

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| 1. ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ПРОЧНОСТИ СТЕКЛА | 8 |
| 2.1. Твердость стекла | 12 |
| 2.2. Хрупкость стекла | 14 |
| 3. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЧНОСТИ СТЕКОЛ | 17 |
| 3.1. Модель Гриффитса | 17 |
| 3.2. Статистический подход к прочности стекол | 21 |
| 3.2.1 Статистическая модель Вейбулла | 24 |
| 4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ СТЕКЛА | 28 |
| 4.1. Определение прочности на растяжение | 29 |
| 4.2. Определение прочности стекла на сжатие..... | 30 |
| 4.3. Определение прочности стекла на изгиб | 31 |
| 5. МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛА | 34 |
| 5.1. Минимизация поверхностных дефектов и факторов, способствующих их возникновению и развитию | 34 |
| 5.2. Методы упрочнения стекла..... | 35 |
| 5.3. Создание в поверхностном слое стекла сжимающих напряжений..... | 36 |
| 5.3.1 Закалка стекла..... | 36 |
| 5.3.2 Ионный обмен..... | 40 |
| 5.3.3. Создание заданной формы профиля сжимающих напряжений (ESP (Engineered Stress Profile) метод)..... | 45 |
| 5.3.4. Нанесение глазурей (ламинирование) | 47 |
| 5.3.5. Упрочнение стекла поверхностной кристаллизацией | 50 |
| 5.4. Методы поверхностного упрочнения стекла..... | 51 |
| 5.4.1. Механическая полировка..... | 51 |
| 5.4.2. Удаление поверхностного слоя травлением стекла..... | 52 |

| | |
|---|-----------|
| 5.4.3. Огненная полировка поверхности стекла..... | 53 |
| 5.4.4. Нанесение упрочняющих оксидных или силиконовых покрытий | 54 |
| 5.4.5. Термохимическая обработка поверхности стекла газами..... | 57 |
| 5.4.6 Прочность стеклянных волокон | 58 |
| 6. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ | 60 |
| 6.1. Механическая прочность ситаллов | 61 |
| 6.2. Ламинированные стекла. Защитные стекла. Триплекс..... | 62 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 64 |
| 1. Механизмы возникновения механических напряжений при НИО..... | 64 |
| 2. Свойства стекол, упрочненных ионным обменом | 66 |
| 2.1 Изменение макрорельефа поверхности и формы образцов стекла при ионном обмене..... | 67 |
| 2.2. Изменение прочностных характеристик | 73 |
| 2.3. Оптические свойства..... | 80 |
| 2.4. Химическая стойкость | 87 |
| 2.5. Термостойкость | 92 |
| ЛИТЕРАТУРА..... | 95 |

1. ВВЕДЕНИЕ

Курс лекций является первым учебно-методическим пособием по основам прочности оптического стекла. В нем рассмотрены основные механические характеристики оптического стекла – прочность, твердость, хрупкость. Описаны модельные представления прочности стекла, включая статистические подходы. Рассмотрены основные методы измерения прочности стекла и методы повышения механической, термической и оптической прочности оптического стекла. Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 200600 - «Фотоника и оптоинформатика» и 200200 - «Оптотехника» при изучении дисциплин «Оптическое материаловедение» и «Физическая химия стекла».

Целью учебного пособия является:

Сформировать у студентов знания, умения и навыки по одному из ключевых направлений оптического материаловедения - основам прочности оптических стекол, с целью последующего использования полученных компетенций при разработке и использовании оптических материалов в современной оптотехнике, фотонике и оптоинформатике.

В настоящее время стеклянные изделия широко используются в различных современных приборах и устройствах как промышленного, так и бытового назначения, и сфера их практического применения расширяется. Как справедливо отмечено в [1], обычно сам термин «стекло» ассоциируется с хрупкостью и малой прочностью.

Развитие современных сетевых информационных технологий сегодня в значительной мере связано с расширением использования волоконно-оптических линий связи. Важнейшим элементом этих линий является волоконно-оптический кабель, жилы которого изготовлены из высокопрозрачного и высокопрочного кварцевого стекла. Механическая прочность стеклянных оптических волокон и волоконно-оптических элементов является их важнейшей технической характеристикой, и вопросы прочности стекла являются очень актуальными для современной волоконной оптики.

Проблема прочности стеклянных изделий сегодня стала ключевой в быстро развивающемся производстве дисплеев. Современная тенденция к возрастанию 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 рассмотрения микротвердости стекол, стойкости их к истиранию.

Стекло является одним из наиболее перспективных материалов для создания дисков для записи и хранения информации (напр. [2]). Важнейшими техническими требованиями, предъявляемыми к материалу являются:

- высокая механическая прочность,
- твердость,
- абразивоустойчивость,
- низкая плотность.

При этом развитие информационных технологий, в частности необходимость увеличения скорости считывания и записи информации, приводит к ужесточению этих требований и стимулирует развитие технологий создания новых облегченных упрочненных стекол.

Расширяющееся практическое использование упрочненных стекол определяет необходимость хотя бы краткого рассмотрения современных способов упрочнения стекол и важнейших свойств стекол, упрочненных различными методами.

Проблемам прочности стекла и методам ее увеличения посвящены сотни научных публикаций и патентов. Целью настоящего издания являлось краткое описание основных понятий прочности стекла и методов ее измерения, а также наиболее распространенных методов упрочнения стекол. При этом основное

внимание уделено рассмотрению материаловедческих аспектов механической прочности стекла.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ПРОЧНОСТИ СТЕКЛА

Прочностью называется свойство материалов противостоять разрушению при воздействии внешних нагрузок. Соответственно, характеристикой механической прочности является предел прочности – максимальное механическое напряжение, вызывающее разрушение стекла под действием статической нагрузки.

В зависимости от характера механического воздействия материал характеризуется различными прочностными характеристиками: прочностью на растяжение; на сжатие; на изгиб; микротвердостью; абразивной стойкостью. Для одного и того же стеклянного изделия абсолютные значения этих характеристик значительно различаются между собой. Например, прочность различных стекол на изгиб варьируется в пределах от 0,02 до 0,10 ГПа, а прочность на сжатие в пределах от 0,5 до 2,5 ГПа. Поэтому при рассмотрении прочности стекла необходимо четко определять выбранную прочностную характеристику.

Рассматривая прочностные характеристики стекла нужно отличать две различные величины: теоретическую и техническую прочности стекла.

Теоретическая прочность является условной величиной, оценочно рассчитываемой для некоего идеального бездефектного гомогенного стекла, нагружаемого квазистатично при низких температурах. Эта условная величина зависит от природы и прочности химических связей в структуре стекла и является *характеристикой материала*.

Точные расчеты теоретической прочности требуют знания структуры тела и потенциала межатомного взаимодействия. Для таких сложных материалов как силикатное стекло определить эти параметры на современном уровне развития науки не представляется возможным. Поэтому в оценке теоретической прочности ограничиваются приблизительными методами. Для наиболее распространенного силикатного стекла величина теоретической прочности связана с прочностью химической связи Si-O-Si.

Техническая (или практическая) прочность является характеристикой реальных изделий из стекла. Реальная прочность изделий из стекла определяется поверхностными дефектами и микротрещинами, возникающими при производстве или эксплуатации этих изделий. Эти поверхностные дефекты снижают прочность стекла и практическая прочность стеклоизделий составляет лишь от 1/1000 до 1/100 от теоретической величины.

Прочность стекла, как и прочность любого другого твердого тела, зависит от вида деформации. На практике стеклоизделие может подвергаться растяжению, сжатию, кручению и их комбинациям. В подавляющем большинстве случаев стекло разрушается от разрывных напряжений при изгибе.

Многочисленные экспериментальные данные по прочности стекол показывают большой разброс значений и их зависимость как от методов

получения образцов и состояния их поверхности, так и от методов и условий проведения измерений прочности (температура, влажность воздуха, скорость приложения нагрузки и т.д.).

Очень сильно практическая прочность зависит также от геометрии стеклянного изделия. Так, для обычных стеклянных изделий прочность на растяжение, как уже говорилось выше, находится в диапазоне 0,02-0,10 ГПа, для некоторых специальных изделий, таких как автомобильные стекла, эта величина составляет 0,3-0,5 ГПа, а для тонких (диаметром несколько микрон) стеклянных волокон достигает 3,5 ГПа и более.

Рис.1 иллюстрирует зависимость прочности стекла на разрыв от характерных размеров и природы поверхностных дефектов. Наличие на поверхности стекла крупных и глубоких (размером 10^{-2} - 10^{-1} мм) дефектов и повреждений наиболее сильно снижает прочность изделия.

Прочность на растяжение, МПа

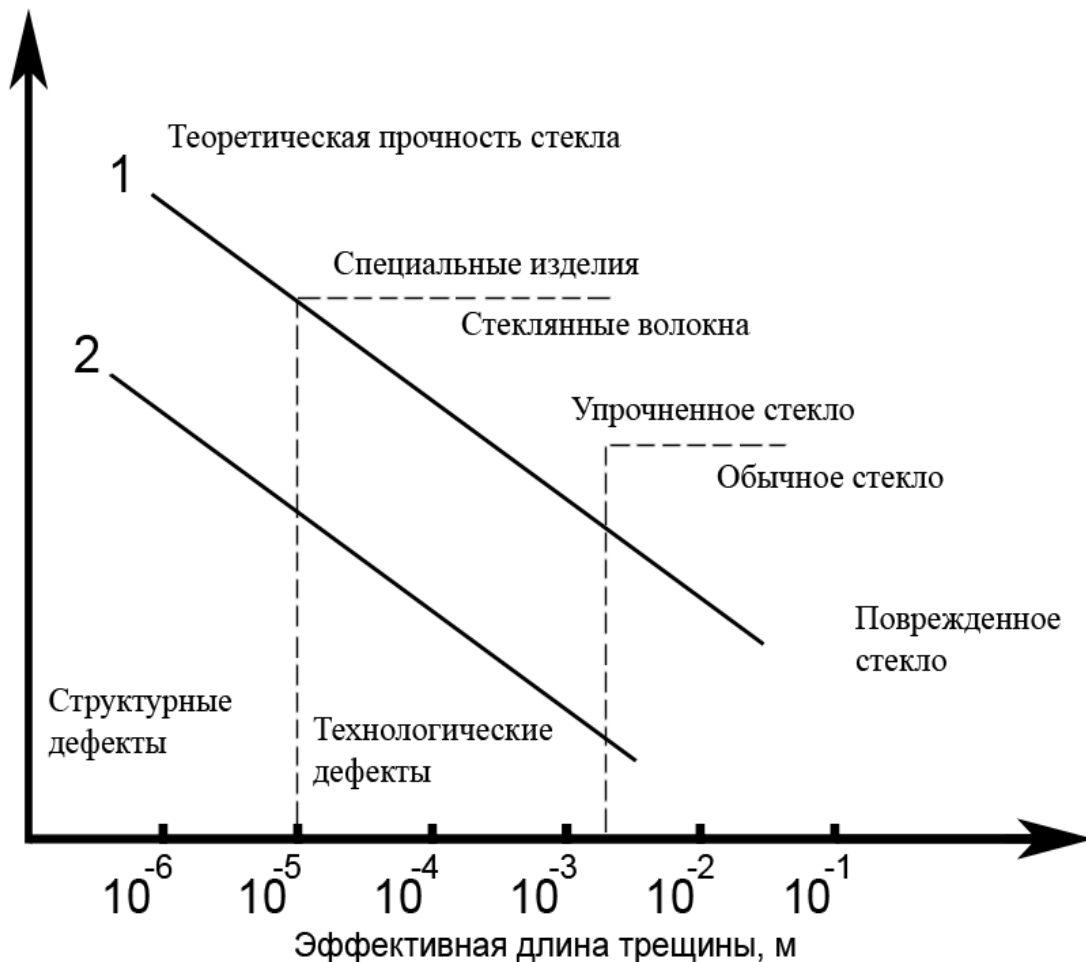


Рис.1 Зависимость прочности стекла на растяжение от размера дефектов по [5].

1. — Прочность при быстрой скорости приложения нагрузок
2. — Долговременная прочность

Измеряемая величина прочности может зависеть от места приложения нагрузки к образцу, так как практическая прочность образца стекла определяется его слабейшим участком (по существу, соответствуя выражению «где тонко, там и рвется»). Средняя прочность стекла уменьшается при увеличении размеров изделия ([3]), так как увеличивается вероятность наличия поверхностных дефектов. Практическая прочность стеклоизделий, таким образом, носит статистический характер.

Необходимо специально подчеркнуть, что при обсуждении прочностных характеристик стекла чрезвычайно актуальны проблемы метрологии. Очень точно проблема определения прочности стекла описана в [4]: «It's easy to produce data, but not so easy to establish what they mean». То есть, получить экспериментальные данные по прочности стекла легко, но гораздо труднее понять, что они означают.

Для объяснения зависимости прочности стекла от различных факторов привлекаются представления классической механики разрушения (КМР), энергетической теории разрушения Гриффита (ЭТР), линейной механики разрушения (ЛМР) и кинетической теории разрушения (КТР).

КМР, считая стекло идеально упругим сплошным телом, определяет прочность как прилагаемое извне растягивающее напряжение, разрушающее его на части, между которыми отсутствуют связи:

$$\sigma_m \geq P, \quad (1)$$

где σ_m - внешнее напряжение; P - предел прочности.

Согласно ЭТР стекло разрушается, если

$$\sigma_c \geq P_m, \quad (2)$$

где σ_c - напряжение на кончике наиболее опасной трещины; P_m - теоретическая прочность.

В ЛМР вопрос о прочности рассматривается как процесс распространения (страгивания) трещины из-за симметричного раскрытия (тип I) или за счет продольных (тип II) и поперечных (тип III) сдвиговых перемещений (рис.2). Трещиностойкость (вязкость разрушения) материала выражается через коэффициент интенсивности напряжения (КИН) K_i , где i - тип трещины. Рост трещины в хрупком теле обычно происходит по типу I или близкому к нему, и условие разрушения задается формулой:

$$K_{Ic} \geq K_I, \quad (3)$$

где K_{Ic} - критический коэффициент интенсивности напряжения (ККИН). Единица измерения КИН: $1 \text{ кгс/мм}^{3/2} = 9.81 \text{ Н/мм}^{3/2} = 0.31 \text{ Мпа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

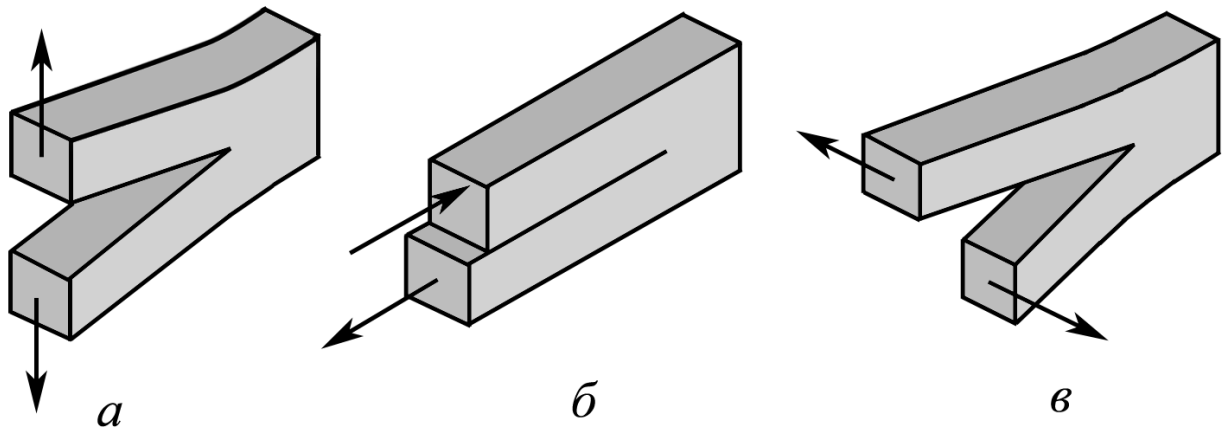


Рис.2. Типы деформации трещины. а - тип I, б - тип II, в - тип III.

2.1. Твердость стекла

Твердостью стекла называется способность противостоять деформации и разрушению его поверхностного слоя. Твердость стекла обычно характеризуют с помощью вдавливания в материал индентора, царапания или истирания абразивом.

Для испытания твердости стекла с помощью вдавливания индентора разработаны различные экспериментальные методики:

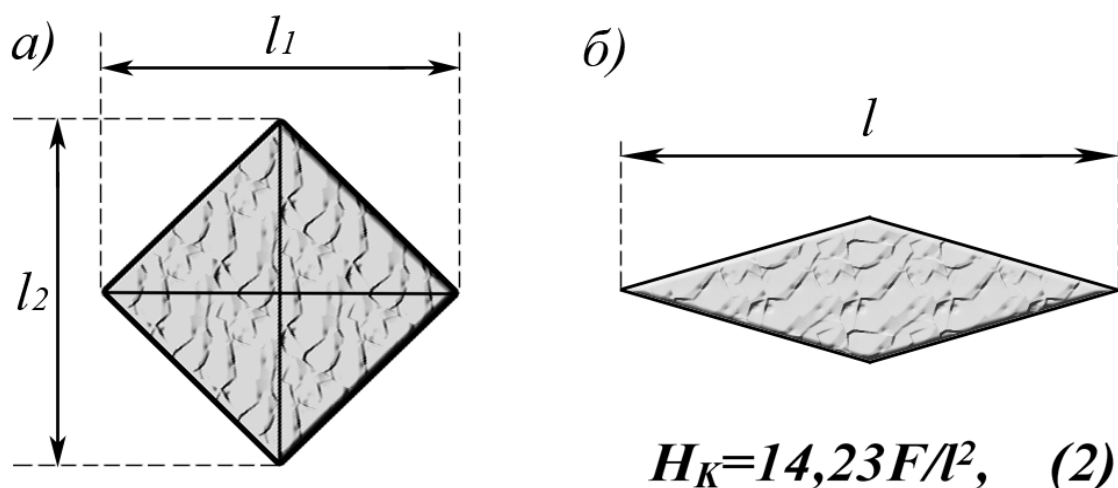
- Метод Виккерса – вдавливание алмазной пирамиды с углом при вершине, равным 136° ;
- Метод Кнупа – вдавливание ромбовидной алмазной пирамиды;
- Метод Бриннеля – вдавливание стального шарика диаметром 1 мм.

При испытаниях микротвердости по этим методам ее величина определяется как отношение приложенной нагрузки F к площади полученного отпечатка. На рис.3 приведены характерные отпечатки инденторов при измерениях микротвердости по методам Виккерса (а) и Кнупа (б). Расчет величин микротвердости по методам Виккерса и Кнупа осуществляется по формулам (1) и (2), соответственно. При определении микротвердости по методу Виккерса величина l в формуле (1) представляет собой среднеарифметическую величину длин диагоналей отпечатка. При вычислении микротвердости по Кнупу по формуле (2) величина l равна длине более длинной диагонали отпечатка.

Для твердых стекол для определения твердости иногда используется метод Роквелла, заключающийся во вдавливании алмазного конуса с полусферической вершиной, при этом твердость определяется по разности глубин отпечатков при различных значениях нагрузки.

Отметим, что при вдавливании индентора в такой хрупкий материал, как стекло возникает опасность образования трещин в точке приложения нагрузки. Поэтому при измерении микротвердости стекла прикладываемые нагрузки невелики (0,01-2 Н). Размеры соответствующих отпечатков на поверхности стекла также очень малы (несколько микрон), поэтому при определении стойкости материала ко вдавливанию индентора мы говорим о микротвердости стекла.

Микротвердость стекла зависит от прочности химических связей в материале. Поэтому микротвердость стекол зависит от их химического состава и изменяется в пределах 4-10 ГН/м². Высокими значениями микротвердости характеризуются различные виды кварцевого стекла (9-10 ГН/м²), а низкой микротвердостью обладают свинцовосиликатные стекла (4,2-4,7 ГН/м²).



$$H_V=1,854F/l^2, (1)$$

$$l=(l_1+l_2)/2$$

Рис.3. Форма характерных отпечатков инденторов при измерении микротвердости по методам Виккерса (а) и Кнупа (б).

Обсуждая величины микротвердости стекла необходимо обязательно указывать каким методом эта величина определялась. Несмотря на то, что величины микротвердости, измеренные различными методами, имеют одинаковую размерность, значения микротвердости, например, по Виккерсу не могут сравниваться с величинами, определенными по методу Кнупа.

Твердость является важной технической характеристикой материала, определяющей не только эксплуатационные характеристики, но и его абразивоустойчивость, технологические особенности процессов обработки стеклянных деталей – шлифования, полирования и резания.

Микротвердость стекла может быть значительно увеличена методами поверхностного упрочнения, например, низкотемпературным ионным обменом.

2.2. Хрупкость стекла

Определяющая роль влияния микродефектов на реальную прочность стеклянных изделий многократно подтверждена экспериментально. Вместе с тем, этот важный факт не дает ответа на вопрос о том, почему же именно стекло обладает столь удручающе низкой прочностью и его так легко разбить. Действительно, царапание металлического изделия и даже значительная деформация его формы зачастую не приводит к полному его разрушению. То есть влияние схожих дефектов на прочность стеклянного и металлического предметов совершенно различно. Почему? Потому, что в обычных условиях металл пластичен, а стекло хрупко.

Хрупкостью стекла называется его свойство разрушаться без пластической деформации под действием возникающих в нем напряжений. По другому определению хрупкость стекла определяется как отношение твердости («hardness») материала к его прочности («fracture toughness») [6]. Хрупкостью при деформировании обладают стекла, находящиеся в твердом состоянии (при температурах ниже интервала стеклования (интервал стеклования наиболее распространенного щелочносиликатного стекла составляет 500-600°C)), в котором затруднено протекание процессов релаксации возникающих напряжений. Хрупкий характер разрушения стекла проявляется в условиях, когда скорость действия внешней прикладываемой нагрузки намного превышает скорость релаксации возникающих напряжений, например, при ударе.

В неорганических стеклах между атомами действуют сильные направленные ковалентные химические связи, определяющие жесткий структурный каркас материала. При приложении нагрузки такие связи не успевают «переключаться», происходит не пластическая деформация материала, а его хрупкое разрушение.

В качестве характеристики хрупкости стекла может использоваться величина ударной вязкости a_n , представляющая собой отношение работы ударного излома A_n к площади поверхности поперечного сечения образца S :

$$a_n = A_n / S \quad (3)$$

Для стекол эта величина очень мала (примерно на два порядка меньше, чем у металлов) и составляет 1,5-2 кН/м.

Другими величинами, характеризующими хрупкость стекла, являются индексы хрупкости («brittleness index» [2,7,8]) и недолговечности («fragility index» [2,9]), определяемые на основании измерений микротвердости стекла по Виккерсу (см. разд.1.1). При вдавливании пирамиды в поверхность стекла при приложении определенной нагрузки на поверхности стекла формируется отпечаток и образуются трещины, как схематично показано на рис.4. Большой хрупкости стекла соответствует большая величина отношения длины

образовавшейся трещины b к размеру диагонали отпечатка l .

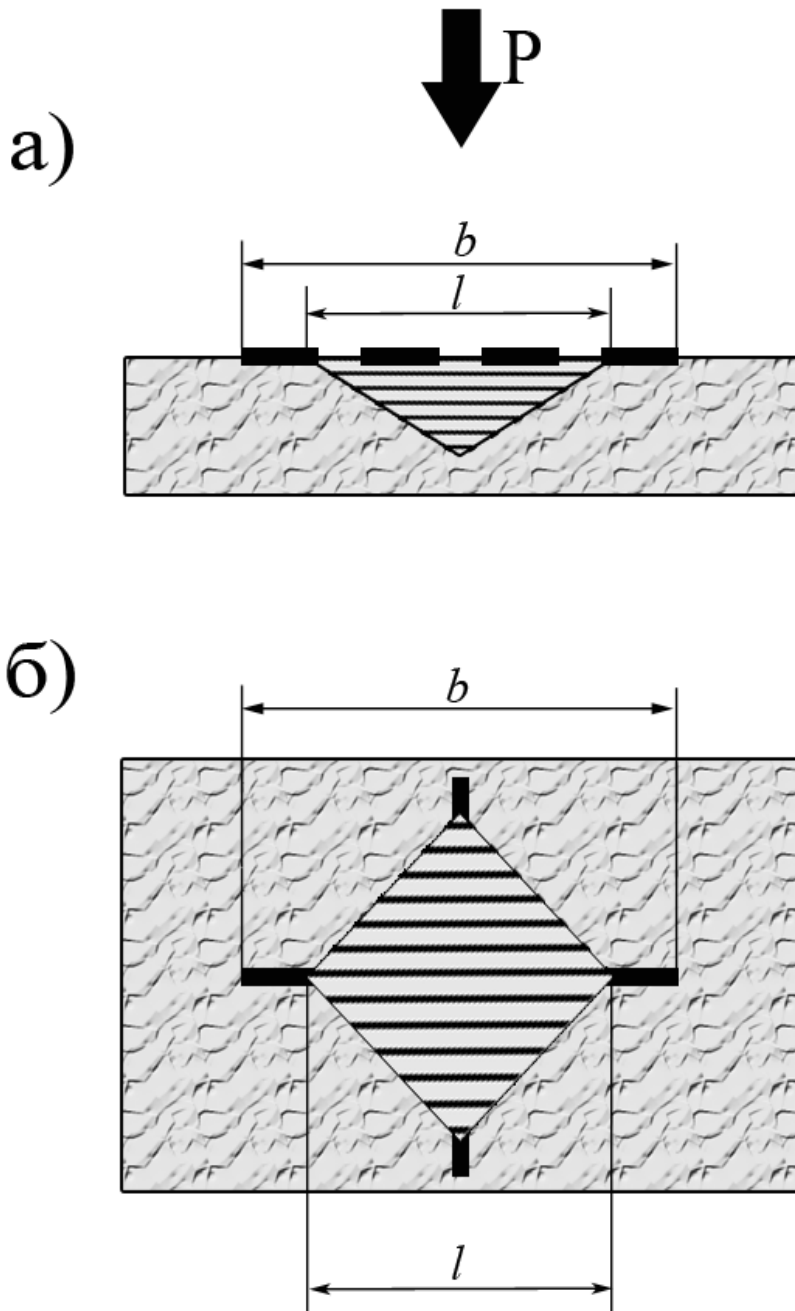


Рис.4. Схематическое изображение отпечатка и трещины, образовавшихся при вдавлении пирамиды Виккерса в поверхность стекла. Длина диагонали отпечатка пирамиды l , длина трещины b .

- а) вид сбоку
- б) вид сверху

Индекс хрупкости B_b ([2,7]) вычисляется по формуле:

$$B_b = z(b/l)^{3/2} P^{-1/4} \quad (4)$$

где P – величина приложенной нагрузки, а z – постоянная равная $2,39 \times 10^3$ ($\text{Н}^{1/4} \text{ м}^{-1/2}$).

Индекс недолговечности B_f рассчитывается по уравнению ([9,10,11]):

$$B_f = H_V / K_c \quad (5)$$

где H_V – величина микротвердости по Виккерсу, а K_c – величина прочности («fracture toughness»), которая, в свою очередь, определяется по формуле:

$$K_c = 0,026 E^{1/2} P^{1/2} l/b^{3/2} \quad (6)$$

где E – модуль Юнга стекла, а l и b – длины диагонали отпечатка пирамиды на поверхности стекла и образовавшейся трещины, соответственно (рис.4). Согласно [2] условием корректности определения величины K_c является условие $b/l \geq 2,5$.

Индексы недолговечности B_f и хрупкости B_b являются очень близкими величинами и их значения различаются не более, чем на 5%. Эти величины довольно широко используются на практике в качестве характеристик хрупкости стекол благодаря относительной простоте и доступности экспериментального оборудования для их определения.

3. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЧНОСТИ СТЕКОЛ

3.1. Модель Гриффитса

Наиболее распространенной моделью, иллюстративно объясняющей прочностные характеристики стекол и демонстрирующей важнейшую роль поверхностных микродефектов, является модель Гриффитса. В основе этой модели лежит рассмотрение энергетических аспектов процессов разрушения твердого тела при наличии на его поверхности микротрещин (рис.5). Эти микротрещины представляют собой локальные нарушения поверхностного слоя стекла и обусловлены абразивным действием твердых частиц или химического взаимодействия с атмосферной влагой. Такие трещины являются концентраторами напряжений и в них возникают напряжения, по величине значительно превосходящие приложенные к образцу внешние механические напряжения.

Гриффитс [12] установил, что в нагруженном теле может происходить рост трещины если высвобождающаяся при этом энергия упругих сил будет превосходить энергию, затрачиваемую на создание новых поверхностей. Этот критерий был выражен как

$$dU/dA \geq dW/dA \quad (7)$$

где U – уменьшение упругой энергии и W – энергия образования поверхностей трещины с площадью поверхности A .

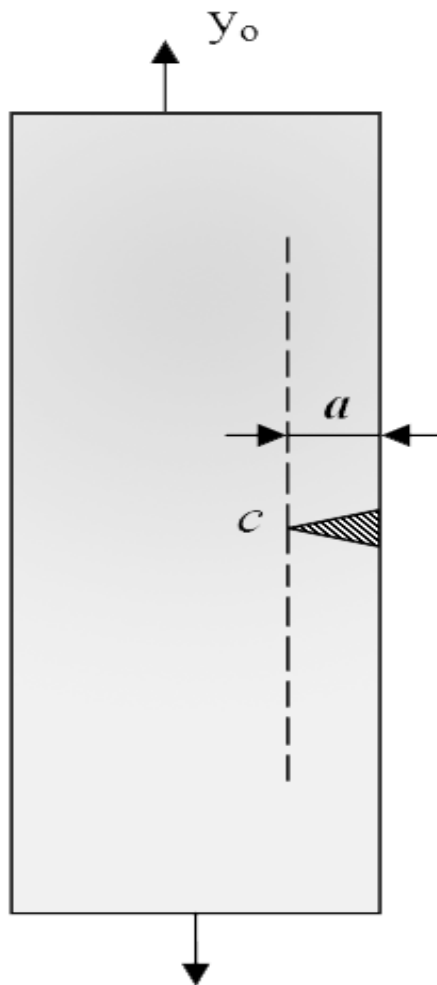


Рис.5. Схема микротрещины длиной a и радиусом кривизны у вершины C на поверхности стекла, находящейся под действием растягивающих напряжений y_0 .

$$y_{max} = y_0(1 + 2\sqrt{a/c}) \quad (8)$$

Зависимости значений U и W от длины трещины a различны. Величина W пропорциональна a , в то время как высвобождающаяся при росте трещины упругая энергия U пропорциональна a^2 . Рис.6 иллюстрирует схематические зависимости величин U и W от длины трещины. При достижении трещиной некоей критической длины $a_{кр.}$ начинает выполняться критерий, описываемый выражением (7) и будет происходить самопроизвольный дальнейший рост трещины, ведущий к разрушению стекла.

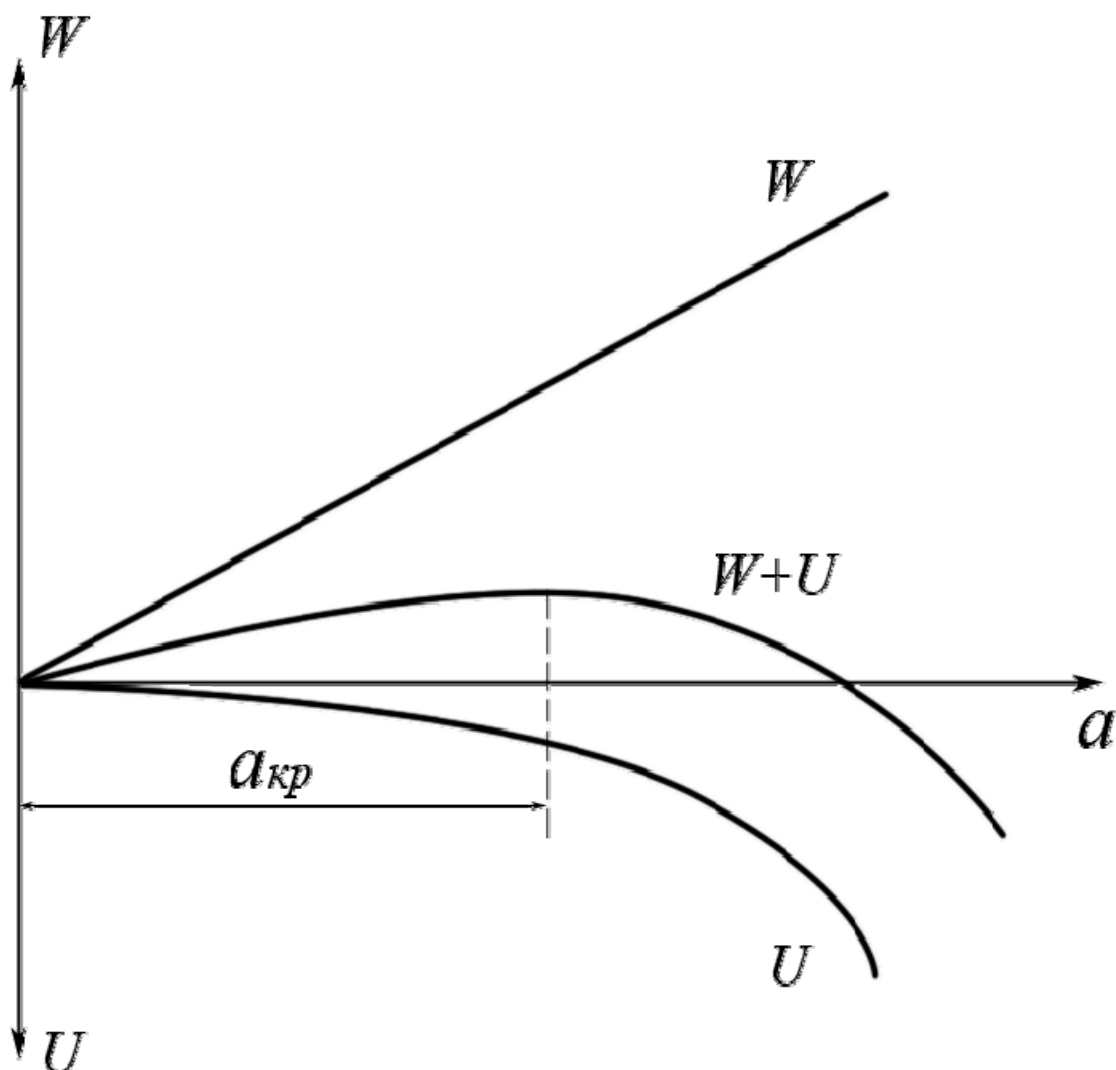


Рис.6. Энергетический баланс при росте трещин (по Гриффитсу).

