RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **202940** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **380233**

(22) Data zgłoszenia: **18.07.2006**

(51) Int.Cl.
C03C 17/00 (2006.01)
C03C 21/00 (2006.01)

(54) **Sposób uszlachetniania powierzchni szkieł sodowo-wapniowo-krzemianowych związkami glinu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.01.2008 BUP 02/08

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.08.2009 WUP 08/09

(76) Uprawniony i twórca wynalazku:
Wasylak Jan,Kraków,PL
Drajewicz Marcin,Krosno,PL

PL 202940 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób uszlachetniania powierzchni szkła sodowo - wapniowo - - krzemianowego nanocząstkami związków glinu, znajdujący zastosowanie w procesach wytwarzania wyrobów ze szkła jak również jego przetwarzania.

Wytrzymałość mechaniczna materiałów jest to stosunek największej siły, jaką może przenieść próbka badanego materiału, do pierwotnego przekroju próbki. Do właściwości mechanicznych zalicza się: wytrzymałość mechaniczną na ściskanie, wytrzymałość mechaniczna na rozciąganie, wytrzymałość mechaniczną na zginanie, wytrzymałość mechaniczną na uderzenie, twardość. Powszechnie stosowane szkła sodowo - wapniowo - krzemianowe charakteryzują się następującymi składami, przykład: - szkło płaskie: 79,69% SiO_2, 15,55% Na_2O, 5,92% CaO, 3,95% MgO, 1,45% Al_2O_3, 0,2% K_2O, 0,2% SO_3, 0,04% Fe_2O_3, - szkło opakowaniowe: 72% SiO_2, 13% Na_2O, 10% CaO, 2% MgO, 2% Al_2O_3, 0,5% K_2O, 0,3% SO_3. Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie wytwarzanych szkieł mieści się w zakresie 6-16 [kG/m^2]. Według Gehelhoffa i Thomasa wytrzymałość na ściskanie zależy od następujących tlenków, podanych w kolejności malejącego ich wpływu: Al_2O_3, SiO_2, MgO, ZnO, B_2O_3, Fe_2O_3, CaO, PbO, Na_2O i K_2O. Wytrzymałość na ściskanie zależy ponadto od występowania wad masy, obróbki cieplnej, stanu powierzchni i innych czynników.

Wytrzymałość na zginanie jest wielkością złożoną, gdyż w przedmiocie zginanym występują z jednej strony naprężenia ściskające a z drugiej rozciągające. O zniszczeniu szkła przy zginaniu decydują naprężenia rozciągające, gdyż szkło zginane pęknie prędzej pod wpływem naprężeń rozciągających niż ściskających. Wytrzymałość przeciętnych szkieł na zginanie mieści się w zakresie 0,4 - 1,2 [kG/m^2]. Według Gehelhoffa i Thomasa główne tlenki, ze względu na ich wpływ na wytrzymałość na zginanie, można uporządkować następująco: CaO, BaO, PbO, ZnO, MgO, B_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3. Tlenki podane są według malejącego wpływu. Wytrzymałość mechaniczna na uderzenie jest to zjawisko towarzyszące gwałtownemu zetknięciu się dwóch ciał, z których przynajmniej jedno znajduje się w ruchu. Powstająca przy uderzeniu siła nazywana jest siłą uderzenia. Wytrzymałość na uderzenie sprowadza się do wytrzymałości na zginanie, gdyż uderzenie dąży do zgniecenia materiału. Wytrzymałość teoretyczna szkła doskonałego na rozrywanie według Kruithofa i Zijstry powinna wynosić 1 - $3\cdot10^5$ [kG/cm^2]. Wady struktury w szkłach rzeczywistych obniżają tą wytrzymałość do wartości rzędu $4\cdot10^4$ [kG/cm^2], która jest osiągana poprzez pojedyncze wzorce włókien szklanych. Mikrowady na powierzchni powodują dalsze obniżenie wytrzymałości do wartości rzędu mniej niż 10^4 [kG/cm^2], osiąganej przez świeże szkła z politurą ogniową lub kwasową, lecz w stosunkowo krótkim czasie. Nawet bez umyślnych uszkodzeń takie szkła wykażą wytrzymałość rzędu 10^3 [kG/cm^2]. Twardość jest to odporność na zarysowanie lub zeszlifowanie ogólnie - na wnikanie w głąb szkła innego sztywniejszego materiału. W pojęciu twardości mieści się zarazem pojęcie mechanicznej wytrzymałości masy, jak i jej energii powierzchniowej. Z twardością wiąże się także ścieralność. Zjawisko to zależy od odporności na zarysowanie. Twardość szkła zależnie od jego składu chemicznego wynosi w skali Mohsa 5-7. Zazwyczaj określa się mikrotwardość, która mieści się w przedziale 400-1200 [kG/mm^2].

