

УДК 539.213.22:66.021.3:666.181.4

**ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТЕКЛА,  
ОБРАБОТАННОГО В РАСПЛАВЕ СОЛИ<sup>1</sup>**

Ю.К. Старцев

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет  
гражданской авиации»*

*196210, Россия, Санкт-Петербург, ул. Пилотов, 38*

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)»*

*190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26*

**Аннотация:** Анализ экспериментальных работ, преследовавших цель либо упрочнить стеклянные изделия различного назначения, либо получить на их поверхности градиентные слои различного назначения, позволил автору предложить замкнутый физико-химический алгоритм расчета изменений свойств стекла, названный моделью координационной релаксации. Разрозненную информацию, накопленную в указанных двух направлениях применения изменений свойств поверхностных слоев стекла, удастся понять и объяснить в рамках предложенной модели, позволяющей количественно описывать и предсказывать величины изменений основных свойств стекла.

*Ключевые слова:* химическое упрочнение стекла, градиентные стекла, моделирование свойств стекла.

## **1. Введение**

Вряд ли можно найти в современной стекольной тематике другое направление работ, развивающееся с такой же стремительностью как модифицирование свойств стеклянных изделий путем изменения их поверхностных слоев ионным обменом и нанесением тех или иных покрытий. Широта спектра применений такого модифицирования огромна и вряд ли поддается надежному прогнозированию. Тем актуальней остается задача данной статьи: изложить детали модели координационной релаксации, описывающей изменения свойств модифицированных слоев стекла.

## **2. Координационная релаксация и структурная концентрация**

Прежде, чем перейти к изложению конкретных идей и решений моделирования ионного обмена, предложенных автором [1, 2], приведем здесь вывод общего характера изменений свойств релаксирующей среды с позиций термодинамики необратимых процессов. Как известно (см., например, [3]), стеклообразное состояние характеризуется отсутствием локального термодинамического равновесия. Рассмотрим здесь для

---

<sup>1</sup> Памяти заслуженного деятеля науки РФ, профессора, доктора физико-математических наук Щербакова Леонида Михайловича (1919-2002), специалиста в области нелинейной неравновесной термодинамики, посвящается.

простоты, но без потери общности, стеклообразующий расплав как двухкомпонентную систему, состоящую из анионной матрицы и распределенных в ней катионов, концентрация которых  $C$  может изменяться со временем в некотором интервале значений.

Полный дифференциал любого экстенсивного свойства (например, для объема  $V$ ) системы, описываемой при помощи набора из  $n$  параметров порядка  $\xi$ , при данной температуре  $T$ , давлении  $p$  и концентрации  $C$  должен быть записан в следующем виде:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, C, \xi_1, \dots, \xi_n} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, C, \xi_1, \dots, \xi_n} dp + \left( \frac{\partial V}{\partial C} \right)_{T, p, \xi_1, \dots, \xi_n} dC + \\ + \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_1} \right)_{T, p, C, \xi_2, \dots, \xi_n} d\xi_1 + \dots + \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_n} \right)_{T, p, C, \xi_1, \dots, \xi_{n-1}} d\xi_n. \quad (1)$$

При  $p = const$  и  $C = const$ , а  $dp = 0$  и  $dC = 0$ , второе и третье слагаемые в уравнении (1) равны нулю. Опуская индексы у  $p$  и  $C$ , получаем известное из термодинамического обоснования стеклования [3, 4] выражение, в соответствии с которым температурные коэффициенты расширения объема в изобарических и изоконцентрационных условиях определяются как

$$\alpha_g = V^{-1} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\xi_i}, \quad \alpha_e = V^{-1} \left. \frac{dV_\infty}{dT} \right|_{T_f=T} \quad (2)$$

для стеклообразного (индекс  $g$  – glass) и жидкого состояний (индекс  $e$  – equilibrium) соответственно. Здесь  $V_\infty$  – равновесный объем, при изобарических и изоконцентрационных условиях зависящий только от температуры  $T$ . Параметры порядка  $\xi_i = \bar{\xi}_i$  в равновесном состоянии зависят только от  $T$ , что позволяет из (1) определить изменение  $V_\infty$  как:

$$dV_\infty = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\xi_i} dT + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_{T, p, C, \xi_{j \neq i}} \left( \frac{d\xi_i}{dT} \right) dT \equiv V_\infty \alpha_i dT \quad (3)$$

или определить температурный коэффициент объемного расширения как

$$\frac{dV_\infty}{dT} = V_\infty \alpha_g + V_\infty \sum_{i=1}^n \Delta \alpha_i \equiv V_\infty (\alpha_g + \Delta \alpha), \quad (4)$$

где

$$\alpha_s = \alpha_e - \alpha_g = \sum_{i=1}^n \Delta \alpha_i, \quad (5)$$

причем

$$\alpha_s = V_\infty^{-1} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_{T, p, C, \xi_{j \neq i}} \left( \frac{d\xi_i}{dT} \right) dT, \quad (6)$$

где  $\alpha_g$  и  $\alpha_e$  – температурные коэффициенты для мгновенного (нерелаксированного, стеклообразного или изоструктурного) и стабилизированного (жидкоподобного, расплава или равновесного) состояний соответственно.