Гриффитс установил зависимость критической длины трещины $a_{кр.}$ от приложенного механического напряжения y :

$$y\sqrt{a_{кр.}} = C \quad (9)$$

В случае хрупкого разрушения C является постоянной величиной и может быть рассчитана из характеристик материала.

Соотношение (9) позволяет выделить область напряжений, которые не будут вызывать увеличения длины трещины, пока напряжение не достигнет некоторого критического значения $y_{кр.}$

Для оценки величины напряжений в вершине трещины y_{max} Гриффитс предложил формулу (8), выражающую связь между прилагаемым к образцу стекла напряжением y_0 с одной стороны, и длиной a и радиусом кривизны вершины микротрещины c , с другой (рис.5). Формула (8) показывает, что

величина напряжений в вершине микротрещины намного превосходит значение прикладываемых к образцу стекла напряжений.

Механизм разрушения стекла включает две последовательные стадии: 1) рост наиболее опасной трещины; 2) возникновение и одновременный рост большого числа вторичных трещин. На стадии 1) рост наиболее опасной (крупной) трещины, расположенной перпендикулярно направлению действия приложенной нагрузки, начинается при значениях нагрузки, превышающих $\sigma_{кр}$. Прочность образца на этой стадии определяется отношением действующей силы к площади сечения образца за вычетом площади, на которую распространилась трещина. При достижении трещиной некоторого критического значения длины, когда истинное сечение образца становится малым, а напряжение в вершине трещины приближается к значению теоретической прочности, наступает вторая стадия разрушения.

На второй стадии разрушения возникает большое число вторичных трещин, которые растут с высокой скоростью. Встречаясь с крупной первой трещиной и друг с другом, они образуют многочисленные линии сколов. Сетка линий сколов дает шероховато-раковистую поверхность. В изломе образца можно наблюдать две зоны, соответствующие стадиям разрушения: зона зеркальной поверхности, обусловленная ростом одной трещины; зона шероховато-раковистой поверхности, обусловленная ростом большого числа трещин. Чем меньше действующая нагрузка, тем длительнее процесс разрушения и тем большую часть излома занимает зеркальная поверхность. [13].

3.2. Статистический подход к прочности стекол

Статистическая теория прочности стекла, как и модель Гриффитса, считает, что прочность поверхностных слоев стекла значительно меньше прочности внутренних слоев из-за наличия на поверхности стекла микродефектов. При этом распределение микродефектов на поверхности стекла является статистически произвольным. Соответственно, прочность стекла также является величиной статистической, зависит от дефектности поверхностного слоя и характера распределения микродефектов и не является физической постоянной данного стекла.

Для количественного определения прочности стекла определяют среднее значение прочности y из N измерений и доверительный интервал величин прочности Δy . При статистическом подходе к рассмотрению прочности стекла часто используют функцию распределения $f(y)$, определяющую повторяемость значений прочности по данным N измерений:

$$f(y) = (1/N)(\Delta N/\Delta y), \quad (10)$$

где ΔN – число образцов, характеризующихся прочностью в интервале от y до $y + \Delta y$.

На рис.7 приведены некоторые типичные функции распределения измеренных значений прочности стекла. Вид функции распределения и среднее значение прочности позволяет делать предположения о характере дефектов или повреждений на поверхности стекла. Так, например, кривая 1 на рис.6 отражает функцию распределения с небольшим разбросом значений прочности, при этом среднее значение прочности стекла y_A мало. Такая функция распределения может быть характерна для стеклоизделий, обладающих крупным (малое значение y_A) дефектом или повреждением с резкими краями (узкое распределение значений прочности).

Таковыми дефектами могут быть, например, трещины, порезы, посечки. Кривая 2 на этом рисунке изображает функцию распределения значений прочности стекла, характерную, например, для микродефекты технологического происхождения. О небольшом размере поверхностных дефектов говорит большое значение средней прочности y_B . Широкое распределение значений прочности может свидетельствовать о наличии большого разброса размеров и формы микродефектов на поверхности стекла. Ясно, что вышеприведенное рассмотрение не может рассматриваться как исчерпывающее для определения природы дефектов на поверхности стекла, однако оно может быть полезным, особенно при анализе прочностных характеристик однотипных стеклянных изделий, обладающих схожими размерами и формой.

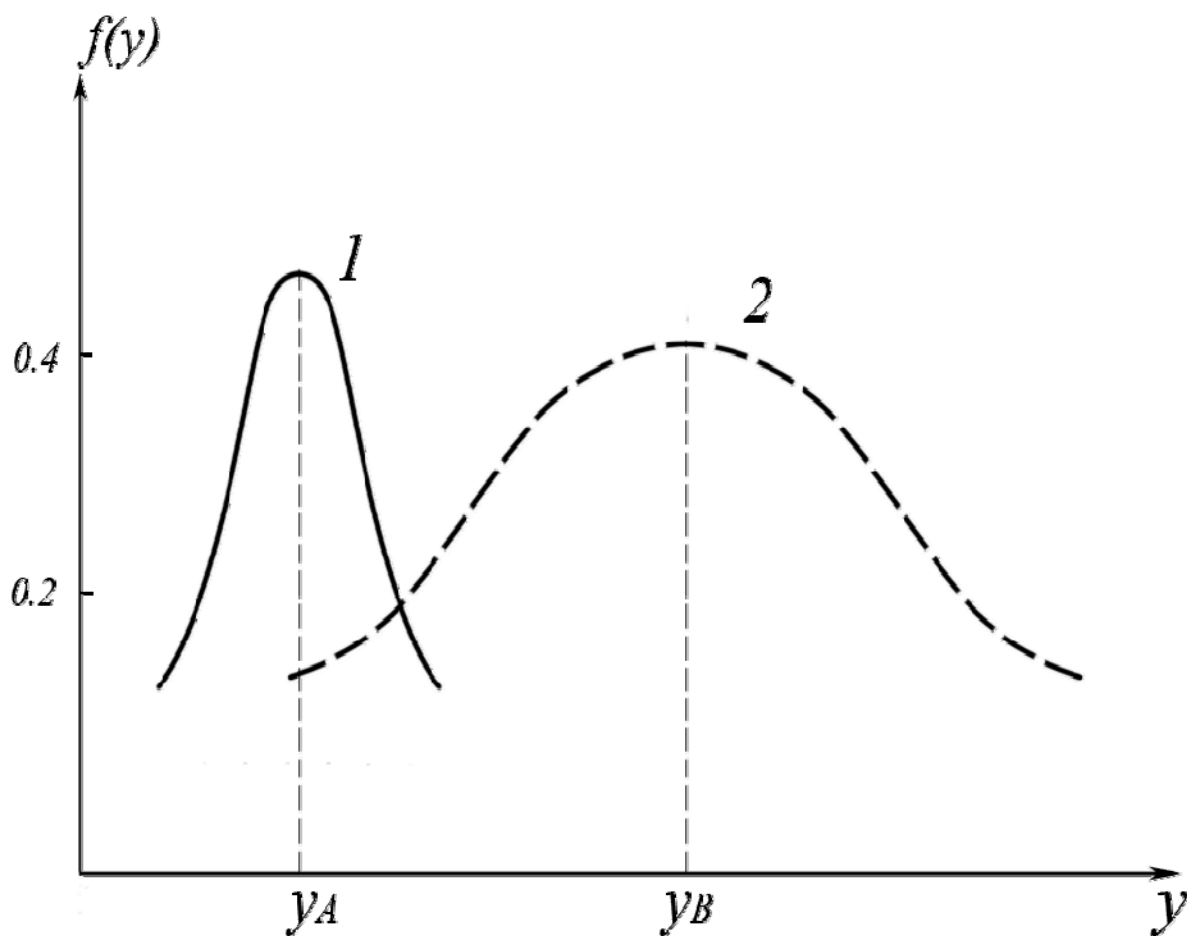


Рис.7. Некоторые виды функций распределения измеренных значений прочности стекла.

Вместе с тем использование наиболее известной классической статистической модели при анализе прочностных характеристик стеклянных изделий, даже однотипных, но обладающих различными размерами, затруднительно. Дело в том, что при использовании классической статистической модели не учитывается зависимость практической прочности стеклянных изделий от их размеров. Понятно, что с увеличением размеров стеклянной детали возрастает вероятность того, что на ее поверхности найдется дефект – «слабое звено», который и предопределяет реальную прочность стеклянного изделия. Рис.8 иллюстрирует характер изменения функции распределения прочности стеклянных изделий при изменении их размеров. Увеличение размера изделия приводит к снижению его практической прочности и некоторому расширению функции распределения прочности по величине.

Таким образом, использование традиционной статистической модели для анализа прочностных характеристик изделий из стекла определенного химического состава и фиксированного типоразмера является полезным. Это может быть эффективным средством контроля при массовом производстве

однотипных стеклянных изделий. Вместе с тем, эта статистическая модель не учитывает «размерного» фактора реальной прочности стеклянных изделий.

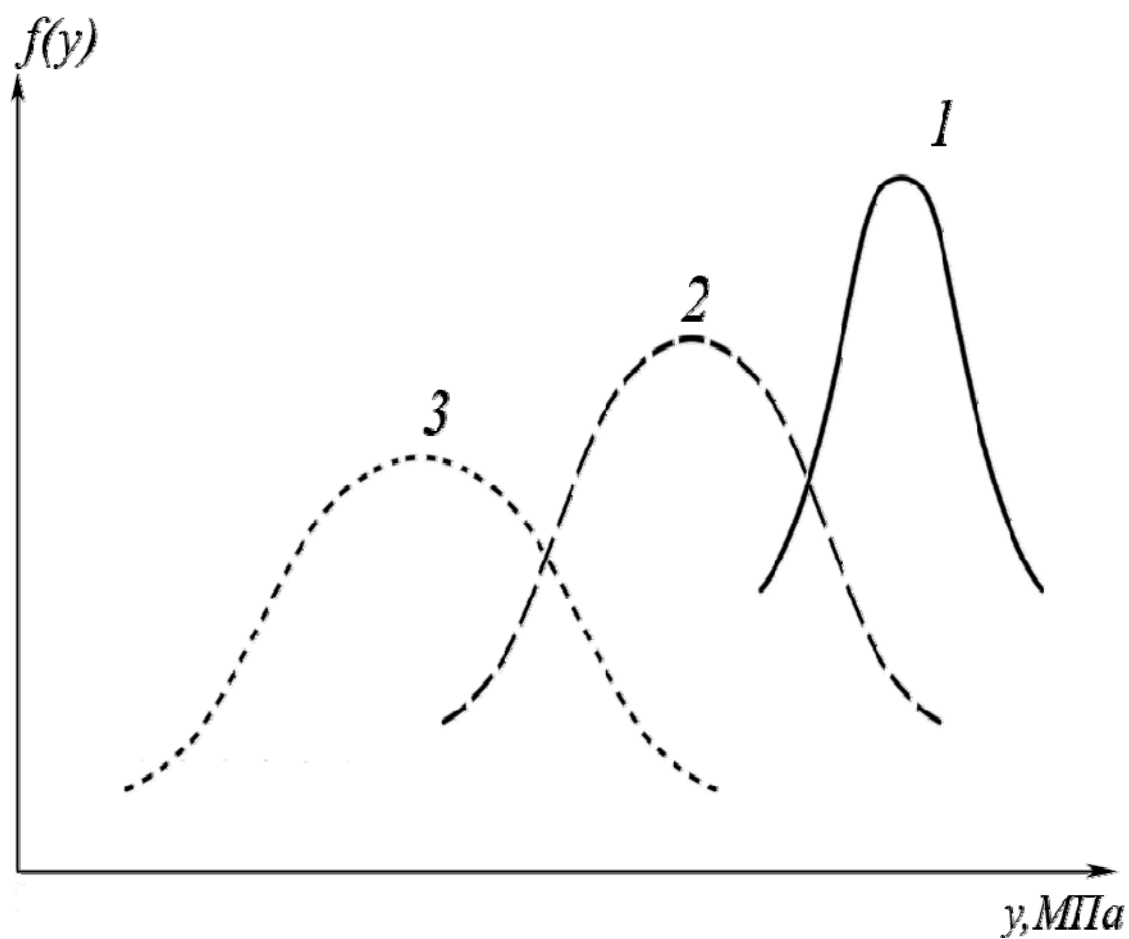


Рис.8. Характер изменения функции распределения прочности однотипных стеклянных изделий при изменении их размеров. Увеличение размеров изделия соответствует переходу от кривой 1 к кривой 2, а затем к кривой 3.

3.2.1 Статистическая модель Вейбулла

Для статистического анализа прочности хрупких материалов, в том числе и стекол, и оценки вероятности их разрушения наиболее широко используется модель Вейбулла (W.Weibull) (напр.[14,15]. Эта модель, основанная на концепции «наиболее слабого звена», рассматривает структуру материала как цепь, прочность которой определяется ее наименее прочным звеном. Вероятность разрушения тела P дается выражением:

$$P = 1 - \exp(-R) \quad (11)$$

где R – риск разрушения, определяемый для объема V , как

$$R = \int_V [(y - y_u)/y_0]^m dV \quad \text{for } y > y_u \quad (12)$$

$$R = 0 \quad \text{for } y < y_u$$

где y – нагрузка, приложенная к элементу dV ; y_u – предел прочности, т.е. минимальное напряжение, которое может вызвать разрушение; y_0 – нормировочный параметр, имеющий размерность «напряжение * объем^{1/m}» и m – модуль Вейбулла, также называемый параметром формы распределения.

Модуль Вейбулла характеризует распределение прочности по величине. Когда этот модуль возрастает, кривая распределения прочности по величине сужается. Типичные величины m для наиболее распространенного натриво-кальциево-силикатного стекла составляют 4-15. Предел прочности y_u обычно принимается равным нулю для того, чтобы при нахождении R по уравнению (12) после интегрирования получить функцию только двух параметров, которую легко трансформировать в линейный вид без потери основных результатов анализа. Приравнивание y_u нулю дает заниженные прочностные характеристики материала (переоценка вероятности разрушения), но без какого-либо существенного изменения в самом характере распределения вероятности разрушения [14,16].

Выражение для R может быть записано в простой форме как

$$R = Y_v V (y/y_0)^m \quad (13)$$

где Y_v – коэффициент, зависящий от условий нагружения тела. Этот коэффициент равен 1 в случае приложения растягивающей нагрузки, когда объем тела V является однородно напряженным.

Для стекол, практическая прочность которых определяется главным образом поверхностными дефектами, выражение для R может быть записано в виде:

$$R = Y_s S (y/y_0)^m \quad (14)$$

где S – площадь поверхности образца. Если коэффициент Y_s , зависящий от условий нагружения тела и площадь поверхности образца S использовать в рассмотрении как часть параметра y_0 и заново определить этот параметр в размерности напряжений (например, в МПа), то функция распределения Вейбулла приобретет вид:

$$P = 1 - \exp(-(y/y_0)^m) \quad (15)$$

Дважды логарифмируя величину $(1-P)$, получим уравнение

$$\ln \ln [1/(1-P)] = m \ln(y) + \ln [(1/y_0)^m] \quad (16)$$

График зависимости $\ln \ln [1/(1-P)]$ от $\ln(y)$ представляет собой прямую линию, угол наклона которой равен модулю Вейбулла m и точка пересечения этой линии с осью ординат определяет $\ln [(1/y_0)^m]$. Параметры m и y_0 могут быть определены также численными методами.

Одно из допущений, которое принимается при использовании модели Вейбулла, состоит в том, что материал является гомогенной средой с одним типом дефектов, присутствующих в большом числе и беспорядочно распределенных по материалу. В случае присутствия двух разных типов дефектов, определяющих прочность материала, график $[\ln \ln [1/(1-P)]]$ от $\ln(y)$ будет иметь бимодальную форму (включать две прямые линии). Для более четкого определения наличия второго типа дефектов рекомендуется использовать при прочностных испытаниях несколько образцов с различными типоразмерами [17]. По Вейбуллу, при наличии только одного типа дефектов это будет давать равномерный параллельный сдвиг распределения прочности в соответствии с расчетным соотношением по размерам образцов:

$$y_2/y_1 = (S_1/S_2)^{1/m} \quad (17)$$

Это соотношение показывает, что образец с эффективной площадью S_2 характеризуется такой же вероятностью разрушения как и образец с площадью S_1 , если напряжения изменяются от y_1 до y_2 . Если же в материале присутствуют какие-либо дефекты другого типа, то при изменении размера образца сдвиг в распределении прочности по размерам будет неравномерным и непараллельным. Таким образом, анализ графика зависимости $[\ln \ln [1/(1-P)]]$ от $\ln(y)$ по Вейбуллу позволяет сделать предположения о наличии в материале дефектов различного типа и о характере их статистического распределения.

Соотношение (17) может иметь существенное значение для практики. При серийном производстве одинаковых по форме, но имеющих различные геометрические размеры стеклянных изделий, например, при выпуске оптического волокна различной строительной длины, в материале могут возникать однотипные дефекты. Знание графика зависимости $[\ln \ln [1/(1-P)]]$ от $\ln(y)$ по Вейбуллу (а значит и величины модуля Вейбулла m , который фигурирует в показателе степени в уравнении (17)) позволяет проводить оценку

прочностных характеристик отрезков волокна различной длины без проведения экспериментальных измерений.

Другой пример практического использования модели Вейбулла для анализа прочностных характеристик стекол иллюстрируется рис.8. На этом рисунке приведен график по Вейбуллу, построенный на основании экспериментальных данных по прочности на изгиб пластин натриево-кальциево-силикатного стекла, приведенных в [14]. В данном случае, как для исходного, так и для подвергнутого пескоструйной обработке, стекло наблюдается бимодальный характер распределения прочности по величине. Каждая из приведенных линий состоит из двух прямолинейных отрезков (для линии 1 это отрезки АВ и ВС). Такое бимодальное распределение показывает на присутствие в материале двух разных типов дефектов, определяющих распределение прочности по величине.

Нижние части линий (для линии 1 это отрезок АВ) характеризуется большими углами наклона кривых к оси абсцисс, а значит и величинами модуля Вейбулла m . Так для исходного стекла эта величина составляет ≈ 24 . Эти участки кривых соответствуют наименьшим значениям прочности и могут быть приписаны наличию довольно крупных дефектов технологического происхождения, возникших, например, при изготовлении образцов.

Существенно более высокие значения прочности и низкие значения модуля Вейбулла характерны для верхних частей линий. Для линии 1 (отрезок ВС) величина m составляет ≈ 4 . Эти верхние участки кривых могут соответствовать более мелким дефектам, возникающим на поверхности стекла при каком-либо контакте или механическом воздействии. Меньшее значение m говорит об их более широком распределении по размерам и структуре, что определяет более широкое распределение прочности стекла по величине.

Отметим также, что рис.9 наглядно иллюстрирует негативное влияние механического воздействия на поверхность стекла (в данном случае пескоструйной обработки) на его прочностные характеристики.

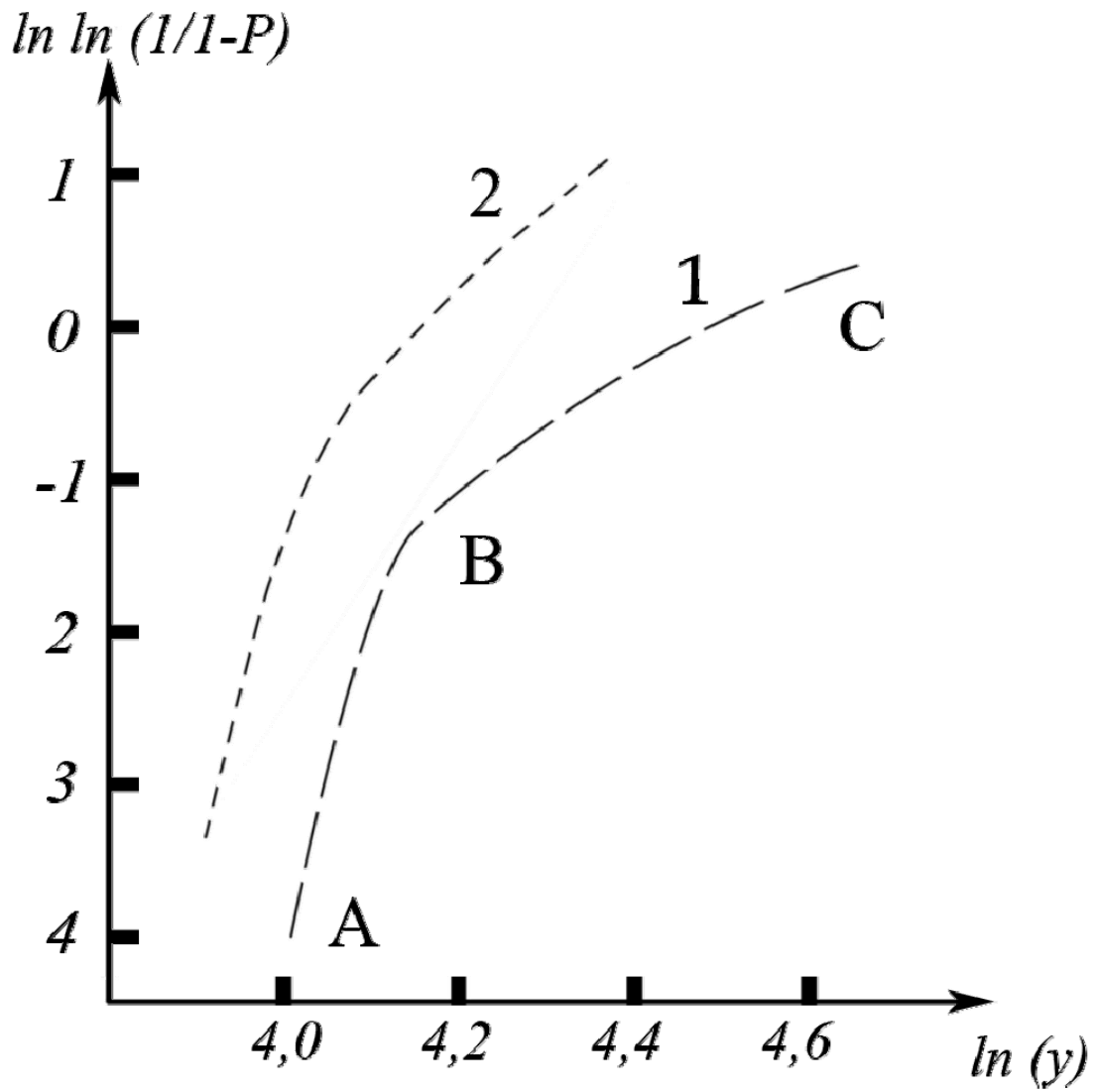


Рис.9. Вейбулловское распределение прочности стекла на изгиб.
 1 - исходное натриево-кальциево-силикатное стекло
 2 - стекло, подвергнутое пескоструйной обработке.
 (На основании экспериментальных данных [14]).

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ СТЕКЛА

Кратко рассмотрим принципы определения прочности стеклянных изделий для основных типов внешних нагрузок – растяжения, сжатия, изгиба. В практике производства различного типа изделий из технических и оптических стекол осуществляется технический контроль специфических для данного вида стеклянных изделий прочностных характеристик.

При проведении измерений прочностных характеристик любых стеклянных изделий следует помнить о некоторых вышеописанных специфических особенностях прочности стекол. Так необходимо учитывать статистический характер механической прочности стекол и поэтому использовать достаточное количество образцов для получения надежных экспериментальных результатов. Например, для достоверной статистической оценки прочности на изгиб промышленных щелочносиликатных листовых стекол рекомендуется использовать для испытаний не менее 25-30 образцов [18].

Кроме того, учитывая важную роль поверхностных дефектов, следует уделить особое внимание состоянию испытываемых образцов, до проведения испытаний отбраковать образцы с видимыми поверхностными дефектами, осуществить очистку поверхности испытываемых образцов.

4.1. Определение прочности на растяжение

Прочность стекла на растяжение y_t определяется как отношение растягивающей силы F , необходимой для разрушения испытуемого образца, к площади поверхности его поперечного сечения S [1] (рис.10):

$$y_t = F/S \quad (18)$$

Для проведения измерений используются образцы стекол в форме стержней специальной формы или волокон с известной площадью поперечного сечения S . В ходе экспериментов определяется величина растягивающей нагрузки, приводящей к разрушению испытуемого образца.

Наиболее часто измерения прочности стекол на растяжение выполняются для стеклянных волокон (в том числе оптических), так для этого вида изделий прочность на разрыв является одной из важнейших и контролируемых эксплуатационных характеристик.

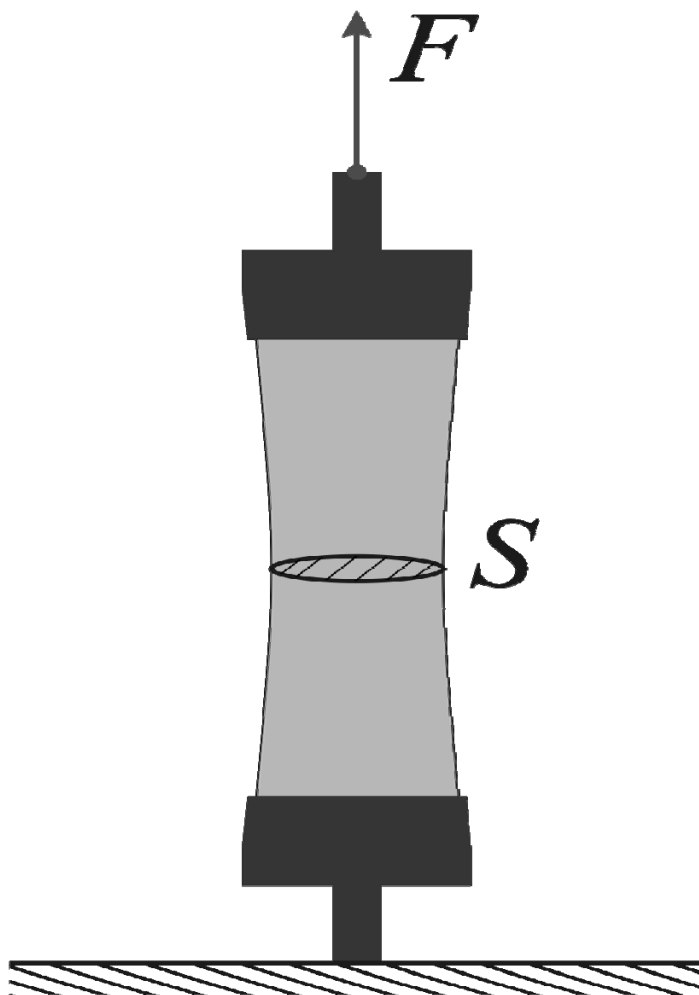


Рис.10. Определение прочности стекла на растяжение.

4.2. Определение прочности стекла на сжатие

Прочность стекла на сжатие y_c определяется как напряжение, при котором испытуемый образец разрушается под действием внешней сжимающей силы [1] (рис.11). Для расчета y_c используется формула, аналогичная уравнению (18).

При проведении измерений используются образцы в форме цилиндров или призм с соотношением диаметр/высота 0,8-1,3. Особое внимание при измерениях уделяется контактными поверхностям между торцами измеряемого образца и пластинами измерительного устройства, так как даже небольшие отклонения в угле прикладываемой нагрузки или неплотность контакта по всему сечению испытуемого образца, могут вызвать значительное уменьшение прочности.

Обычно разрушение стекла связано с действием растягивающих напряжений, поэтому измерения прочности стекла на сжатие не являются очень распространенными.

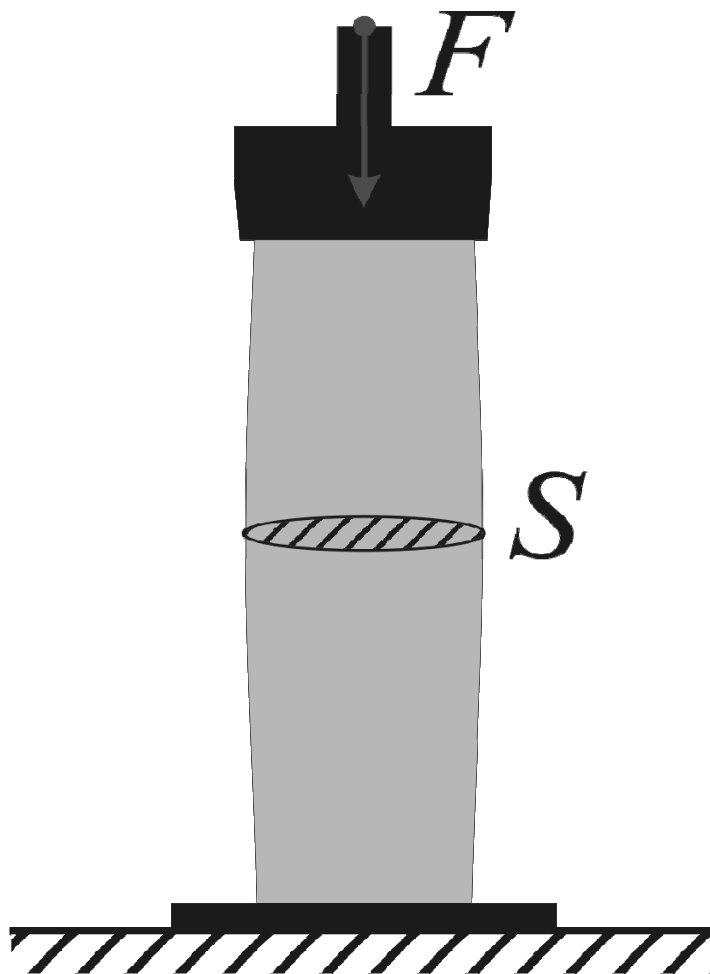


Рис.11. Определение прочности стекла на сжатие.

4.3. Определение прочности стекла на изгиб

Из механики известно, что при изгибе в различных частях образца материала формируются как сжимающие, так и растягивающие напряжения. На рис.12,а изображено распределение напряжений под действием изгибающей нагрузки в стеклянном стержне, установленном на двух опорах. При этом в верхней части стержня формируются сжимающие, а в нижней части растягивающие напряжения. Своих максимальных значений эти напряжения достигают на верхней и нижней поверхностях образца, соответственно (см. приведенную на рис.12,а эпюру напряжений). Поэтому прочность стекла на изгиб определяется по [1], как максимальные растягивающие напряжения в поверхностном слое стеклянного образца, которые он способен выдержать без разрушения при изгибе.

Измерения прочности стекол на изгиб довольно распространены. В качестве испытуемых образцов используются пластины, диски или стержни круглого или прямоугольного сечения. Образец стекла устанавливается на две опоры и к его верхней поверхности в одной (трехточечный метод, рис.12,а) или двух точках (четырёхточечный метод, рис.12,б) прикладывается внешняя нагрузка.

Величина прочности стекла на изгиб определяется по измеренной величине максимального усилия F для образца в форме стержня диаметром D при известном расстоянии между опорами L (трехточечный метод, рис.12,а) по формуле:

$$y_B = 8FL/pD^3 \quad (19)$$

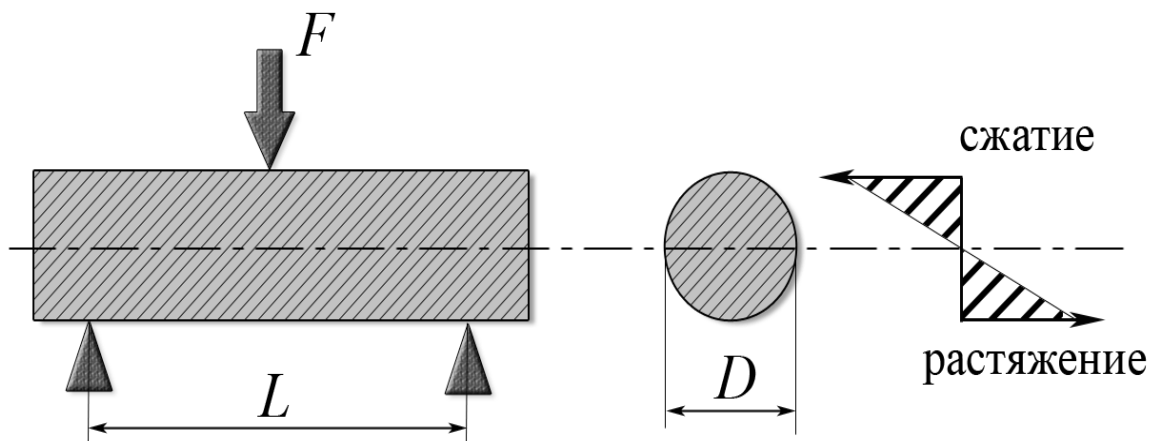


Рис.12. Распределение напряжений в цилиндрическом стержне при трехточечном изгибе.

