

## STUDIUM VZNIKU TRHLIN NA POVRCHU SKLA ÚČINKEM TAHOVÉHO NAPĚTÍ ZPŮSOBENÉHO VÝMĚNOU IONTŮ $\text{Na}^+/\text{Li}^+$

JÜRGEN DIETER SCHNAPP, GÜBTHARD HORN

*Friedrich-Schiller-Universität, Sektion Technologie für den wissenschaftlichen Gerätebau, Jena, NDR*

Došlo 10. 5. 1979

*Tvorba a růst trhlinek z oblastí koncentrace napětí byla studována Ernsbergerovou metodou vytváření tahového napětí v povrchu skla iontovou výměnou  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  a aplikací metod optické mikroskopie, měření rozptylu a prostupu světla, profilograficky, rastrovací elektronovou mikroskopií a akustickou emisí. Kombinací těchto metod byly získány některé závěry o kinetice růstu trhlinek v povrchu skla, o jejich rozměrech a směrech. Použité metody umožňují lépe předpovídat pevnostní vlastnosti skla než konvenční měření pevnosti.*

### ÚVOD

Velký rozdíl mezi teoretickou pevností skla vypočtenou z vazebních sil a mezi skutečnou pevností se odvozuje od submikroskopických center koncentrace napětí. Ve většině případů se považují za příčiny počátku lomu nepatrné trhlinky a rýhy (např. Griffithovy trhlinky), neboť na jejich hrotech vznikají při vnějším namáhání v tahu značná napětí. Tato značná tahová napětí mohou vést k roztržení vazeb na hrotech trhlinek a rýh a tím k jejich rozšíření až k lomu.

Povrchové jevy, které zeslabují pevnost, byly při pokusech experimentálně potvrzeny. Rozměry, které již působí nebezpečně, se odhadují řádově na 1—10 nm a nelze zpravidla trhlinky a rýhy přímo pozorovat. Proto se pokoušíme prokázat tyto mikrotrhlinky nepřímými metodami: Působení sodíkovými parami na povrch skla [Andrade a Tsien (1937); Gordon, Marsh a Parrat (1959); Argon (1959); Nakayama (1959)], resp. disociovaným fluoridem sodným [Levengood (1959)] vytváří soustavu malých trhlinek, při čemž má existovat souvislost mezi naměřenou pevností v lomu a hustotou trhlinek. Lze rozlišovat povrchy skla leštěné ohněm a leštěné mechanicky [Acloque, Le Clerk a Ehrmann (1959)]. Bylo možné prokázat orientaci mikrotrhlinek v plochém i dutém skle, která je podmíněna výrobou [Levengood (1959)] a změnu hustoty mikrorýh účinkem paprsků  $\alpha$ ,  $\gamma$ , elektronů a rentgenova záření [Grundmann, Boden a Richter (1977)].

Ernsberger [1], [2] navrhl metodu vytváření tahových napětí na povrchu skla iontovou výměnou pod transformační teplotou skla a vyvinul ji jako metodu zkušební.

Předložená práce se týká tvorby trhlinek při metodě iontové výměny, některými způsoby vyhodnocování a posuzování metodou akustické emise.

### PROVEDENÍ EXPERIMENTŮ

Nahradí-li se sodné ionty silikátového skla obsahujícího  $\text{Na}_2\text{O}$  stereometricky menšími ionty lithia, vznikají při výměně iontů pod transformačním intervalem teplot (následkem jejich menšího objemu v difúzní zóně) tahová napětí. Objem kulovitého iontu lithia ( $r = 0,78 \cdot 10^{-10}$  m) je pouze asi poloviční než objem iontu

sodíku ( $r = 0,98 \cdot 10^{-10}$  m). Difúze nastává účinkem taveniny solí obsahující ionty  $\text{Li}^+$ . Protože je žádoucí rychlost difúze za teplot pod bodem tání lithných solí, používá se s výhodou směs  $\text{LiNO}_3$  (bod tání  $261^\circ\text{C}$ ) a  $\text{KNO}_3$  (bod tání  $339^\circ\text{C}$ ) v oblasti eutektického složení (teplota tání kolem  $125^\circ\text{C}$ ).

Při studiích na plochem skle Torgau i na tyčinkách z přístrojového skla Gehlberg a na skle Haselbach byly zvoleny teploty difúze  $235^\circ\text{C}$  resp.  $260^\circ\text{C}$ . Následkem většího difúzního koeficientu leží tyto teploty značně pod nízkoteplotní difúzní výměnou  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  (ion stuffing), používanou k chemickému zpevňování skla tvorbou povrchových tlakových napětí. Draselné ionty, způsobující vznik tlakových napětí, se proto podílejí na výměně iontů za teplot zde použitých pouze nevýznamně. Vzniklá složka tahového napětí je překryta tlakovým napětím, protože se povrchové sklo obsahující  $\text{Li}_2\text{O}$  proti vnitřnímu sklu obsahujícímu  $\text{Na}_2\text{O}$  při ochlazení méně smršťuje následkem menší teplotní roztažnosti.

Při zmíněných teplotách probíhá proces časově výhodně a relaxace napětí může být zanedbána vzhledem k malé pohyblivosti síťotvořičů.

Nádoba pro taveninu z chromniklové oceli vzdorující korozi byla udržována na předepsané teplotě ( $\Delta T < 3\text{K}$ ) v muflové peci se speciálním regulačním zařízením teploty vlastní konstrukce. Po době působení, která byla měněna, byly vzorky skla ochlazeny na vzduchu a pak byly zbaveny soli omytím destilovanou vodou.

Tahová napětí vedou k růstu zpočátku „neviditelných“ mikrotrhlinek. Počet zpočátku viditelných trhlinek závisí na počtu mikrotrhlinek, přičemž je třeba brát na zřetel, že se rozšiřují na viditelné rozměry pouze nejúčinnější koncentrační centra napětí. Později vznikají sekundární trhlinky, které mohou mít ovšem zcela jiný původ. I v tomto smyslu je nutná optimalizace zkušebních podmínek, aby se došlo k hodnotám, které dají významný smysl. Podle podmínek působení taveniny (především doby a teploty) a podle druhu skla vzniká hustší nebo řidší síť trhlinek na povrchu skla, viditelná mikroskopicky (obr. 3, 4, 5). Při silném vytvoření trhlinek se jeví povrch skla při vizuálním pozorování neprůhledně bílý (obr. 1).

## EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

### Tvorba trhlinek

Po patnáctiminutovém působení za daných podmínek jsou pozorovatelné v rastrovacím elektronovém mikroskopu (REM)\*) náznakově neúplně vyvinuté trhlinky, to znamená že vznikající tahová napětí dosáhla kritickou hodnotu pro vznik viditelné trhlinky (obr. 2a, 2b). Velká nahromaděná elastická energie zabraňuje zřejmě pomalému růstu trhlinek, takže již v počátečním stadiu mají trhlinky značnou délku při malé šířce. Není proto možné vytvořit odstupňované resp. definované délky trhlinek; dalo by se toho dosáhnout pouze velkým počtem experimentů.

Jednotlivé trhlinky vznikají následkem diferencované účinnosti zárodkových míst (koncentrací napětí), a to časově po sobě, a lze je zařadit podle obrazu trhlinek. V žádném případě nevznikají průsečíky dvou trhlín. Na zkoumaných površích nebyla pozorována orientace trhlinek.