Теперь запишем уравнения для изотермических и изобарических условий равновесия системы невзаимодействующих анионной и катионной подрешеток при незначительном изменении концентрации катионов  $C$ . В этом случае полный дифференциал любого экстенсивного свойства системы  $P$ , описываемой при постоянных температуре  $T$  и давлении  $p$ , при помощи набора из  $n$  параметров порядка  $\zeta$ , должен быть записан в следующем виде:

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial C} \right)_{T,p,\zeta_1 \dots \zeta_n} dC + \left( \frac{\partial P}{\partial \zeta_1} \right)_{T,p,C,\zeta_2 \dots \zeta_n} d\zeta_1 + \dots + \left( \frac{\partial P}{\partial \zeta_n} \right)_{T,p,C,\zeta_1 \dots \zeta_{n-1}} d\zeta_n. \quad (7)$$

Получаем общее выражение, дающее термодинамическое определение концентрационных коэффициентов свойства  $P$

$$\beta_i = P^{-1} \left( \frac{\partial P}{\partial C} \right)_{\zeta_i}, \beta_e = P^{-1} \left. \frac{dP_\infty}{dC} \right|_{C_f=C} \quad (8)$$

для мгновенного (нерелаксированного или изоструктурного) и стабилизированного (жидкоподобного или равновесного) состояний соответственно. Здесь  $P_\infty$  – равновесное значение свойства, измеренное при постоянных давлении, температуре и составе системы, зависящее при заданных давлении и составе системы только от температуры  $T$ . Другими словами, для рассматриваемой здесь системы  $P_\infty$  – это значение свойства стекла, в котором полностью завершены все релаксационные процессы, вызванные изменениями температуры, давления и состава системы. Наиболее близким по свойствам к такому состоянию должно быть состояние стекла такого же состава стабилизированного при заданной температуре и синтезированного, например, высокотемпературным плавлением шихты или стекла после ионного обмена, выдержанного при высокой температуре до полного выравнивания концентраций компонентов.

### **3. Моделирование изменений свойств поверхности стекла**

Хорошо известно [3, 4], что все изученные до сих пор релаксационные процессы в стеклообразующих веществах – электрические, механические и структурные - подчиняются одним и тем же общим закономерностям. Известно также, насколько удобным для описания структурного состояния стеклообразующего вещества в пределах и несколько ниже интервала стеклования является использование понятия о структурной температуре (см., например, [2, 3]). Согласно Тулу [5],

структурная температура  $T_f$  характеризует структурное состояние вещества и определяется как температура метастабильного (равновесного) расплава, имеющего ту же структуру, что и исследуемое стекло. Графически эта величина находится на диаграмме свойство-температура (см. рис. 1 а) по пересечению «мгновенной» (т.е. полученной в условиях постоянства структуры) температурной зависимости свойства, проведенной через точку, характеризующую в данный момент значение свойства исследуемого стекла при заданной температуре, с температурной зависимостью свойства жидкости. Такого же рода понятие, видоизмененное в соответствии со спецификой рассматриваемого процесса, применено и в рассматриваемой модели (см. рис. 1 б).

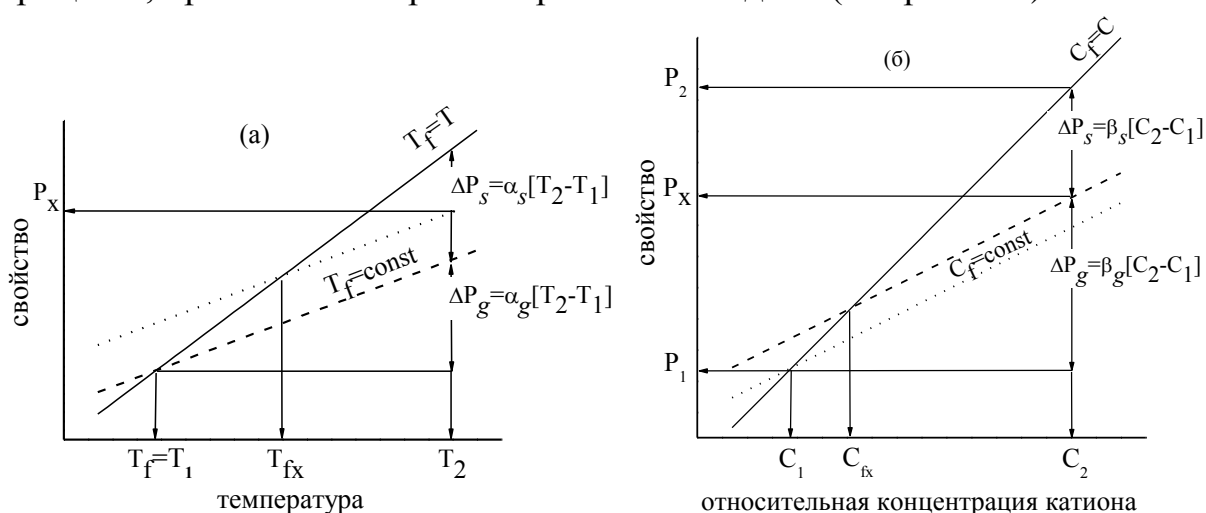


Рис. 1. Диаграммы «свойство – температура» (а) и «свойство – концентрация катиона» (б), где сплошными линиями показаны участки равновесных зависимостей, характеризующие метастабильное равновесие (стабилизированное состояние), а штриховыми и пунктирными линиями – изоструктурные состояния (замороженные структуры) после температурного и концентрационного скачков, соответственно.