При четырехточечном методе определения величина прочности стекла на изгиб рассчитывается по формуле:

$$y_B = 16FL_1/pD^3, \quad (20)$$

где L_1 – расстояние между опорой и ближней к ней точке приложения нагрузки (рис.13).

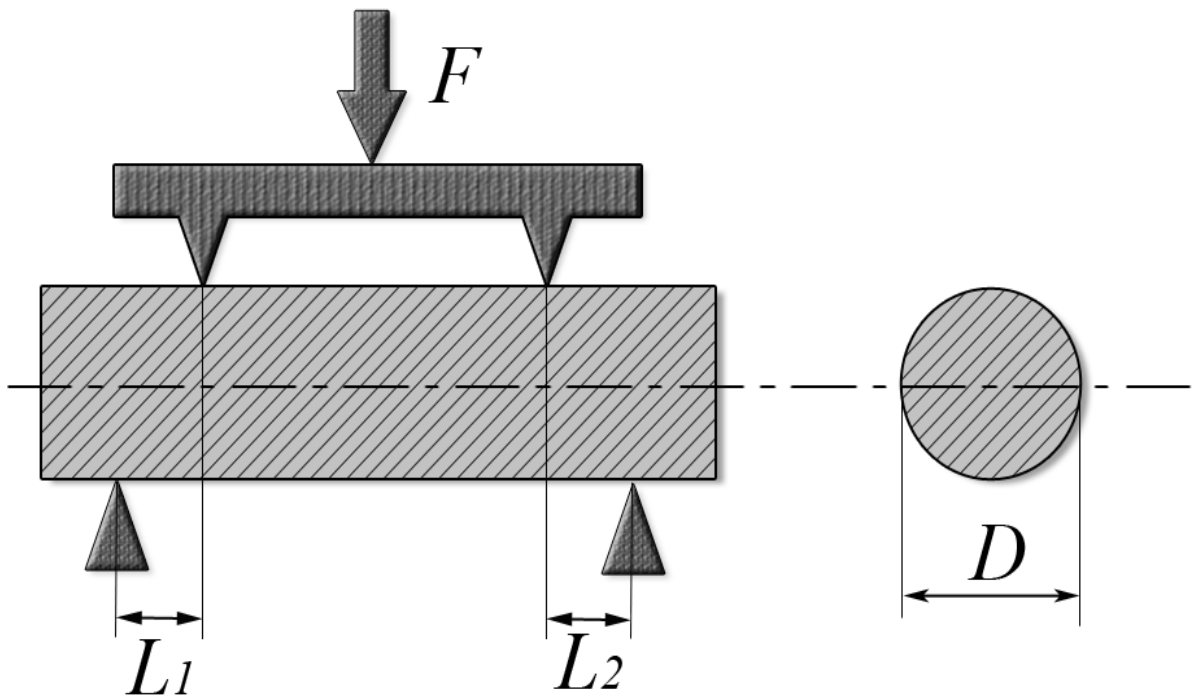


Рис.13. Схема, иллюстрирующая измерение прочности стекла на изгиб при четырехточечном методе.

Для определения прочности стекла часто используется метод симметричного изгиба [19]. При выполнении измерений по этому методу полированная пластина стекла **1** опирается на кольцевую опору **2** (рис.12в). Прочность стекла определяется при постепенном нагружении, вплоть до разрушения пластины, кольцевым пуансоном **3**, который устанавливается в центре пластины симметрично относительно кольцевой опоры.

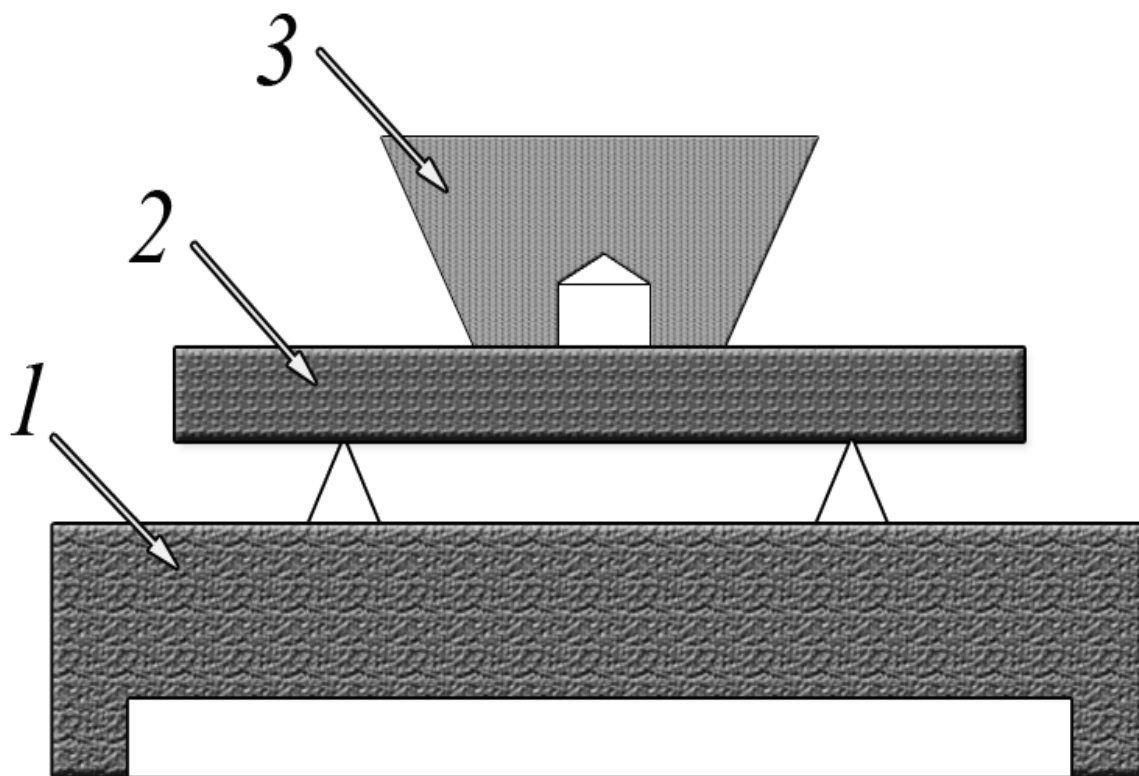


Рис.14. Схема установки для определения прочности стекла методом симметричного изгиба
1 – полированная пластина;
2 – кольцевая опора;
3 – кольцевой пуансон.

5. МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛА

5.1. Минимизация поверхностных дефектов и факторов, способствующих их возникновению и развитию

1. Защита поверхности стекла от абразивного воздействия и предотвращение механических контактов с поверхностью.
2. Использование возможно более сухой и химически инертной газовой атмосферы при хранении и эксплуатации стеклянных изделий.
3. Нанесение защитных полимерных покрытий.

Как уже говорилось, основным фактором, снижающим практическую прочность стекла, является трещиноватый дефектный слой. Глубина этого слоя зависит от химического состава стекла и условий механической или химической обработки поверхности. Одним из способов минимизации поверхностных дефектов и уменьшения толщины трещиноватого слоя является оптимизация процессов механической обработки стекла.

Влияние характера обработки поверхности наиболее распространенного оптического стекла марки К8 на его прочность иллюстрирует табл.1 (по данным [19]).

| Таблица 1. Прочность стекла К8 в зависимости от способа обработки поверхности. | |
|--|------------------------------|
| Состояние поверхности | $y \cdot 10^{-7}, \text{Па}$ |
| Прессованная | 7 |
| Шлифованная | 11 |
| Полированная | 14 |
| Дополнительно полированная | 17 |

Довольно эффективным и недорогим способом избежать повреждения поверхности стеклянных изделий при их транспортировке и хранении является нанесение временных защитных полимерных покрытий [20-22]. Полимерные покрытия не только позволяют избежать механических контактов с поверхностью стеклянного изделия и предотвратить ее возможные повреждения, но и защищают поверхность стекла от химической коррозии при взаимодействии с влажной атмосферой. Такие покрытия могут быть изготовлены из водорастворимых полимеров (например, на основе поливинилового спирта), и могут быть легко удалены с поверхности стеклянной детали перед ее использованием.

5.2. Методы упрочнения стекла

Основными методами упрочнения стекла являются:

1. Создание сжимающих напряжений в поверхностных слоях стекла
 - a. Закалка стекла
 - b. Ионный обмен
 - c. Нанесение глазурей (ламинирование)
 - d. Поверхностная кристаллизация

2. Методы поверхностного упрочнения стекла
 - a. Удаление дефектного поверхностного слоя травлением стекла
 - b. Огненная полировка стекла
 - c. Нанесение химически связанных с поверхностью стекла неорганических оксидных или полимерных (силиконовых) покрытий.

5.3. Создание в поверхностном слое стекла сжимающих напряжений

5.3.1 Закалка стекла

Закалка является наиболее распространенным методом упрочнения стекла и состоит в создании постоянных внутренних напряжений путем охлаждения материала от температур, превышающих температуру стеклования, при которых стекло обладает пластичными свойствами.

Рис.15 показывает характер изменения мольного объема стекла при охлаждении от расплавленного состояния и схематично иллюстрирует формирование сжимающих напряжений в поверхностном слое стекла при его закалке. При охлаждении стекла, имеющего температуру T_0 и обладающего пластичными свойствами, поверхностные и внутренние слои материала остывают с различной скоростью. Это различие может быть достаточно велико, так как стекла характеризуются низкой теплопроводностью. Поверхностные слои стекла остывают быстрее и при достижении ими температуры T_g^A зависимость мольного объема стекла от температуры резко изменяется, материал в поверхностном слое «замораживается» и переходит в упругое состояние. При дальнейшем охлаждении мольный объем поверхностных слоев стекла изменяется по линии 1 (рис.15).

Внутренние слои стекла остывают медленнее и переход материала в упругое состояние происходит при более низкой температуре T_g^B . Изменение мольного объема стекла при таком более медленном изменении температуры происходит по линии 2 (рис.15). Рис.15 показывает, что внутренние слои стекла при охлаждении стремятся сформировать более компактную структуру материала, характеризующуюся меньшим, по сравнению с поверхностными слоями, значением мольного объема. Однако этому препятствуют уже остывшие и ставшими упругими поверхностные слои стекла, в результате чего в стеклянном изделии формируются внутренние напряжения – сжимающие в поверхностных слоях материала и растягивающие во внутренних.

Эффективность применения закалки зависит от химического состава стекла, толщины и геометрии изделия и температурно-временных условий охлаждения стеклянных изделий.

Для практики часто важным является вопрос: *«Как увеличить степень закалки данного стеклянного изделия, изготовленного из стекла определенного химического состава?»*.

При фиксированном химическом составе стекла и геометрии изделия достигаемая степень закалки зависит от: 1) температуры закалки; 2) условий процесса охлаждения.

**Мольный объем
стекла**

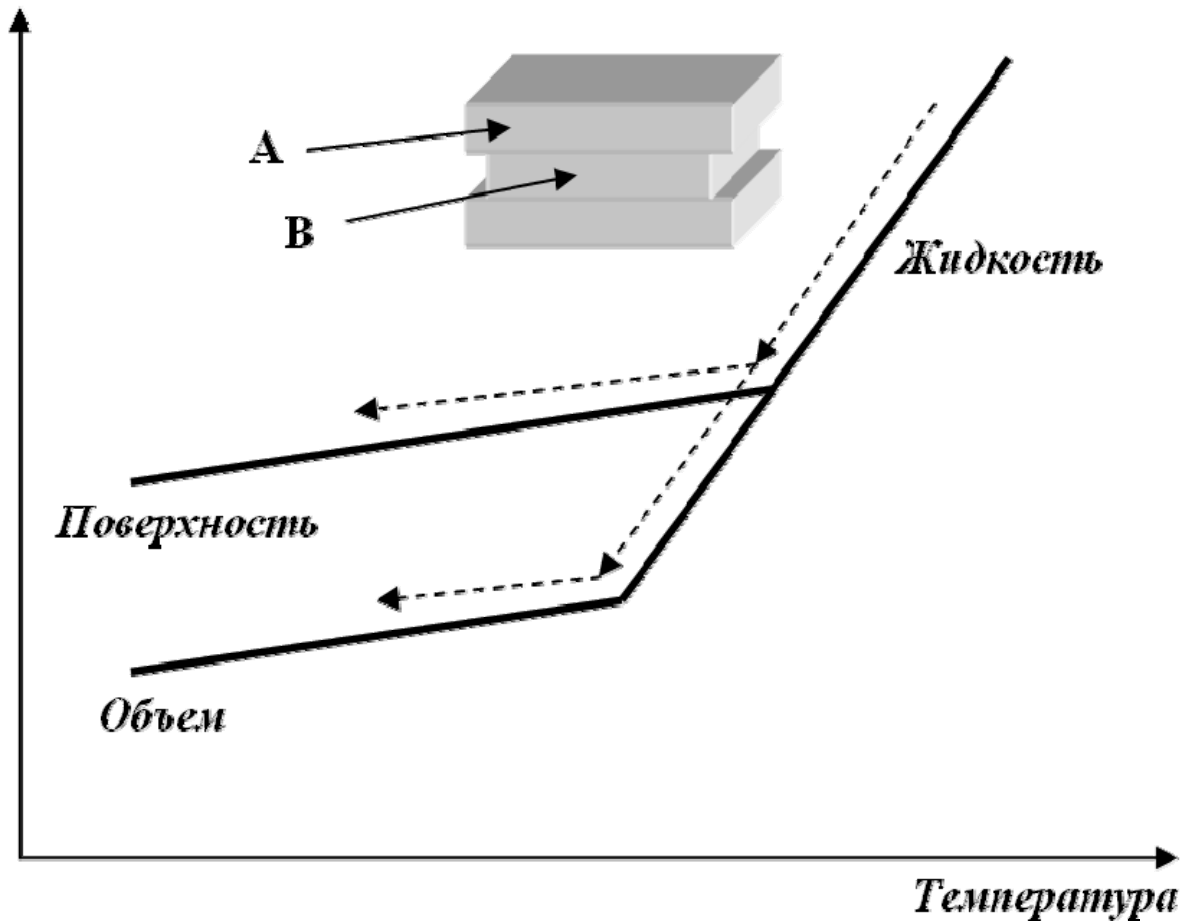


Рис.15. Типичная зависимость мольного объема стекла от температуры.

Далее, при фиксированных условиях процесса охлаждения степень закалки определяется начальной температурой закалки, т.е. температурой стекла при которой изделие начинает подвергаться интенсивному охлаждению. На рис.16 приведены характерные кривые закалки листового стекла различной толщины (по данным [13]). Из рисунка видно, что при повышении температуры в области стеклования степень закалки возрастает до определенной величины, а затем не изменяется. В области высоких температур скорость релаксации напряжений велика и они не «замораживаются». Кроме того, при использовании слишком высоких температур возникает опасность деформации стеклоизделия. При низких температурах степень достигаемой закалки значительно ниже.

Рис.16 показывает также, что достигаемая степень закалки сильно зависит от геометрии (в данном случае толщины) изделия. Эффективность закалки значительно возрастает с увеличением толщины изделия. Вид кривых закалки зависит также от условий процесса охлаждения и химического состава стекла.

Увеличение интенсивности охлаждения при закалке также ведет к увеличению прочности изделия. Для увеличения интенсивности охлаждения может быть использована принудительная конвекция воздуха (например, методом обдува стекла струей воздуха). Для еще более интенсивного охлаждения в качестве закалочных сред используют жидкости: минеральные масла, кремнийорганические жидкости, расплавы солей и металлов.

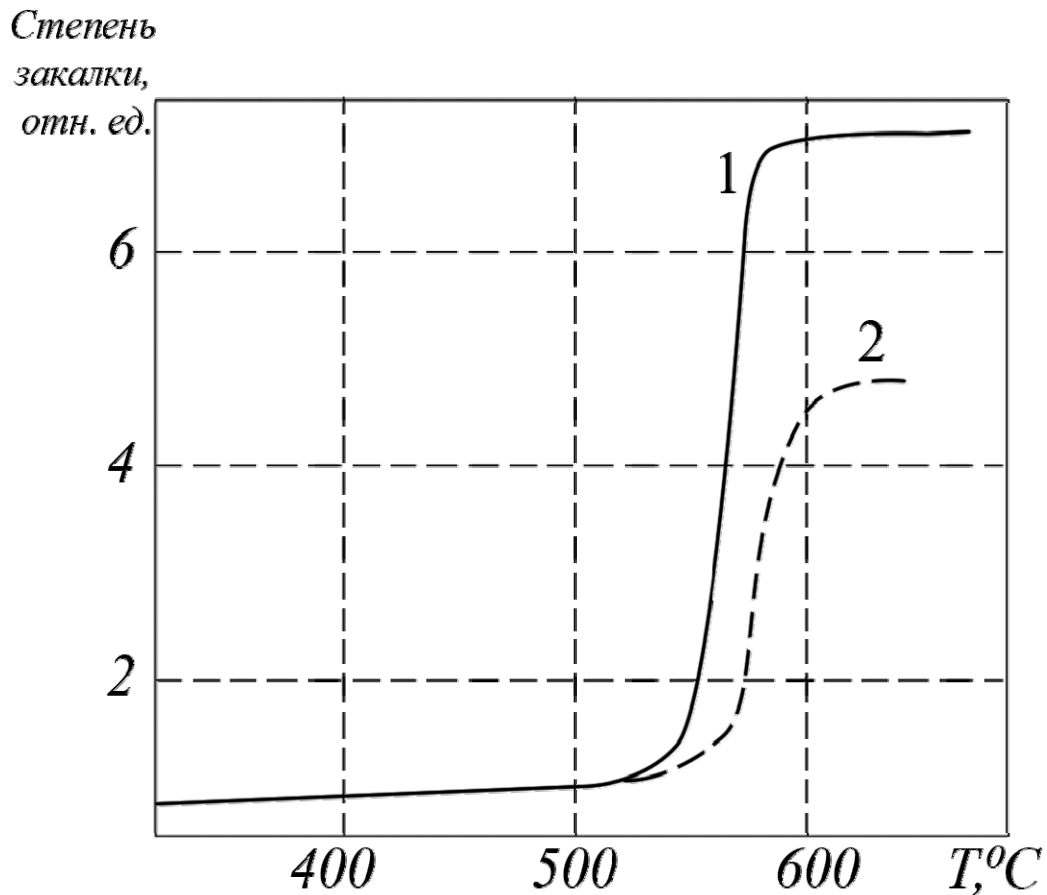


Рис.16. Характерные кривые закалки листового стекла в условиях естественной конвекции в зависимости от толщины стекла, мм, (по данным [13]).

1 – 26,5;
2 – 12,4.

При закалке прочность стекла на удар возрастает в 5-10 раз, в зависимости от толщины изделия. Так закаленное стекло толщиной 5 мм выдерживает удар стальным шаром массой 800 г с высоты падения более 1200 мм, а отожженное стекло выдерживает удар только с высоты около 150 мм. Предел прочности закаленного стекла при изгибе достигает 250 МПа, т.е. более чем в 5 раз выше,

чем у отожженного. Отметим также, что закаленное стекло обладает повышенной (до 3-4 раз) термостойкостью.

Важным достоинством закаленного стекла является то, что оно безопасно по отношению к человеку в момент своего разрушения – при этом образуется множество мелких безопасных осколков.

При работе с закаленными изделиями любые технологические операции по механической обработке стекла (резка; шлифование; полирование; сверление отверстий) следует проводить до стадии закалки во избежание их разрушения.

Существенным недостатком закалки является низкая эффективность упрочнения для тонкостенных изделий. Другой значительный недостаток этого метода заключается в том, что при закалке во внутренних слоях стеклянных изделий формируются значительные растягивающие напряжения. В некоторых случаях они могут приводить к самопроизвольному разрушению изделия.

5.3.2 Ионный обмен

В основе наиболее распространенного ионообменного метода упрочнения стекла лежит процесс обмена щелочными ионами между стеклянной поверхностью и расплавом соли при температурах ниже интервала стеклования стекла. При этом происходит ионообменное замещение щелочных ионов маленького радиуса, исходно присутствовавших в стекле (например, ионов натрия), на ионы большего радиуса из солевого расплава (например, ионы калия) (рис.17).

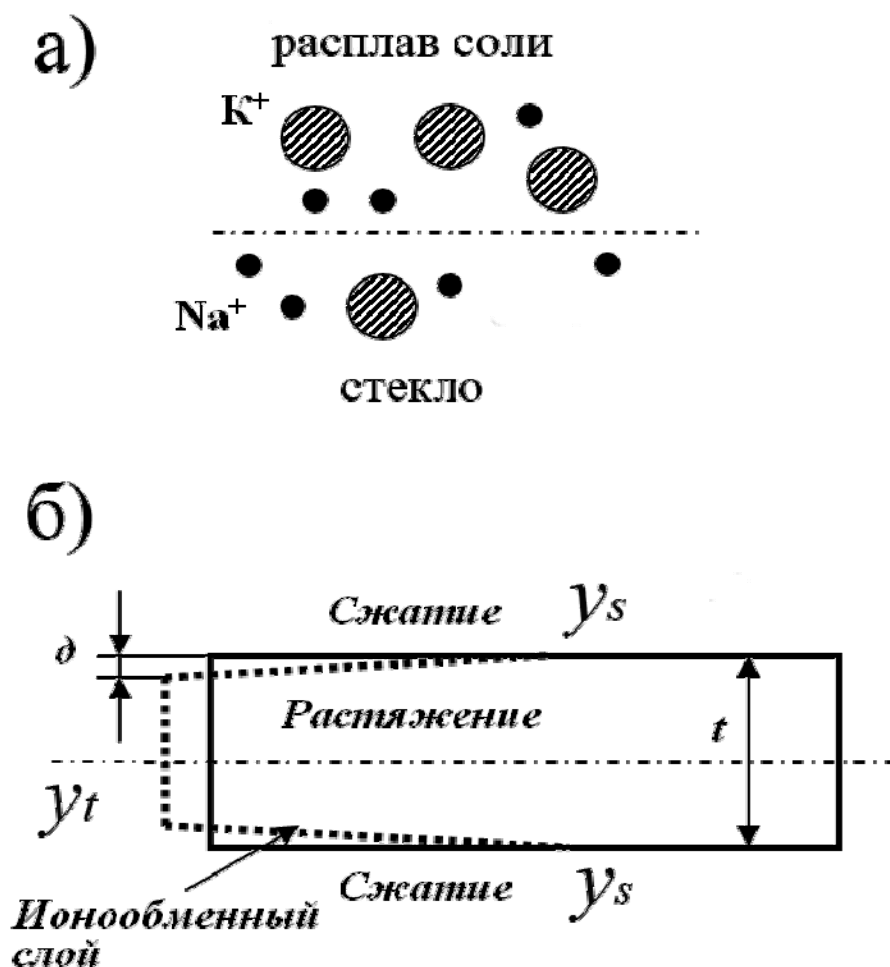


Рис.17. Схемы, иллюстрирующие ионный обмен в поверхностном слое стекла (а) и распределение напряжений в стеклянной пластине после ионообменного упрочнения (б).

Поверхностные слои стекла стремятся расшириться, однако этому препятствуют внутренние слои материала. В результате в поверхностных слоях стекла формируются сжимающие, а во внутренних слоях – растягивающие напряжения. Обычно ионообменная обработка позволяет создавать в

поверхностном слое сжимающие напряжения, величина которых составляет 45-690 МПа [23]. В специальных стеклах абсолютные величины сжимающих напряжений, создающихся при ионном обмене, могут достигать огромных величин (до 1 ГПа) [24]. Поэтому упрочняющий эффект, достигаемый ионообменным способом, может быть очень высок.

Распределение напряжений в стекле, подвергнутом упрочнению ионным обменом, отличается от распределения напряжений в закаленном стекле значительно меньшей толщиной приповерхностного слоя, в котором действуют сжимающие напряжения (до 100-150 мкм) и существенно более высокими значениями самих сжимающих напряжений. Интегральные значения растягивающих напряжений, действующих в незатронутых ионным обменом внутренних слоях материала, значительно меньше, чем в закаленном стекле. Поэтому явления самопроизвольного, или при незначительном механическом контакте, разрушения изделия не наблюдается для стекол, упрочненных ионным обменом. Это является одной из причин того, что ионообменное упрочнение стекла используется, например, в производстве упрочненных стекол для защитных очков [25]. Естественно, что для подобных изделий внезапное разрушение закаленного стекла, сопровождающееся образованием и разлетом мелких осколков, должно быть полностью исключено.

Другим примером использования ионного обмена является упрочнение очковых линз с оптическими покрытиями [26], а также очковых линз из мультихромного стекла, применение закалки для которых затруднительно по технологическим причинам [27]. Ионообменная обработка стекла может быть использована и при производстве жестких дисков для хранения информации [28,29].

При традиционной схеме ионного обмена изделия из стеклообразных материалов подвергают обработке при повышенных температурах в специальной солевой ванне, содержащей ионы-диффузаны. Необходимость использования такого дополнительного технологического оборудования зачастую ограничивает использование ионообменного метода, особенно при упрочнении крупногабаритных стеклянных изделий.

В некоторых случаях целесообразнее использование «сухого» ионообменного метода. В этом методе источником диффундирующих ионов является слой специальной пасты или покрытие, наносимые предварительно на поверхность упрочняемого изделия. В этом случае отпадает необходимость использования специальных ванн и печей для упрочнения стекла. Кроме того, этот метод позволяет осуществлять локальное упрочнение части стеклоизделия.

Эффективность ионообменного упрочнения стекла может быть продемонстрирована, используя статистический анализ по Вейбуллу. На рис.18 приведены Вейбулловские распределения прочности натриево-кальциево-силикатного стекла до (линия 1) и после двухстадийной ионообменной обработки по так называемому *ESP* (*Engineered Stress Profile*) методу. Для

стекла, упрочненного ионным обменом, анализ дает значения характеристической прочности 275 МПа и модуль Вейбулла $m=38$. Исходное же стекло характеризуется значительно меньшей прочностью (около 100 МПа) при значительно более широком статистическом разбросе значений прочности по величине (модуль Вейбулла $m=4,5$).

К числу недостатков метода ионообменного упрочнения стекла относится то, что эффективность его использования сильно зависит от диффузионной подвижности обменивающихся ионов, которая определяется химическим составом стеклообразного материала, температурой и типом обменивающихся ионов. Поэтому эффективность ионообменного метода упрочнения для многих типов стекол невелика.

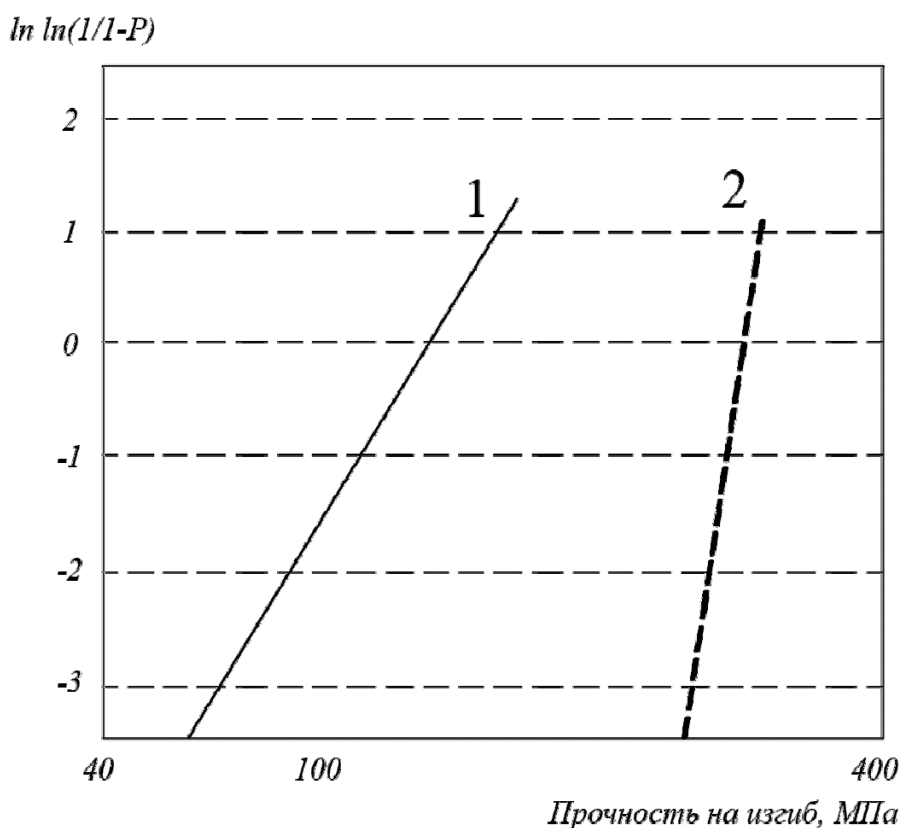


Рис.18. Вейбулловское распределение прочности стекла, 1- исходное натриево-кальциево-силикатного стекло; 2- подвергнутое двухстадийному ионообменному упрочнению (на основании экспериментальных данных [30]).

Важной особенностью низкотемпературного ионообменного упрочнения является то, что в процессе ионного обмена протекают как диффузионные процессы, приводящие к изменению химического состава стекла и возникновению в ионообменных слоях стекла напряжений, так и релаксационные процессы, приводящие к уменьшению этих напряжений. Эти

процессы возникновения и релаксации напряжений имеют различные зависимости от температуры, продолжительности ионного обмена и химического состава стекла. Предложенные модели расчета напряжений в ионообменных слоях стекол, учитывающие процессы массопереноса и релаксации удовлетворительно отражают реальное распределение напряжений (напр. [31]). Однако для практических, даже оценочных, расчетов эти модели требуют знания трудноопределимых параметров. Поэтому на практике при разработке технологического процесса ионообменного упрочнения стекла обычно требуется экспериментальная оптимизация условий процесса.

На рис.19 приведена условная схема, иллюстрирующая типичную эволюцию профиля сжимающих напряжений при изменении продолжительности ионообменной ($\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{расплав}}$) обработки стекла. Как видно из рисунка, на начальном этапе процессе упрочнения диффузии ионов калия из расплава соли приводит к формированию сжимающих напряжений в приповерхностных слоях стекла (кривые 1 и 2). По мере увеличения продолжительности ионного обмена проявляется действие релаксационных процессов, что приводит к формированию немонотонных профилей напряжений в ионообменных слоях и сдвигу максимума вглубь образца (кривые 3 и 4). Увеличение температуры ионного обмена усиливает проявление релаксационных процессов.

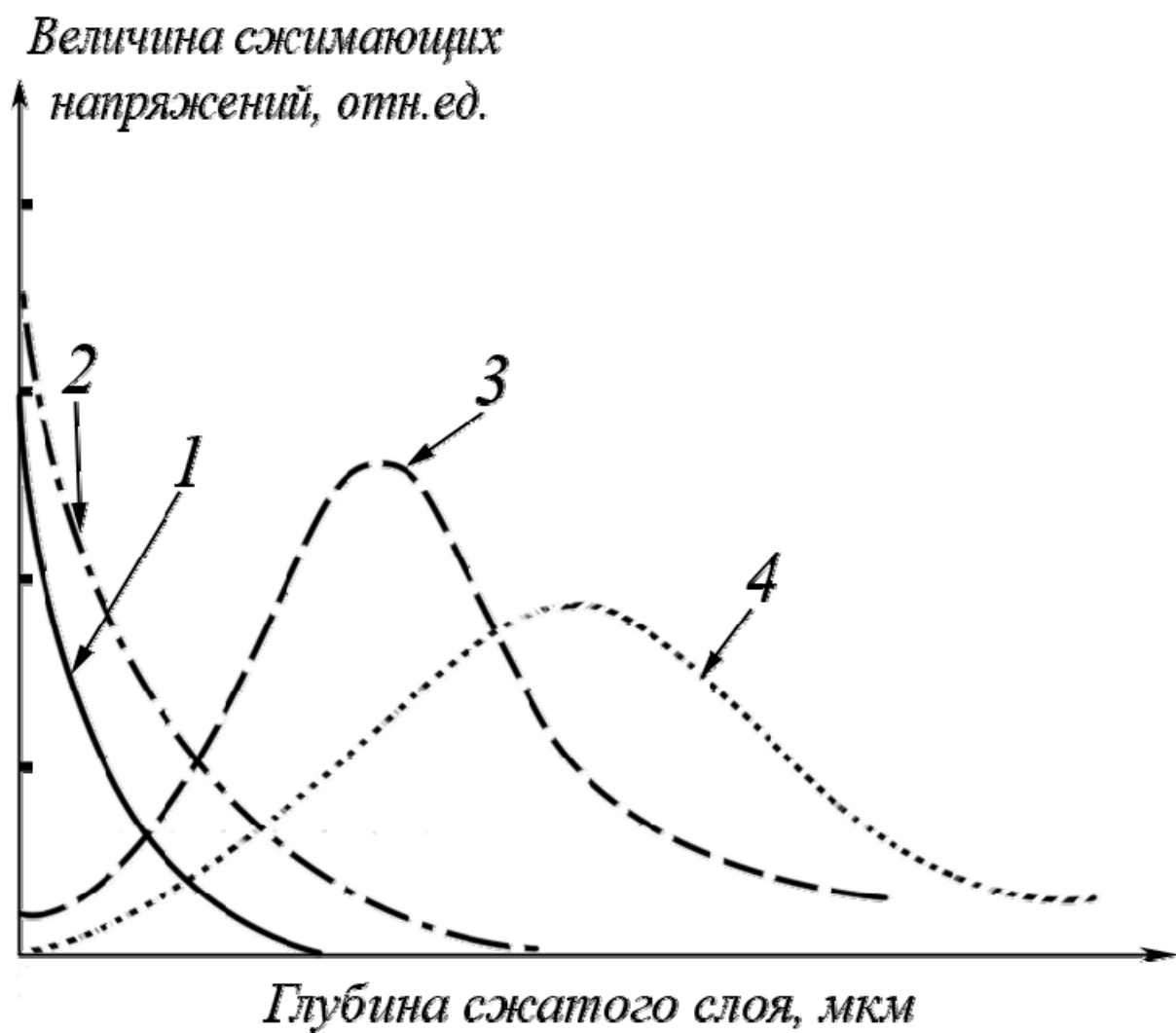


Рис.19. Эволюция профиля сжимающих напряжений в поверхностном слое стекла при увеличении продолжительности ионного обмена ($\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{расплав}}$) ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$)

5.3.3. Создание заданной формы профиля сжимающих напряжений (ESP (Engineered Stress Profile) метод)

В последнее время довольно большое внимание привлекается к способу упрочнения стекла, который получил название ESP (Engineered Stress Profile) метод [31,32-36]. В основе этого метода лежит идея формирования немонотонных профилей сжимающих напряжений для упрочнения стекла, описанная ранее в [37]. В формируемом немонотонном профиле положение максимума сжимающих напряжений должно примерно соответствовать глубинам наиболее крупных и опасных поверхностных микротрещин. Такая форма профиля сжимающих напряжений в приповерхностном слое стекла, приведена на рис.19 (кривая 3). При этом наиболее высокие сжимающие напряжения будут блокировать рост микротрещины в районе ее вершины (рис.20). В большинстве опубликованных работ для создания искомого немонотонного профиля сжимающих напряжений использовался двухстадийный ионный обмен. Так, создание немонотонных профилей сжимающих напряжений при двухстадийном ионообменном упрочнении стекол для дисплеев было использовано в [38].