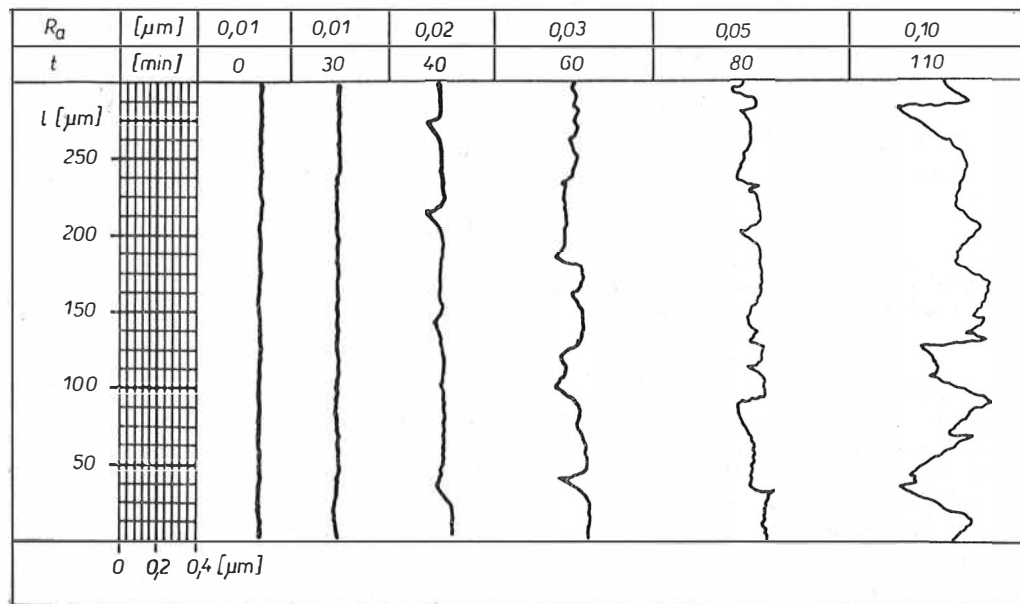
Kromě kontrakce ve směru rovnoběžném s povrchem skla dochází i k ortogonálním posunům hmoty. Trhlinkami ohraničené oblasti jsou jako šupiny navzájem

\*) Snímky REM zhotovili Dr. Lange a paní Vulpus, Gruppe Elektronenmikroskopie, Wissenschaftsbereich Silikattechnik, Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar.

posunuty (obr. 3a a 3b). Velká stříhová napětí způsobují asi 1–3  $\mu\text{m}$  pod povrchem uvolňování (odlupování) „šupinek“ (obr. 4a a 4b). Na obrázcích 4a a 4b je vidět jak původní povrch (nahore), tak kolmo na to ležící a později vzniklou lomovou plochu (dole); tím je zřetelnější šupinkovitá struktura i pokračování struktury trhlinek do hloubky. Morfologie trhlinek je pochopitelná při znalosti charakteristických poměrů napětí. Při relativně velkých šířkách trhlin (na obr. 5a asi 0,5  $\mu\text{m}$ ) jsou jejich hloubky malé. Základna je plochá (rovnoběžná s povrchem skla). Při tom poukazují morfologické struktury trhlinek na časově po sobě následující tvorbu trhlin; např. diagonální trhlina na obr. 5b vznikla před vyústící trhlinou.

### Vyhodnocení struktur trhlinek

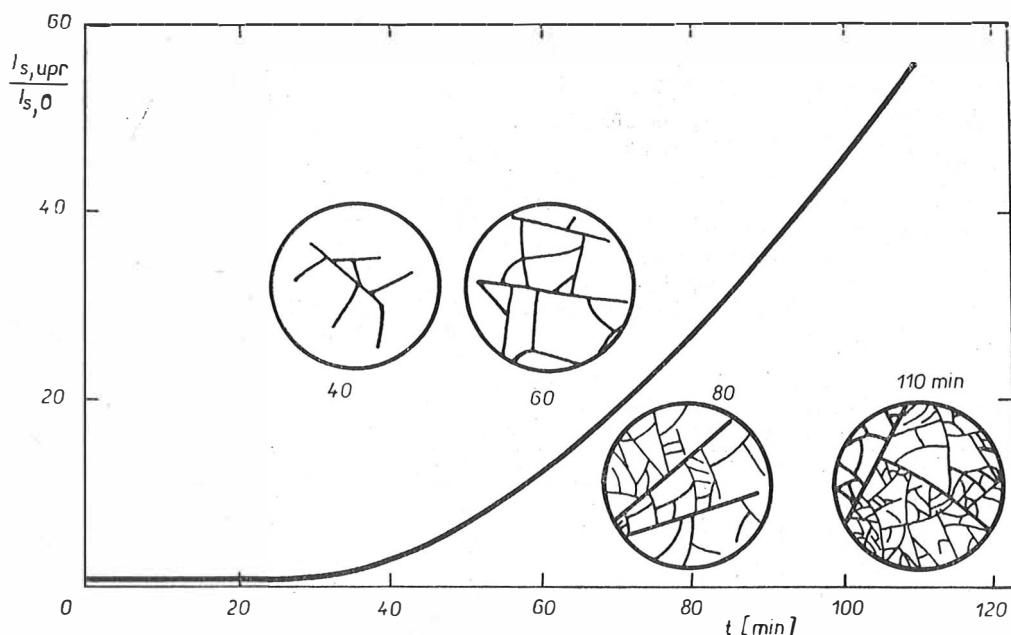
Metody kvantitativního vyhodnocování vzniklých trhlinek se řídí podle toho, co potřebujeme zjistit. Přitom dominuje vyhodnocování světelným mikroskopem. Pozorování ovšem ztěžuje malý kontrast trhlinek. Vzhled mikroskopické struktury trhlinek znázorňují kresby na obr. 6. Pomocí snímků v rastrovacím elektronovém mikroskopu lze studovat vynikajícím způsobem speciální problémy třírozměrné morfologie povrchu i trhlinek a podobných otázek při velké ostrosti do hloubky. Pro běžné zkoušky je to ovšem omezeno náklady a dosažitelností příslušného přístroje. Mikroskopické metody jsou zpravidla pro badatele poměrně namáhavé a vyžadují určité předpoklady při vyhodnocování. Pro zvýšení možností činit závěry se jeví jako vtipná lokalizace iontové výměny pomocí polymerové děrované masky nanesené na povrch fotochemickou cestou, navržená Ernsbergerem (1962). Mechanickou cestou může být „ohmatán“ povrch skla profilografem



Obr. 6. Profilogramy povrchů skla po odstupuňovaném působení solné lázně při 235 °C (zakresleno profilografem ME 10).

ME 10\*\*) s jehlou při maximálním vertikálním zvětšení 5000 : 1. Získají se tak příslušné profilové čáry a vypočtená střední hodnota drsnosti  $R_a$  jako charakteristická numerická hodnota (obr. 6). Přitom se nezjistí ani tak skutečné hloubky trhlinek, ale podle geometrie hrotu jehly (poloměr hrotu  $0,2 \mu\text{m}$ ,  $90^\circ$  kužel) rozdíly ploškových hladin.