Dotychczas modyfikowanie powierzchni prowadzi się poprzez obróbkę termiczną np. poprzez tzw. hartowanie szkła. Hartowanie szkła polega na nagrzaniu go do temperatury około 670-690°C a następnie gwałtownym schłodzeniu w celu wywołania trwałego gradientu naprężeń, dającego wzrost wytrzymałości mechanicznej i odporności termicznej szkła. Wytrzymałość na zginanie szkła hartowanego jest około 5 razy wyższa od szkła zwykłego, natomiast przy rozbiciu pęka na małe tępokrawędziste kawałki, minimalizując ryzyko zranienia. Inną metodą jest powierzchniowa wymiana jonowa. Wymiana ta pozwala na znaczne zwiększenie wytrzymałości szkła na zginanie w stosunku do szkła nie poddanego takiemu procesowi, a także zwiększenie wytrzymałości na uderzenie zginające (udarność) oraz podwyższenie twardości. Z dotychczasowych danych teoretycznych i praktycznych wynika, że najlepsze wyniki wzmacniania szkła sodowo - wapniowego uzyskuje się stosując stopiony azotan potasu KNO_3, a temperatura obróbki szkła powinna być o około 100°C niższa od temperatury transformacji. Pojawiły się również metody nanoszenia różnych związków chemicznych na powierzchnię szkła, które mają na celu polepszenie własności mechanicznych i chemicznych szkła. Znany z międzynarodowego zgłoszenia WO 2004/096724 sposób modyfikacji powierzchni szkieł polega na napylaniu z fazy gazowej chlorku glinu $AlCl_3$ lub uwodnionego chlorku glinu $AlCl_3\cdot6\ H_2O$, które sublimują odpowiednio w temperaturach 183°C i około 195°C. Opary doprowadzane są odpowiednim systemem do powierzchni gorącego szkła. Powierzchnia szkła jest rozgrzewana do zakresu temperatury transformacji +/- 150°C. Uszlachetnianie zostało przeprowadzone na kilku rodzajach szkieł. Próbki ze szkła

typu float poddane obróbce $AlCl_3$ wykazały przyrost mikrotwardości oraz wzrost wytrzymałości na zginanie do 67%. Dla szkła piankowego zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie do około 50%, dla włókien szklanych ze szkła typu C wytrzymałość na rozciąganie przekroczyła 250%. Uszlachetnianie szkła „na gorąco" polega na poddawaniu szkła o temperaturze 450 - 600°C działaniu $SnCl_4$, który po zetknięciu się z gorącą powierzchnią szkła ulega rozkładowi termicznemu, tworząc na powierzchni szkła powłokę tlenową. Ponadto następuje dyfuzja tlenku cyny do warstw powierzchniowych szkła. Tworzą się wiązania strukturalne ze szkłem, w wyniku czego zmieniają się znacznie właściwości powierzchni szkła, a mianowicie wzrasta gładkość powierzchni szkła, a zatem odporność na zarysowanie, wzrasta twardość szkła, co powoduje wzrost wytrzymałości mechanicznej na uderzenie o około 30%. Naniesiona powłoka jest odporna na działanie ciepłej wody, pary, i ługów oraz zmiennych warunków atmosferycznych. Z międzynarodowego zgłoszenia WO 2005/110936 znany jest sposób wzmacniania powierzchni szkła poprzez nanoszenie na jego powierzchnię metalicznego glinu metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej tzw. napylania próżniowego.