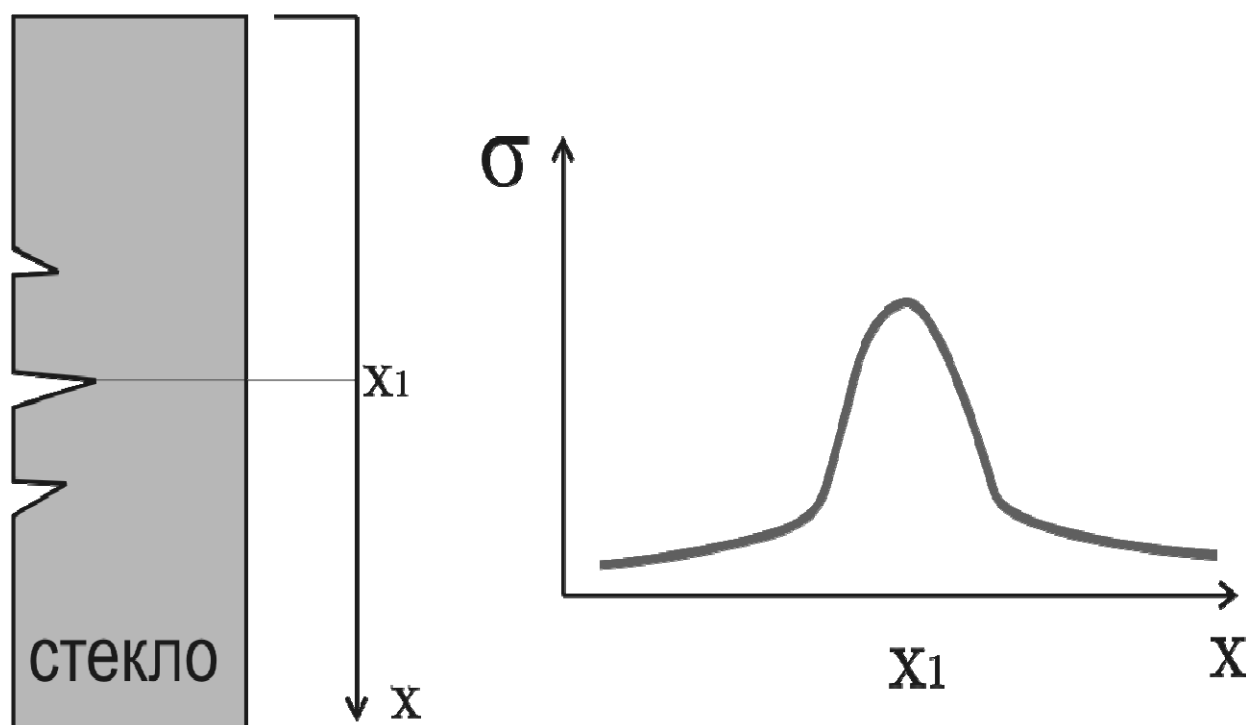


Рис.20. Принцип формирования заданного профиля сжимающих напряжений.

В [32] формирование немонотонного профиля сжимающих напряжений включало закалку стекла (формирование сжимающих напряжений в

поверхностном слое стекла) и быструю термообработку в расплаве олова (релаксация напряжений в тонком приповерхностном слое материала).

ESP метод старается ответить на вопрос “где?” (на какой глубине от поверхности?) необходимо создать сжимающие напряжения для максимально эффективного упрочнения стекла.

5.3.4. Нанесение глазурей (ламинирование)

Этот метод упрочнения стекла основан на нанесении на поверхность упрочняемого стекла слоя стеклообразной глазури, характеризующейся меньшим, по сравнению с упрочняемым стеклом, коэффициентом термического расширения. После нанесения глазурного слоя, при охлаждении стеклоизделия из-за разницы в коэффициентах термического расширения происходит образование напряжений сжатия в глазурном слое и напряжений растяжения в объеме стеклоизделия. Величина сжимающих напряжений y_s , определяющих эффект упрочнения этим методом, зависит как от разницы в коэффициентах термического расширения стекла и глазури, так и от толщины слоя глазури t_s . На рис.15 приведена схема распределения напряжений в стеклянной пластине, упрочненной методом глазурования.

Для оценочного расчета напряжений, возникающих в стеклянной пластине толщиной $2t_c$ при ламинировании слоем глазури толщиной t_s , могут быть использованы формулы (21) и (22). В этих формулах b_s и b_c - величины коэффициентов термического расширения глазурного слоя и стекла, соответственно, а величины E и n - модуль Юнга и коэффициент Пуассона стекла. Температура T равна нижней температуре, при которой отсутствуют напряжения в покрытии, а температура T_0 соответствует более низким температурам (обычно это комнатная температура), для которых производится расчет.

Примером использования этого метода является описанное в [39] упрочнение обычного щелочносиликатного стекла путем нанесения на его поверхность слоя легкоплавкого цинковосвинцовосиликатного стекла толщиной около 0,2 мм. Прочность стекла в результате такой обработки увеличилась более, чем на 130%.

К числу достоинств этого метода относятся его простота и отсутствие специфических требований по химическому составу упрочняемого стекла (например, заметного содержания щелочных окислов к составу стекла, как это необходимо при ионообменном упрочнении). Этот метод не требует привлечения больших инвестиций и может быть использован в массовом производстве стеклоизделий.

Зачастую глазурование стекла используется для изменения каких-либо эксплуатационных характеристик стеклоизделия - например при его окрашивании цветными глазурями. В этом случае упрочняющий эффект глазурования является важным дополнительным аргументом в пользу применения этого метода.

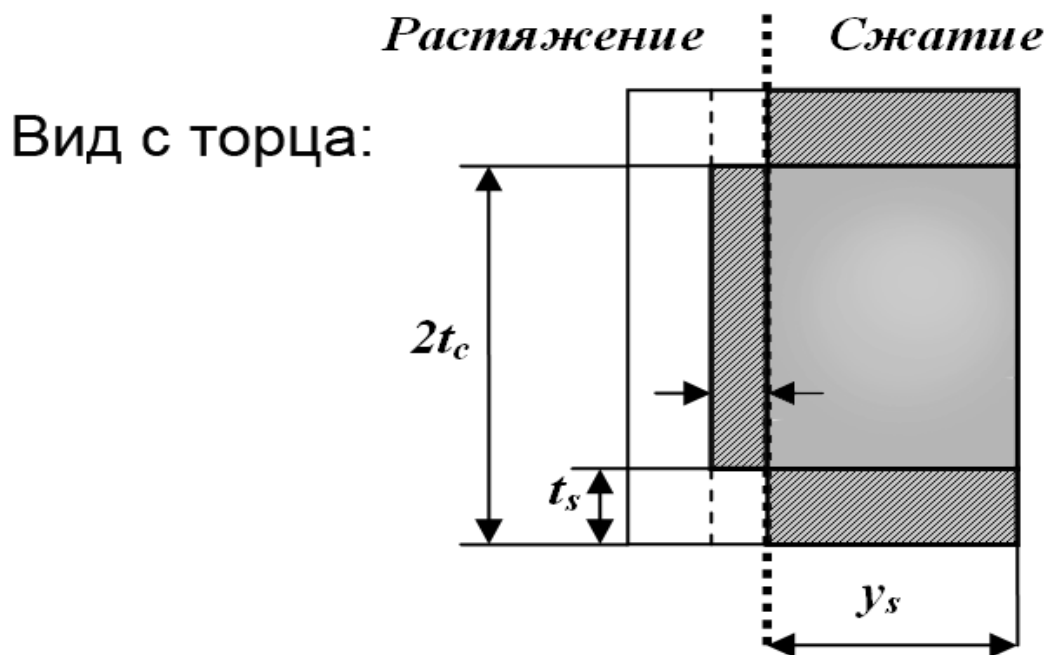
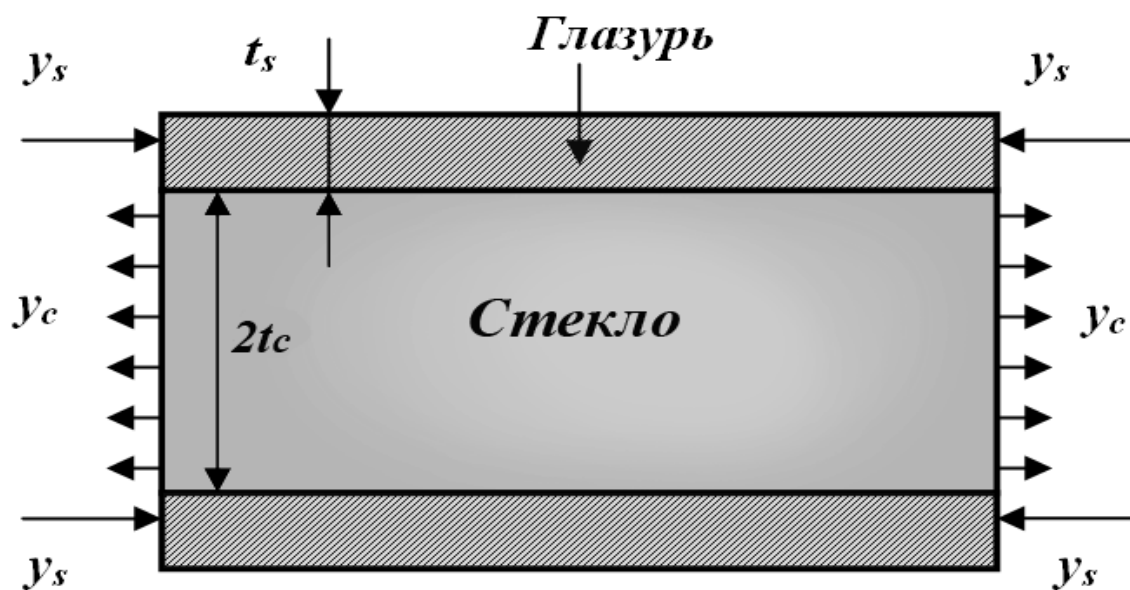


Рис.21. Распределение напряжений в стеклянной пластине после нанесения упрочняющего глазурного слоя.

$$y_s = - (E / (1 - \nu)) (\bar{\sigma}_c - \bar{\sigma}_s) (T - T_0) (t_c / (t_c + t_s)) \quad (21)$$

$$y_c = (E / (1 - \nu)) (\bar{\sigma}_c - \bar{\sigma}_s) (T - T_0) (t_s / (t_c + t_s)) \quad (22)$$

Недостатками метода глазурования является его неполная универсальность – глазурь, разработанная и успешно используемая для упрочнения стеклоизделий определенного химического состава, не может быть автоматически использована для упрочнения стекол других составов. Другим существенным недостатком этого метода упрочнения является существенное изменение рельефа поверхности стеклоизделия и изменение его оптических свойств.

5.3.5. Упрочнение стекла поверхностной кристаллизацией

Стекла некоторых химических составов могут быть подвергнуты упрочнению методом поверхностной кристаллизации (напр.[40]). В стеклах таких составов в процессе кристаллизации при повышенных температурах (близких к температурному интервалу размягчения стекла) выделяются кристаллы, которые имеют меньший коэффициент термического расширения, чем исходные стекла. Процесс кристаллизации аморфного материала может начинаться с поверхности и, при надлежащем контроле, может быть ограничен тонким приповерхностным слоем (рис.22). В результате охлаждения в поверхностном слое стеклянного изделия формируются значительные по величине сжимающие напряжения, приводящие к увеличению прочности стеклянного изделия.

Этот метод упрочнения применим только для ограниченного диапазона составов стекол. В зависимости от химического состава стекла и условий термической обработки поверхностный слой упрочненного материала может быть как прозрачным, так и опалово-мутным.

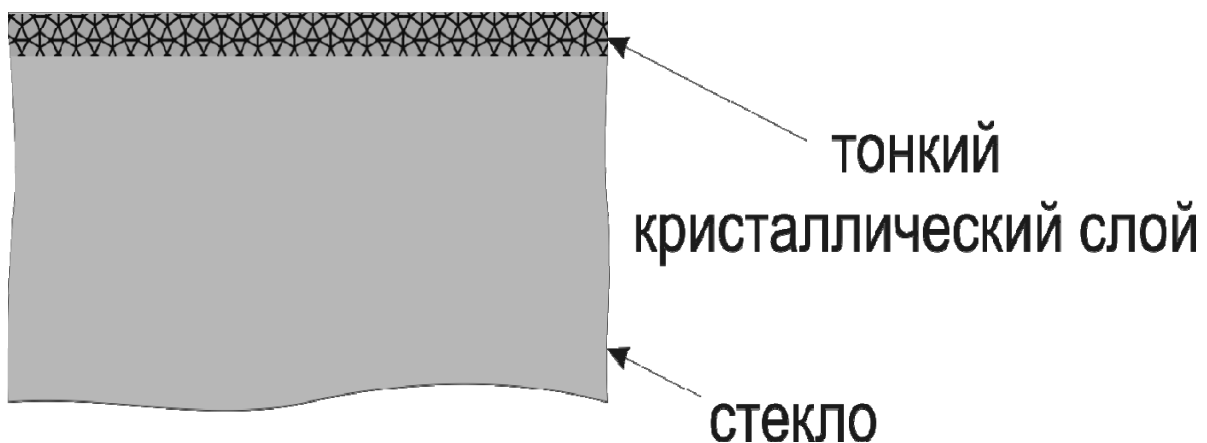


Рис.22. Упрочнение стекла поверхностной кристаллизацией

5.4. Методы поверхностного упрочнения стекла

5.4.1. Механическая полировка

Механически полированное стекло, полученное путем шлифования и полирования, имеет прочность 50-150 МПа. Верхний уровень определяют визуально невидимые дефекты, находящиеся под полированной поверхностью (рис.23,а). При правильной организации процесса шлифовки-полировки прочность повышается до 200-400 МПа. Для этого технологические параметры шлифовки должны быть такими, чтобы нижняя граница дефектного слоя, создающаяся данной фракцией абразива, не превышала дефектного слоя предыдущей фракции.

Прочность механически полированного стекла определяется также его составом и упругими свойствами; с повышением твердости (жесткости) стекла наблюдается тенденция к ее снижению.

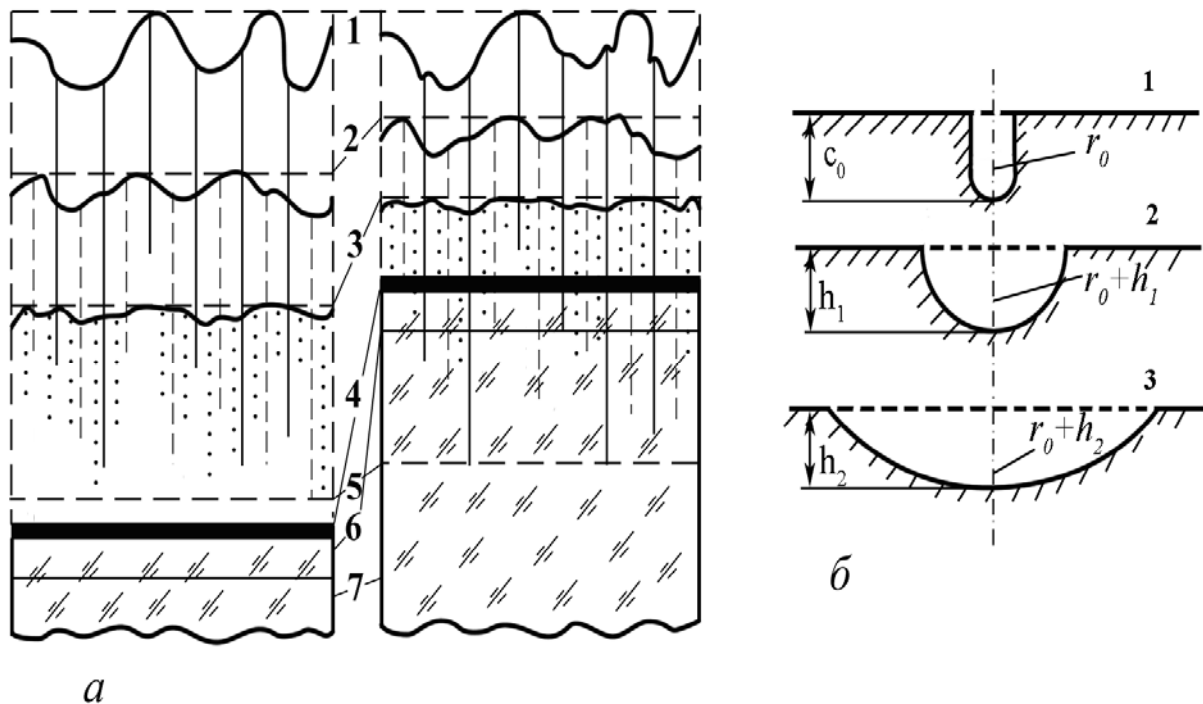


Рис. 23. К механизму упрочнения стекла механической (а) и химической (б) полировкой.
А) 1 - уровень грубой шлифовки (обдирки), 2 - уровень средней шлифовки, 3 - уровень тонкой шлифовки, 4 - уровень отполированной зоны, 5 - конечный уровень трещин, 6 - химически измененный слой, 7 - стекло. Слева - правильная организация процесса шлифовки-полировки стекла, справа - неправильная.
Б) 1 - трещина в исходном стекле, 2 - трещина после стравливания слоя стекла толщиной h_1 , 3 - то же после стравливания слоя стекла толщиной h_2 .

5.4.2. Удаление поверхностного слоя травлением стекла

Этот метод увеличения прочности стеклянных изделий состоит в удалении дефектного поверхностного слоя путем его растворения в специальных растворах, например, водных растворах фтористоводородной кислоты (напр.[13,41]). Процесс травления позволяет значительно увеличить прочность стеклянных изделий. Этот способ упрочнения стекла характеризуется технологической простотой и дешевизной. Упрочняемое изделие погружают в ванну с раствором фтористоводородной кислоты, выдерживают там в течение определенного времени, после чего изделие извлекают, промывают водой и сушат.

Толщина стравленного слоя, приводящая к наибольшему повышению прочности, зависит от дефектности поверхности и может изменяться от 5 до 500 мкм. При этом процесс “удаления” поверхностных дефектов сопровождается процессом “вывода” на поверхность внутренних дефектов.

Химическое травление поверхности стекла используется в оптико-механической промышленности при обработке волоконно-оптических преформ и упрочнении лазерных деталей [42].

Следует отметить, что данный способ упрочнения требует соблюдения специальных мер трудовой и экологической безопасности, так как связан с использованием токсичных материалов. Поэтому использование этого метода во многих промышленно развитых странах ограничено. Другим недостатком этого метода упрочнения является то, что после травления поверхность стекла очень чувствительна даже к незначительным механическим воздействиям и легко повреждаема. Поэтому сразу после травления рекомендуется наносить на поверхность стекла защитное покрытие.

Кроме того, травление в HF сопровождается ухудшением оптических свойств, что исключает (или резко лимитирует) его использование для упрочнения изделий прецизионной оптики. Взаимодействие некоторых видов стекол с водными растворами фтористоводородной кислоты может приводить к образованию на стеклянной поверхности матового слоя нерастворимых фторидов. В ряде случаев матирования поверхности можно избежать, используя смешанные растворы фтористоводородной и серной кислот. Тем не менее, использование кислотного травления для увеличения прочности стекол имеет определенные ограничения по составам стекол.

5.4.3. Огненная полировка поверхности стекла

Метод огненной полировки состоит в быстром нагреве поверхности стекла вплоть до его размягчения под воздействием локального внешнего источника тепла, например пламени газовой горелки. Под действием сил поверхностного натяжения происходит «сглаживание» поверхностных дефектов, заплавление микротрещин. Нагрев стимулирует восстановление разорванных химических связей в поверхностных микродефектах и трещинах, приводя к увеличению прочности материала (рис.24).

В [1] описан другой механизм упрочнения поверхности стекла огненной полировкой, связанный с частичным испарением щелочных компонентов с поверхности стекла. В результате происходит некоторое увеличение содержания кремнезема в поверхностных слоях материала, что обеспечивает увеличение стойкости стекла к абразивным воздействиям.

При использовании огненной полировки необходимо контролировать подвод тепла к поверхности стеклянного изделия. Для того чтобы избежать деформации изделия необходимо, чтобы происходило частичное размягчение только поверхностных слоев стекла, не затрагивая его объема. Для прецизионных деталей из стекла применение этого метода упрочнения затруднительно.

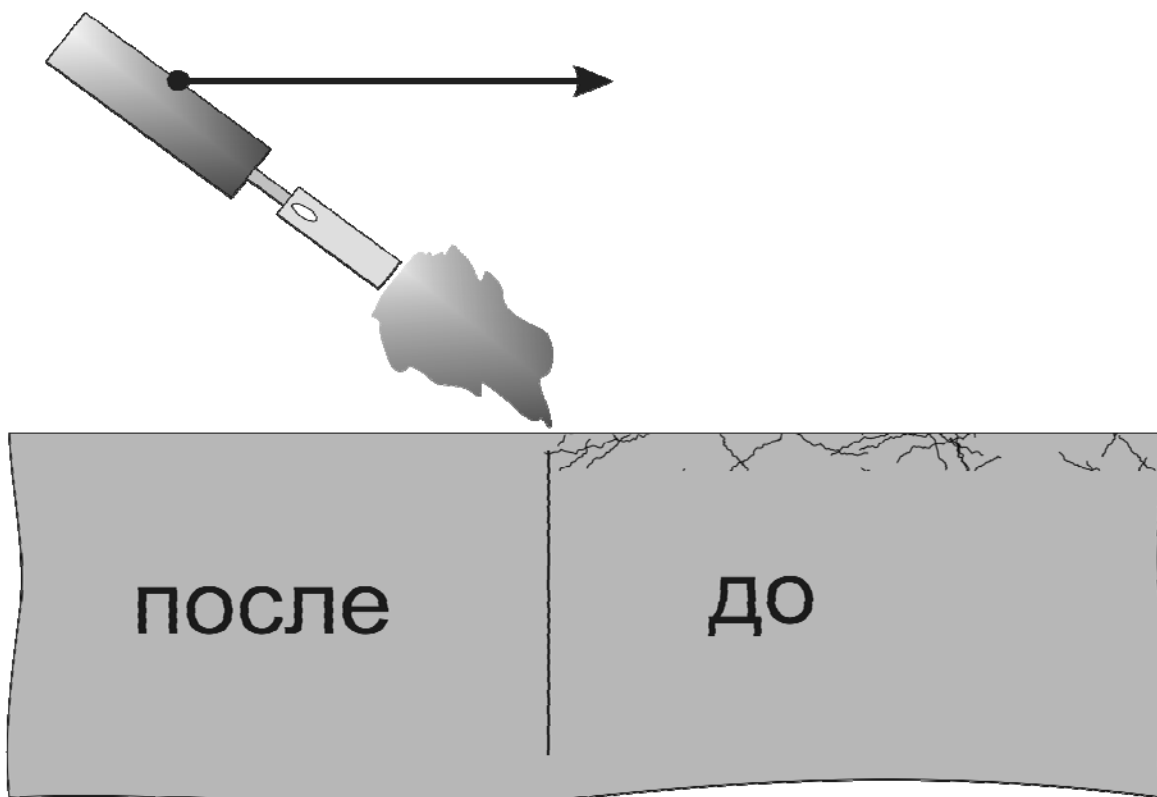


Рис.24. Схематичное изображение процесса огневой полировки поверхности стекла.

5.4.4. Нанесение упрочняющих оксидных или силиконовых покрытий

Упрочняющие оксидные покрытия формируются путем осаждения на горячую поверхность стекла из паров или аэрозолей соединений таких металлов, как Sn, Ti, Al и других (напр.[1,13]). При контакте с горячей (500-600°C) поверхностью стекла этих паров или аэрозолей происходят процессы их высокотемпературного пиролиза или гидролиза, превращающие эти соединения в соответствующие оксиды в форме тонких пленок или покрытий на поверхности стекла (рис.25). При этом толщина пленок составляет от нескольких нанометров до десятых долей микрона. В качестве исходных соединений, применяемых для нанесения оксидных покрытий, используются хлориды соответствующих металлов (SnCl_4 , TiCl_4) или элементоорганические соединения или их смеси (например, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{CH}_3\text{SnCl}_3$ [1]). Сформированные оксидные покрытия характеризуются высокой твердостью и химической устойчивостью.

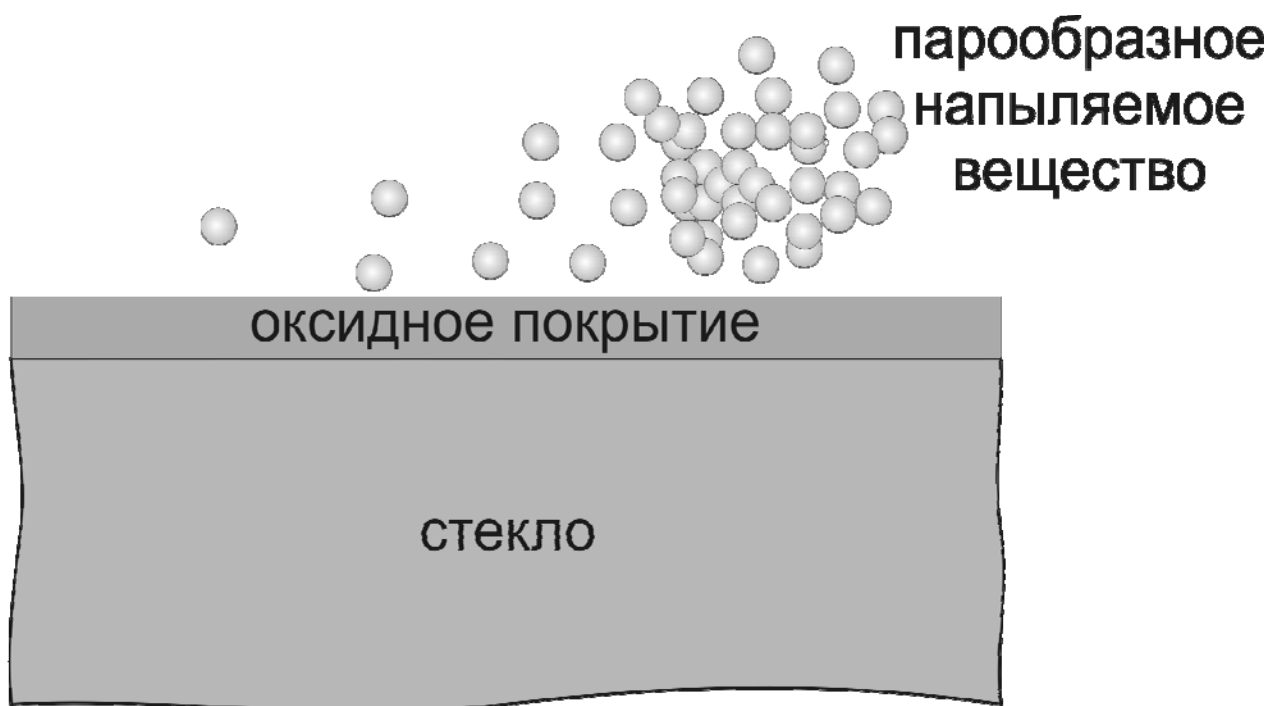


Рис.25. Нанесение оксидного покрытия на поверхность стекла.

Упрочнение стеклянных изделий путем нанесения оксидных слоев на поверхность часто используется при производстве стеклянных сосудов. При этом технологическое оборудование для формирования паров или аэрозолей исходных соединений может быть установлено прямо в производственную линию массового выпуска стеклянных изделий, располагаясь непосредственно между стеклоформирующей машиной и линией отжига изделий. Этот пример

демонстрирует возможность экономически рационального использования методов упрочнения стеклоизделий.

Другим важным достоинством этого метода упрочнения изделий из стекла является низкая стоимость покрытий и высокая скорость их нанесения (время нанесения покрытия на изделие обычно не превышает нескольких секунд).

Серьезным недостатком метода является малая толщина упрочняющих покрытий. Соответственно, использование упрочняющих оксидных покрытий позволяет увеличить существенно устойчивость поверхности стекла к абразивному воздействию, однако упрочняющий эффект этих покрытий на стойкость стекла к иным видам механического воздействий, например, к удару, невелик.

Необходимо отметить также, что нанесение на поверхность стекла оксидных покрытий, помимо увеличения его механической прочности, изменяет и некоторые другие свойства. Так, нанесение на поверхность стекла пленки диоксида олова SnO_2 приводит к сильному увеличению электропроводности поверхности стекла. При малых толщинах покрытий стеклянное изделие остается прозрачным. С увеличением толщины пленок диоксида олова на поверхности стекла их электропроводность возрастает, а прозрачность изделия уменьшается. При этом эти пленки интенсивно поглощают ультрафиолетовое излучение, а в спектральном диапазоне 500-1000 нм они довольно прозрачны. Поэтому упрочняющие пленки из диоксида олова имеют в проходящем свете слабый желтоватый оттенок. При толщинах покрытий из диоксида олова 0,1-1 микрон в отраженном свете может наблюдаться эффект радужной «иридизации» поверхности стекла.

Упрочнение стеклянных изделий может быть достигнуто путем нанесения на их поверхность тонких органических или металлоорганических полимерных покрытий (напр. [43,44]).

Нанесение силиконовых покрытий может быть осуществлено как растворами при комнатной температуре с последующей термообработкой (напр.[45]), так и обработкой поверхности изделий из стекла парами различных полисилоксанов или аэрозолями силиконовых масел. Осаждение может производиться на горячую (300-600°C) поверхность стекла или при комнатной температуре с последующим нагревом для полимеризации покрытия и его закрепления на поверхности изделия (рис.26). Сформированные покрытия сообщают поверхности стекла гидрофобные свойства, что уменьшает негативное влияние атмосферной влаги на прочностные свойства стекла. Прочность стекла после нанесения подобных покрытий увеличивается в 1,5-2 раза.

Нанесение органических композиций на края стеклянных изделий является распространенным методом их упрочнения (напр.[46-48]). Дело в том, что часто именно края изделия (например, кромка среза стеклянного листа) являются его «слабым звеном», определяющим его прочность. Возникающие в результате

контакта с режущим или абразивным инструментом микродефекты (сколы, трещины) могут приводить к значительному снижению прочности стеклянного изделия.

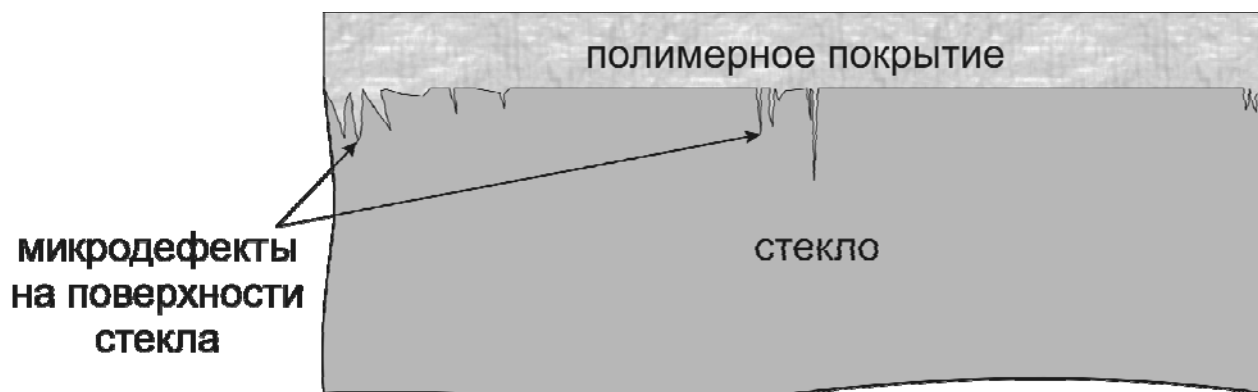


Рис.26. Поверхность стекла с нанесенным полимерным покрытием.