Trhlinky v povrchu skla způsobují rozptyl kolmo dopadajícího lokálního světelného paprsku. Studie rozptýleného světla byly prováděny kombinovaným přístrojem k měření luminiscence, rozptylu a absorpce světla\*\*) v rozsahu úhlů  $70-90^\circ$ . V obrázku 7 je znázorněn jako relativní míra rozptylu světla podíl  $I_{s,\text{upr}}$  skla opracovaného v solné tavenině a  $I_{s,0}$  skla neopracovaného ( $I_{s,\text{upr}} : I_{s,0}$ ) pro úhel  $88^\circ$  a pro různé doby opracování.

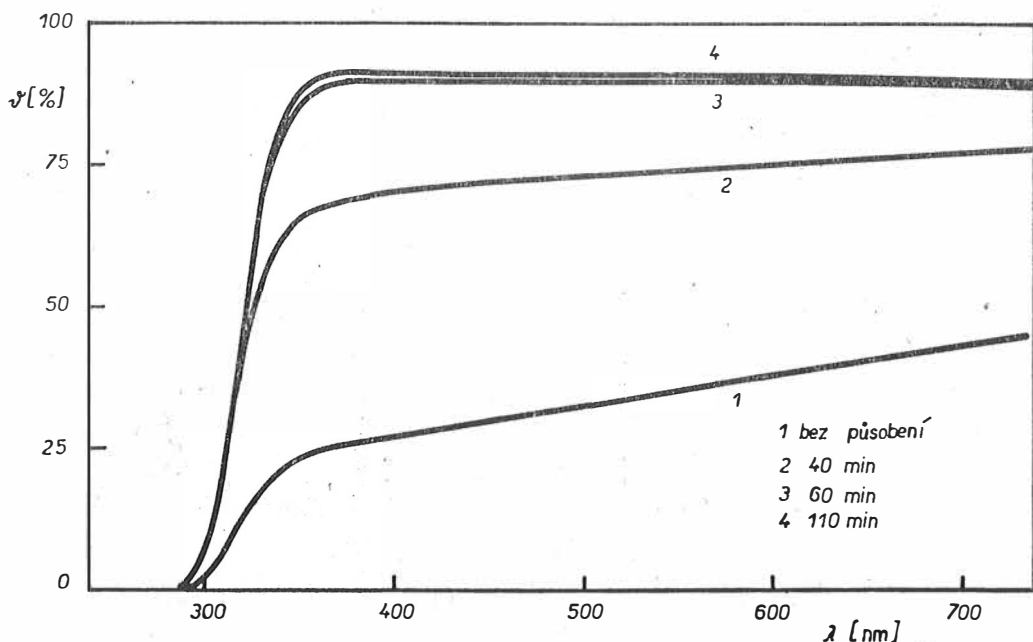


Obr. 7. Relativní intenzita rozptýleného světla  $I_{s,\text{upr}} : I_{s,0}$  ( $\Phi = 88^\circ$ ) pro různé doby působení solné lázně při  $235^\circ\text{C}$ . Zakreslené kruhy skýtají dojem struktur trhlin viditelných ve světelném mikroskopu (zvětšení mikroskopu  $250 : 1$ ) pro udané doby působení solné taveniny.

Intenzita rozptýleného světla se ztrácí pro přímý průchod, a vede proto ke snížení prostupu světla. Křivky prostupu jsou znázorněny na obr. 8 v závislosti na délce vlny, s dobou opracování v tavenině solí jako parametrem. S rostoucí hustotou trhlin se posunují absorpční hrany poněkud k delším vlnám a stávají se ploššími. Opracované vzorky skla byly proměřeny na spektrálním fotometru Specord\*) vůči vzduchu (obr. 8) resp. neopracovanému vzorku k eliminaci vlivu objemové absorpce.

Tvorba trhlinek může být použitými fyzikálními metodami identifikována teprve tehdy, je-li viditelná ve světelném mikroskopu. Studie REM jsou citlivější.

\*) VEB Carl Zeiss Jena.



Obr. 8. Prostup světla  $T$  [%] v závislosti na délce vlny  $\lambda$  [nm] s dobou působení solné lázně jako parametrem (měření vzhledem ke vzduchu).

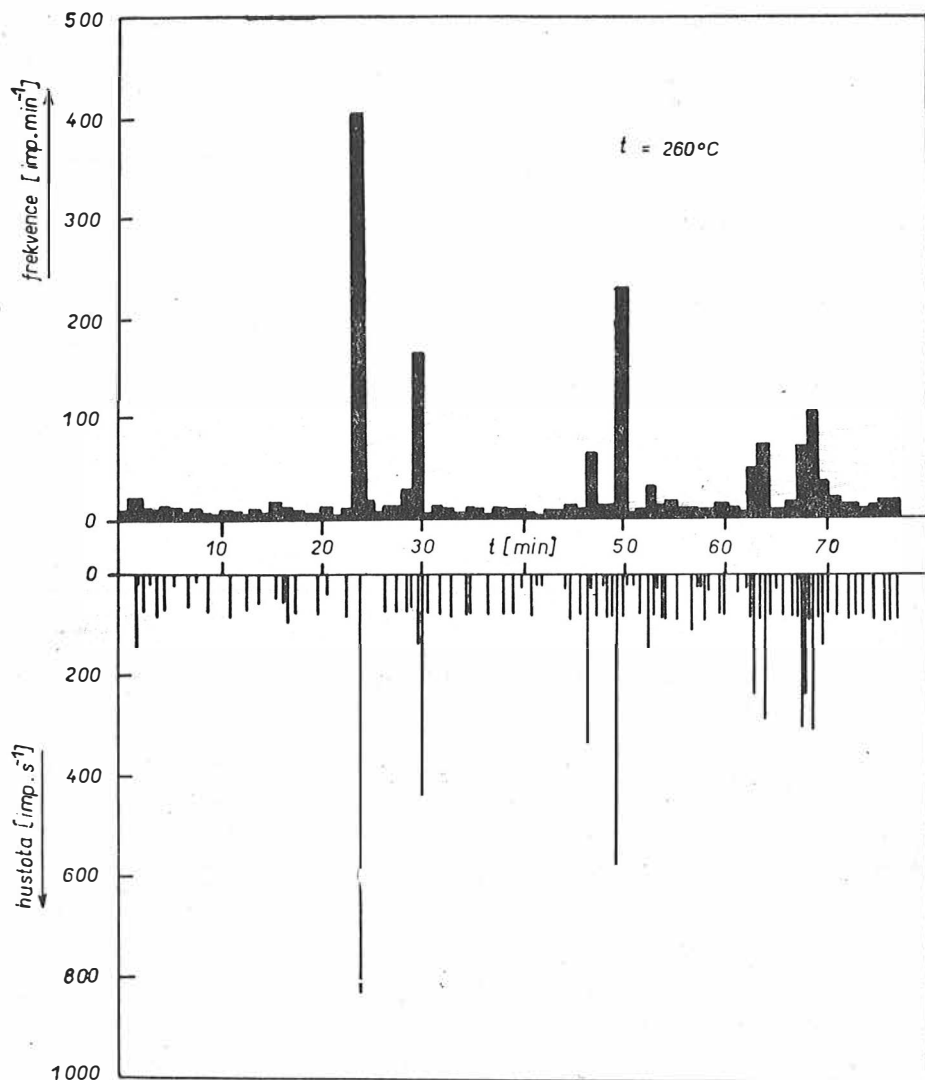
Měření profilu, rozptylu světla a prostupu světla skýtají značné výhody vyhodnocování. Nejenom že šetří manuální práci, ale poskytují přímo integrální porovnávací hodnoty. U všech metod lze získat možnou a odpovídající lokalizaci zkoumaného pole, hustoty trhlinek na menším rozsahu povrchu. S určitým počtem takových výsledků lze tak činit závěry (i bez počítání na mikroskopických snímcích) o rozdílném rozložení trhlinek na povrchu skla.