С целью количественного описания изменений свойств в результате структурных перестроек в предлагаемую нами модель введено новое понятие – структурная концентрация  $C_f$ . Для лучшего объяснения смысла введенного понятия и целесообразности его введения проследим за аналогией между этим понятием и понятием структурная температура [5].

Фрагмент диаграммы (см. рис. 1 б) свойство стекла - относительная концентрация щелочного катиона  $C = C^{(1)} / [C^{(1)} + C^{(2)}]$  (где  $C^{(i)}$  - концентрация катиона  $i$ ) поясняет принцип определения структурной концентрации  $C_f$ . Сплошные линии на рис. 1 представляют собой равновесные зависимости (для концентрации это отвечает равенству структурной и фактической концентраций  $C_f = C$ ). Пунктирные и

штриховые линии – изоструктурные зависимости ( $C_f = const$ ). Пересечение штриховой линии, проведенной через точку, отвечающую значению свойства  $P$  в некоторый момент времени  $t$ , с равновесной зависимостью определяет значение мгновенной структурной концентрации  $C_f(t)$ . Предположим, что в каком-то тонком поверхностном слое стеклообразующего вещества произошло изменение доли щелочных ионов  $C$ . Для нашего мысленного эксперимента важно, чтобы перед опытом этот слой стекла был стабилизирован, т.е. все внутренние параметры порядка в уравнении (7) отвечали бы равновесному состоянию  $\xi_i = \bar{\xi}_i$ . Изменение  $C$  в начальный момент времени вызовет только упругое смещение атомов сетки, окружающих соответствующие «щелочесодержащие» узлы сетки. Этому состоянию отвечает изменение свойства  $\Delta P_i$  на рис. 1 б. Дальнейшие изменения свойств определяются структурной перестройкой сетки стекла (соответствующее изменение свойства обозначено на рис. 1 б как  $\Delta P_s$ ). Это должно быть справедливо для любых температур, включая как достаточно низкие, где могут потребоваться астрономические времена для регистрации хотя бы незначительной перестройки, так и самые высокие, при которых полная перестройка структуры может завершаться лишь чуть позже упругих смещений атомов сетки стекла. Однако особенность стеклообразного состояния вещества, состоящая в плавном нарастании жесткости сетки вещества при снижении его температуры, позволяет выбрать температурный интервал, в котором скорость структурных преобразований и процесс координационной релаксации поддаются изучению при практически приемлемом времени наблюдения структурных изменений.

Известно, что структура столь неупорядоченных систем, какими являются стекла, не может быть с достаточной точностью описана с помощью единственного значения структурной температуры  $T_f$ . Для описания изменений свойств стекла, имеющих место после прошедшего в нем ионного обмена, также недостаточным будет введение одной единственной структурной концентрации  $C_f$ . Однако для большей ясности рассуждений в данном разделе будем ориентироваться на описание структуры стекла с помощью наиболее вероятных значений этих структурно чувствительных параметров  $T_f$  и  $C_f$ , отдавая себе отчет в существовании их распределений, описываемых функцией дробной экспоненты (Кольрауша [6]).

Образование напряжений при ионном обмене логично связать как с различием удельных объемов слоев, содержащих щелочные катионы в разных отношениях, так и с различным временем оседлой жизни катионов

в местах их локализации в сетке стекла. Релаксация этих напряжений должна идти по обычным законам релаксации напряжений в стеклообразующих расплавах и стеклах. И общая теория, и конкретные модели расчета релаксации напряжений хорошо проработаны в литературе [3], многократно апробированы на практике (см., например, [7]). Таким образом, в тех случаях, когда для каждого слоя в каждый заданный момент времени есть возможность рассчитать длину каждого слоя и время релаксации напряжений в слое заданного состава, проблема расчета релаксации напряжений решается достаточно просто.

Осуществим теперь концентрационный скачок и рассмотрим изотермический ионный обмен как изменение концентрации щелочного катиона в тонком поверхностном слое образца от  $C_1$  до  $C_2$ . Иначе говоря, изменим путем ионного обмена состав высоковязкого стекла, равновесного по отношению к процессам координационной релаксации (заметим, что по отношению к процессам термической структурной релаксации стекло может оказаться и неравновесным – два этих релаксационных процесса могут рассматриваться как независимые). После этого сделаем при постоянной температуре и при постоянном установившемся после ионного обмена составе выдержку (ее можно было бы назвать изоконцентрационной). Во время этой выдержки стеклообразующая сетка стекла будет перестраиваться в соответствии с новым соотношением между щелочными ионами в рассматриваемом микрообъеме. Иначе говоря, структура этого микрообъема будет постепенно достигать нового координационного равновесия. Этот процесс будет сопровождаться изменением  $C_f$  от значения  $C_1$ , предшествующего концентрационному скачку от равновесного значения, до значения  $C_2$ , установившегося по завершении скачка (см. рис. 1 б). Разность  $C_f - C_2$  в каждый момент времени характеризует отклонение от равновесия выбранного микрообъема стекла по отношению к координационной релаксации и в первом приближении пропорциональна движущей силе координационной релаксации.