5.4.5. Термохимическая обработка поверхности стекла газами

Обработка поверхности нагретого стекла некоторыми газами может способствовать увеличению прочностных свойств стекла. Например, в [49] описан процесс упрочнения стекол путем термохимической обработки их поверхности потоком азотсодержащих газов (азотом или аммиаком). Достижимый эффект упрочнения невысок (особенно при обработке поверхности стекла азотом), а применение газообразного аммиака требует использования специального оборудования и мер безопасности. Поэтому метод термохимического упрочнения, основанный на использовании азотсодержащих газов и описанный в [49], применительно к массовому производству недорогих стеклянных изделий вряд ли может рассматриваться как эффективный.

Увеличение прочности листового стекла может быть достигнуто путем аэрозольной обработки нагретой (примерно до 150°C) поверхности стекла водным раствором мочевины [50]. Этот метод не требует использования дорогостоящего оборудования и материалов и не вызывает экологических проблем. Дополнительным достоинством метода является то, что достигаемое увеличение механической прочности стекла сопровождается также улучшением адгезии стеклянной поверхности к полимерной (поливинилбутиральной) пленке, используемой при создании триплекса.

5.4.6 Прочность стеклянных волокон

Концентрация напряжений в вершине трещины характеризуется величиной фактора интенсивности напряжений K :

$$K = Y y \sqrt{a} \quad (23)$$

где y – величина приложенной нагрузки, a – длина микротрещины, а коэффициент Y отражает влияние формы микротрещины.

Разрушение материала происходит когда величина K превосходит некоторую критическую K_{ic} .

Значение прочности тонких кварцевых волокон, измеренные в вакууме, достигали величины 13,8 ГПа [23]. На рис.27 приведены характерные Вейбулловские зависимости вероятности разрушения кварцевых волокон с полимерным покрытием в сухой атмосфере (кривая 1) и в обычных комнатных условиях (кривая 2), построенные по данным работы [51]. Из рисунка видно, что в обычных комнатных условиях, когда относительная влажность воздуха выше, значения прочности волокон значительно меньше. Поэтому одна из главных проблем прочности волокон состоит в необходимости применения различных типов покрытий для защиты волокон от внешних механических воздействий и атмосферной влаги. Для того, чтобы предотвратить взаимодействие между влагой и поверхностью волокна были разработаны различные герметичные покрытия (металлические [52], керамические [53] и другие).

Покрытые полимерным покрытием оптические волокна широко используются в волоконно-оптических системах передачи информации. Механическая прочность и долговечность этих волокон определяется стимулированной влагой поверхностной коррозией стекла. Зависимость долговечности (времени до разрушения) волокна t_s от приложенного внешнего механического напряжения y_s описывается уравнением [54]:

$$t_s = B S^{n-2} / y_s^n \quad (24)$$

где S – прочность волокна в инертной атмосфере, а n и B – параметры статической прочности, которые зависят от условий окружающей среды. Наиболее важный для волокна параметр надежности n равен примерно 20 (для типичной относительной влажности воздуха 30-100%) [54].

При анализе прочностных свойств стеклянных волокон часто используется статистический анализ по Вейбуллу (напр. [54,55]). При этом, по данным [55], предпочтительнее использовать бимодальное распределение прочности по Вейбуллу, которое более точно описывает прочностные характеристики волокон.

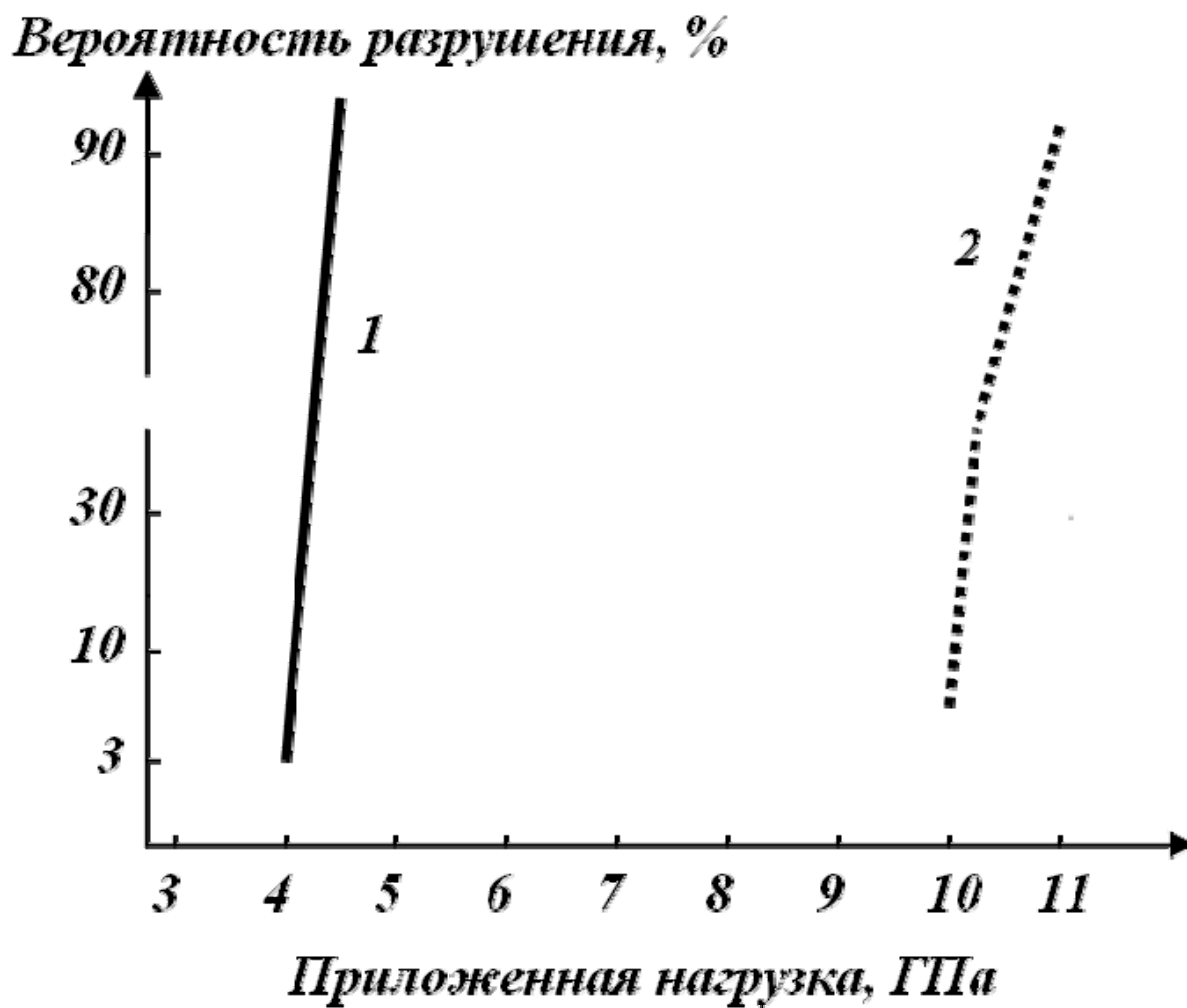


Рис.27. Зависимости вероятности разрушения кварцевого волокна от величины приложенной нагрузки в сухой атмосфере (кривая 2) и в обычных комнатных условиях (кривая 1).

6. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В некоторых случаях к стеклянным изделиям предъявляются особо высокие прочностные требования. Примерами подобных изделий являются, например, остекление транспортных средств, различные защитные и смотровые стекла.

Высокими прочностными характеристиками обладают различные стеклообразные материалы, среди которых, в зависимости от состава и структуры можно выделить:

1) стеклокристаллические материалы – ситаллы; 2) органо-неорганические стеклокомпозиты. Механическая прочность этих материалов значительно превосходит прочность традиционных стекол, а их широкое использование в настоящее время на практике определяет необходимость хотя бы краткого их рассмотрения.

6.1. Механическая прочность ситаллов

Под ситаллами понимаются стеклокристаллические материалы, получаемые контролируемой объемной кристаллизацией исходного стекла (напр. [13]). В ходе кристаллизации в объеме аморфного материала происходит образование и рост микроскопических кристаллов, его свойства, в том числе и механические, значительно изменяются. Механические свойства ситаллов зависят от их химического состава и структуры. Во многом благодаря высокой термостойкости и механической прочности эти материалы и получили в настоящее время широкое распространение. Сравнительные данные по некоторым свойствам исходного стекла и полученного из него ситалла приведены в табл.2.

К настоящему времени разработаны ситаллы различного назначения, обладающие различным химическим составом и свойствами. Тем не менее, физико-химические процессы, лежащие в основе их получения, накладывают существенные ограничения на выбор химического состава материала и особенности технологии его получения. Поэтому для создания ситаллов используются стекла только определенных специальных химических составов. Все это определяет и относительно более высокую стоимость ситалловых изделий, по сравнению с аналогичными стеклянными.

| Таблица 2. Сравнительные характеристики стекла и полученного из него ситалла (по данным [13]) | | |
|---|-----------------|--------|
| Характеристика | Исходное стекло | Ситалл |
| Плотность, г/см ³ | 2,70 | 2,91 |
| Термостойкость, °С | 230 | 410 |
| Прочность, МПа | | |
| на изгиб | 105 | 163 |
| на сжатие | 450 | 870 |
| Микротвердость, ГПа | 10,3 | 12,3 |
| Ударная вязкость, кДж/м ² | 1,59 | |

6.2. Ламинированные стекла. Защитные стекла. Триплекс

Развитие и все большее распространение быстроходных транспортных средств, широкое применение все более крупногабаритных стеклянных изделий и конструкций в технике и строительстве требуют особого внимания к проблемам безопасности.

Одним из наиболее распространенных способов создания стеклянных изделий, обеспечивающих сохранение целостности изделия при механическом воздействии на него, является ламинирование стекла. Под ламинированием стекла понимается нанесение (наклеивание) на его поверхность специальной тонкой поверхностной полимерной пленки. Используемая пленка может быть прозрачной или матовой, бесцветной или окрашенной. Оснащенное пленкой стекло способно выдерживать значительные удары, при разрушении не разлетается на куски и этим предотвращает возможные ранения и порезы. Качество ламинированных стекол регламентируется ТУ-5923-002-17071027-99.

Ламинирование стекла может быть осуществлено путем нанесения слоя термопластической органической композиции между двумя листами стекла ([56]).

Защитные стекла (ГОСТ Р 51136-98) предназначены для использования в административных, общественных и жилых зданиях и транспортных средствах, где есть необходимость в защите человека или материальных ценностей. Защитное стекло представляет собой многослойную композицию, состоящую из неорганического стекла и органического полимерного материала. Прочностные свойства защитных стекол зависят от структуры композиции, толщины используемого неорганического стекла, типа и толщины слоя полимерного материала.

Одним из видов многослойного защитного стекла является **ударостойкое** стекло. Под ударостойким понимается защитное стекло, выдерживающее многократный удар свободно падающего тела с нормируемыми показателями. В зависимости от прочностных свойств ударостойкому стеклу присваиваются классы А1, А2 или А3. Ударостойкость стекла контролируется на испытательном оборудовании при воздействии на испытуемый образец одиночными ударами свободно падающего шара весом 4,11 кг с высот 3,5 м; 6,5 м и 9,5 м.

Взрывоустойчивые стекла представляют собой композицию на основе силикатного стекла определенной толщины с полиэтилентерефталатной пленкой. Техническими условиями ТУ 5923-008-17071027-00 предусматривается пять степеней взрывоустойчивости стекол. Для всех степеней взрывоустойчивости испытания проводятся с различным по величине зарядом тротила, расположенном на расстоянии 3 м от центра стекла. Взрывоустойчивое стекло должно обеспечивать отсутствие сквозного

разрушения и образования отдельных стеклянных осколков как на лицевой, так и на тыльной стороне стекла.

Пуленепробиваемые стекла защищают от пуль и осколков гранат. По техническим показателям подразделяются на 4 класса защиты по ГОСТ Р 50963-96 и имеют толщину от 15 до 65 мм.

Трехслойным стеклом или триплексом называют трехслойное листовое защитное изделие, получаемое путем склеивания двух листов стекла с помощью бесцветных органических составов и прокладок, образующих внутренний слой [13]. В качестве склеивающего материала обычно используется пленка из бутафоль-поливинилбутирала, пластифицированного дибутилсебацанатом (16-18%). Эта пленка обладает высокой прозрачностью, влагостойкостью, достаточной механической прочностью и высокой адгезией к силикатному стеклу. Основное достоинство триплекса – безосколочность при разрушении стекла. При образовании трещин кусочки стекла остаются прикрепленными к полимерной пленке. По толщине различают утонченный (толщина 4,5 мм), нормальный (5 мм) и утолщенный (6-6,5 мм) триплекс.

Прочностные свойства триплекса довольно высоки – при стандартном ударе стальным шаром массой 800 г с высоты 1 м на образец площадью 250x250 мм² размер осколков стекла не должен превышать 5 мм при их общей массе менее 0,3% массы образца.

Некоторые ограничения по практическому использованию триплекса и ламинированных защитных стекол связаны с их теплостойкостью. Максимальная температура эксплуатации, при которой триплекс сохраняет свои характеристики (прозрачность, безосколочность) составляет обычно 100-110°C. Поэтому использование этих материалов при более высоких температурах невозможно.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Механизмы возникновения механических напряжений при НИО

В разделе будут кратко рассмотрена природа возникновения напряжений при ионном обмене. При НИО напряжения могут возникать по двум причинам [57]. Во-первых, напряжения возникают вследствие различия коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) исходного и ионообменного стекол. Величина таких напряжений мала [58].

Во-вторых, напряжения возникают из-за различия удельных объемов исходного и ионообменного стекол [57]. Так, например, удельный объем натриевых стекол V_{Na}^0 (ионный радиус Na^+ - 0.98 Å) меньше, чем у калиевых V_{K}^0 (ионный радиус K^+ - 1.33 Å). Ионный обмен $\text{Na}_c^+ \leftrightarrow \text{K}_p^+$ будет приводить к изменению удельного объема (рис.28). В результате этого модифицированный поверхностный слой стекла будет стремиться увеличить свой объем в направлениях x и z . На рис.28. показан удельный объем V_{K}' , который имел бы ионообменный слой, если бы он не был связан с подложкой стекла, незатронутый обменом. Однако жесткая связь с подложкой стекла не дает заметно расширяться диффузионному слою в направлении z . В итоге стекло занимает меньший объем V_{K}'' . Это приводит к возникновению сжимающих напряжений в этом слое. Лежащее под слоем стекло будет находиться под действие растягивающих напряжений. При высокотемпературном ионном обмене или отжиге такие напряжения исчезают вследствие процессов релаксации. При этом V_{K}'' стремится к V_{K}^0 . Величина расширения слоя в направлении x ($\Delta N_{\text{K}}''$) является мерой свободного изменения объема слоя в результате ионного обмена. В [57] сделано предположение, что в этом направлении могут возникать напряжения в микроскопических масштабах в результате «вторичных явлений».

В работе [59] впервые было высказано предположение, что суть неравновесного состояния стекла при НИО заключается в действии диффузионных напряжений, возникающих при ионном обмене. Эти диффузионные напряжения, возникающие в процессе НИО и достигающие больших величин ($\sim 1-3$ ГПа [60, 61]), могут играть существенную роль (за счет эффекта фотоупругости) при формировании показателя преломления и анизотропии планарных волноводов, получаемых технологией НИО.

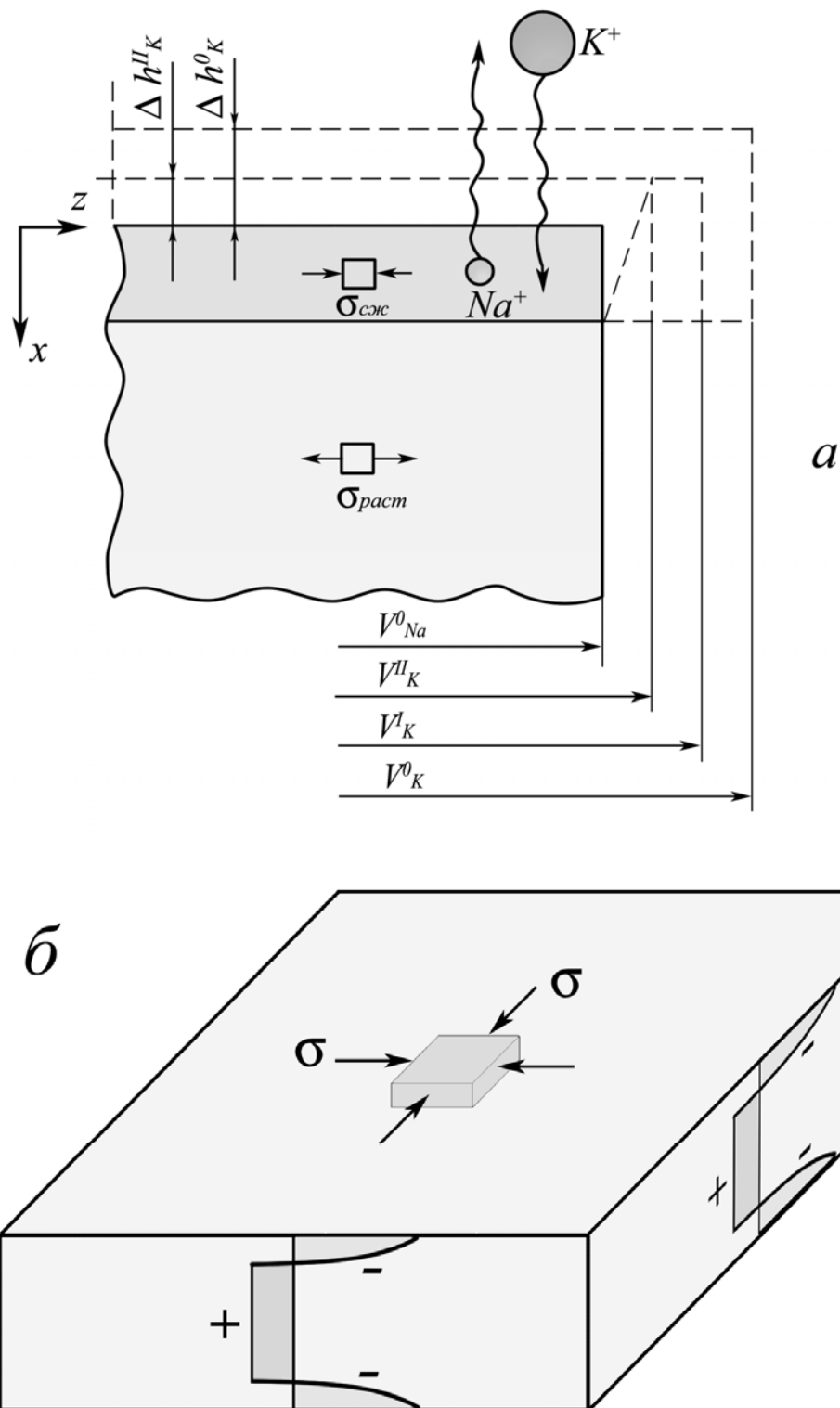


Рис.28. Схематическое изображение изменения объема стекла (а) и распределения диффузионных напряжений в плоском образце (б) при ионном обмене $Na^+_{с} \leftrightarrow K^+_{р}$

2. Свойства стекол, упрочненных ионным обменом

Использование той или иной технологии упрочнения стекла определяется не только достигаемым при этом уровнем прочности, но и совокупностью свойств, которой обладает упрочненное стеклоизделие. Упрочнение стекла любым способом сопровождается изменением практически всех его параметров в худшую или лучшую сторону.

Эксплуатационные свойства ионообменно упрочненного стекла, определяющие его как конструкционный материал, мало изучены. Исследования в основном сводились к оценке какого-нибудь свойства стекла, упрочненного по режиму, обеспечивающему максимальное приращение средней величины прочности. Однако, ионообменный метод позволяет создать в поверхностном слое стекла самые различные профили остаточных напряжений, поэтому такой подход не позволил выявить его потенциальные возможности.

В этой главе рассмотрены основные свойства ионообменно упрочненного стекла, по возможности, в сравнении со свойствами стекла, упрочненного другими способами. Важность изучения того или иного параметра в конечном счете определяется функциональным назначением конкретного изделия.

2.1 Изменение макрорельефа поверхности и формы образцов стекла при ионном обмене

При обмене ионов разного радиуса происходит изменение объема стекла. Так, например, при обмене $\text{Na}^+_{\text{c}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{p}}$ (ионный радиус натрия 0.98 Å, калия 1.33 Å) объем стекла увеличивается, а при $\text{Na}^+_{\text{c}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{p}}$ (ионный радиус лития 0.68 Å) уменьшается. Подробно механизмы изменения объема при низкотемпературном ионном обмене (НИО) рассмотрены в [62] и мы на них останавливаться не будем. Если проводить ионный обмен по всей плоскости образца, то изменение объема не будет приводить к изменению макрорельефа поверхности. Однако если ионный обмен проходит на поверхности образца локально, то изменение объема будет приводить к изменению макрорельефа поверхности – смещению поверхности (ΔH), через которую прошел обмен, относительно поверхности, не затронутой диффузией. Схематично такое смещение показано на рис.29. Так в случае обмена $\text{Na}^+_{\text{c}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{p}}$ величина ΔH положительная, т.е. происходит «вспухание» поверхности. В случае обмена $\text{Na}^+_{\text{c}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{p}}$ величина ΔH отрицательная, т.е. происходит «усадка» поверхности.

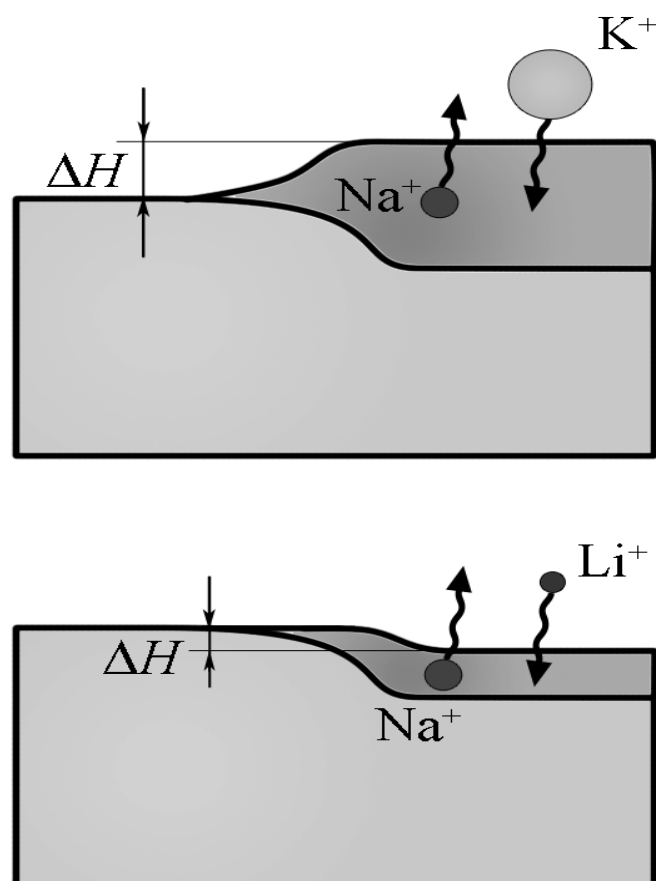


Рис.29. Изменение макрорельефа поверхности при ионном обмене для разных ионов-диффузантов.

Величина смещения поверхности зависит от времени и температуры ионного обмена, состава и структуры стекла, типов обменивающихся ионов. На рис.30. показаны характерные зависимости величины «вспухания» от времени (а) и температуры (б) ионного обмена $\text{Na}^+_c \leftrightarrow \text{K}^+_p$ для стекла К8 [62]. Видно, что с увеличением времени и температуры ионного обмена значение ΔH увеличивается. Характерные значения «вспухания» при НИО для стекла К8 составляют $\Delta H = 0.02 - 0.2$ мкм. Увеличение ΔH определяется увеличением концентрации обменивающихся ионов и процессами релаксации.

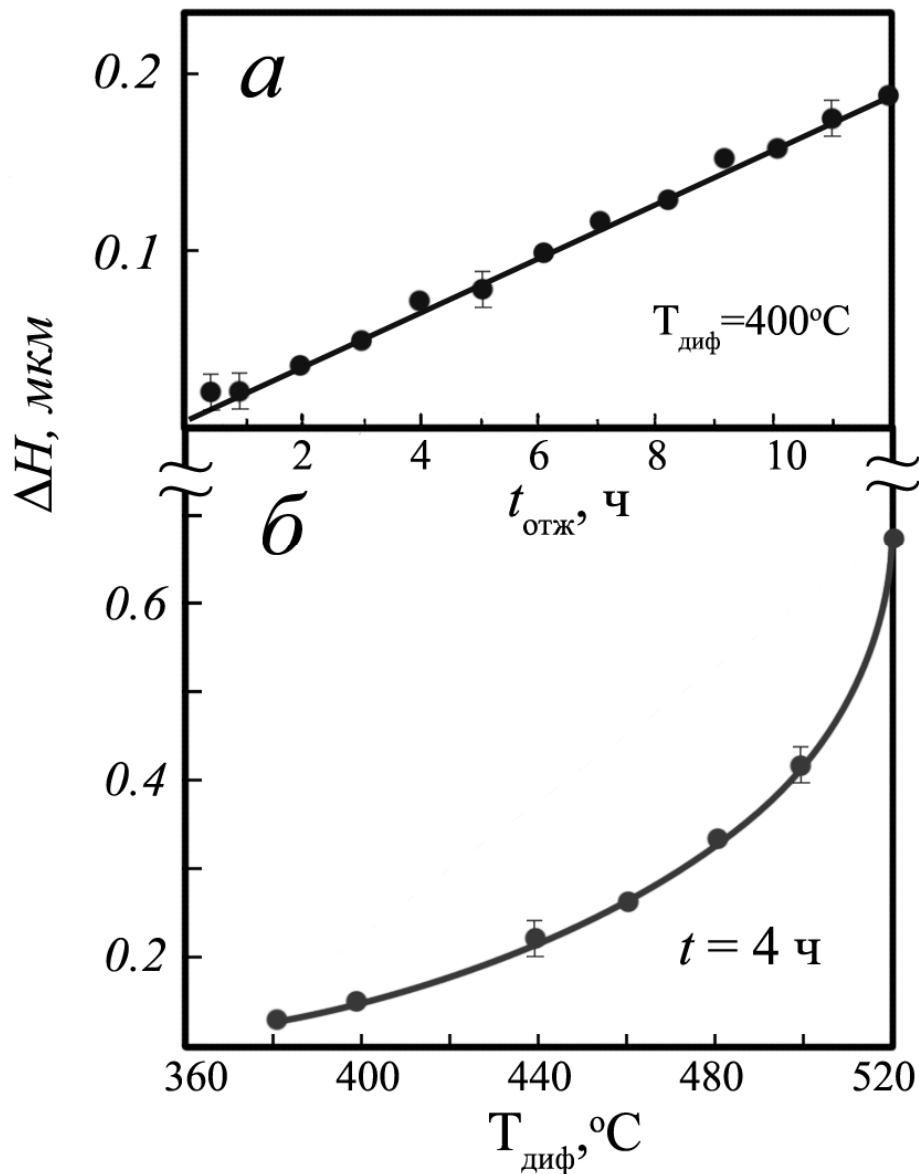


Рис.30. Зависимость величины «вспухания» K^+ -диффузионного слоя для стекла К8 от времени (а) и температуры (б) ионного обмена.

На рис.31. показана зависимость величины «вспухания» от времени отжига образцов стекол, предварительно подвергнутых НИО. Видно, что термообработка приводит к дополнительному «вспуханию», т.е. к увеличению объема. Поскольку при отжиге общее количество ионов не изменяется, дополнительное увеличение объема связывается с наличием релаксационных процессов. Наибольшее значение ΔH наблюдается при температурах диффузии, близких к T_g стекла. Так, для стекла К8 с $T_g = 550$ °С «вспухание» достигает значения $\Delta H=0.6$ мкм при $T_{\text{диф}} = 520$ °С (рис.30.б.). в случае высокотемпературного ионного обмена ($T_{\text{диф}} \gg T_g$) при завершении релаксационных процессов объем ионообменного стекла будет стремиться к объему калиевого стекла, полученного традиционным способом из шихты.

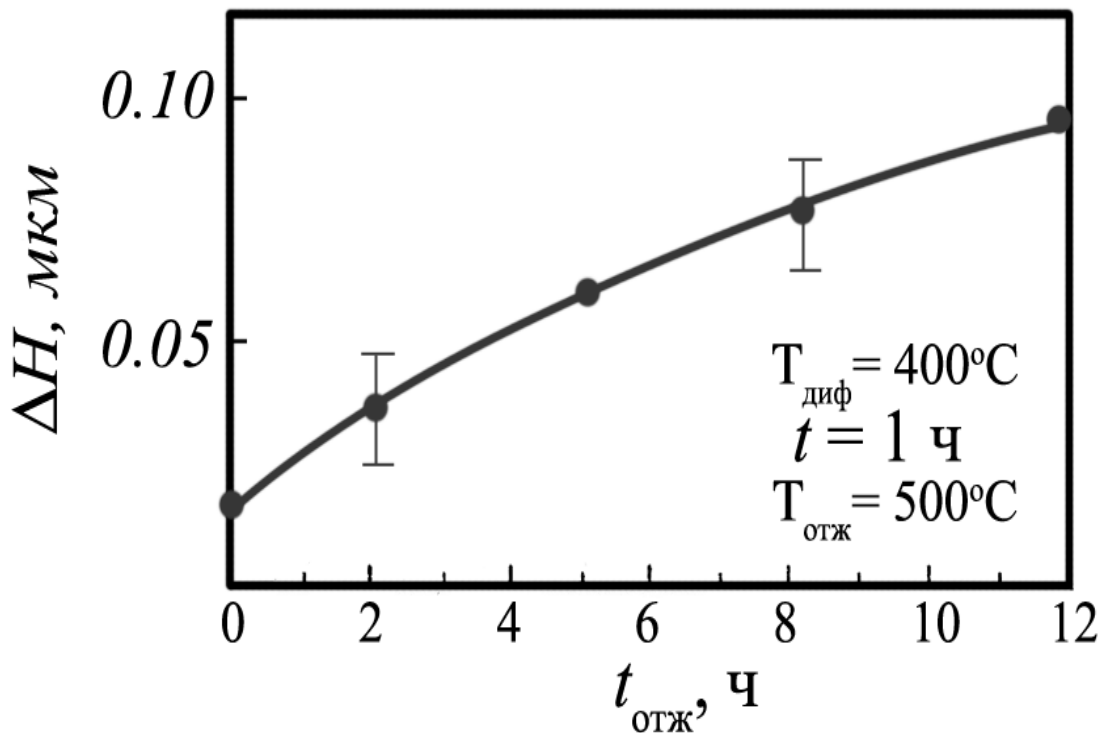


Рис.31. Зависимость величины «вспухания» при ионном обмене от времени дополнительной термообработки на воздухе.

Если ионообменная обработка проходит с одной стороны образца, то диффузионные напряжения и эффект изменения объема могут приводить к деформации образца (упругой или пластической в зависимости от температуры обмена)[63]. Если при этом образец представляет собой стеклянную тонкую пластину, он будет изгибаться. Так, например, при обмене $\text{Na}_c^+ \leftrightarrow \text{K}_p^+$ обработанная поверхность становится выпуклой, а необработанная - вогнутой (рис.32). Рассмотрим температурно-временные зависимости изгиба пластины.

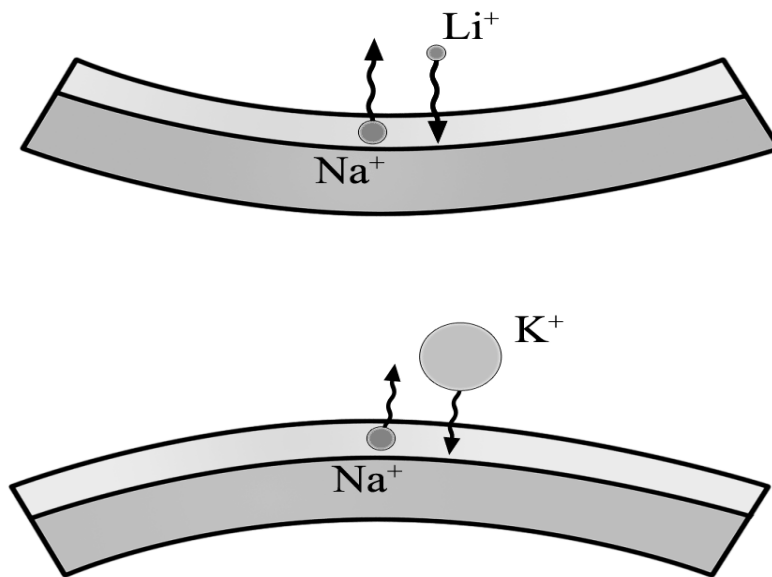


Рис.32. Изгиб стеклянной пластины при ионном обмене.