### Akustická emise

Akustická emise nastává prakticky při všech pochodech, při nichž se uvolňuje nashromážděná elastická energie v omezeném čase. Dochází k ní tedy také při vzniku trhlinek ve skle a při jejich růstu. Lze proto očekávat nárazová („burst“) emisní spektra.

K měření a registraci signálů akustické emise při tvorbě trhlinek bylo postaveno zařízení, sestávající z měřicího měniče, zesilovače, počítače, měřiče hustoty impulsů, kontrolního oscilografu, zapisovače X—Y a tiskárny výsledků. Při těchto zkoumáních byly měřeny a registrovány frekvence a hustoty signálů.

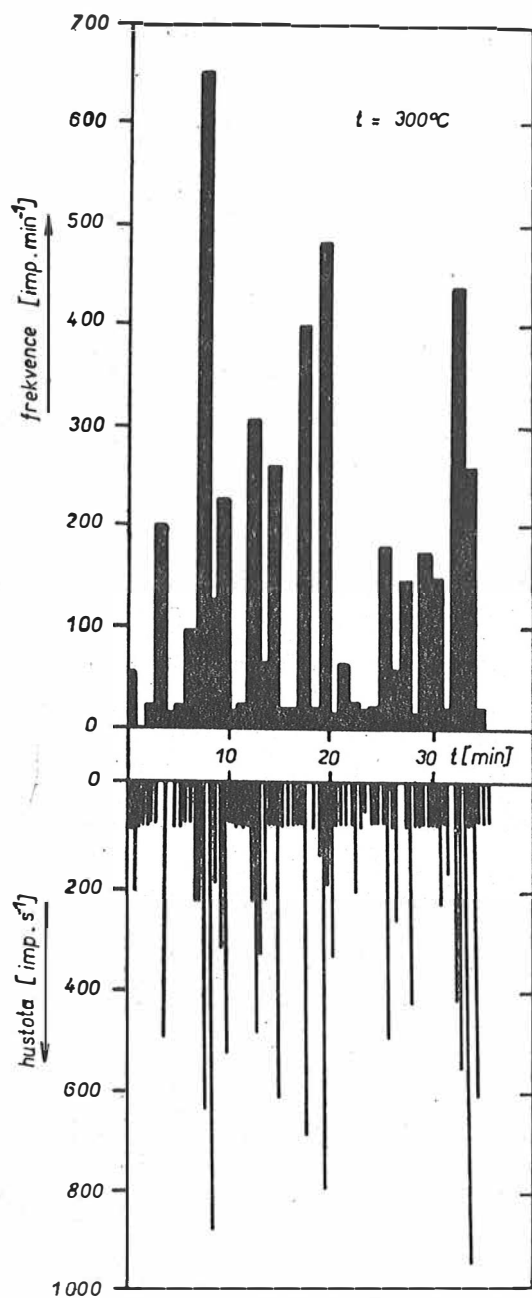
Frekvence signálů pod 5 kHz byly odfiltrovány. Registrační měřič hladiny impulsů musel být nastaven tak, aby byly vyloučeny rušivé signály. Tím přirozeně vzniká nebezpečí zániku slabých signálů. Na obrázku 9 jsou frekvence a hustoty impulsů plochého skla Torgau v závislosti na době difúze při nižší a vyšší teplotě. Již po krátké době působení byly registrovány výrazné signály akustické emise. Růst mikrotrhlinek při překročení molekulových sil nastává tedy již při malých hloubkách difúze. Z diagramů závislosti frekvencí a hustot impulsů



Obr. 9a.

na čase lze vidět časově stejnoměrnou tvorbu trhlinek. Přitom se potvrzuje (na základě větších frekvencí impulsů pro jednotlivé trhlinky resp. lokální soustavy trhlinek) růst skokem, a tím i uvolnění nahromaděné elastické energie, které je spojeno se zmenšováním povrchových tahových napětí v této oblasti.

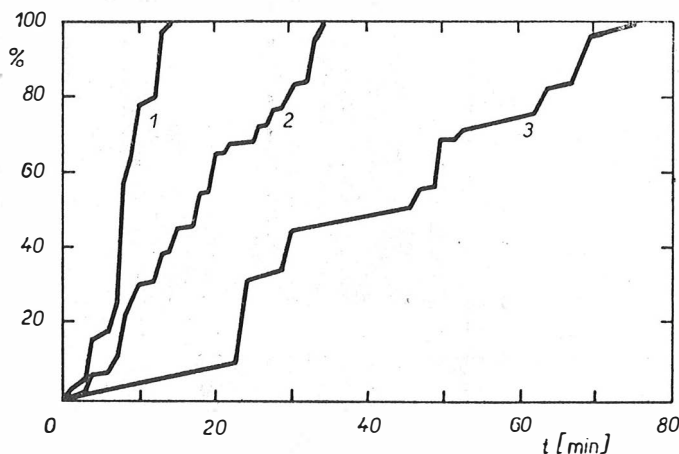
Při větších rychlostech difúze následkem vyšší teploty dochází k růstu trhlinek, indukovanému tahovým napětím, a to ve značně kratší době a se značně větší hustotou impulsů (obr. 9b). Součtové křivky četnosti vztažené na celkový součet impulsů při 260 °C (1 a 3 na obr. 10) ukazují, že byl při 300 °C za 14 minut spočítán stejný počet impulsů jako při 260 °C za 60 minut. Velmi rozdílná účinnost i geometrie přítomných koncentrací napětí zamezují růst trhli-



Obr. 9b.

Obr. 9. Frekvence impulsů a hustota impulsů v závislosti na době působení solné lázně pro teploty difúze  $260^\circ\text{C}$  (9a) a  $300^\circ\text{C}$  (9b). Již po krátké době jsou přítomny výrazné emisní signály.

nek teprve při překročení určité doby difúze (jak by se dalo např. předpokládat podle mikroskopické viditelnosti rozšířených trhlinek teprve po 30 min. při 260 °C u lahvového skla Torgau). Přes dobře viditelné a značné snížení průhlednosti po omýtí vodou k odstranění zbytku solí — což bylo dosud považováno za přírůstek hustoty trhlinek — nebyly emitovány při působení vody žádné dodatečné signály. K mikroskopickému přezkoušení byly proto vzorky skla po difúzi v tavenině solí zbaveny zbytků solí bez omývání vodou, pak zlomeny a na jednu polovinu bylo působeno vodou. Bílý neprůhledný vzorek, na nějž působila voda a relativně dobře průhledný vzorek, na nějž voda nepůsobila, měly přibližně stejnou hustotu trhlinek (obr. 11b). To rovněž potvrzuje, že účinkem vody se nezvyšuje počet trhlinek. Voda vnikající do přítomných vertikálních a horizontálních trhlinek (po působení vody nebo účinkem vlhkého vzduchu podporovaným hygroskopickými zbytky solí) způsobuje značný vzrůst rozptylu světla, a tím i „bílé zbarvení skla“.