Если обмен происходит при относительно низких значениях вязкости (так называемый высокотемпературный ионный обмен), то структура стеклообразующей сетки будет успевать следовать за изменениями состава и может практически точно следовать по равновесной зависимости (жирные линии на рис. 1). Эти состояния стеклообразующего вещества будут наиболее устойчивыми, характеризующимися наименьшими (для данного состава в рассматриваемый момент времени) значениями свободной энергии. Естественно, что при изменении состава будут изменяться все свойства

вещества. Соответствующая зависимость и изображена на диаграмме состав-свойство на рис. 1 б вертикальными стрелками. При более низкой температуре ионного обмена или при таком обмене, при котором вводимый в стекло катион повышает вязкость стекла, изменения свойства могут не успевать за изменяющимся составом и, подобно стеклованию, будет наблюдаться отклонение от равновесной зависимости состав-свойство. При еще более низких температурах фиксируемая зависимость состав - свойство будет очень близка или даже будет полностью совпадать с изоструктурной зависимостью состав – свойство.

Здесь с сожалением приходится констатировать, что вид связи структурной температуры с реальной структурой, определяемой прямыми структурно-чувствительными методами, нам пока неизвестен. Неизвестна эта связь и со структурной концентрацией. Именно это обстоятельство и придает всей изучаемой проблеме, равно как и изучению явлений стеклования и релаксационных явлений в стеклах, феноменологический характер. Судя по литературе последних нескольких лет, ряд научных центров мира предпринимает активные попытки комплексного исследования структурных особенностей релаксационных процессов, но пока не продвинулись далее общих знаний об изменении динамики сетки стекла.

Каждой температуре  $T$  и каждой концентрации иона-диффузанта  $C$  соответствует состояние метастабильного термодинамического равновесия. Свойства стекла в этом состоянии при неизменных  $T$  и  $C$  не зависят от времени. Все остальные состояния стекла при данных  $T$  и  $C$  неравновесны. Со временем, в ходе опыта достаточной продолжительности, система достигает состояния равновесия. Изменение состава стекла, находящегося вначале в равновесном состоянии, вследствие диффузии выводит его из состояния равновесия, что ведет к изменению структуры и свойств.

Степень неравновесности стекла определяется структурной температурой  $T_f$  и структурной концентрацией  $C_f$ . В равновесном состоянии  $T_f = T$ ,  $C_f = C$ . Изменение  $T_f$  и  $C_f$  соответствует перестройкам структуры стекла. Поэтому в отсутствие структурных изменений эти величины остаются постоянными.

Как уже отмечалось выше, структура реальных стекол не может быть описана с помощью единственного значения структурной температуры, как и единственного значения структурной концентрации. Это является отражением характерной для любого аморфного вещества множественности времен релаксации. Поэтому изменение  $T_f$  и  $C_f$  во

времени после мгновенного концентрационного скачка описывается не одной экспонентой, а их суммой или, например, уравнением Кольрауша [6]

$$M_s = \exp\left[-(t/\tau_s)^b\right], \quad (9)$$

где  $\tau_s, b$  – постоянные, причем  $0 < b < 1$ .

Таким образом, свойства стекла, полученного ионным обменом, в частности, его вязкость, объем, тепловое расширение, а равно и электропроводность и коэффициент диффузии являются функциями  $T$ ,  $T_f$ ,  $C$  и  $C_f$ . Напряжения, образующиеся в стекле при ионном обмене, обусловлены неодинаковым изменением объема слоев, содержащих разные количества ионов-диффузانتов и лежащих на различном расстоянии от поверхности. Они изменяются в процессе механической релаксации. Вклад в распределение напряжений иллюстрирует рис. 2.