Для изучения этих зависимостей используются стеклянные плоскопараллельные пластины различной толщины, на одну из сторон которых напыляется алюминиевое покрытие, блокирующее ионный обмен. На рис.33.а показаны характерные зависимости радиуса кривизны тонкой стеклянной пластины от времени НИО $\text{Na}^+_c \leftrightarrow \text{K}^+_p$. С увеличением времени ионного обмена происходит накопление напряжений, которые изгибают пластину и приводят к уменьшению радиуса ее кривизны. Из рис.33.а видно, что при одинаковых условиях диффузии радиус кривизны тем больше, чем толще образец. Это связано с тем, что одинаковые напряжения меньше изгибают более толстый образец. Так, например для стеклянной пластины толщиной 0.15 мм радиус кривизны составляет $R = 0.4$ м при толщине ионообменного слоя 15 мкм, а для пластины толщиной 4.0 мм $R = 200$ м.

На рис.33.б показаны зависимости радиуса кривизны образцов от температуры ионообменной обработки для стекол К8 (кривая 1) и ZS (цинковосиликатное) (кривая 2), имеющих одинаковую толщину 0.1 мм. С увеличением температуры ионного обмена радиусы кривизны для обоих стекол уменьшаются. Из сопоставления кривых 1 и 2 видно, что в области температур $T_{\text{диф}} < 500$ °С радиусы кривизны образцов из стекла ZS меньше, чем образцов из стекла К8. В области температур $T_{\text{диф}} > 500$ °С картина меняется: радиус кривизны образцов из стекла К8 уменьшается, а образцов стекла ZS меняется слабо. Наблюдаемые зависимости объясняются следующим образом: на участке температур $T_g < 500$ °С для стекла К8 изгиб образцов обусловлен упругой деформацией, и его величина определяется величиной диффузионных

напряжений при достаточно малой степени их релаксации ($\sigma \sim 0.6$ ГПа). Для стекла ZS при тех же условиях обработки и тех же толщинах диффузионного слоя радиусы кривизны образцов значительно меньше, чем у образцов из К8, поскольку диффузионные напряжения стекла ZS больше ($\sigma \sim 1-3$ ГПа), чем стекла К8. В стекле К8 ($T_g = 560$ °С) с увеличением температуры (участок $T_{\text{диф}} = 500-600$ °С) диффузионные напряжения релаксируют, и наблюдаемое уменьшение радиуса кривизны образца можно связывать с пластической деформацией стекла, т.е. с изменением объема. В стекле ZS с более высокой T_g (600 °С), ионообменная обработка в диапазоне температур $T_{\text{диф}} = 500-600$ °С не приводит к заметной релаксации диффузионных напряжений, и пластическая деформация еще не начинается. Таким образом, в этом диапазоне температур радиусы кривизны больше у образцов из стекла ZS.

Следует отметить, что изгиб образца стекла при проведении ионного обмена с одной его стороны – это нежелательный дополнительный эффект, который необходимо учитывать при упрочнении стеклоизделий или при создании волноводов методом НИО. Тем не менее, этот эффект может быть полезен для определения величины диффузионных напряжений [64] и получения информации о напряжениях, развивающихся непосредственно в процессе ионного обмена [65]. Так, было экспериментально установлено [63], что диффузионные напряжения возникают не после ионообменной обработки при остывании образца до комнатной температуры, а непосредственно в процессе ионного обмена на его начальных стадиях.

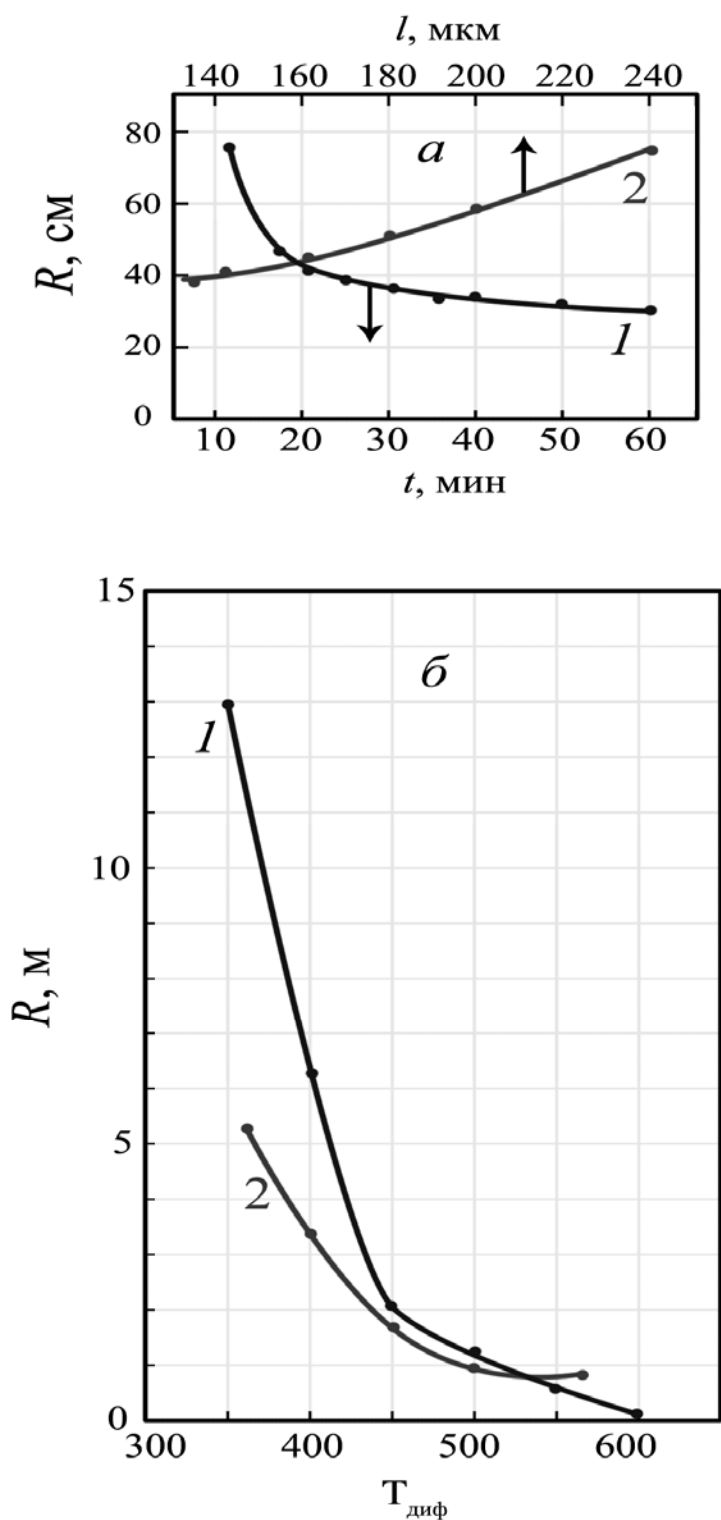


Рис.33. Зависимость радиуса кривизны R поверхности стекла при изгибе пластины в результате ионообменной обработки в расплаве KNO_3 (обмен $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$)
 А) от времени ионного обмена t (1) и толщины образца l (2), $T_{\text{диф}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, ФП-стекло;
 Б) от температуры ионного обмена $T_{\text{диф}}$, t = 4 ч, толщина пластины l = 1 мм, стекла К8 (1) и ZS (2).

2.2. Изменение прочностных характеристик

2.2.1 Модуль упругости

Для таких изотропных веществ, как силикатные стекла выполняется полуэмпирический закон [66]:

$$\ln E = -k \ln V + \text{const}, \quad (25)$$

где E - модуль упругости, V - удельный объем (объем, занимаемый катион-анионной парой), $k \approx 4$. Следовательно, модуль Юнга должен тонко реагировать на изменения плотности стекла за счет обмена ионов.

В [67] исследовано влияние обмена ионов $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ в стекловолокнах системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ на изменение модуля упругости. Установлено, что увеличение E подчиняется зависимости (25) лишь до 30%-ного обмена. Невыполнение зависимости (25) для больших степеней обмена связывают с релаксацией структуры стекла. Для стекловолокон, содержащих 10, 18 и 30% Li_2O , общее повышение модуля Юнга составило соответственно 6, 11 и 14%, тогда как по закону (25) он должен был увеличиться на 16, 30 и 78%. Такое различие между теорией и практикой вызвано тем, что модуль упругости определяется не модифицированным слоем, а как усредненная величина всего стекловолокна. По этой причине с увеличением толщины стекла вклад модуля упругости ионообменного слоя в усредненную величину снижается и при $H > 2$ мм практически не проявляется.

Достоверно рассчитать модуль упругости ионообменного слоя в соответствии с изменением химического состава по аддитивным формулам нельзя: при ионном обмене формируется стекло, отличное по структуре от стекла, полученного обычным синтезом - большие щелочные ионы не могут проявлять свои специфические свойства на местах щелочных ионов меньшего радиуса. Напомним, что в синтезированных стеклах модуль Юнга слабо падает с увеличением отношения $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

2.2.2. Микротвердость и микропрочность

Вопрос об изменении микротвердости стекла в результате закалки и ионообменного упрочнения до сих пор остается дискуссионным, но большая часть исследователей [68,69,70] констатирует увеличение микротвердости. В целом можно констатировать, что ионообменное упрочнение повышает микротвердость листового стекла на 10-20%, а закалка снижает примерно на 10%.

В работе [63] рассмотрено изменение микротвердости после ионообменной обработки стекол в расплаве NaNO_3 и KNO_3 . Было установлено, что обработка в расплаве KNO_3 (обмен $\text{Na}^+_c \leftrightarrow \text{K}^+_p$) ведет к повышению микротвердости

(максимально достигаемые значения для различных стекол составляли $\Delta H_k = 0.3-0.6$ ГПа), а обработка в расплаве NaNO_3 (обмен $\text{K}_c^+ \leftrightarrow \text{Na}_p^+$) – к понижению микротвердости. На рис.34 показаны характерные зависимости микротвердости от времени ионного обмена для стекла К8. С увеличением времени ионного обмена микротвердость для K^+ -диффузионных слоев возрастает, а для Na^+ -слоев падает. Возможно также обратимое изменение микротвердости (рис.34) при последовательном проведении двух ионообменных процессов – сначала $\text{Na}_c^+ \leftrightarrow \text{K}_p^+$, а потом $\text{K}_c^+ \leftrightarrow \text{Na}_p^+$

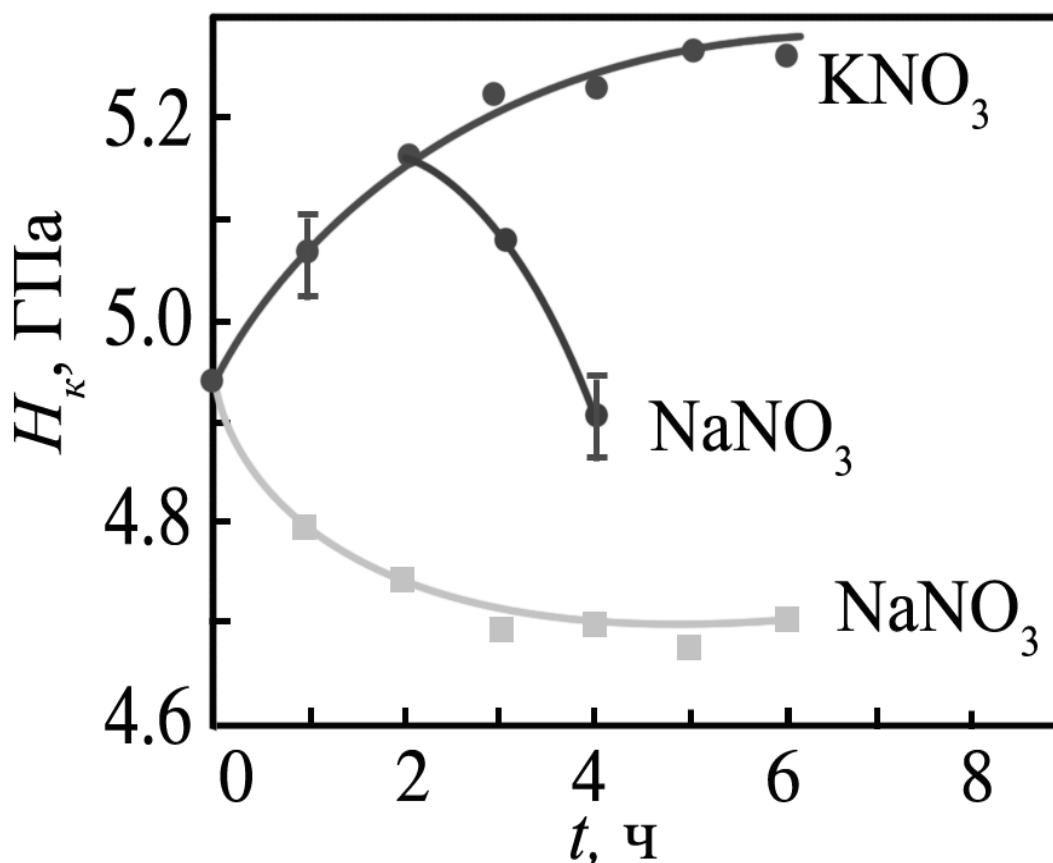


Рис.34. Зависимость микротвердости от времени ионного обмена для стекла К8.
 $T_{\text{диф}} = 400$ °С.

Подобные изменения микротвердости при НИО объясняются следующим образом: При обмене $\text{Na}_c^+ \leftrightarrow \text{K}_p^+$ в результате действия сжимающих напряжений плотность ионообменного слоя становится выше, чем у синтезированного стекла такого же состава. Таким образом, внешняя нагрузка наталкивается на более плотное стекло и должна преодолевать действие сжимающих напряжений. Следовательно, сжимающие напряжения приводят к увеличению микротвердости. Напротив, при обмене $\text{K}_c^+ \leftrightarrow \text{Na}_p^+$ растягивающие напряжения приводят к уменьшению микротвердости.

На рис.35 показаны характерные профили микротвердости для K^+ -диффузионных слоев и их эволюция в зависимости от времени (а) и температуры (б) НИО. При повышении температуры и времени ионного обмена наблюдается немонотонность формы профилей микротвердости – уменьшение микротвердости на поверхности и в глубине диффузионного слоя с максимумом в центральной части. Такая «деформация» профилей микротвердости обусловлена релаксацией диффузионных напряжений. Высокие температуры и продолжительное время ионного обмена приводят к тому, что форма профиля микротвердости обработанного стекла (рис.35.а, кривая 4) приближается к форме профиля микротвердости для равновесного состояния стекла (рис.36, кривая 4), в котором закончились все релаксационные процессы.

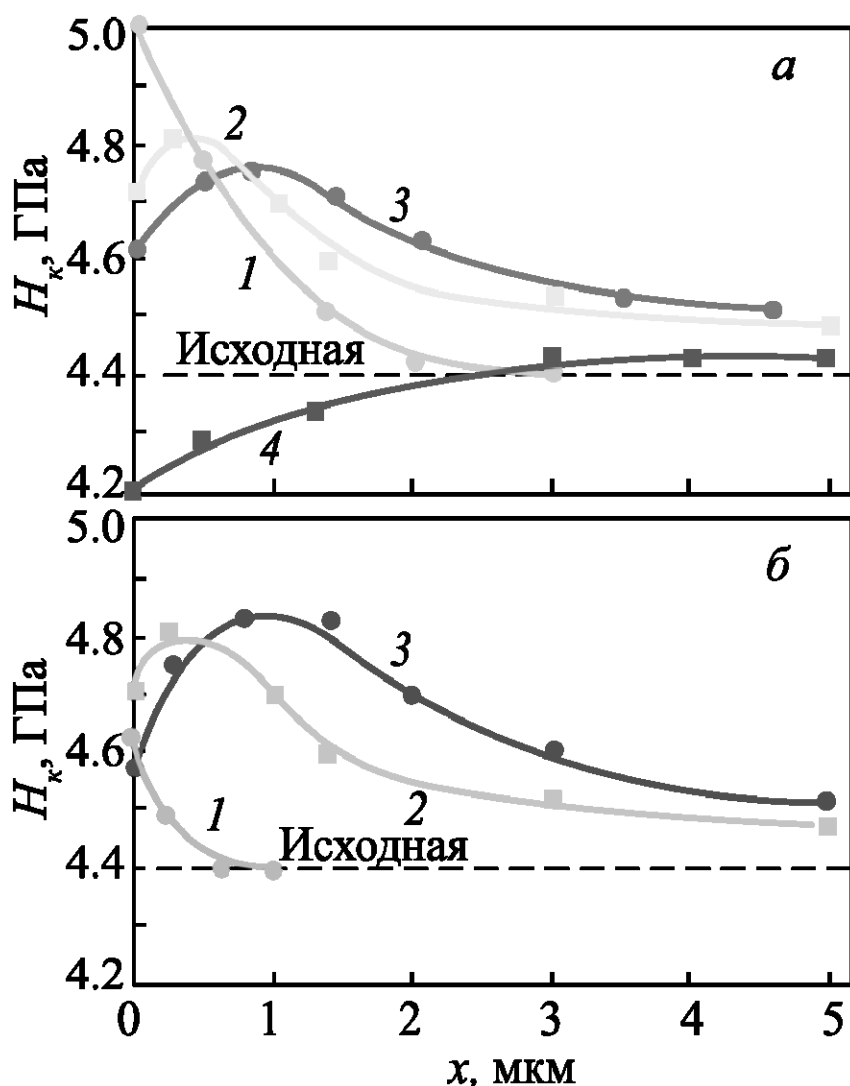


Рис.35. Профили микротвердости ФП-стекла, обработанного в расплаве KNO_3 ($Na^+_c \leftrightarrow K^+_p$) при разных временах (а) и температурах (б).

А) $T_{\text{диф}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ мин}$ (1), 1 ч (2), 2.5 ч (3) и 7.5 ч (4);
 Б) $T_{\text{диф}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ (1), $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (2), $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (3).

Важно, что профили микротвердости диффузионных слоев, полученных НИО, коррелируют с профилями напряжений (рис.36) [63]. В то же время связь профилей микротвердости с концентрацией иона-диффузанта более сложная. При низкой температуре вид профилей совпадает. При повышении температуры или времени обработки происходят релаксация напряжений, «заглубление» профиля микротвердости (немонотонный профиль) с профилем концентрации иона-диффузанта (монотонный профиль).

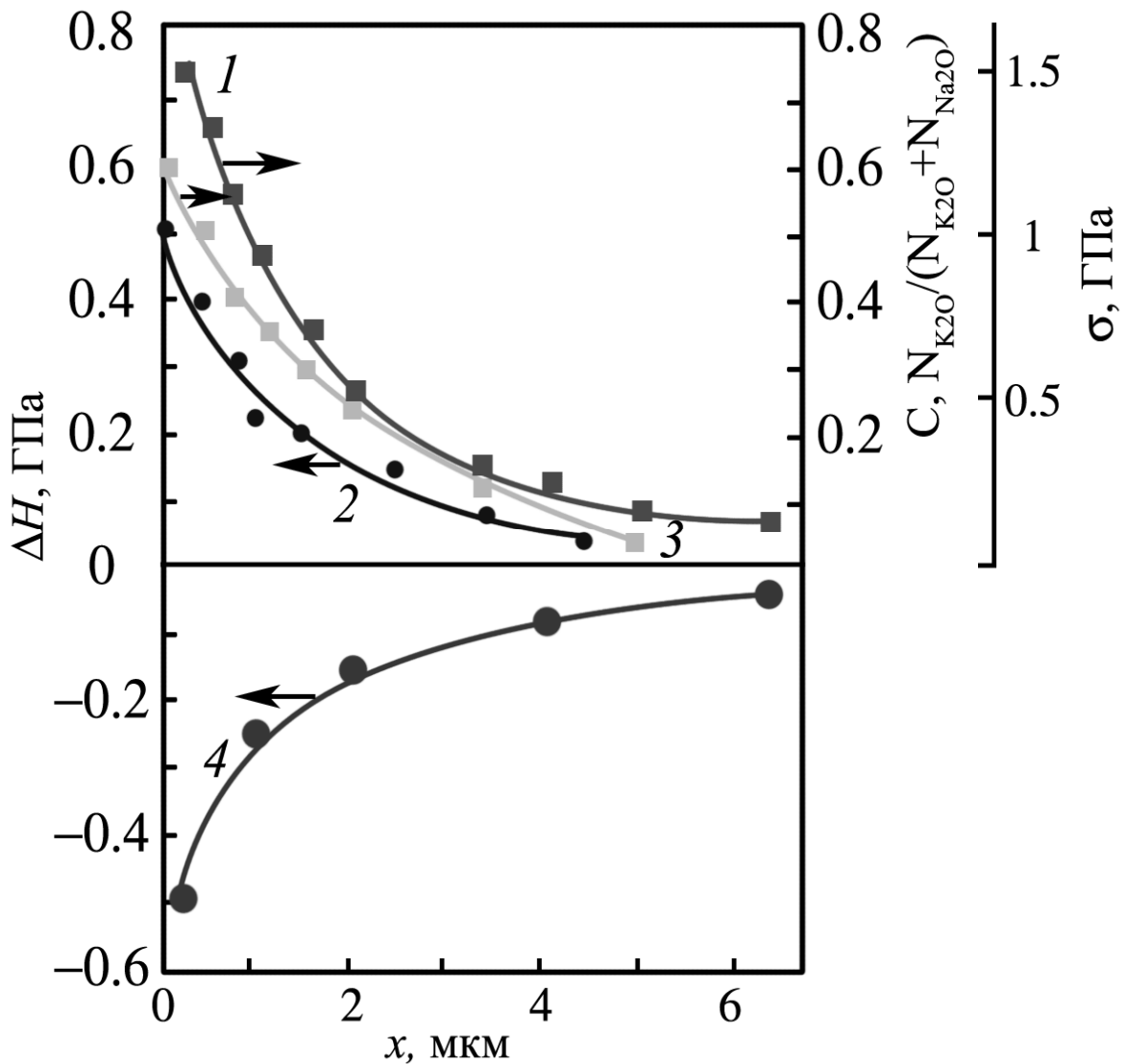


Рис.36. Профили концентрации иона-диффузанта K^+ (1), прироста микротвердости (2), напряжений (3), микротвердости, рассчитанный на основании профиля концентрации в предположении равновесности ионообменного слоя (4).

Что касается влияния закалки и ионообменного упрочнения на микропрочность стекла, все исследователи отмечают, что эти методы упрочнения повышают микропрочность.

По данным [71] наличие остаточных напряжений в закаленном стекле повышает критическую нагрузку, вызывающую образование герцевской трещины, в 3-4 раза. В [72] отмечается, что образование радиальных и медианных трещин в ионообменно упрочненном стекле при нагрузках, достаточных для формирования трещин в отожженном стекле, не происходит, даже если толщина сжатого слоя меньше размеров деформируемой зоны. Поэтому полагают, что формирование как радиальных, так и медианных трещин происходит с поверхности стекла. В подтверждение этому Кобаяси [73,74] сообщает, что при идентичных условиях нанесения царапин их ширина и глубина на поверхности ионообменно упрочненного листового стекла в 2-3 раза меньше, чем на поверхности отожженного стекла.

Повышение микропрочности и микротвердости стекла в результате ионообменной обработки в практическом плане означает, что имеется реальная возможность повышения работоспособности и надежности контактных узлов изделий конструкционной оптики путем их локального упрочнения.

2.2.3 Ударная прочность и ударная вязкость

Теоретические аспекты ударного воздействия на стекло рассмотрены во многих работах [75,76]. Эта характеристика стекла до сих пор остается наименее понятной. При ударном воздействии возможны три вида разрушения: образование конусообразной трещины, разрыв при растяжении тыльной поверхности путем изгиба и разрыв при растяжении контактной поверхности при обратном изгибе пластины. Напряжения изгиба зависят только от кинетической энергии тела, которым наносят удар, а напряжения сжатия не имеют прямой зависимости от энергии удара и могут повышаться при уменьшении энергии. Сравнение максимальных напряжений, возникающих в бесконечно тонком и бесконечно толстом стекле при их ударном нагружении показывает, что в первом случае стекло разрушается от изгибных напряжений, во втором - от напряжений Герца.

В результате обработки в расплаве $\text{KNO}_3(\text{A})$ ударная вязкость и ударная прочность листового стекла повышается в 3-4 раза [66]. Так, замена воздушно закаленного триплекса ионообменно упрочненным повышает надежность изделия более чем в 2 раза.

2.2.4 Характер разрушения

Для некоторых изделий конструкционной оптики характер разрушения имеет более важное значение, чем прочность. Для одних изделий важно, чтобы

при разрушении не образовывались крупные, острые осколки, для других - сохранение видимости (локальное разрушение).

Характер разрушения тела определяется запасенной внутренней энергией. Для стекла, упрочненного путем создания остаточных сжимающих напряжений, он определяется соотношением между сжимающими и растягивающими напряжениями. Ионнообменная технология позволяет широко варьировать эти параметры, следовательно, регулировать характер разрушения [66]. В принципе, с помощью ионного обмена можно изменить характер разрушения изделия от неупрочненного до интенсивно закаленного. Рассмотрим несколько примеров.

На рис.37 показано влияние толщины и условий упрочнения на характер разрушения стекла хемкор. Три квадрата в верхнем ряду имеют толщину 6.35 мм, но обработаны в расплаве KNO_3 при различных режимах, а квадраты в нижнем ряду обработаны в KNO_3 по одинаковому режиму, но имеют разные толщины.

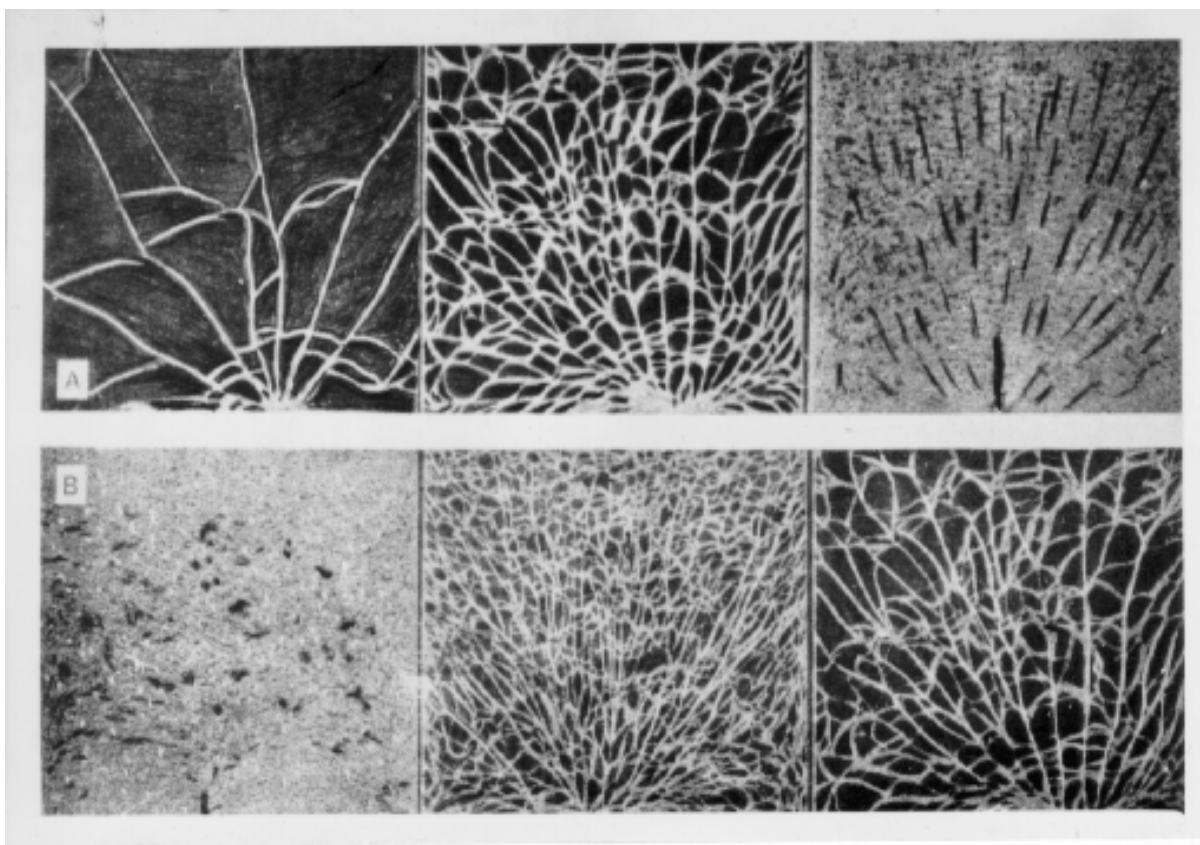


Рис.37. Характер разрушения ионнообменно упрочненного стекла Хемкор. Ряд А – образцы одинаковой толщины обработаны в расплаве KNO_3 при различных режимах. Ряд Б – образцы разной толщины обработаны в одинаковом режиме.

В верхнем ряду рис.38 показано разрушение серийных изделий, изготовленных из оптического стекла К8. Хотя плотность осколков ионнообменно упрочненного изделия значительно больше, чем неупрочненного,

но они имеют игольчатую форму. В нижнем ряду показано разрушение многослойных изделий, подвергнутых динамическому воздействию. Закаленное изделие при этом разрушается с полной потерей видимости, а ионообменно упрочненное сохраняет видимость, достаточную для предотвращения аварийной ситуации, например, для посадки вертолета или самолета.

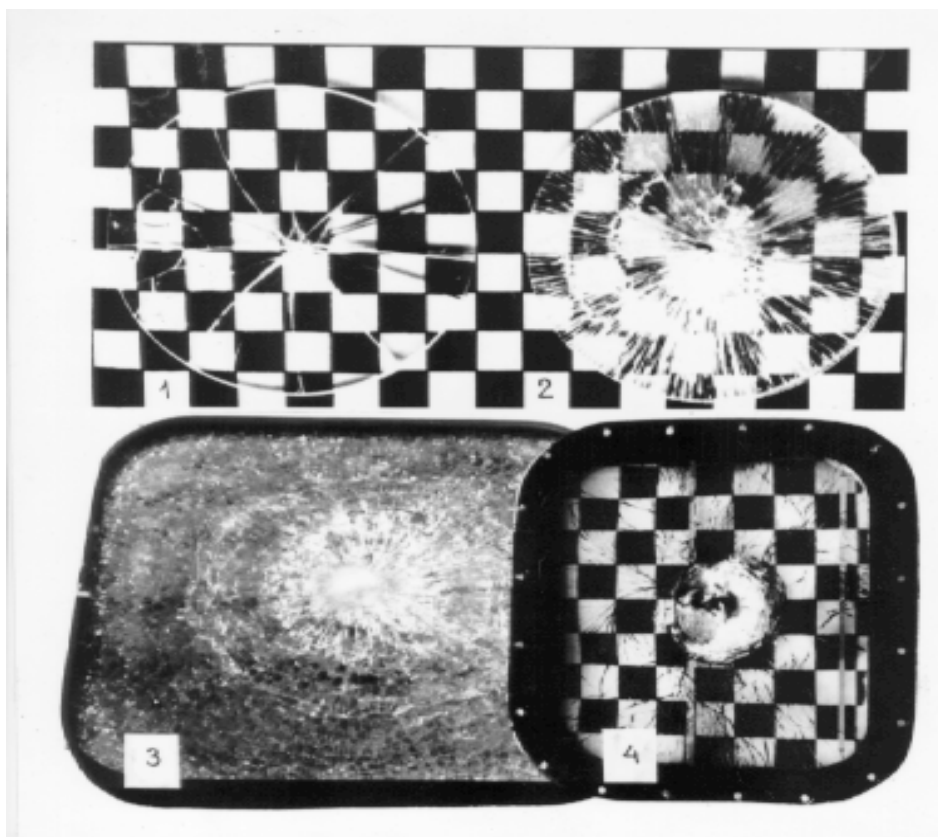


Рис.38. Характер разрушения неупрочненного (1), закаленного (3) и ионообменно упрочненного (2, 4) изделий.

2.3. Оптические свойства

2.3.1. Светопропускание

Травление оптического стекла К8 в плавиковой кислоте сопровождается снижением интегрального светопропускания. Это обусловлено избирательным характером травления, что приводит к проявлению (декорированию) точечных и волосяных трещин, образованию “кожаной” поверхности и соответственно к увеличению коэффициента рассеяния света.

В литературе [77,78] сообщается, что путем подбора соответствующих условий (состав ванн полирования и ополаскивания, температуры и продолжительности травления) удастся получить стекло с блеском поверхности, не уступающим подвергнутому огневой полировке стеклу. Но при этом технология травления резко усложняется, а воспроизводимость получения высококачественных изделий - снижается.

Упрочнение технических бесцветных стекол в расплаве KNO_3 при температурах, не превышающих 723 К, не влияет на светопропускание (рис.39). При более высоких температурах возможно образование матового налета.