Obr. 10. Sumární křivky četnosti pro frekvence impulsů [%] v závislosti na době působení solné taveniny.

- 1 — Teplota opracování 300 °C, vztaženo na počet impulsů při 260 °C po 60 minutách (100%).
- 2 — Teplota opracování 300 °C, vztaženo na počet impulsů při 300 °C po 35 minutách.
- 3 — Teplota opracování 260 °C, vztaženo na počet impulsů při 260 °C po 60 minutách.

## ZÁVĚR

Pevnost skla je určena především účinností a hustotou center koncentrace napětí zatíženého vzorku. Známé zkušební postupy stanovení pevnosti křehkých látek spočívají v tom, že se zatíží zkoušené tělísko na celém povrchu nebo jen na malém jeho rozsahu tahovým napětím. Protože je pevnost v tahu skla podstatně menší než pevnost v tlaku, vychází lom ze „slabých míst“ povrchu skla v oblasti maximální účinnosti tahového napětí (vnější zatížení, koncentrace napětí). Totéž platí pro výměnu iontů  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ . Vznik trhlinek ovšem nastává ve velmi tenké difúzní vrstvě.

Při stejnoměrné výměně iontů na celém povrchu rostou mikrotrhlinky do viditelných rozměrů z původních míst koncentrace napětí. Časový vznik za velmi konstantních podmínek pokusu a hustota trhlinek umožňují relativní předpověď pro pevnostní chování povrchových oblastí skla. Pomocí tohoto způsobu výměny iontů

lze činit závěry, k jakým nemohou vést konvenční metody zkoušení pevnosti. Předpokladem jsou chemicky homogenní povrchy (stejná difúzní konstanta), žádná předběžná změna poměrů napětí následkem změn chemického složení (např. nelze činit žádné závěry o pevnosti chemicky zpevněných skel) a velmi přesné stanovení a dodržení parametrů pokusu. Tyto požadavky, které nejsou vždy dány a realizovány, omezují použitelnost tohoto postupu. Popsaná metoda může být důležitým doplněním dosavadních zkoušek pevnosti pro různé záměry řešení.

#### Literatura

- [1] Ernsberger P. M.: Proc. Roy. Soc. 257A, 213 (1960).
- [2] Ernsberger F. M.: ve sborníku: VI. Internat. Congress on Glass, Washington 1962.
- [3] Schnapp J. D.: Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller Universität, Jena, Math.-Nat. R. 25, 723 (1976).
- [4] Jochmann D.: Untersuchungen zur Kerbstellenverteilung an Glasoberflächen. Dipl. práce, FSU Jena (1975).
- [5] Kolitsch A., Richter E., Hinz W.: Silikattechn. 29, 73 (1978).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТРЕЩИН НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ, ВЫЗВАННОГО ОБМЕНОМ ИОНОВ $\text{Na}^+/\text{Li}^+$

Юрген Дитер Шнапп, Губтгард Горн

Университет им. Фридриха Шиллера, Йена, ГДР

Для исследования возникновения микротрещин на поверхности стекла пользовались листовым стеклом Торгау и аппаратным стеклом Гелберг и Гаселбах. Применяли метод, предлагаемый Эрнсбергером для образования поверхностного напряжения на растяжение обменом ионов  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  из расплава смеси  $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$  в эвтектическом отношении. При температурах диффузии 235 и 260 °C ионы  $\text{K}^+$  принимают участие в диффузии только пренебрежительно. Образовавшиеся напряжения на растяжение, которые сосредотачиваются вокруг первоначальных микротрещин в стекле, вызывают их рост, причем сначала достигают „видимых“ размеров только в наиболее эффективных центрах напряжения и только позднее возникают вторичные трещины, однако которые могут возникнуть даже по другим причинам. Для рассматривания общего явления пользовались сканирующим электронным микроскопом, абсорбцией и диффузией света, оптическим микроскопом, профилографом и методом акустической эмиссии. Показалось, что применяемые методы предоставляют весьма хорошую возможность более глубокого понимания кинетики образования, роста и структуры трещин. С помощью сканирующего электронного микроскопа было доказано, что кроме контракции в параллельном направлении с поверхностью стекла происходит также ортогональное смещение массы и что возникает чешуйчатый характер структуры трещин, который является свидетельством их постепенного образования и роста. С помощью оптического микроскопа и механического профилографа установили как структуру, так и среднюю шероховатость поверхности. Так как трещины на поверхности стекла вызывают диффузионное рассеяние, а в результате того пониженное пропускание прямого света, проводили измерение рассеяния под углом 88°; полученные результаты находятся в хорошем согласии с понижением пропускания света. На основании приводимых методов можно с успехом исследовать образование трещин только тогда, когда они заметны оптическим микроскопом. Для исследования общей кинетики образования и роста трещин пользовались методом акустической эмиссии, при которой отфильтровывали частоту сигналов ниже 5 кГц — устранение шума. Было доказано, что уже после краткого времени полного обмена, т. е. при небольших глубинах диффузии, регистрируются резкие акустические сигналы эмиссии. При более высоких температурах диффузии происходит рост трещин в существенно кратчайшее время и со значительно большей частотой импульсов. Однако промывка остатков соляной ванны водой, когда происходит значительное по-

вышение рассеяния света, не дает акустические сигналы; следовательно, дело не заключается в повышении количества или увеличении роста трещин, но в оптическом действии воды, проникающей в уже образовавшиеся шрецины. Это было доказано даже с помощью оптического микроскопа.

Временное образование трещин при постоянных условиях эксперимента и их частотность, установленные с помощью приводимых методов, предоставляют возможность относительно предсказать прочностное поведение поверхностных областей стекла и принимать выводы, что нельзя проводить с применением обычных методов исследования прочности стекла.