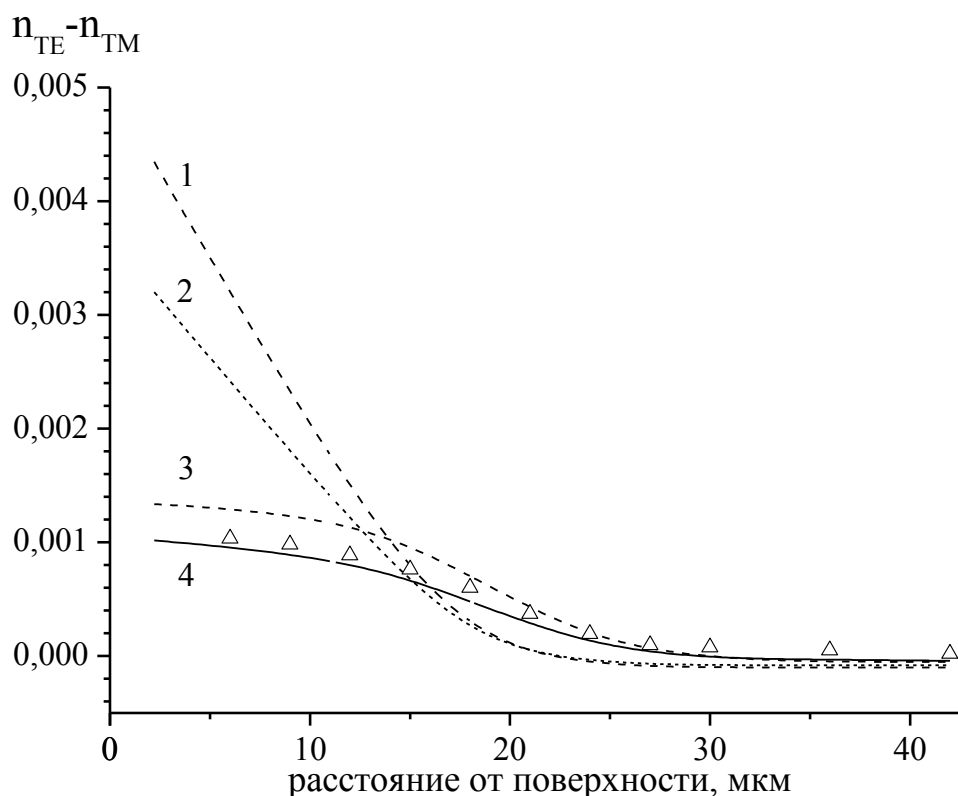


Рис. 2. Иллюстрация влияния последовательного учета вкладов отдельных релаксационных процессов на профиль разности показателей преломления, измеренных при ортогональных направлениях плоскости поляризации света: 1 - без учета какой-либо релаксации; 2 - учет только механической релаксации; 3 – с учетом структурной и механической релаксации; 4 – при учете всех трех релаксационных процессов. В качестве примера приведены экспериментальные результаты (точки) для стекла для фотопластин после ионного обмена в нитрате калия в течение 3 часов при 480 °С.



В соответствии с изложенным выше, расчет возникающих и релаксирующих напряжений выполняется в четыре этапа:

- ✓ расчет концентрационного профиля (диффузионный расчет);
- ✓ вычисление профиля свойств, отвечающих концентрационному профилю;
- ✓ расчет изменений свойств в результате протекания процесса координационной релаксации;
- ✓ вычисление релаксации напряжений и их эпюры.

Далее, в отличие от исследований структурной релаксации, при которых изотермический режим осуществляется весьма просто, проведение экспериментов, в которых бы после концентрационного скачка в ионообменном слое стекла, достаточном для измерения какого-либо свойства, соблюдались бы условия изоконцентрационной выдержки, сопряжено с немалыми трудностями.

Наконец, при исследованиях структурной релаксации практически всегда соблюдаются условия, при которых и фактическая температура и структурная температура в каждый данный момент одинаковы по всему объему образца, и, проводя измерения свойств, экспериментатор относительно легко устанавливает зависимости свойств вещества и от фактической, и от структурной температур. При ионном же обмене в подавляющем большинстве доступных для анализа экспериментов состав ионообменного слоя, к тому же очень тонкого, не остается постоянным в ходе опыта. Таким образом, выявление значений входящих в модель постоянных (см. Таблицу 1) возможно, как правило, лишь при обработке неизбежно сложных зависимостей на компьютере.

Таблица 1. Список параметров релаксационной модели ионного обмена.

№	Параметры модели	Размерность
1	Температурно-временной режим ионного обмена	[°C], [час]
2	Состав солевого расплава	[вес. %]
3	Состав стекла, относительная концентрация ионов $K^+$ в исходном стекле	[усл. ед]
4	Толщина пластины	[см]
5	Толщина отдельного слоя при вычислениях	[см]
6	Отношение модуля упругости к разности 1 и коэффициента Пуассона	[МПа]
7	Упруго-оптические константы $C_2 - C_1$ для расчета двулучепреломления	[МПа <sup>-1</sup> ]
8	Коэффициент взаимодиффузии $D$ для стабилизированного состояния	[см <sup>2</sup> /с]
9	Показатель степени $b$ в дробной экспоненте для координационной и механической релаксации	-

Продолжение Таблицы 1.

10	Отношение вязкости ко времени координационной релаксации и ко времени релаксации напряжений	[дПа·с]
11	Относительное изменение длины пластины калиевого стекла после мгновенного и полного ионообменного замещения $K^+$ на $Na^+$	[%]
12	Относительное изменение длины пластины натриевого стекла после полного замещения $Na^+$ на $K^+$ по завершении координационной релаксации	[%]
13	Относительное изменение длины пластины натриевого стекла после мгновенного и полного ионообменного замещения $Na^+$ на $K^+$	[%]

#### 4. Примеры выполненных расчетов по предложенной модели

Релаксационная модель ионного обмена может оказаться удобным инструментом не только моделирования изменений свойств ионообменных слоев стекла после уже применяющихся режимов, скажем, упрочнения, но и для получения новой информации о поведении свойств в значительно более сложных условиях обработки стекол в различных расплавах солей.

