

30 ABR.



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 10 de noviembre de 1971, bajo el número 197.230, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

13.- Un método de templar un artículo sólido hecho de un material templable, que comprende calentar dicho artículo hasta un margen de temperatura elevado suficiente para templarlo y, mientras dicho artículo está en dicho margen de temperatura elevado, aplicar hacia la superficie de dicho artículo unos medios de enfriamiento que comprenden un manantial primario de enfriamiento constituido esencialmente por corrientes de partículas blandas pequeñas de un material sólido sublimable que tiene una temperatura de subli-

29-4-75

- 39 -

408421



mación suficientemente por debajo de dicho margen de temperatura,
a una velocidad suficiente para inducir al menos un temple parcial
en dicho artículo e insuficiente para producir rotura.

5 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que
dicho material sólido sublimable es comunicado en un vehículo flui-
do en movimiento hacia dicha superficie.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que
dicho artículo está compuesto de un metal o de una aleación de metal.

10 4ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que
dicho material sólido sublimable es dióxido de carbono.

5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el que
dicho dióxido de carbono sólido es comunicado en un vehículo de dió-
xido de carbono gaseoso hacia dicha superficie.

15 6ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que
dicho artículo está compuesto de vidrio.

7ª.- Un método según la reivindicación 6ª, en el
que dicho material sólido sublimable está compuesto de partículas
blandas de dióxido de carbono.

20 8ª.- Un método según la reivindicación 7ª, en el que
dichas partículas blandas de dióxido de carbono sólido son entregadas
hacia la superficie de vidrio calentada a una velocidad suficiente
para desarrollar un coeficiente de transmisión de calor comprendido
entre 0,0168 y 0,0810 calorías por segundo por centímetro cuadrado
por grado centígrado en la superficie del vidrio.

25 9ª.- Un método según la reivindicación 6ª, en el que

Handwritten mark or signature.

408421



dicho artículo es una lámina de vidrio y dichas partículas blandas pequeñas tienen una temperatura de sublimación por debajo del punto de deformación plástica del vidrio y son capaces de sublimarse al tocar con una superficie de vidrio caliente, y son aplicadas a la superficie de dicha lámina de vidrio mientras dicha lámina de vidrio está dentro de dicho margen a temperatura elevada y dichas partículas blandas están a la temperatura de sublimación, a una velocidad suficiente para desarrollar un coeficiente de transmisión de calor comprendido entre 0,0168 y 0,0810 calorías por segundo por centímetro cuadrado por grado centígrado en dicha superficie calentada a fin de comunicar al menos un temple parcial a dicha lámina de vidrio cuando dicho material sólido se sublima en las inmediaciones de la superficie de vidrio calentada.

10^a.- Un método según la reivindicación 9^a, en el que el material sólido es dióxido de carbono.

11^a.- Un método según la reivindicación 9^a, que comprende aplicar dichas partículas sólidas de material sublimable de manera sustancialmente uniforme por la superficie de dicha lámina de vidrio.

12^a.- Un método según la reivindicación 9^a, en el que dichas partículas sólidas blandas son comunicadas en un vehículo fluido hacia dicha superficie caliente.

13^a.- Un método según la reivindicación 12^a, en el que dicho vehículo fluido es dióxido de carbono gaseoso.

14^a.- Un método según la reivindicación 9^a, en el



408421



que dicha lámina de vidrio tiene un espesor máximo de aproximadamen-
te 2,5 mm.

15ª- Un método de templar un artículo sólido.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y
para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a
máquina por una sola cara.

10

Madrid, 30 ABR. 1975

P.A.

Alberto de Elizaguru
Por Poderes.

29-4-75

- 42 -

ecv.