- Рис. 1. Изменения пропускания света под действием соляного расплава, содержащего ионы  $\text{Li}^+$ , на листовое стекло Торгау в зависимости от времени действия при температурах 235, 270 и 300 °C. (Для улучшения видимости применяли черно-белую подкладку.)
- Рис. 2. Съемки РЭМ несовершенно образовавшихся трещин после непродолжительного времени действия соляного расплава. „Зародыши трещин“ имеют значительную длину.
- Рис. 3. Съемки РЭМ структуры чешуек поверхности стекла после действия соляного расплава, содержащего ионы  $\text{Li}^+$ . Хорошо заметно смещение „чешуек“ перпендикулярно к поверхности стекла.
- Рис. 4. Съемки РЭМ грани излома, предоставляющие более заметное изображение чешуйчатой структуры и продолжение трещиноватой структуры под поверхностью стекла. Исходная поверхность стекла находится на рисунках в верхней части, в нижней части заметна перпендикулярная к ней и позднее образовавшаяся поверхность излома. Ясно можно различать горизонтальное и вертикальное образование трещин. После устранения „чешуек“ (4b) заметно продолжение трещины в подкладке.
- Рис. 5. Съемки РЭМ трещин, образовавшихся обменом ионов  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ . При сравнительно небольшой ширине трещин их глубины невелики. Морфологическая структура основы трещины (5b) является свидетельством временной последовательности образования трещин. Трещина на съемке 5b в направлении слева сверху вниз с центр образовалась раньше и впоследствии значительно расширилась.
- Рис. 6. Профилограммы поверхностей стекла после распределенного действия соляной ванны при температуре 235 °C (запись с помощью профилографа ME 10).
- Рис. 7. Относительная интенсивность рассеянного света  $I_{\text{ср}} : I_{\text{с0}}$  ( $\Phi = 88^\circ$ ) для разного времени действия соляного расплава при температуре 235 °C. Имеющиеся кольца дают представление о структурах трещин, видимых в оптическом микроскопе (увеличение микроскопа 250 : 1) для установленного времени действия соляного расплава.
- Рис. 8. Пропускание света в зависимости от длины волны с временем действия соляного расплава в качестве параметра (измерение в отношении к воздуху).
- Рис. 9. Частота импульсов и плотность импульсов в зависимости от времени действия соляного расплава для температур диффузии 260 °C (9a) и 300 °C (9b). Уже после непродолжительного времени присутствуют резкие эмиссионные сигналы.
- Рис. 10. Суммарные кривые повторяемости для частоты импульсов в зависимости от времени действия соляного расплава; 1 — температура переработки 300 °C, в отношении к числу импульсов при температуре 260 °C после 60 мин. (100 %), 2 — температура переработки 300 °C, в отношении к числу импульсов при температуре 300 °C после 35 мин., 3 — температура переработки 260 °C, в отношении к числу импульсов при температуре 260 °C после 60 мин.
- Рис. 11. Результат действия воды на плотность трещин после ионного обмена  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ : а) видимое невооруженным глазом (подкладка светлой и темной поверхности), б) видимое с помощью микроскопа. После ионного обмена в соляном расплаве, содержащем  $\text{Li}^+$ , проводили излом образца стекла и одну половину промыли водой. Несмотря на то, что можно заметить различие закалки (11b), на микросъемке (11с) не изменяется ни структура трещин, ни их плотность. Видимая закалка вызывается оптическими явлениями под „чешуйками“, хорошо заметными на микросъемке, и вероятно вызванными проникающей водой.

A STUDY OF THE FORMATION OF SURFACE CRACKS  
DUE TO TENSILE STRESS CAUSED BY Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> ION EXCHANGE

Jürgen Dieter Schnapp, Gubthard Horn

*Friedrich-Schiller-Universität, Sektion Technologie für den wissenschaftlichen Gerätebau, Jena, GDR*

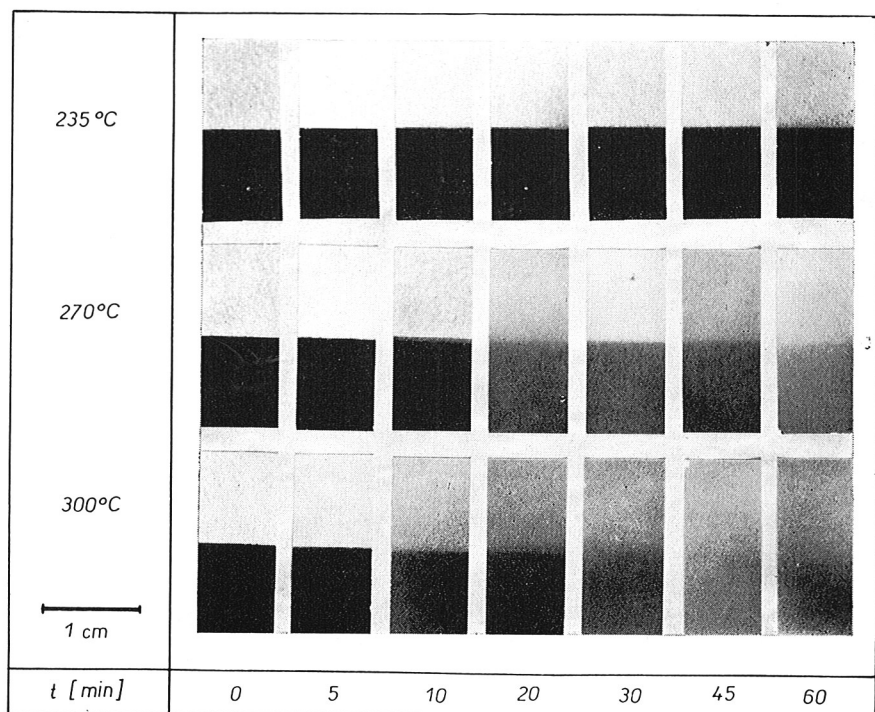
The formation of surface microcracks was studied on the Torgau sheet glass and on the Gehlberg and Heselbach chemical glass. Use was made of the method suggested by Ernsberger for producing surface tensile tension by Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> ion exchange from melt of LiNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> in an eutectic ratio. At the diffusion temperatures of 235 and 260 °C the K<sup>+</sup> ions take only a negligible part in the diffusion. The resulting tensile stress, concentrating around the original microcacks in glass, brings about their growth, while at first increasing the „visible“ dimensions solely at the most efficient stress centres and only later on producing secondary cracks that may also be of another origin. The phenomenon was evaluated by the scanning electron microscope, by absorption and diffusion of light, with the optical microscope, with a profilograph and by the acoustic emission method. The methods employed were found to supplement well each other and permit the formation and growth kinetics, as well as the crack structure to be studied to a greater depth. The scanning electron microscope has revealed that in addition to shrinkage parallel to the glass surface the mass is likewise shifted orthogonally and that the scaly crack structure implies a certain time sequence of their formation and growth. The surface structure and its mean roughness were determined by means of the optical microscope and the mechanical profilograph. As the surface cracks bring about diffusive dispersion and thus losses in direct light transmission, dispersion was measured at an angle of 88 deg. and yielded a satisfactory agreement with the reduced light transmission. The methods allow to study formation of cracks insofar as they are perceptible under the optical microscope. The actual crack formation and growth kinetics was therefore studied by the acoustic emission method while filtering off the signals below 5 kHz (noise elimination). It has been proved that within an already short period of ion exchange, i.e. at low diffusion depths distinct acoustic emission signals can be recorded. At the higher diffusion temperatures the cracks grow within substantially shorter periods of time at a considerably higher pulse density. Washing off the residual salt bath with water, which produces considerable increase in light dispersion, did not provide any acoustic signals; the number of cracks does not therefore increase nor do they grow, the effect being due to water which has penetrated the cracks that had already formed. This conclusion has also been proved correct by means of the optical microscope.

The crack formation in terms of time under constant experimental conditions and the crack density established by the methods employed facilitate relative predicting of the strength behaviour of the surface regions of glass and formulation of conclusions that cannot be made on the basis of conventional strength testing methods.