На рис. 3 приведен пример моделирования эпюры напряжений (линии) по экспериментальным данным [8] (точки) в листовом стекле после ионного обмена при  $425^\circ\text{C}$  в течение нескольких продолжительностей обмена от полсуток до 6 суток. Хотя в этом случае моделирование и было осложнено многими обстоятельствами, связанными с недостаточной информацией как об объекте исследования (о стекле), так и об условиях подготовки образцов перед ионным обменом, все же есть основания полагать, что и в этом случае моделирование оказалось успешным, поскольку вычисленные эпюры напряжений повторяют характер экспериментальной кривой, а на некоторых участках – количественно воспроизводят эксперимент.

Предложенная модель изменений свойств стекол при ионном обмене, даже с учетом сделанных ограничений, не претендует на завершенность. Многие ее составные части рассматриваются лишь как первое приближение. Таково, например, в настоящее время представление о единой для всех свойств стекла структурной концентрации данного иона. Однако и здесь, и в ряде других еще недостаточно изученных деталей модели нами была предусмотрена возможность введения экспериментально обнаруживаемых зависимостей. Так, например, представляется необходимым включить в модель уравнения, описывающие кинетику установления ионообменного равновесия на поверхности стекла. Представление о мгновенном его установлении можно

рассматривать лишь как «нулевое приближение». Однако в обычной практике ионного обмена время установления этого равновесия считается существенно меньше как продолжительности ионного обмена, так и времен релаксации. В этом случае погрешностью, вносимой таким приближением, при решении довольно широкого круга практических задач можно пренебречь.

Ограниченность данного варианта модели проявляется и в том, что он описывает лишь взаимную диффузию двух компонентов, тогда как все большее распространение получает многокомпонентный ионный обмен [9]. Обобщение предложенной модели даже на трехщелочной ионный обмен представляет пока еще некоторые трудности, как идейного плана, так и связанные с определением скоростей и движущих сил координационной релаксации.

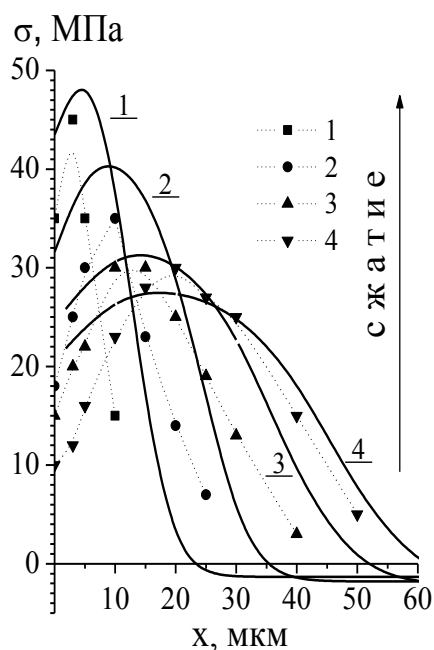


Рис. 3. Пример моделирования эпюр напряжений (сплошные линии) в листовом стекле после ионного обмена при  $425^{\circ}\text{C}$  в течение 12 (1), 24 (2), 75 (3) и 144 (4) часов. Пунктирные линии соединяют экспериментальные данные (точки), взятые из работы [8].

В качестве одного из примеров машинного конструирования температурно-временных режимов обработки стекла и ионного обмена на рис. 4 приведены вычисленные эпюры поверхностных сжимающих напряжений для листового стекла [10]. Все данные относятся к оконному стеклу толщиной 1,2 мм (фотопластинки), проходящему ионный обмен в расплаве  $\text{KNO}_3$  общей продолжительностью 5 часов при температуре  $470^{\circ}\text{C}$ .

