

УДК 666.11.01

*М.Л. Брижан, Н.И. Беломеря*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ИОННООБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ СТЕКЛА**

**Донецкий национальный технический университет**

С помощью метода центрально-симметричного изгиба определена прочность поверхности стекла подвергнутого низкотемпературному ионному обмену по разным технологическим режимам. Установлены зависимости между основными технологическими параметрами, позволяющими регулировать степень упрочнения стекла. Определён алгоритм выбора оптимального режима ионообменной обработки для упрочнения поверхности стекла.

**Введение**

В настоящее время стеклянные изделия широко используются в различных современных приборах и устройствах как промышленного, так и бытового назначения и сфера их практического применения постоянно расширяется.

Проблема прочности стекла сегодня стала ключевой в быстро развивающемся производстве дисплеев. Современная тенденция роста размеров мониторов приводит к резкому увеличению их веса и стоимости. При этом, как по техническим, так и по экономическим причинам, наиболее перспективным и выгодным в производстве дисплеев является использование облегченных изделий из упрочненного стекла. Широкое использование миниатюрных стеклянных дисплеев в современных мобильных средствах связи определяет актуальность проблемы повышения прочности стекол [1].

Одним из методов упрочнения стекла является низкотемпературный ионный обмен.

В основе наиболее распространенного ионнообменного метода упрочнения стекла лежит процесс обмена щелочными ионами между поверхностью стекла и расплавом соли при температурах ниже интервала стеклования стекла. При этом происходит ионнообменное замещение щелочных ионов меньшего радиуса, изначально присутствующих в стекле (например, ионов натрия), на ионы большего радиуса из солевого расплава (например, ионы калия) [2].

Температура (Т) и время (τ) ионнообменной обработки являются основными технологически-

ми параметрами, позволяющими регулировать степень упрочнения стекла. Как при установлении общих закономерностей влияния этих параметров на прочность, так и при выборе режима упрочнения, обеспечивающего максимальное приращение прочности, возникают многочисленные вопросы.

Целью настоящей работы было определение температуры (Т) и времени (τ) термообработки стандартного промышленного натриево-кальциево-силикатного стекла в расплаве KNO<sub>3</sub>, обеспечивающими максимальный прирост прочности.

**Экспериментальная часть**

В качестве экспериментальных использовали образцы стекла ВВС состава, мас. %: SiO<sub>2</sub> – 71,85; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,855; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,15; Σ(CaO+MgO) – 10,8; Na<sub>2</sub>O – 14,9; SO<sub>3</sub>>0,5%). Размеры использованных образцов 70×70×1,4 мм.

В процессе выполнения работы проведено четыре серии экспериментов на 64 образцах для температур 648 К; 673 К; 698 К и 723 К. После обработки в расплаве KNO<sub>3</sub> стекла подвергли испытанию на прочность поверхности методом центрально-симметричного изгиба (ЦСИ) [3].

Полученные результаты представлены в табл. 1.

**Результаты и их обсуждение**

Время ионнообменной обработки, обеспечивающее максимальное приращение средней прочности, зависит от температуры упрочнения (табл. 2).

Выбор оптимального режима по минимальным значениям приводит к необходимости рез-

Таблица 1  
Влияние температуры и времени обработки в расплаве KNO<sub>3</sub> на прочность стекла ВВС толщиной 1,4 мм

Статистический параметр	Время обработки в расплаве, ч							
	0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,75	2	4
Т=648 К								
п, шт.	8	8	8	8	8	8	8	8
R <sub>мин.</sub> , МПа	57,75	141	169,9	197	274,25	264,88	289	317
R <sub>ср.</sub> , МПа	146	275	356,6	469	475	515,75	752,75	674,75
R <sub>макс.</sub> , МПа	328,25	561	650,4	795	792,125	824,13	1096,5	923,63
Т=673 К								
п, шт.	8	8	8	8	8	8	8	8
R <sub>мин.</sub> , МПа	57,75	231	276,9	321	342,625	358,38	264,5	358,38
R <sub>ср.</sub> , МПа	146	364	418,1	511	555,375	638,75	563	522,25
R <sub>макс.</sub> , МПа	328,25	522	671,4	755	767,375	871,5	873,125	846,38
Т=698 К								
п, шт.	8	8	8	8	8	8	8	8
R <sub>мин.</sub> , МПа	57,75	231	276,9	321	342,625	358,38	264,5	358,38
R <sub>ср.</sub> , МПа	146	372	501	542	598	594	511	456
R <sub>макс.</sub> , МПа	328,25	522	671,4	755	767,375	871,5	873,125	846,38
Т=723 К								
п, шт.	8	8	8	8	8	8	8	8
R <sub>мин.</sub> , МПа	57,75	243	375,6	299	267,375	322,88	325	192
R <sub>ср.</sub> , МПа	146	423	532,1	557	572,125	550,63	477,625	353,25
R <sub>макс.</sub> , МПа	328,25	671	868,5	821	800,25	773,38	671,375	502,75

кого увеличения длительности обработки.