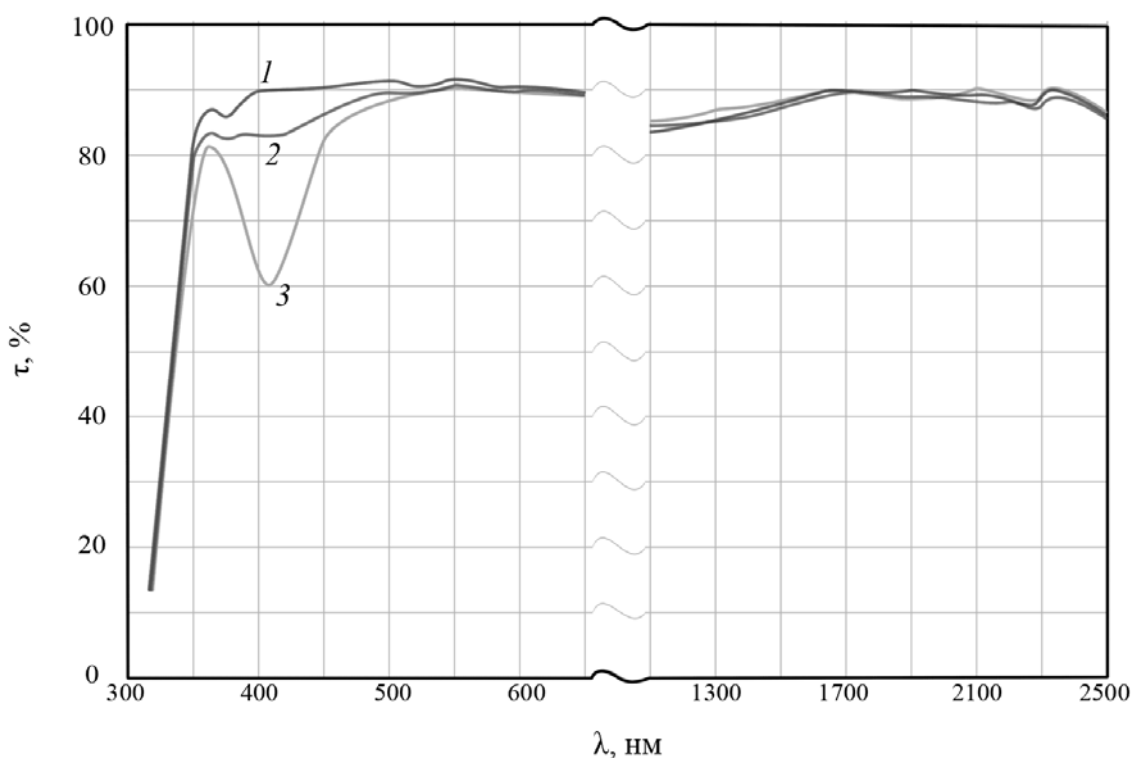


Рис.39. Спектры пропускания ТПС, обработанного в расплаве KNO_3 .

Материал ванны, состав ванны, температура (К) и время (ч) обработки стекла:

1 - корунд, химически чистый KNO_3 , 723, 24;

2 - жаропрочная сталь, химически чистый KNO_3 с добавкой окалины железа, 723, 20;

3 - жаропрочная сталь, технический KNO_3 , 723, 24.

Закономерности уменьшения светопропускания при ионообменном упрочнении, как и при травлении, зависят от способа получения стекла и его технологической предыстории. Упрочнение ТПС при температуре 773 К в течение 240 ч не отражается на его светопропускании, а предварительная огневая полировка механически полированного стекла существенно повышает устойчивость к налетообразованию.

На стеклах других составов наблюдалось образование матового налета (помутнение) [66]. Это объясняется корродирующим действием продуктов термического разложения нитрата калия - KNO_2 , K_2O , OH^- , O^{2-} . Чтобы исключить помутнение, предлагается упрочнять стекла в расплавах солей калия с более высокой, чем у KNO_3 , температурой разложения, например, в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [355]. Помимо коррозионного воздействия продуктов разложения KNO_3 , можно указать еще на ряд причин снижения светопропускания упрочненных стекол.

Известно [66], что матовые налеты, образуемые при полировке стекла, вызваны неровностями высотой 0.05-0.07 мкм. Оптически невидимые неровности могут стать видимыми за счет ионообменного “набухания”. Образование поверхностных трещин и участие в ионообменных процессах окрашивающих частиц (ионов, атомов) также могут привести к изменению светопропускания. Помутнение поверхности листового стекла при его упрочнении в расплаве KNO_3 с наложением электрического поля авторы [79] связывают с участием в электродиффузионном процессе ионов кальция.

2.3.2. Качество поверхности

Закалка приводит к резкому ухудшению всех свойств, определяющих качество поверхности. Это вызвано вязким течением стекла при нагревании выше T_g . В работе [80] показано, что качество поверхности закаленного стекла можно улучшить, подвергая его повторной механической шлифовке.

Травление стекла в плавиковой кислоте также приводит к ухудшению разрешающей способности и качества полировки поверхности. Для улучшения качества поверхности травленного стекла, авторы [81] предлагают подвергать его повторной механической полировке.

В результате ионообменной обработки качество поверхности стекла мало изменяется. Это вызвано тем, что в отличие от закалки ионообменное упрочнение осуществляется при температурах ниже T_g , а в отличие от травления - путем обработки в химически менее агрессивных средах.

В [63] показано, что ионообменная обработка стекла К8 при малых временах (0.5-4ч) в области малых температур (350-450°C) не изменяет оптического качества поверхности стекла. К ухудшению качества поверхности приводит увеличение температуры или времени диффузии.

2.3.3. Оптическая однородность

Закалка резко ухудшает качество изображения [66] и ее нельзя использовать для упрочнения оптических деталей. Травление также ухудшает оптическую однородность стекла, но в гораздо меньшей степени. Еще в меньшей степени она изменяется в результате ионообменного упрочнения.

В результате ионообменной обработки двойное лучепреломление изделий, прошедших тонкий отжиг на воздухе, как правило, улучшается. Это обусловлено дополнительным отжигом изделий в расплаве соли, который осуществляется в более благоприятных температурных условиях, чем отжиг на воздухе. Но, вместе с тем, обмен ионов $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ создает свое поле остаточного напряжения, которое несколько ухудшает оптическую однородность идеально отожженных изделий.

2.3.4. Коэффициент отражения света. Просветление

Нанесение как однослойных, так и многослойных покрытий на поверхность ионообменно упрочненного стекла снижает его прочность (рис.40), причем, характерно, что она снижается в основном за счет уменьшения числа высокопрочных образцов, о чем наглядно свидетельствует статистическая выборка (рис.41).

Из рис.41 видно, что операции просветления (ионная очистка, нанесение покрытия из материала ТСМ-1022) снижают прочность. Их относительный вклад зависит от режима упрочнения - с увеличением длительности ионообменной обработки стабильность прочности к просветлению возрастает. Аналогичная картина наблюдается и при нанесении многослойных покрытий. Сохранения прочности на более высоком уровне можно добиться подбором более оптимальных условий просветления, двухстадийным дискретным напылением материала, нанесением покрытия на “холодное” стекло. В результате нанесения просветляющих покрытий коэффициент отражения света от одной поверхности ионообменно упрочненного ТПС снижается (рис.42) от 4.2% до 0.5% (материал ТСМ-1022). Дальнейшего снижения отражения света можно достичь путем нанесения пятислойных просветляющих покрытий.

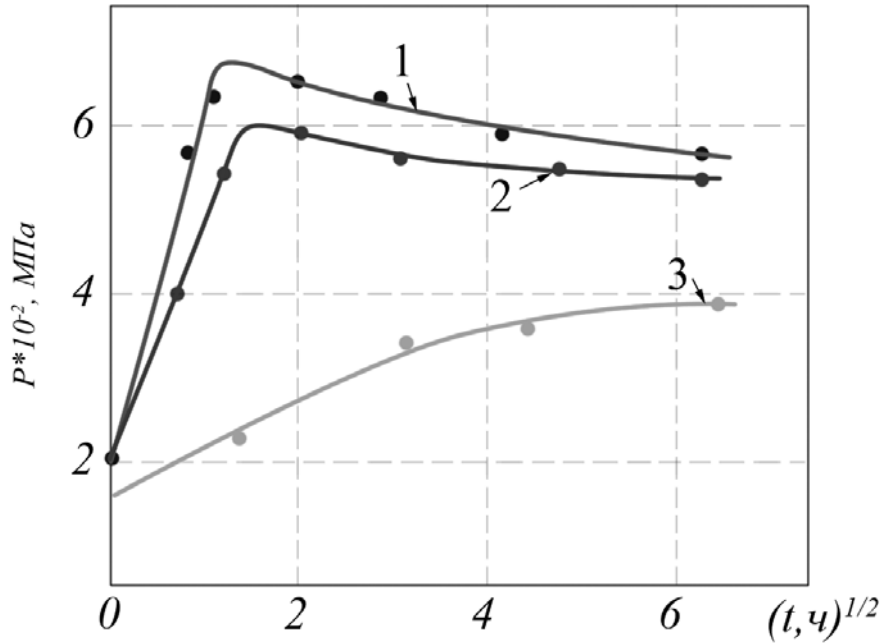


Рис.40. Влияние просветления на прочность стекла, упрочненного в расплаве KNO_3 при 723 К. Толщина стекла: кривые 1,2 – 3 мм; кривая 3 – 5мм. Условия обработки: 1 - исходное ионообменно упрочненное стекло; 2 - стекло, подвергнутое ионной очистке; 3 - стекло, просветленное материалом TSM 1022.

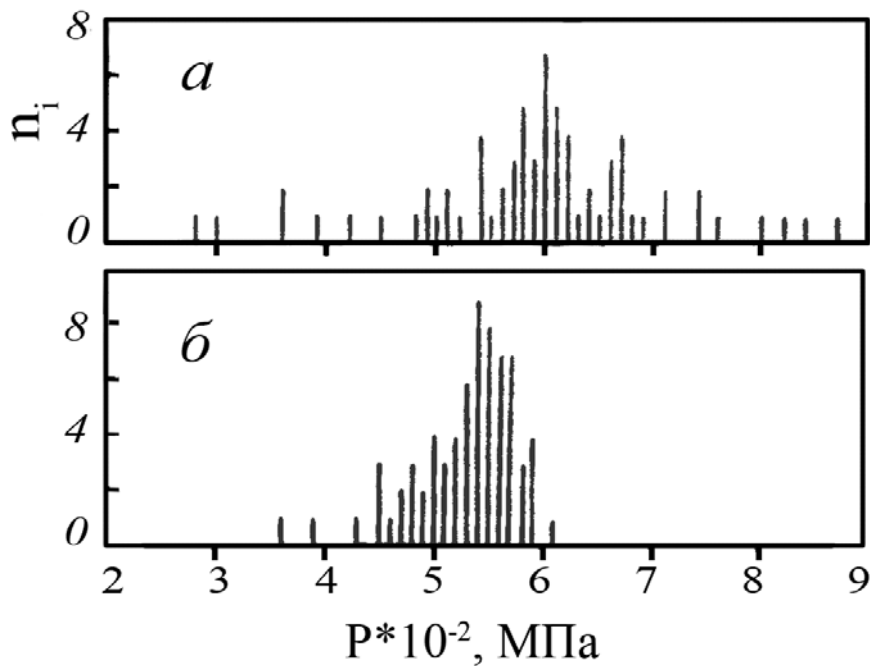


Рис.41. Влияние просветления на характер распределения прочности стекла, упрочненного ионным обменом. Толщина стекла 3 мм. Материал просветления TSM 1022.

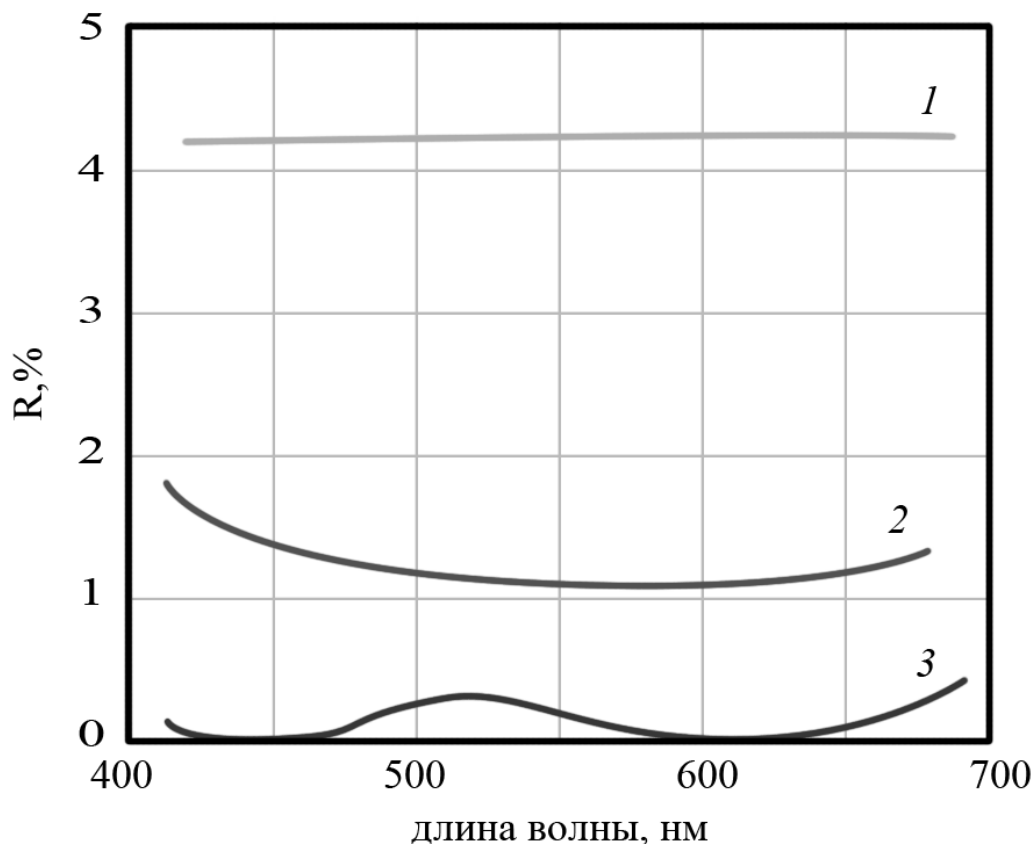


Рис.42. Кривые отражения света ионообменно упрочненного ТПС. 1 - исходное; 2 - с однослойным просветляющим покрытием; 3 - с трехслойным просветляющим покрытием.

Таким образом, путем нанесения просветляющих покрытий на поверхность ионообменно упрочненного стекла удастся получить конструкционный материал с низким коэффициентом отражения света и с механической прочностью порядка 400-500 МПа. Кроме того, такой материал, по сравнению с ионообменно упрочненным, обладает существенно большей химической стойкостью и долговечностью.

2.3.5. Оптическая прочность стекол, подвергнутых ионообменной обработке

Важной эксплуатационной характеристикой оптических элементов из стекла является их оптическая прочность. Существует много методов модификации поверхности стекла (механическая и химическая обработка, нанесение диэлектрических покрытий и т. д.) и исследований воздействия оптического излучения на поверхность таких объектов. В свою очередь ионообменную

обработку можно также рассматривать как процесс модификации поверхности стекла с целью увеличения его прочности. Так, например, в [82] показано, что ионообменная обработка стекла в расплаве AgNO_3 , в результате которой на поверхности формируется Ag^+ -волновод, приводит к уменьшению порогов оптического пробоя в несколько раз. Однако причины этого не были исследованы. В [83] показано, что ионообменная обработка стекла К8 в расплаве KNO_3 приводит к увеличению оптической прочности поверхности. Авторы связывали такое увеличение с диффузионными сжимающими напряжениями. Так, например, было установлено, что в поверхностном слое при увеличении напряжений сжатия от 0.2 до 0.4 ГПа оптическая прочность увеличивается на 20%.

В работе [63] было показано, что низкотемпературная обработка стекла К8 в расплаве KNO_3 приводит к повышению порогов оптического пробоя в 2 раза по сравнению с порогом пробоя поверхности исходного необработанного стекла (рис.43.а). При этом длительность обработки (1-8 ч.) практически не влияет на величину порогов пробоя. Обработка в расплаве KNO_3 приводит к вымыванию поглощающих включений в трещиноватом поверхностном слое стекла (такие включения остаются после полировки или в результате сорбции различных примесей поверхностью). Также возникающие в результате обработки сжимающие напряжения приводят к уменьшению размеров трещин в поверхностном слое стекла и стабилизации порогов пробоя во времени, т.е. обработка в KNO_3 осуществляет очищение и «консервацию» поверхности.

Напротив, обработка в расплаве NaNO_3 стекла К8 (данное стекло содержит как ионы натрия, так и ионы калия, что позволяет проводить ионообменную обработку в расплавах солей натрия) приводит к снижению порогов оптического пробоя в 1.5-2.5 раза по сравнению с исходным стеклом (рис.43.б). Это обусловлено возникновением растягивающих напряжений при обмене $\text{K}^+_{\text{с}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{р}}$ и интенсивным накоплением в микротрещинах поглощающих включений. Еще больше уменьшает значение порога оптического пробоя обработка в смешанном расплаве солей NaNO_3 и AgNO_3 (в 10-20 раз). Такое резкое снижение связано с тем, что часть серебра в поверхностном слое остается в восстановленном состоянии и пробой происходит на поглощающих включениях коллоидного серебра.

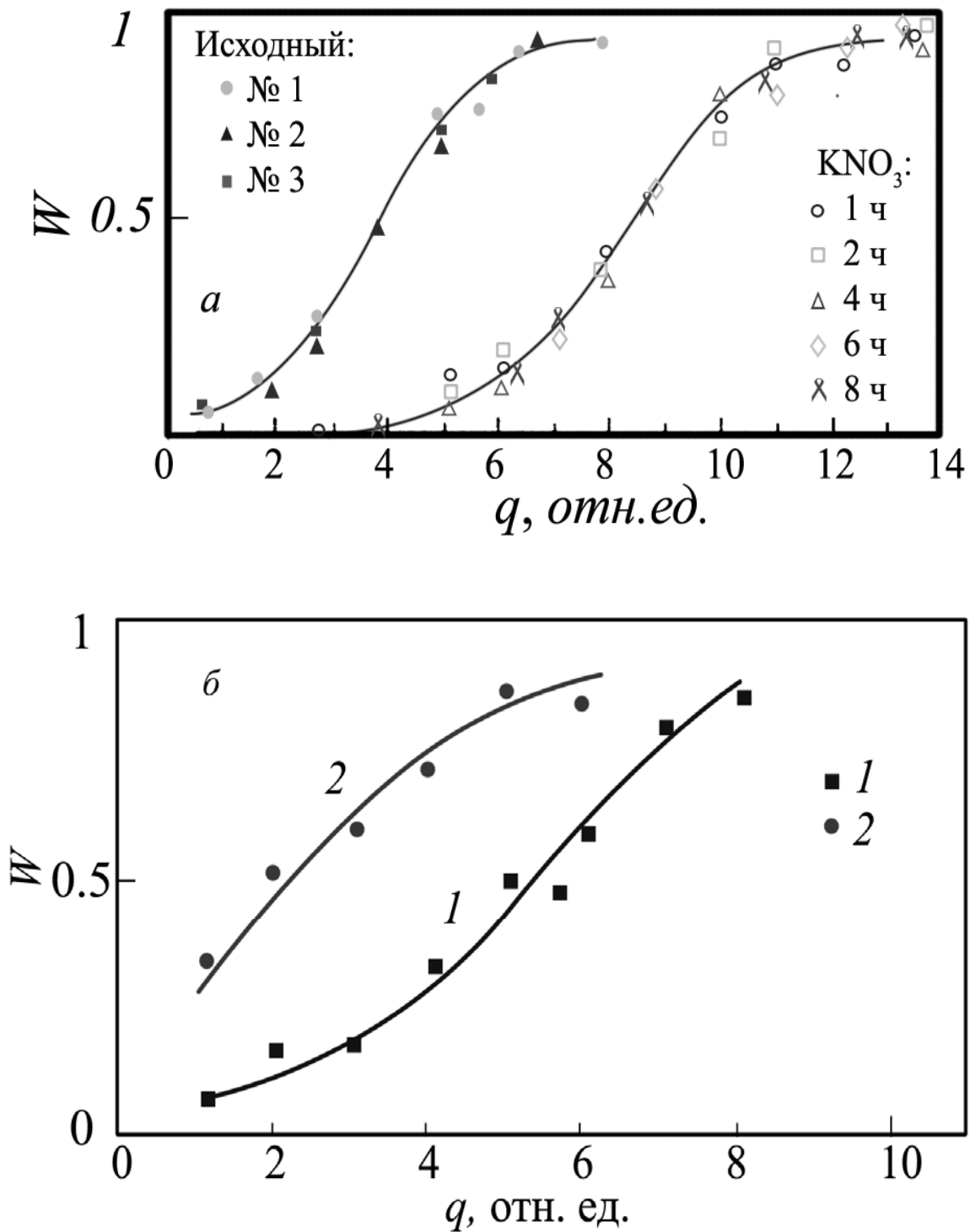


Рис.43. Зависимость вероятности W порогов оптического пробоя поверхности от плотности мощности q импульсного лазерного излучения ($\lambda = 1.06$ мкм) для стекла К8, обработанного различными расплавами. 1 – исходные образцы, 2 – обработанные.

А) KNO_3 , обмен $\text{Na}_c^+ \leftrightarrow \text{K}_p^+$, $T_{\text{диф}} = 400$ °С;
 Б) NaNO_3 , обмен $\text{K}_c^+ \leftrightarrow \text{Na}_p^+$, $T_{\text{диф}} = 400$ °С, $t = 4$ ч.

2.4. Химическая стойкость

Химическая стойкость стекла классифицируется к среде испытания - необходимо различать стойкость: к избыточному и к недостаточному содержанию воды, к кислотам, к щелочам, к фтористоводородной кислоте.

Сравнение выщелачиваемости калиевого стекла 3.1-157 в 5%-ном растворе HCl при температуре 368 К с выщелачиваемостью натриевого стекла 3.1-158, обработанного в KNO_3 (рис.44) показывает, что устойчивость натриевого стекла в результате упрочнения снижается примерно в 2 раза. Но “калиевое стекло”, полученное за счет реакции $Na^+ \leftrightarrow K^+$ в 4.5 раза устойчивее, чем калиевое стекло, полученное обычным синтезом.

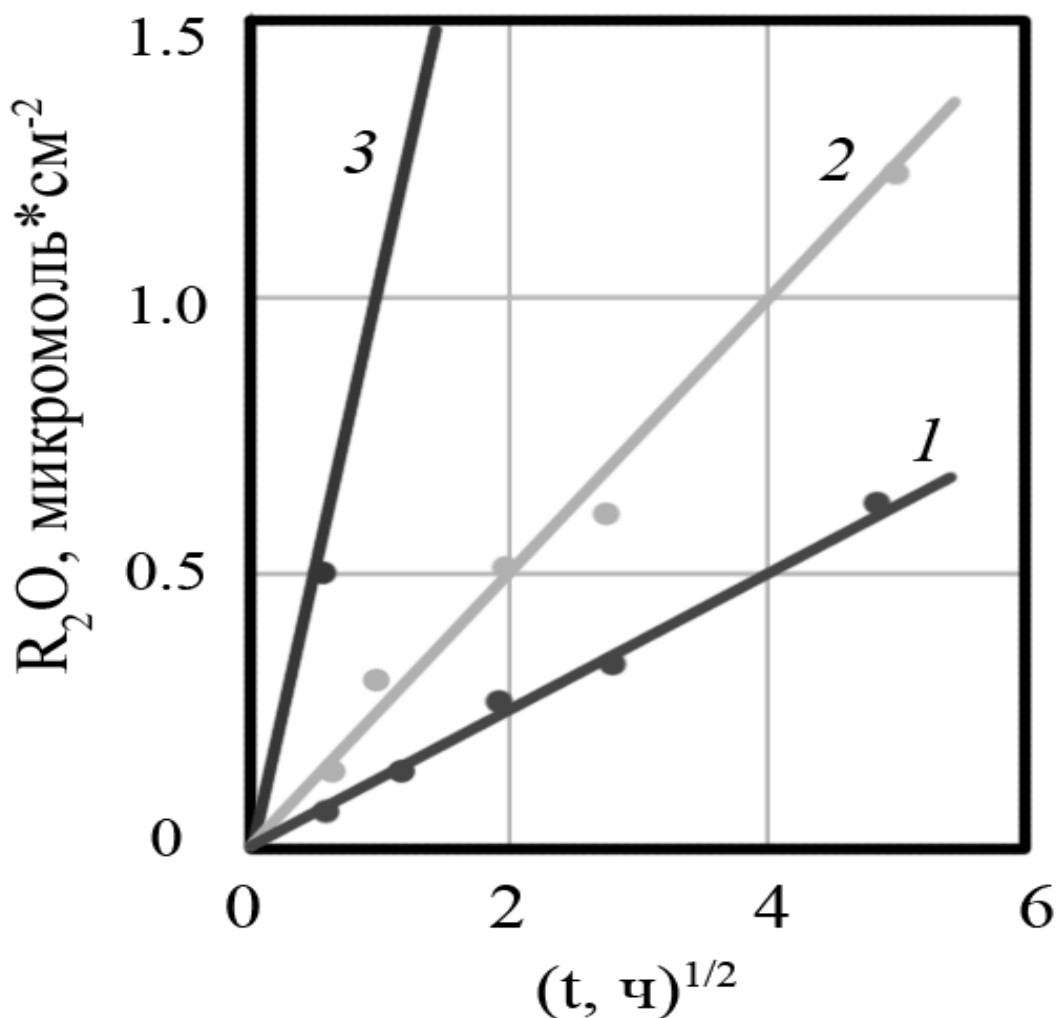


Рис.44. Выщелачивание стекол в 5%-ном HCl [236]. Стекло:
1 - 3.1-58;
2 - то же, обработанное в расплаве KNO_3 при 723 К 5 ч;
3 - 3.1-157.

Скорость травления закаленного стекла в плавиковой кислоте примерно на 40% выше скорости травления отожженного [61, 703], что, по мнению Сильвестровича, вызвано структурной деполимеризацией поверхностного слоя. По данным [84] скорость травления ионообменного слоя в 2-3 раза выше, чем остальной части (рис.45), и это, по мнению Бургграафа, вызвано не наличием остаточных напряжений, а переходом поверхностного слоя натриевого стекла в калиевое. В [85] отмечается, что образцы, имеющие после ионного обмена максимальную плотность, обладают самой высокой устойчивостью к действию разбавленных растворов HF.

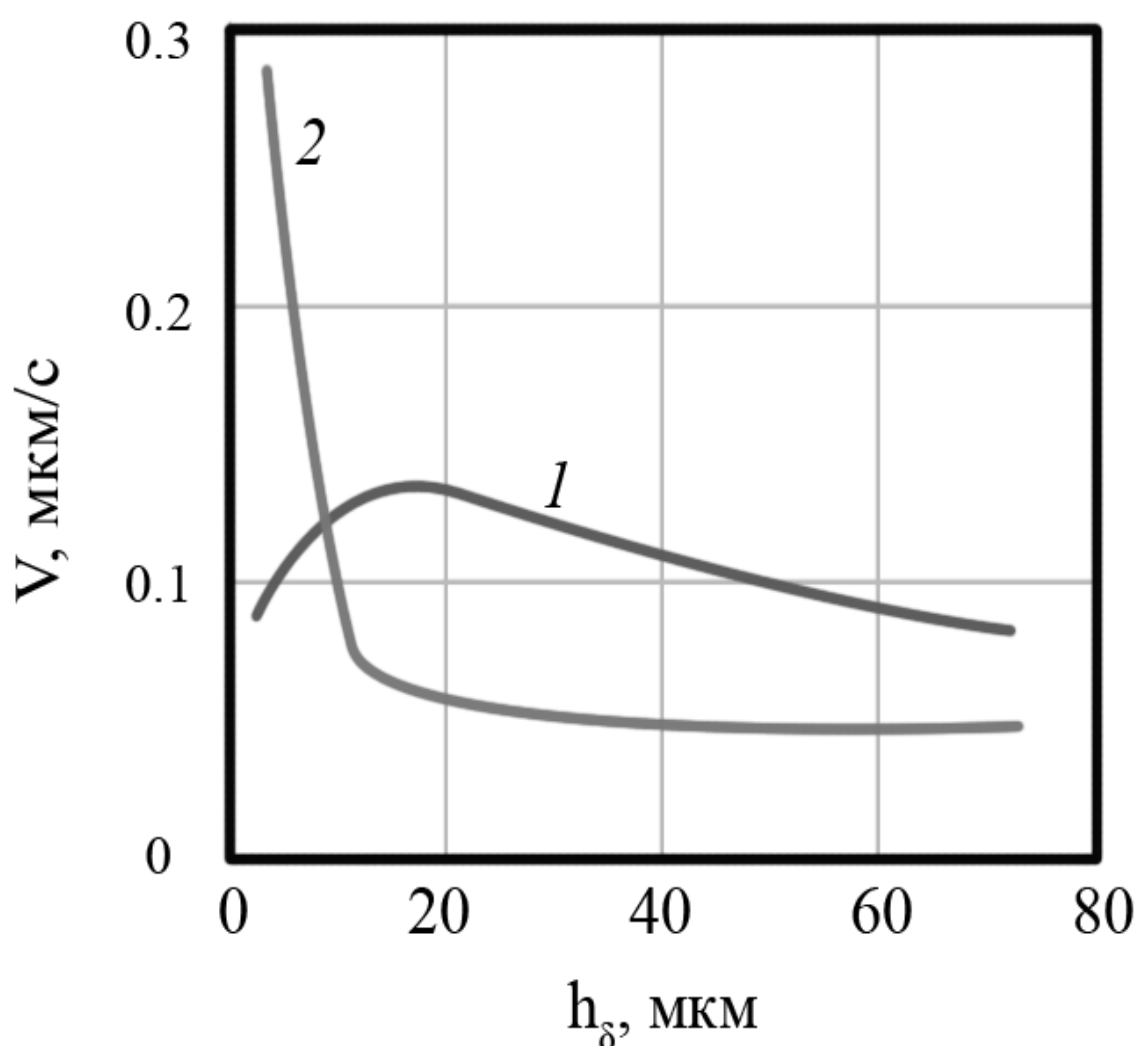
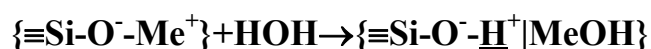


Рис.45. Скорость травления закаленного (1) и ионообменно упрочненного (2) стекол в 15%-ном HF. Стекло: 3.1-1. Время упрочнения в расплаве KNO₃ 24ч при 723 К.

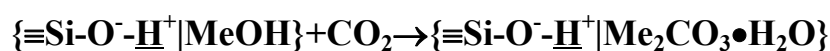
Химическая устойчивость ионообменно упрочненного стекла важна главным образом с точки зрения возможности ухудшения его оптических и

механических свойств в процессе длительного хранения и эксплуатации. При одинаковых условиях хранения в складских условиях на поверхности ионообменно упрочненного листового стекла матовый налет образуется в 3-4 раза быстрее, чем на поверхности неупрочненного стекла. Более объективные результаты можно получить путем сопоставления времени проявления матовости при выдержке стекол в климатической камере. Если для неупрочненного ТПС это время составляло 8-10 суток, то после ионообменного упрочнения оно снижалось до 2-4 суток.

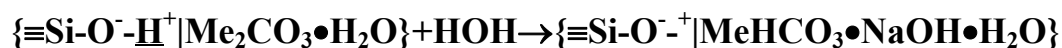
При контакте стекла с атмосферой оно выщелачивается:



Щелочь поглощает из воздуха углекислый газ с образованием карбоната:



карбонат гидролизуется:



Более высокая скорость налетообразования на поверхности ионообменно упрочненного стекла вызвана: различием химических и сорбционных свойств KOH и NaOH; увеличением дефектности поверхности в результате обработки в расплаве KNO₃; большей скоростью диффузии молекул H₂O (или ионов H⁺, H₃O⁺) по пустотам, образованным после выхода ионов K⁺ на поверхность, чем по пустотам, образованным после выхода ионов Na⁺; более высокой сегрегирующей способности ионов калия. На рис.46 приведены спектры отражения исходного и упрочненного в расплаве KNO₃ стекла K108, подвергнутого кипячению в дистиллированной воде и экспозиции в климатической камере. Видно, что ионообменно упрочненное стекло обесщелачивается в значительно большей степени, чем неупрочненное.

Уменьшение химической стойкости стекла в результате ионообменного упрочнения ставит перед исследователями достаточно сложную проблему - проблему ее повышения без снижения достигнутого за счет обмена Na⁺ ↔ K⁺ уровня прочности. Используемые в настоящее время методы - обесщелачивание в атмосфере кислых газов и нанесение химически стойких покрытий - в той или иной степени снижают прочность.