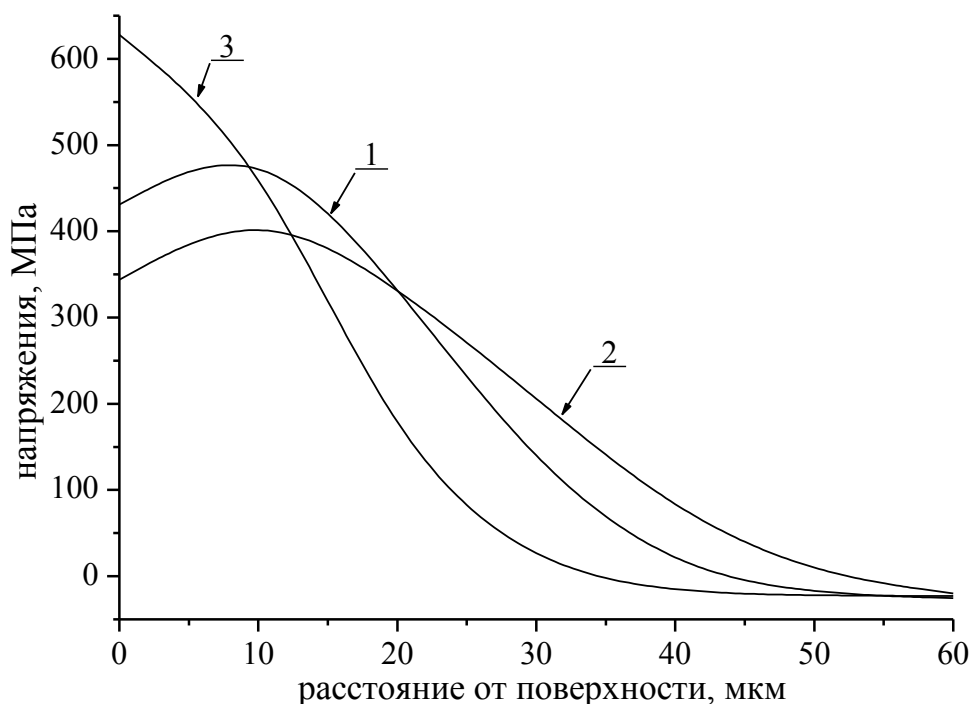


Рис. 4. Моделирование изменений характера и величины поверхностных сжимающих напряжений в листовом стекле, упрочненном одностадийным (1 и 2) и двухстадийным ионным обменом (3). Перед ионным обменом в течение 5 часов при  $470^{\circ}\text{C}$  стекла охлаждались со скоростью 3 К/мин (1) и 50 К/мин (2). Двухстадийный обмен (3) проводился на стекле, охлажденном со скоростью 3 К/мин, при той же температуре  $470^{\circ}\text{C}$  вначале 3,5 часа в смеси  $2\text{KNO}_3 - 3\text{NaNO}_3$ , а затем 1,5 часа в  $\text{KNO}_3$ .

Кривая 1 соответствует стеклу, охлажденному от  $600$  до  $470^{\circ}\text{C}$  со скоростью 3 К/мин. Кривая 2 соответствует стеклу, охлажденному со скоростью 50 К/мин, при тех же условиях обмена. Кривые 1 и 2 показывают влияние режима предварительной термообработки на распределение напряжений. Максимальные сжимающие напряжения для стекла, охлажденного со скоростью 50 К/мин, оказываются ниже, чем для стекла, охлажденного со скоростью 3 К/мин, и, следовательно прочность быстро охлажденного перед ионным обменом стекла в среднем будет несколько ниже. Однако, в быстро охлажденном стекле эпюра напряжений захватывает более глубокие слои, чем в медленно охлажденном. Это приведет к тому, что абразивоустойчивость быстро охлажденного стекла (изменение прочности стеклоизделия при заданном микроповреждении поверхности стекла тем меньше, чем больше глубина сжатого слоя) будет несколько выше, что на практике оказывается не менее существенным, чем средний уровень прочности [11, 12]. Кривая 3 на рис. 4 соответствует стеклу, охлажденному со скоростью 3 К/мин и затем прошедшему двухступенчатый ионный обмен: вначале 3,5 часа в расплаве состава  $0,4\text{KNO}_3 \cdot 0,6\text{NaNO}_3$  и затем 1,5 часа в расплаве  $\text{KNO}_3$ . В результате глубина

сжатого слоя изменяется незначительно, но напряжения вблизи поверхности существенно возрастают, что непременно приведет к увеличению средней прочности изделий, прошедших двухступенчатую обработку при сохранении общей продолжительности процесса.

Исследование поведения ионообмененных слоев на поверхности стекол ВGG-31 и ФУРКО было выполнено на пластинах и нитях (последние лишь условно можно назвать нитями, т.к. их диаметр был около 0,5 мм), обработанных в расплавах нитратов серебра и калия соответственно с целью получения достаточно глубоких проработок (см. рис. 5). После обмена и удаления остатков расплава соли края пластин и концы нитей отрезались. Плоскопараллельные грани образцов полировались. Именно через эти грани поляризационно-оптическим методом далее измерялись напряжения в центральном сечении образца, а интерферометрическим методом – распределения показателя преломления по сечению ионообменного волокна. На рис. 5 представлены распределения показателя преломления по сечению стеклянного волокна, обеспечивающие фокусирование изображения плоским срезом от такого волокна.

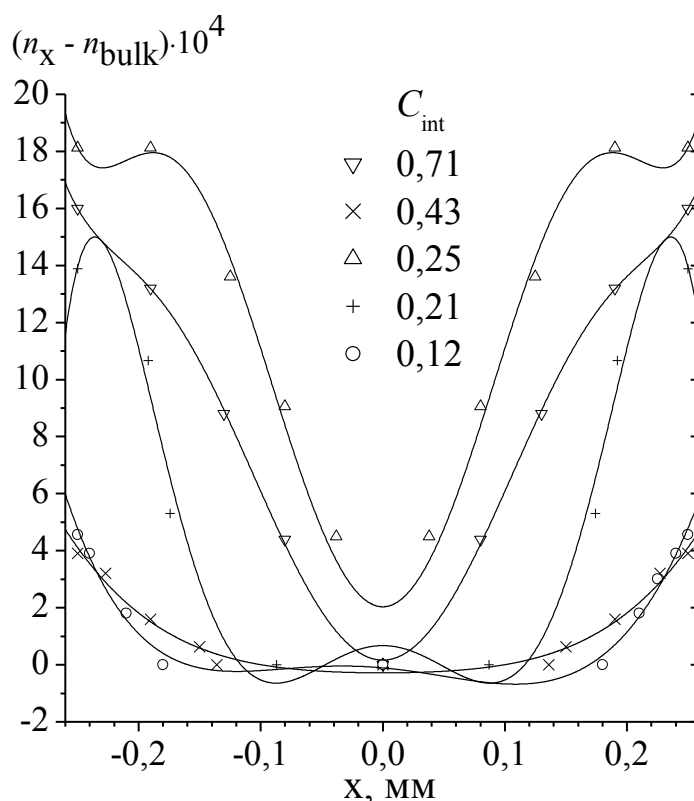


Рис. 5. Распределение приращения показателя преломления в ионообменном слое  $n_x - n_0$  стекла ФУРКО по сравнению с непроработанным стеклом  $n_0$  для различных условий ионного обмена и степеней замещения натрия в стекле на калий из расплава нитрата калия  $C_{\text{int}}$ .