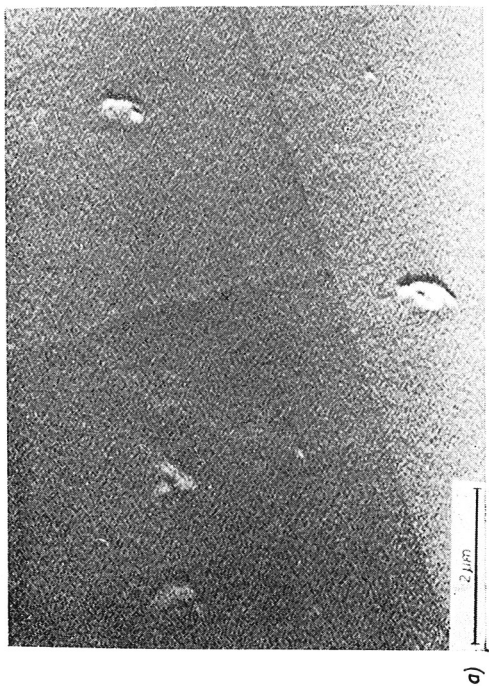
- Fig. 1. The change in light transmission due to salt melt containing Li<sup>+</sup> ions on Torgau sheet glass in terms of time at 235 °C, 270 °C and 300 °C respectively. (The black-white background employed for better visibility).*
- Fig. 2. SEM micrographs of imperfectly developed cracks after short-term exposure to salt melt. The „crack nuclei“ are already of considerable length.*
- Fig. 3. Scanning electron micrographs of glass surface scaly structure after exposure to salt melt containing Li<sup>+</sup> ions. The shift of the „scales“ perpendicularly to the glass surface is well discernible.*
- Fig. 4. Scanning electron micrographs of a fracture edge showing the scaly structure and continuation of the cracked structure below the glass surface. The original glass surface is shown in the top while below there is the perpendicular and more recently formed fracture surface. The horizontal and vertical crack formation is well distinguishable. Having removed the scales (4b) the crack continuation in the basis is visible.*
- Fig. 5. Scanning electron micrographs of cracks caused by Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> ion exchange. At relatively large crack widths their depths are small. The morphological structures of the crack base (5b) indicate to chronologically gradual crack formation. The crack in Fig. 5b passing from top left to the middle was formed before the open crack. Subsequently it has been markedly widened.*
- Fig. 6. Profilograms of glass surface after stepped up exposure to salt bath at 235 °C (recorded with the ME 10 profilograph).*
- Fig. 7. Relative diffused light intensity  $I_{s,upr} : I_{s,0}$  ( $\Phi = 88$  deg.) for various times of exposure*

to salt bath at 235 °C. The plotted circles are similar to crack structures visible under the optical microscope (magn. 250:1) for the given time of exposure to salt melt.

- Fig. 8. Light transmission in terms of wavelength and the time of exposure to salt bath as a parameter (measurement relative to air).
- Fig. 9. Pulse frequency and density in terms of the time of exposure to salt bath at diffusion temperatures of 260 °C (9a) and 300 °C (9b). Distinct emission signals were present already within a short period of time.
- Fig. 10. Summary rate curves for pulse frequencies vs. time of exposure to salt melt;  
 1 — Treatment temperature 300 °C, related to pulse rate at 260 °C after 60 minutes (100%).  
 2 — Treatment temperature 300 °C, related to pulse rate at 300 °C after 35 minutes.  
 3 — Treatment temperature 260 °C, related to pulse rate at 260 °C after 60 minutes.
- Fig. 11. The effect of water on crack density after  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  ion exchange;  
 a) visual observation (on a black-white background), b) microscopic examination.  
 After ion exchange in  $\text{Li}^+$ -containing salt bath the glass sample was broken and one half washed with water. In spite of this the difference in turbidity is well discernible (11b) and neither crack structure nor their density is changed on the micrographs (11c). The visible turbidity is due to optical effects arising under the „scales“ well discernible on the micrograph, and obviously caused by penetrating water.

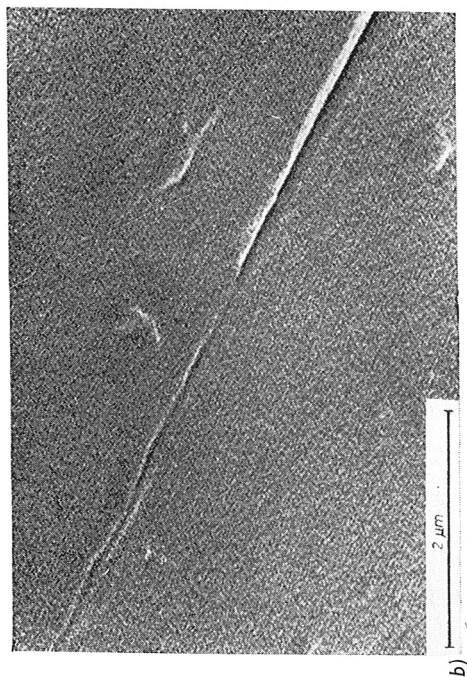


Obr. 1. Změna prostupu světla účinkem solné taveniny obsahující ionty  $\text{Li}^+$  na ploché sklo Torgau v závislosti na době působení při teplotách 235, 270 a 300 °C. (K lepší viditelnosti podloženo černo-bílou plochou).

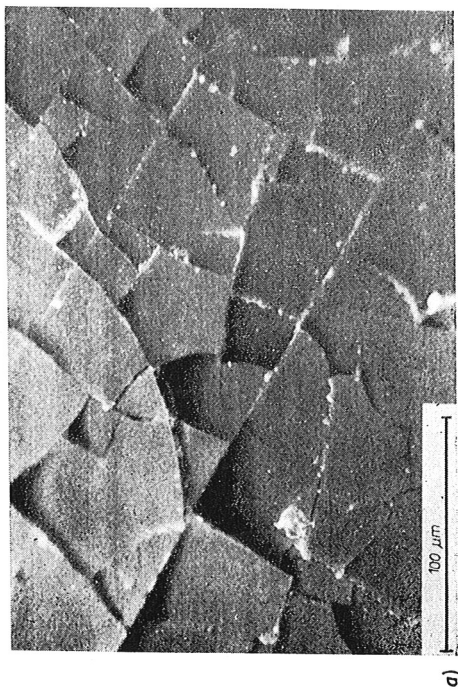


a)

Obr. 2. Snímky REM nedokonalé vyvinutých trhlinek po krátkých dobách působení solné taveniny. „Zárodný trhlinek“ mají již značnou délku.