Начальные участки кинетических кривых приращения прочности описываются зависимостью:

$$\partial P_y / \partial \tau = K_y \cdot \tau^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $k_y$  – константа скорости упрочнения стекла.

Для стекла ВВС зависимость прочности от температуры ионнообменной обработки описывается уравнением Аррениуса с коэффициентом  $k_y = 3,01 \cdot 10^4$ . Энергия активации процесса упрочнения (точнее, температурная характеристика процесса упрочнения) этих стекол составляет  $\sim 67$  кДж/моль [4].

Таблица 2

**Влияние температуры на время ионнообменной обработки обеспечивающее максимальное приращение средней прочности**

Температура расплава $KNO_3(A)$ , К	Время, ч
648	2,1–2,3
673	0,7–0,8
698	0,5–0,7
723	0,4–0,5

Зависимости прочности стекла ВВС от времени его обработки в расплаве  $KNO_3$  при температурах 648; 673; 698 и 723 К, рассчитанные по уравнению (1), представлены на рис. 1.

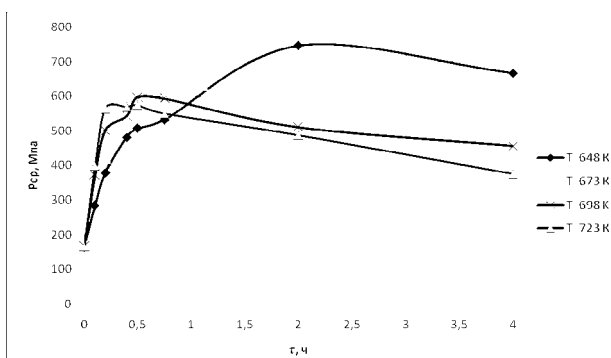


Рис. 1. Влияние времени и температуры обработки стекла ВВС в расплаве  $KNO_3$  на его прочность

Процесс снижения прочности после достижения равновесной величины описывается уравнением:

$$\partial P_y / \partial \tau = -k_p / \tau, \quad (2)$$

где  $k_p$  – константа скорости разупрочнения стекла.

Зависимости прочности стекла ВВС от времени его обработки в расплаве  $KNO_3$  при температурах 648; 673; 698 и 723 К, рассчитанные по уравнению (2), представлены на рис. 2.

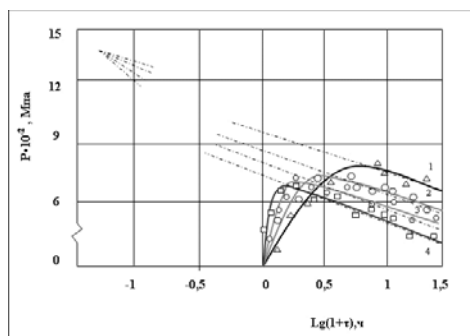


Рис. 2. Влияние времени и температуры обработки стекла ВВС в расплаве  $KNO_3$  на его прочность (обозначения на рис. 1)

Энергия активации этого процесса совпадает с энергией активации релаксации ионнообменных напряжений (рис. 3).

При этом полюс прочности (рис. 4) примерно совпадает с полюсом напряжений (рис. 2) [3].

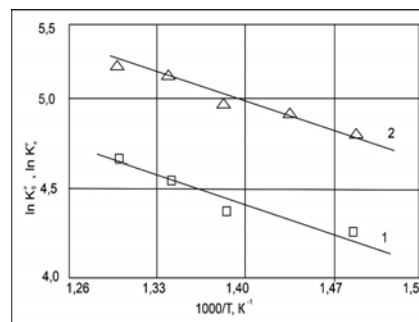


Рис. 3. Температурная зависимость констант скоростей релаксации напряжений (1) и разупрочнения (2) стекла в процессе обработки в расплаве  $KNO_3$

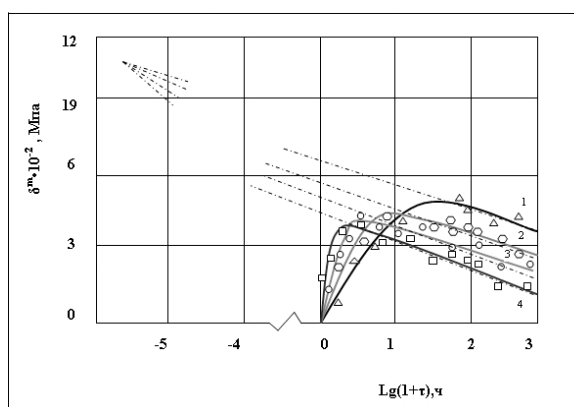


Рис. 4. Кинетика накопления ионнообменных напряжений в стекле. Температура обработки, К: 1 – 648; 2 – 673; 3 – 698; 4 – 723

Выбор режима ионнообменного упрочнения конкретного стекла в конечном счете определяется эксплуатационными свойствами конкретного изделия, изготовленного из него. Несмотря на это,

Оптимальное время обработки стекол в расплаве  $\text{KNO}_3$  при 723 К

Стекло	h, мм	Исходная прочность, МПа		Оптимальное время, ч
		поверхности	края	
ВВС	1,4	146	–	0,7–0,9

**Вывод**

Сравнение данных из табл. 3 с данными, найденными из зависимостей  $P_{cp}-(\tau)^{1/2}$ , показывает, что для получения высокопрочного стеклоизделия со стабильными механическими свойствами оптимальное время ионнообменной обработки, оцененное с помощью средних значений прочности, необходимо увеличить. Это обусловлено тем, что  $T^p$  в отличие от  $P_{cp}$  учитывает улучшение стабильности прочности стекла с увеличением длительности обработки в расплаве  $\text{KNO}_3$ .