Таким образом, компьютерный расчет с использованием предложенной модели позволяет подбирать режим ионного обмена, добываясь требуемого распределения показателя преломления или напряжений в стеклоизделиях. Еще более широкие возможности изменения режимов упрочнения и формирования заглубленных волноводов для целей оптоэлектроники может открыть сочетание ионного обмена и сухого отжига. Использование описанной выше модели перспективно для совершенствования режимов ионного обмена, поскольку позволяет предсказывать влияние многих факторов на распределение свойств и напряжений в стекле [13, 14]. К числу таких факторов относятся температура и продолжительность обмена, условия предварительной термообработки, переменные составы солевых расплавов, изменение температуры, как в ходе ионного обмена, так и после него.

### **Библиографический список**

1. **Startsev, Yu.K.** Influence of structural relaxation on changes in properties of ion-exchanged glasses / Yu.K Startsev // Collected papers: XIV International Congress on Glass. – New-Delhi, 1986. – V. 2. – P. 363-369.
2. **Старцев, Ю.К.** Расчет свойств и напряжений в слоях стекла, модифицируемых ионным обменом. 1. Основные положения модели / Ю.К. Старцев, О.В. Мазурин // Физика и химия стекла. – 1994. – Т. 20. – № 4. – С. 467-482.
3. **Мазурин, О.В.** Стеклование / О.В. Мазурин. – Л.: Наука. – 1986. – 158 с.
4. **Scherer, G.W.** Relaxation in glass and composites / G.W. Scherer. – Krieger Publishing Co. – Malabar, Florida. – 1992. – 331 p.
5. **Tool, A.Q.** Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range / A.Q Tool // Journal of the American Ceramic Society. – 1946. – V. 29. – № 9. – P. 240-253.
6. **Kohlrausch, F.** Ueber die elastische Nachwirkung bei der Torsion / Kohlrausch, F. // Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff). Zweite Serie – 1863. – Bd. 119. – S. 337-368.
7. **Мазурин, О.В.** Релаксационная теория отжига стекла и расчеты на ее основе режимов отжига / О.В. Мазурин, Р.Я. Ходаковская, Ю.К. Старцев. - М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева. – 1986. – 83 с.
8. **Sane, A.Y.** Stress buildup and relaxation during ion exchange strengthening of glass / A.Y. Sane, A.R. Cooper // Journal of the American Ceramic Society. – 1987. – V. 70. – № 2. – P. 86-89.
9. **Зыкова, Т.А.** О многоионном обмене в системе стекло – расплавленная соль / Т.А. Зыкова, В.В. Моисеев, Т.В. Пермякова // Физика и химия стекла. – 1983. – Т. 9. – № 3. – С. 351-353.
10. **Старцев, Ю.К.** Оценка продолжительности сохранения высокопрочного состояния стеклом, упрочненным ионным обменом / Ю.К. Старцев, А.И. Привень // Проблемы прочности стекла и стеклокристаллических материалов: тезисы докладов Всесоюзного семинара. Константиновка (май - июнь 1991). Константиновка: НИИ «Автостекло», 1991. – С. 42-43.

11. **P. a 260146 B 1 CSR, Int. Cl. C 03 C 21/00.** Zpusob tepelneho zpracovani sklenych vyrobku urcenuch ke zpevneni iontovou vmenou / Yu. K. Starsev (SU), V. Novotny (CS). – PV 4707 – 87. T; prihlaseno 24.06.87; vydano 12.05.89. – 5 с.
12. **A.c. 1677028 A 1 СССР, МКИ С 03 С 21/00.** Способ термообработки стеклоизделий / Ю. К. Старцев, В. Новотный; Институт химии силикатов (SU), Статни вызкумны устав скларски (CS). – № 7774657/33; заявл. 18.12.87; опубл. 15.09.91, Бюл. № 34. – 3 с.
13. **Старцев, Ю.К.** Моделирование изменения прочности стекла, упрочненного ионным обменом. I. Моделирование эпюры напряжений / Ю.К. Старцев // Механизмы деформации и разрушения перспективных материалов: сборник трудов XXXV семинар «Актуальные проблемы прочности». Псков (15-18 сентября 1999). Ч. I. – Псков, 1999. – С. 485-490.
14. **Старцев, Ю.К.** Моделирование изменения прочности стекла, упрочненного ионным обменом. II. Экспериментальная проверка модели / Ю.К. Старцев // Механизмы деформации и разрушения перспективных материалов: сборник трудов XXXV семинар «Актуальные проблемы прочности». Псков (15-18 сентября 1999). Ч. II. – Псков, 1999. – С. 491-496.