Powstałe znanymi sposobami warstwy mają strukturę krystaliczną, nie są odporne na ścieranie, ich trwałość jest niewielka, a ponadto powoduje pogorszenie własności optycznych powierzchni szkła.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na powierzchnię szkła nanosi się, poprzez rozpylanie, uprzednio przygotowane nanoproszki (nanocząstki) związków glinu, korzystnie wodorotlenku glinu $Al(OH)_3$, o uziarnieniu od 1 do 100 nm, przy czym czas ich osadzania na powierzchni szkła wynosi od 0,1 s do 1800 s. Następnie szkło poddaje się obróbce termicznej w zakresie temperatury transformacji wynoszącej 580 ±150°C, w zależności od składu szkła, nie przekraczając jednak temperatury deformacji. Nanoproszki mogą być nanoszone na gorącą powierzchnię uformowanych wcześniej wyrobów (np. opakowania, baloniki żarówek) lub bezpośrednio w trakcie formowania (np. szkło płaskie formowane metodą float, wyciąganie rur szklanych, walcowanie szkła itp.), wówczas proces dyfuzji nanoproszków następuje na etapie odprężania wyrobów. Natomiast w procesach przetwórstwa szkła nanocząstki napyla się na zimną powierzchnię, a wyroby następnie podgrzewa do temperatury transformacji.

W wyniku napylania nanoproszków związków glinu na powierzchnię szkła i obróbce w zakresie temperatur transformacji nanoproszki wbudowują się na powierzchni szkła, modyfikując struktury powierzchni szkła jonami glinu. Zmodyfikowana powierzchnia szkła według wynalazku wykazuje się podwyższoną trwałością hydrolityczną, jak również znacznym wzrostem właściwości mechanicznych, co przedstawiono na rysunkach fig. 1 i fig. 2, natomiast transmisja optyczna pozostaje na niezmienionym poziomie.

P r z y k ł a d 1

Przygotowane poprzez rozdrobnienie materiału wyjściowego - $Al(OH)_3$ - w młynie obrotowo - - wibracyjnym, nanoproszki o uziarnieniu 50-100 nm nanosi się poprzez równomierne rozpylanie na zimną powierzchnię tafli szkła float. Czas osadzania nanoproszki na powierzchni szkła wynosi 30 s dla tafli o długości 1 m. Tak przygotowaną taflę szkła przekazuje się do pieca komorowego, w którym poddaje się ją obróbce termicznej w zakresie temperatur transformacji 580±150°C. Nanoproszki wbudowują się na powierzchni szkła, modyfikując struktury powierzchni szkła jonami glinu. Szkło uzyskuje poprawę następujących właściwości mechanicznych tj. mikrotwardość, wytrzymałość na zginanie poprzeczne, udarność.

P r z y k ł a d 2

Uszlachetnianiu na gorąco poddaje się szkła opakowaniowe. Opakowania szklane mogą mieć modyfikowaną zarówno zewnętrzną jak i wewnętrzną powierzchnię, dzięki czemu uzyskują korzystne właściwości fizyko-chemiczne. Opakowania na linii produkcyjnej mają temperaturę około 560-620°C. Uszlachetnianie zewnętrznej powierzchni wyrobów odbywa się na gorącym odcinku linii produkcyjnej. Opakowania na taśmociągu przechodzą przez urządzenie, w którym rozpylane są uprzednio przygotowane nanoproszki $Al(OH)_3$ o uziarnieniu 50 do 100 nm, przy czym czas osadzania nanoproszki uzależniony jest od prędkości przesuwu taśmy produkcyjnej i wynosi od 1 do 10 s. Następnie wyroby dostarczane są do odprężarki, gdzie następuje końcowa obróbka powierzchni zewnętrznej w temperaturze 560-590°C.