Таким образом по результатам исследований было установлено, что для упрочнения листового стекла ВВС толщиной 1,4 мм при использовании расплава  $\text{KNO}_3$  оптимальным режимом является обработка при температуре 723 К в течение 0,7–0,9 ч.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Lee H.K., Kang W.H., Green D.J. Improvement of Mechanical Properties by Single Ion Exchange Process in Substrate Glass // J. of Information Display. – 2003. – Vol.4(3). – P.12-16.
2. Влияние диффузионных напряжений на свойства ионнообменных слоев на щелочноцирконосиликатных стеклах / Глебов Л.Б., Державин С.Н., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т., Щавелев О.С. // Физика и химия стекла. – 1991. – Т.17. – № 2. – С.293-298.
3. Физико-химические основы производства оптического стекла // Под ред. Л.И. Демкиной. – Л.: Химия, 1976. – С.162-163.
4. Бутаев А.М. // Физика и химия стекла. – 1986. – Том 12. – № 6. – С.729-730.
5. Казаков В.Д. Достижения в области разработки и усовершенствования способов упрочнения стекла. – М.: ВНИИЭСМ, 1973. – 72 с.
6. Пермякова Т.В., Моисеев В.В., Шешукова Г.Е. Выбор режима упрочнения стекла для повышения эксплуатационных свойств // Стекло и керамика. – 1981. – № 5. – С.12-13.
7. Соболев Е.В., Тихомирова Н.Е., Чернякова Т.Г. Исследование в области создания новых материалов и изделий на основе стекла. – М., 1980. – С.97-104.
8. Бутаев А.М. // Физика и химия стекла. – 1983. – Том 9. – № 2. – С.223-232.
9. Бутаев А.М. Механические свойства упрочнённого стекла // Стекло и керамика. – 1984. – № 2. – С.10-12.

Поступила в редакцию 11.09.2012

большинство авторов [5–8] ограничивает свои исследования подбором режима обработки, обеспечивающего максимальное приращение средней прочности. Для промышленного натриево-кальциево-силикатного (листового) стекла и для изделий, изготовленных из него, оптимальным считается следующий режим обработки в расплаве  $\text{KNO}_3$ : температура 673–723 К, время 2–4 ч.

Не менее важным параметром прочности хрупких материалов является ее стабильность. Стабильность прочности стекла, упрочненного ионным обменом, закономерно увеличивается с увеличением длительности обработки в расплаве  $\text{KNO}_3$ . Поэтому ограничение времени термообработки в расплаве временем, обеспечивающим максимальное приращение средней прочности, приводит к получению стеклоизделий с заведомо нестабильными механическими свойствами.

В принципе, выбор режима ионнообменного упрочнения стеклоизделия можно осуществить, ориентируясь на минимальные значения прочности, гарантирующие надежность его эксплуатации. Однако, установить четкие закономерности изменения минимальных значений прочности в отличие от  $P_{cp}$ , путем испытания разумного числа образцов не удастся; такой подход требует неоправданного увеличения количества образцов. Более разумно для этих целей использовать безопасный уровень прочности ( $P_B$ ), равный  $P_B=(P_{cp}-3S)$ , где  $S$  – среднеквадратичное отклонение. Но и этот критерий имеет ряд недостатков.

Во-первых, он неполно характеризует механические свойства стекла; стекла, имеющие разные значения средней прочности, могут иметь одинаковые значения  $P_B$ . Во-вторых, рассчитанные величины  $P_B$  при значительном разбросе частных значений прочности могут иметь отрицательные значения, что противоречит физическому смыслу. И, в-третьих, выбор режима упрочнения с помощью  $P_B$  приводит к неоправданному увеличению времени упрочнения. Наиболее полно технико-экономическая эффективность использования ионнообменного метода упрочнения реализуется при выборе режима упрочнения стеклоизделия с помощью параметра условно названного  $T$ -фактором прочности [8,9]:

$$T^p = [P_{cp} \cdot (P_{cp} - 3 \cdot S)]^{\frac{1}{2}} = (P_{cp} \cdot P_B)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Действительно, сравнение двух партий упрочненных по разным режимам стекол по их  $T$ -факторам позволяет отдать предпочтение той партии, у которой и высокие и стабильные значения прочности. Неопределенности, связанные с отрицательными значениями  $P_B$ , можно избежать, используя в этом случае вместо  $P_B$  пороговое напряжение, ниже которого стекло не разрушается. В работе было принято 10 МПа.