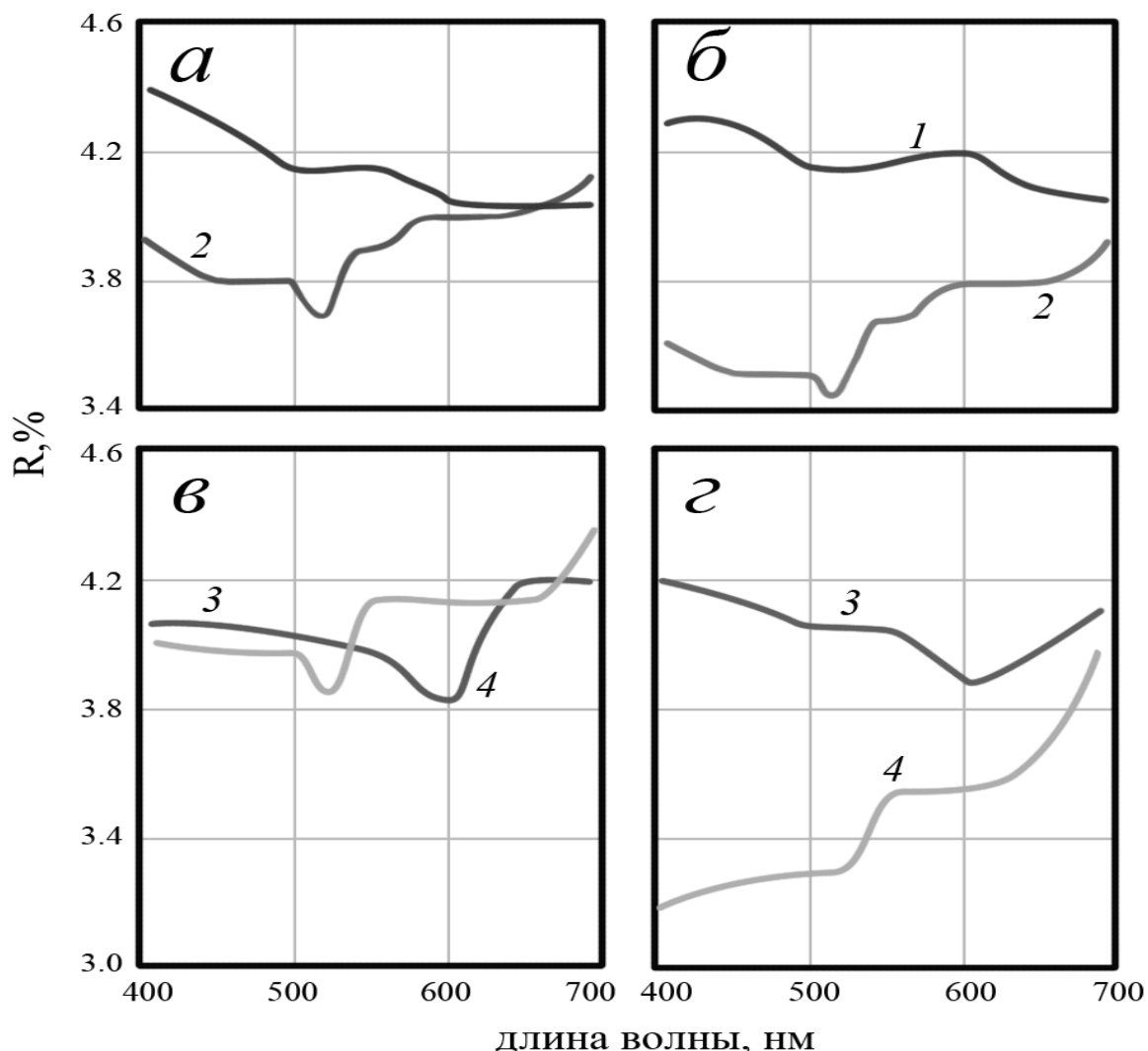


Рис.46. Спектры отражения исходного (а, в) и упрочненного в расплаве KNO_3 при 723 К 48 ч (б, г) стекла К-108 после выдержки во влажной атмосфере (а, б) и кипячении в воде (в, г).

Время выдержки во влажной атмосфере, ч: 1 - 0; 2 - 20.

Время кипячения, ч: 3 - 0.33; 4 - 3.

Длительное хранение ионообменно упрочненного стекла в складских условиях не влияет на механическую прочность (рис.47). Относительно длительное (7-8 месяцев) его пребывание в морской воде приводит к небольшому повышению прочности [86]. В [87] показано, что прочность ионообменно упрочненного стекла 3.1-160 снижается на 5% при воздействии водой, на 18% при воздействии средой, содержащей H^+ ионы, и не изменяется при воздействии средой, содержащей OH^- ионы. Непосредственное испытание ионообменно упрочненного стекла в морской воде дает заниженное на 40% [86], а в водопроводной воде - на 15-20% значение прочности.

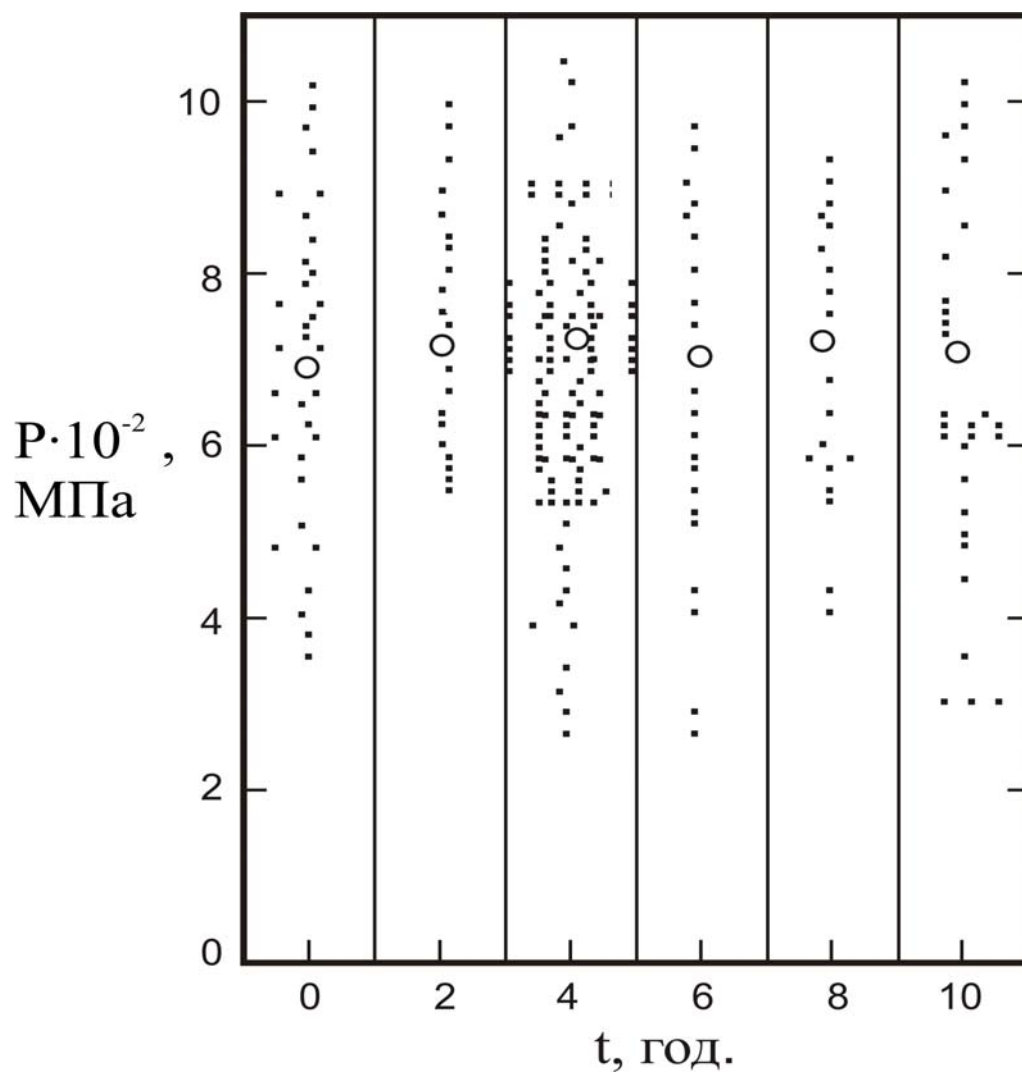


Рис.47. Влияние длительности хранения ионообменно упрочненного стекла на его прочность.

2.5. Термостойкость

Под термином “термостойкость” (используется также термин “термопрочность”) принято понимать способность образца или конкретного изделия выдерживать без разрушения термические напряжения, возникающие вследствие неравномерности распределения температурного поля при стационарном или нестационарном термическом нагружении. Для хрупких материалов - это одна из важнейших характеристик, определяющих их работоспособность в различных конструкциях.

Мерой термостойкости служит разность температур между образцом T_C и окружающей средой T_0 (или между различными частями изделия), при которой наблюдается разрушение:

$$\theta = T_C - T_0 \quad (26)$$

Выполненные ранее исследования по повышению термостойкости силикатных стекол методом ионного обмена ограничены узким интервалом изменения длительности и температуры их обработки в расплаве KNO_3 . Практически во всех работах термостойкость определялась на образцах, упрочненных по оптимальному с точки зрения повышения прочности режиму. Очевидно предполагалось, что он будет оптимальным и для повышения термостойкости.

На рис.48. приведены результаты работ [88,89], характеризующие влияние длительности обработки в расплаве KNO_3 на термостойкость силикатных стекол. Можно видеть, что термостойкость повышается на 200-400%, причем, достигаемые при этом предельные значения существенно превосходят уровень термостойкости закаленного стекла.

Повышение термостойкости, как и в случае с микротвердостью (см. раздел 2.2.2 приложения), обусловлено сжимающими напряжениями, возникающими в поверхностных слоях в результате обмена ионов разного радиуса. При этом вклад состава в термостойкость мал [63].

Эксперименты по повышению термостойкости лазерных элементов ионным обменом показали, что термопрочность (Q) и предельная мощность накачки (P) лазерного элемента из стекла ASP составляют до ионообменной обработки $Q = 30$ Вт/м и $P = 0.6$ Вт, а после нее – 105 Вт/м и 2.1 Вт, соответственно. Таким образом, ионообменная обработка является перспективной технологией для повышения предельной мощности накачки лазерных элементов.

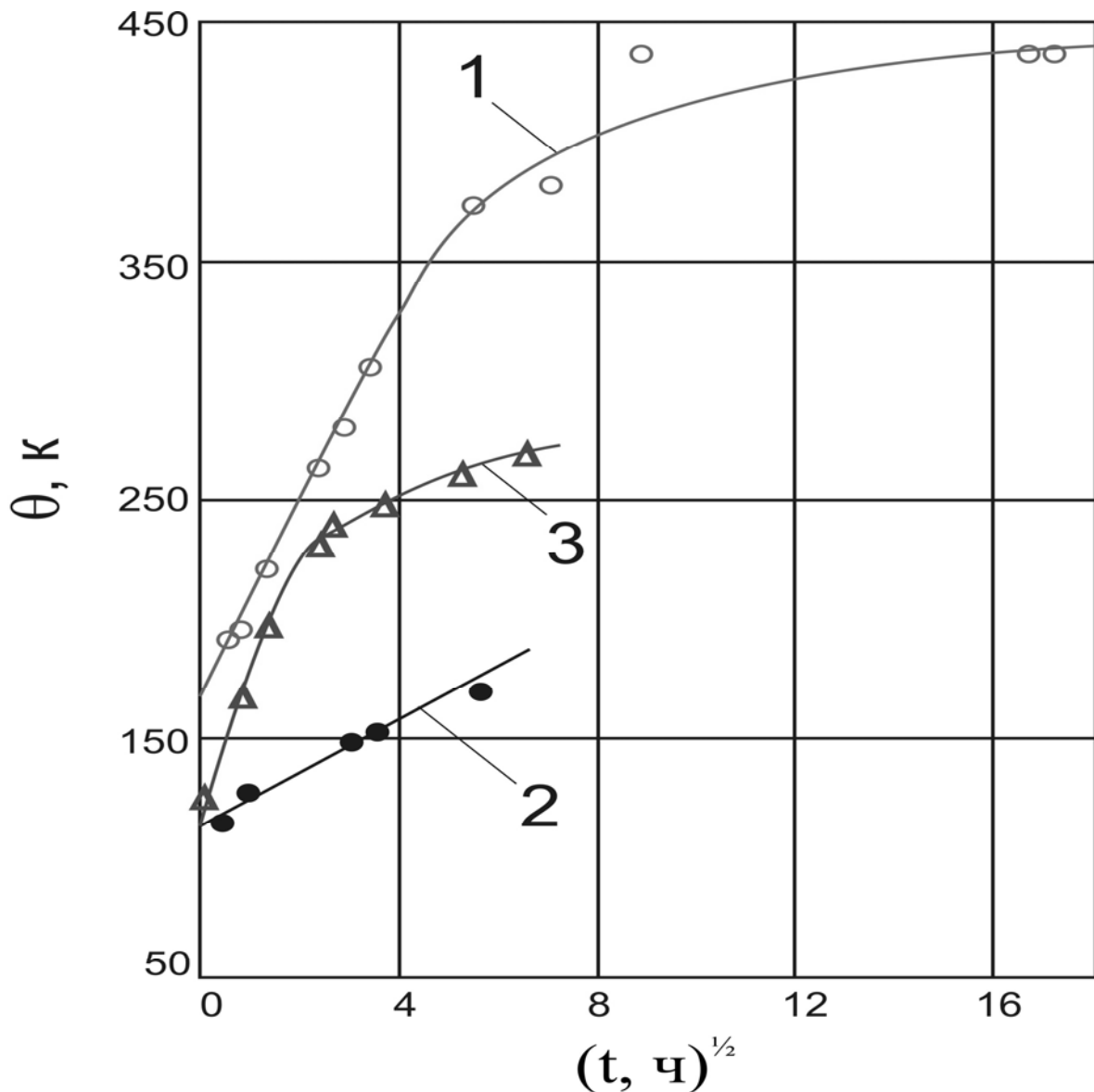


Рис.48. Влияние длительности обработки стекол в расплаве KNO_3 на термостойкость.

Стекло, толщина (мм), температура упрочнения (К):

1 - ВВС, 1.4, 723;

2 - ТПС, 3, 673;

3 - ТПС, 5, 773.

Существенным недостатком использования ионообменной технологии для повышения термостойкости стекол является несоответствие между режимами, оптимальными для повышения прочности и термостойкости. Так, для получения наибольшего приращения прочности поверхности стекло ВВ толщиной 1.4 мм достаточно обрабатывать в расплаве KNO_3 при 723 К в течение 0.3 ч, тогда как для повышения термостойкости до 400 К - 7 ч (рис.49). Отсюда следует, что если к стеклоизделиям одновременно предъявляются требования и по термостойкости и по механической прочности, то необходимо найти компромиссный режим ионообменной обработки.

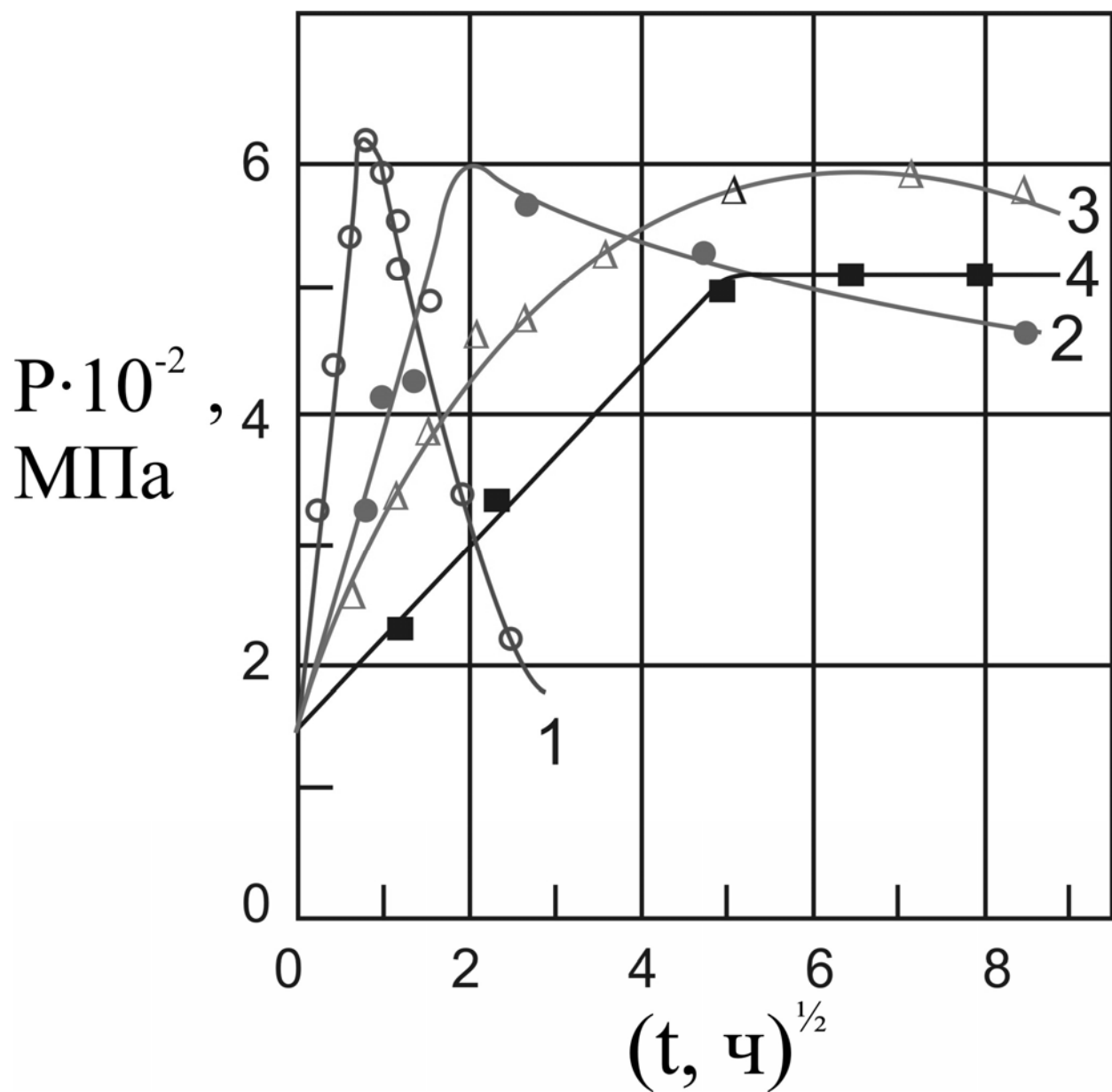


Рис.49. Влияние толщины стекла на кинетику ионообменного упрочнения.
 Толщина стекла, мм: 1 - 1.4; 2 - 2.8; 3 - 4.9; 4 - 5.8.
 Прочность исходного стекла, МПа: 1 - 146; 2 - 145; 3 - 150; 4 - 139.

ЛИТЕРАТУРА

1. Menuik J. Glass Science and Technology 12, Strength and Fracture of Glass and Ceramics // Elsevier, Amsterdam-New York-Tokyo, 1992, 357 p.
2. Mikio Ikenishi, Atsuko Morita, Xuelu Zou. Glass substrate for information recording medium and magnetic information recording medium to which the glass substrate is applied // US Patent Application 2003/0109370 A1 (June 12, 2003); C03C 3/091; C03C 3/085; C03C/087.
3. Glass: Science and Technology, vol.5 Elasticity and Strength in Glasses, Edited by D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl, 1980, Academic Press, p.12-13.
4. Vitkala J. How to Create Tempering Stresses and Their Effect on Tempered Glass Properties.- Short Course in connection with "Glass Proceeding Days" // The Sixth International Conference on Architectural and Automotive Glass, Today and in the 21 Century", 13-16 June 1999, Tampere, Finland, p.125-129.
5. Mould R.E., Southwick R.D. Strength and static fatigue of abraded glass under controlled ambient conditions, I,II // Journal of American Ceramic Society, 1959, v.42, pp.542-547, 582-592.
6. Sehgal J., Ito S. Brittleness of glass // Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, v.253, №1-3, p.126-132.
7. Akira Kawase, Tomoko Atagi, Masanobu Ito. Glass composition for an electric lamp, stem and bulb for an electric lamp using the same, and electric lamp using the same // US Patent 6812175 (2004.11.02); C03C-3/078; C03C-3/091; C03C-3/085; Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. (Osaka, JP).
8. Kushitani Hideki, Kase Junichiro, Nakao Yasumasa. Glass substrate for magnetic disk and magnetic disk // Japanese Patent 1998-158028 (1998.06.16); C03C-003/087; Asahi Glass Co., Ltd. (Japan).
9. Lawn B.R., Marshall D.B. Hardness, toughness, and brittleness: an indentation analysis // Journal of the American Ceramic Society, 1979, v.62, №7-8, p.347-351.
10. Sehgal J., Nakao Y., Takahashi H., Ito S. Brittleness of glass by indentation // Journal of Materials Science Letters, 1995, v.14, №3, p.167-169.
11. Sehgal J., Ito S. New low-brittleness glass in the soda-lime-silica family // Journal of the American Ceramic Society, 1998, v.81, №9, p.2485-2488.
12. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids // Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1920, A221, p.163-198.
13. Химическая технология стекла и ситаллов // Под ред. Н.М. Павлушкина, М., Стойиздат, 1983, 432 с.
14. Madjoubi M.A., Bousbaa C., Hamidouche M., Bouaouadja N. Weibull statistical analysis of the mechanical strength of a glass eroded by sand blasting // Journal of the European Ceramic Society, 1999, v.19, p.2957-2962.

15. Weibull W. Statistical distribution function of wide applicability // *Journal of Applied Mechanics*, 1951, v.18, p.293-297.
16. Trustrum K., Jayatilaka A.S. On estimating the Weibull modulus for a brittle materials // *Journal of Material Science*, 1979, v.14, p.1080-1084.
17. Quinn G.D. Design data for engineering ceramics: a review of the flexure tests // *Journal of American Ceramic Society*, 1991, v.74, p.2037-2066.
18. Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J.I., Gorokhovskiy V. Mechanical strength of float glass: Test results analysis and the nature of differences // *Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte*, 2000, v.73, №11, p.344-350.
19. Физико-химические основы производства оптического стекла // Под ред. Л.И. Демкиной, «Химия», Ленинград, 1976, с.162-163.
20. Medwick P.A. Goodreau E., Lawton E.L., Finley J.J., Martin G.M., Thiel J.P., Marietti G.J., Scriven R.L. Light-transmitting and/or coated article with removable protective coating and methods of making the same // US Patent 6849328 (2005.02.01); B32B-017/10; PPG Industries Ohio, Inc. (Cleveland, OH, USA).
21. Weber A., Mauch R., Buerkle R., Berndt A., Schlatterbeck D., Walther M., Henze I. Method of protecting glass substrate surfaces // US Patent 6689414 (2004.02.10); B65B-033/00; Schott Glas (Mainz, DE).
22. Foster M.R., Tennent D.L. Method for protecting glass sheets // US Patent 6233972 (2001.05.22); C03C-017/00; Corning Incorporated (Corning, NY, USA).
23. McLellan G.W., Shand E.B. *Glass Engineering Handbook* // Third Edition, McGraw-Hill Book Company, 1984.
24. Глебов Л.Б., Державин С.Н., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т., Щавелев О.С. Влияние диффузионных напряжений на свойства ионообменных слоев на щелочноцирконосиликатных стеклах // *Физика и химия стекла*, 1991, т.17, №2, с.293-298.
25. Стекла упрочненные для защитных очков // ТУ 21-РСФСР-14, Технические характеристики.
26. Chang L., Masso J.D. Glass lens with ion-exchanged antireflection coating and process for manufacture thereof // US Patent 4168113 (1979.09.18); G02B 001/10; G02C-007/02; American Optical Corporation (Southbridge, MA).
27. Hoda S.N. Strengthened polychromatic glasses // US Patent 4212919 (Jul. 15, 1980); C03C 21/00; C03C 3/20; C03C 3/04; Corning Glass Works (Corning, NY).
28. Hashimoto J. Chemical strengthening treatment unit for applying chemical strengthening treatment to glass substrates used in information recording media applications // US Patent Application 20030090005 (2003.05.15); H01L 023/28; Nippon Sheet Glass Co., Ltd. (Osaka-shi, JP).
29. Kudoh Y., Mutani K., Saito Y. Method for producing chemically strengthened glass, method for producing chemically strengthened glass substrate, method for producing glass substrate for information recording medium, and glass substrate for information recording medium obtained by the method // US Patent

Application 20030192348 (2003.10.16); C03C-021/00; Nippon Sheet Glass Co., Ltd. (JP).

30. Abrams M.B., Green D.J., Glass S.J. Fracture behavior of engineered stress profile soda lime silicate glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, v.321, p.10-19.

31. Shen J., Green D.J. Prediction of stress profiles in ion exchanged glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, v.344, №1-2, p.79-87.

32. Sglavo V.M., Prezzi A., Alessandrini M. Processing of glasses with engineered stress profiles // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, v.344, №1-2, p.73-78.

33. Green D.J. Critical parameters in the processing of engineered stress profile glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, v.316, №1, p.35-41.

34. Tandon R., Green D.J. Crack stability and T-curves due to macroscopic residual compressive stress profiles // *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, v.71, №8, p.1981-1986.

35. Green D.J., Tandon R., Sglavo V.M. Crack arrest and multiple cracking in glass through the use of designed residual stress profiles // *Science*, 1999, v.283, №5406, p.1295-1297.

36. Sglavo V.M., Green D.J. Flaw-intensive ion-exchanged glass II Production and mechanical performance // *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, v.84, №8, p.1832-1838.

37. Zijlstra A.L., Burggraaf A.J. Fracture phenomena and strength properties of chemically and physically strengthened glass II Strength and fracture behavior of chemically strengthened glass in connection with the stress profile // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1969, v.1, №2, p.163-185.

38. Lee H.K., Kang W.H., Green D.J. Improvement of Mechanical Properties by Single Ion Exchange Process in Substrate Glass // *Journal of Information Display*, 2003, v.4, №3, p.12-16.

39. James P.F., Chen M., Jones F.R. Strengthening of soda-lime silica glass by sol-gel – and melt-derived coatings // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, v.155, №2, p.99-109.

40. Priller S., Frischat G.H., Pye L.D. Strengthening of glass through surface crystallization of β -spodumene s.s // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, v.196, p.144-149.

41. Sglavo V.M., Dal Mashio R., Soraru G.D. Effect of etch depth on strength of soda-lime glass rods by a statistical approach // *Journal of the European Ceramic Society*, 1993, v.11, №4, p.341-346.

42. Upton L.O. Method of increasing the strength of silicate glass laser rods // US Patent 3982917 (1976.09.28); C03C-015/00; C03C-019/00; The United States of America as represented by the Secretary of the Army.

43. Hand R.J., Ellis B., Whittle B.R., Wang F.H. Epoxy based coatings on glass: strengthening mechanisms // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, v.315, №3, p.276-287.
44. Briard R., Heitz C., Barthel E. Crack-bridging mechanism for glass strengthening by organosilane water-based coatings // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, v.351, №4, p.323-330.
45. Verganelakis V., Nicolaou P.D., Trapalis C., Kordas G. Evaluation of the critical processing parameters of ormosil coatings on the increase of the strength of glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, v.265, №3, p.265-275.
46. Papanu V.D., Carson S.W., Schwartz S.J. Strengthening flat glass by edge coating // US Patent 6120908 (2000.09.19); B32B-017/06; C03C-017/00; C03C-017/28; C03C-017/30; Elf Atochem. North America, Inc. (Philadelphia, PA, USA).
47. Onoki Fumio, Namiki Kazuo, Osora Tetsuo Process for cutting and edging chemically pre-strengthened finished uncut lens blanks without loss of impact resistance // US Patent 4076863 (1978.02.28); G02B-001/10; B05D-003/02; B05D-001/38; B05D-005/06; Hoya Lens Corporation (Tokyo, Japan).
48. Endres K., Mennig M., Amlung M., Gier A., Schmidt H. Enhancement of fracture strength of cutted plate glass by the application of SiO₂ sol-gel coatings // *Thin Solid Films*, 1999, v.351, №1-2, p.132-136.
49. Deriano S., Rouxel T., Malherbe S., Rocherulle J., Duisit G., Jezequel G. Mechanical strength improvement of a soda-lime silica glass by the thermal treatment under flowing gas // *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, v.24, №9, p.2803-2812.
50. Gorokhovskiy A., Matzov K., Escalante-Garcia J.I. Modification of the float-glass surface by treatment with urea aqueous solution // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, v.291, №1-2, p.43-49.
51. Gougeon N., Poulain M., El Abdi R. Evolution of strength silica optical fibers under various moisture conditions // *Optical materials*, 2004, v.27, №1, p.75-79.
52. Pinnow D.A., Robertson G.D., Wysocki J.A. Reductions in static fatigue of silica fibers by hermetic jacketing // *Applied Physics Letters*, 1979, v.34, №1, p.17-19.
53. Duncan W.J., Beales K.J., Cooper D.M., Dunn P.L., Herman M., Rush J.D., Thomas G.R. Silicon oxynitride coatings to reduce mechanical fatigue and hydrogen induced optical ageing in silica fibers // *Proceeding of the SPIE – The International Society for Optical Engineering*, 1984, v.506, p.134-138.
54. Sidorin Y., Semjonov S.L., Bubnov M.M. Strength and fatigue measurements using the fibers with laser-induced glass defects // *Optical Materials*, 1998, v.10, №1, p.79-83.
55. Wang Z., Xia Y. Experimental evaluation of the strength distribution of fibers under high strain rates by bimodal Weibull distribution // *Composites Science and Technology*, 1997, v.57, p.1599-1607.

56. Doerfler T. Method of manufacturing lightweight glazing by multilayer glass/plastic sheets // US Patent 6270605 (2001/08/07); B32B-017/10; Ford Global Technologies, Inc. (Dearborn, MI, USA).

57. Бурграаф А. Механическая прочность щелочно-алюмосиликатных стекол после ионного обмена // В кн.: Прочность стекла. Под ред. В.А. Степанова, М., Мир. 1969. с.238-339.

58. Козманян А.А., Саттаров Д.К., Яркинд А.К. Концентрационная зависимость градиентов показателя преломления в ионообменном щелочноалюмоборосиликатном стекле // Физика и химия стекла, 1981, т.7, №1, с.88-97.

59. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т., Филиппова М.Н. Влияние напряжений на показатель преломления градиентных слоев стекол, полученных методом ионообменной диффузии // Физика и химия стекла, 1983, т.9, №6, с.683-688.

60. Бабукова М.В., Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т. Интерференция волноводных мод одинаковой поляризации в диффузионных стеклянных волноводах // Квантовая электроника, 1985, т.12, №1, с.189-192.

61. Глебов Л.Б., Державин С.Н., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т., Щавелев О.С. Влияние диффузионных напряжений на свойства ионообменных слоев щелочноцирконосилкатных стекол // Физика и химия стекла, 1991, т.17, №2, с.293-298.

62. Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т. Изменение объема стекла при низкотемпературном ионном обмене // Физика и химия стекла, 1988, т.14, №2, с.232-239.

63. Никоноров Н.В. Влияние ионообменной обработки на физико-химические свойства поверхности стекол и волноводов // Физика и химия стекла, 1999, т.25, №3, с.271-308.

64. Бабукова М.В., Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т. Напряжения изгиба, возникающие при ионообменной диффузии в стеклах // Физика и химия стекла, 1985, т.11, №1, с.45-49.

65. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т. О возникновении напряжений в стекле в процессе низкотемпературного ионного обмена // Физика и химия стекла, 1988, т.14, №6, с.904-906.

66. Бутаев А.М. Прочность стекла. Ионообменное упрочнение // Махачкала, 1997.

67. Mackenzie J.D., Wakaki J. //Journal of Non-Crystalline Solids, 1980, №38-39, p.385-390.

68. Stypula A., Schleifer P. // Szklo i ceram, 1977, Bd.28, №6, p.148-152.

69. Гурикова Л.М. // Стекло. Труды ГИС, 1980, №1(156), с.86-90.

70. Сильвестрович С.И., Самкова Л.Г., Соболев Е.В. // Физика и химия стекла, 1986, т.12, №2, с.180-187.

71. Wilshaw T.R. // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1971, v.4, №10, p.1567-1581.
72. Haranoh T., Ishikawa N., Shinkai N., Mizuhashi M. // *Journal of Material Science*, 1982, v.17, №5, p.1493.
73. Weber N., Goldstein M. // *J. Chem. Phys.*, 1964, v.41, p.2898-2901.
74. Koboyshi K., Sato K. // *Glass Technologies*, 1978, v.19, №4, p.66-67.
75. Черепанов Г.П. *Механика хрупкого разрушения*. М.:Наука, 1974, 640 с.
76. Freiman S.W. // *Glass: Science and Technology*. New York, 1980, v.5, p.21-78.
77. Пух В.П. *Прочность и разрушение стекла*. // Л.:Наука. 1973, 155 с.
78. Вацек М., Купф В. *Химическая обработка стекла* // М, 1974, 101 с.
79. Богуславский И.А., Бутенко В.А. // *Доклады АН СССР*, 1978, т.240, №3., с.651-654.
80. Deeg E.M. // *Verres et refract*, 1966, v.20, №5, p.325-327.
81. Кузнецов А.Я., Орлова Л.А., Красиков С.Б. // *Оптико-механическая прочность*, 1968, №7, с.51-54.
82. Чантурия Г.Ф., Татулов Р.А., Мшвелидзе Г.Г. *Световое повреждение оптического диффузионного волновода* // *Квантовая электроника*, 1979, т.6, №4, с.836-837.
83. Чмель А.Е., Кондырев А.М., Микуло Р.В., Мухина Л.Л., Прояненко В.В. *Оптическая прочность стекла, модифицированного ионным обменом* // *Поверхность*, 1990, №2, с.156-158.
84. Бурггграф А. М. // *Прочность стекла*, М.:Мир, 1969, с.239-339.
85. Yukihiro K., Tametsu Y. // *Technol. Repts. Kansai Univ*, 1971, №12, p.57-69.
86. Полешко А.П. // *Пробл. прочности*. 1980, №9, с.84-86.
87. Maryska M., Zemanova L., Matousek J. // *Sklar a Keram*, 1986, Bd.36, №3, s.88-91.
88. Бутаев А.М. // *Стекло и керамика*, 1982, №1, с.12-14.
89. Бутаев А.М., Выгорка И.Н. // *Стекло и керамика*, 1984, №10, с.11-13.