Wewnętrzną powierzchnię opakowań modyfikuje się również na gorąco w temperaturze 560-620°C, wprowadzając nanoproszki $Al(OH)_3$ pod ciśnieniem około 2 barów, do wnętrza, dzięki czemu nanoproszki rozprowadzają się równomiernie po wewnętrznej powierzchni opakowań szklanych. Następnie wyroby poddaje się odprężaniu w odprężarce, gdzie następuje obróbka termiczna w temperaturze 550-590°C.

Szkło uzyskuje poprawę następujących właściwości mechanicznych tj. mikrotwardość, wytrzymałość na zginanie poprzeczne, udarność oraz poprawę właściwości chemicznych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uszlachetniania powierzchni szkieł sodowo - wapniowo - krzemianowych związkami glinu, poprzez naniesienie związków glinu na powierzchnie szkieł i obróbkę cieplną w temperaturze transformacji, **znamienny tym**, że na powierzchnię szkła nanosi się, poprzez rozpylanie, uprzednio przygotowane nanoproszki związków glinu, korzystnie $Al(OH)_3$, przy czym wielkość ziaren tych nanoproszków wynosi od 1 do 100 nm, a czas ich osadzania na powierzchni szkła wynosi od 0,1 s do 1800 s, następnie szkło poddaje się obróbce termicznej w zakresie temperatur transformacji 580±150°C, nie przekraczając jednak temperatury deformacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanoproszki nanosi się na gorącą powierzchnię uformowanych wcześniej wyrobów lub bezpośrednio w trakcie ich formowania.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesach przetwórstwa szkła nanoproszki napyla się na zimną powierzchnię, po czym podgrzewa się do temperatury transformacji.

Rysunki

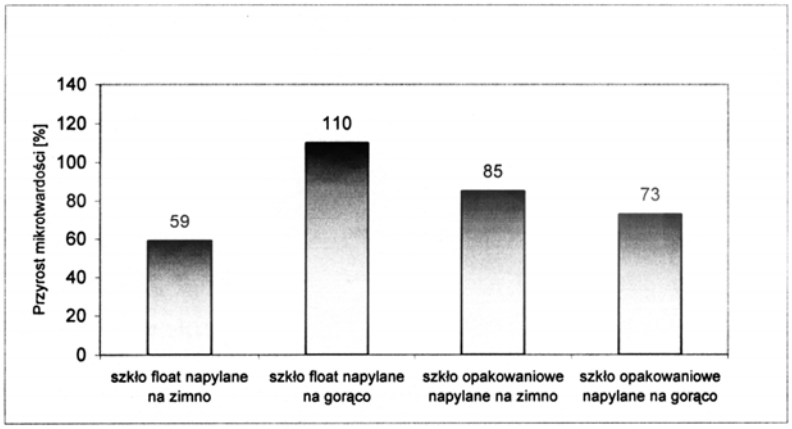

Fig1 Przyrost mikrotwardości dla szkła płaskiego float i opakowaniowego

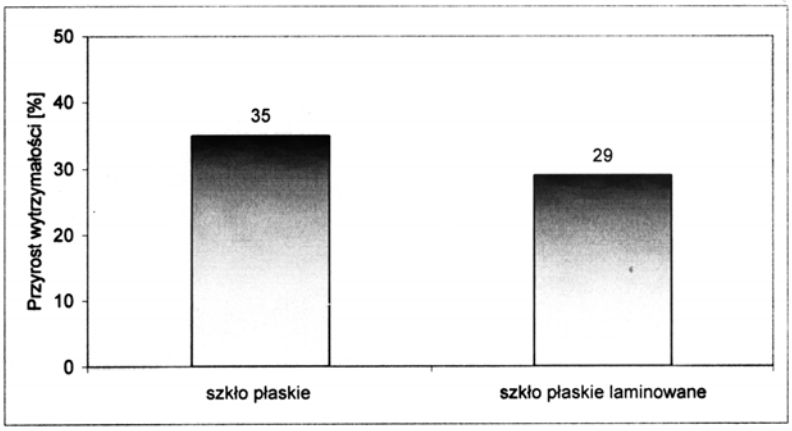

Fig. 2 Przyrost wytrzymałości na zginane szkła płaskiego float

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,00 zł.