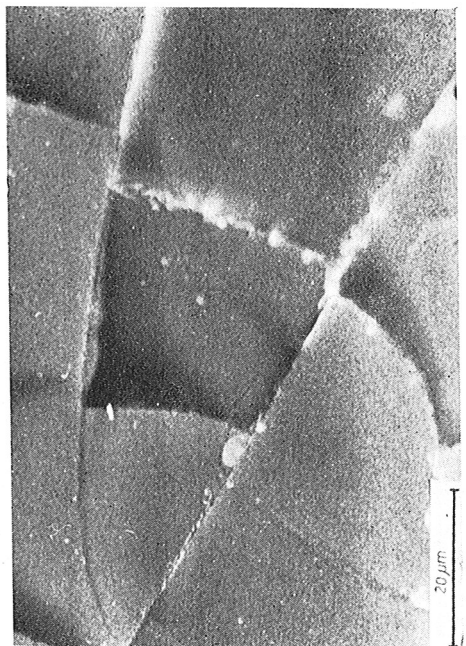


b)



a)

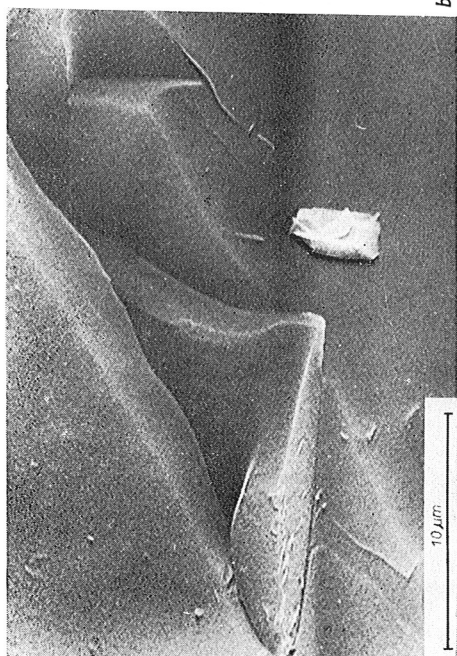
Obr. 3. Snímky REM struktury šupinek povrchu skla po působení solné taveniny obsahující ionty  $Li^+$ . Je zřetelné vidět posunutí „šupinek“ kolmo k povrchu skla.



b)

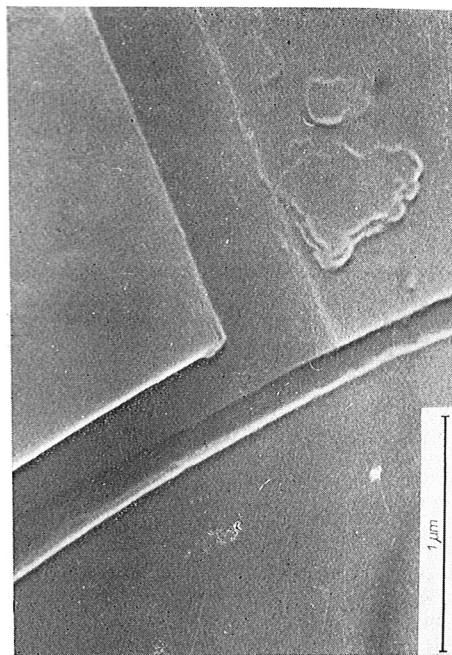


a)

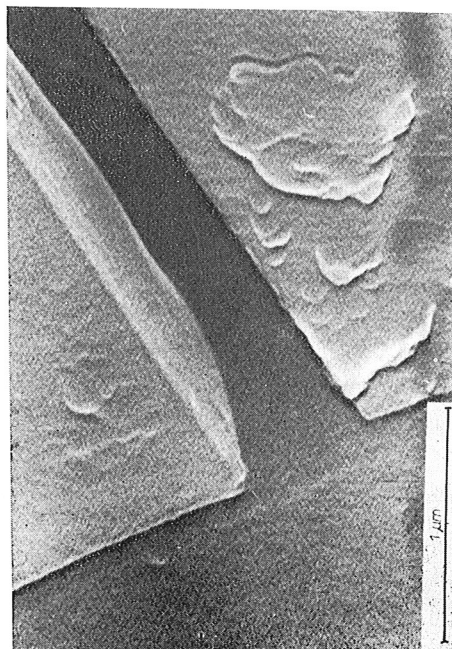


b)

Obr. 4. Snímky REM lomové hrany pro zřetelnějšího zobrazení šupinkovitě struktury a pokrácování trhlínkovité struktury pod povrchem skla. Původní povrch skla je na obrázcích nahoře a dole je vidět na něj kolmá a později vzniklá lomná plocha. Zřetelně lze rozeznat horizontální a vertikální tvorbu trhlínek. Po odstranění „šupinky“ (4b) lze rozeznat pokrácování trhlínky v podkladu.

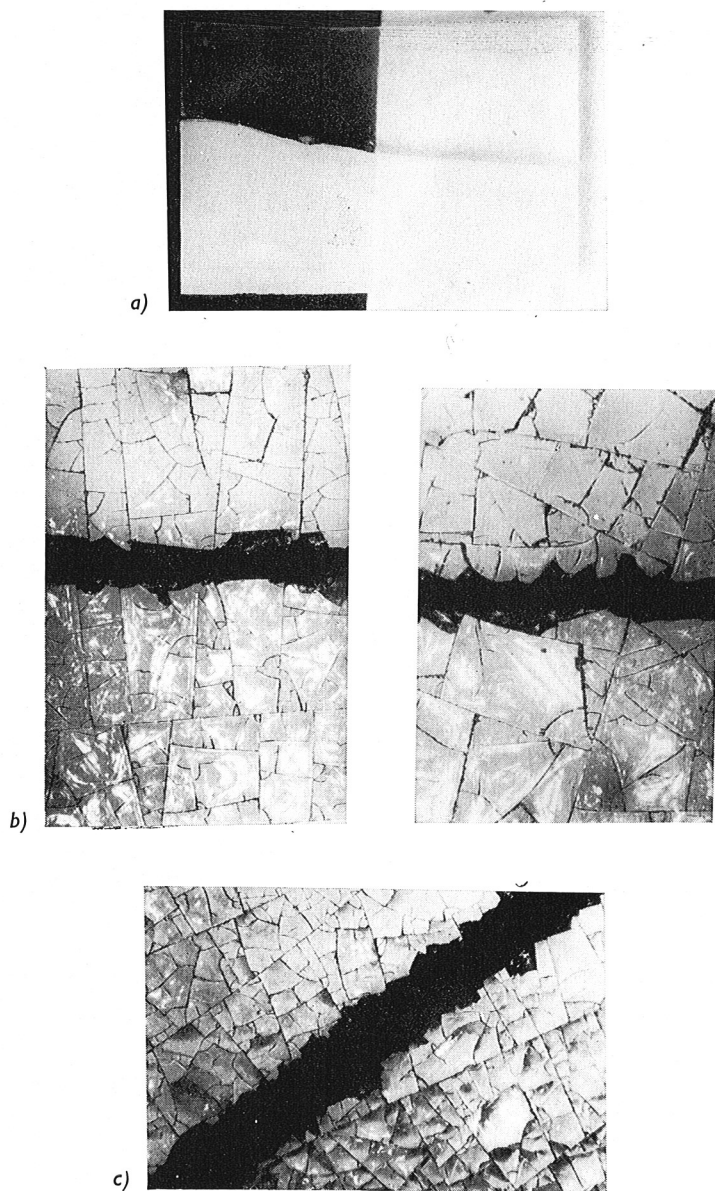


a)



b)

Obr. 5. Snímky REM trhlínek vzniklých iontovou výměnou  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ . Při poměrně velkých šířkách trhlín jsou jejich hloubky malé. Morfologické struktury základu trhlínky (5b) poukazují na časové po sobě následující tvorbu trhlín. Trhlína v obr. 5b směřující zleva nahoře dolů do středu vznikla před trhlínou vyúsťící. Dodatečně se značně roztáhla.



Obr. 11. Účinek působení vody na hustotu trhlinek po iontové výměně  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ ; a) vizuální pozorování (podloženo světlou a tmavou plochou), b) mikroskopické pozorování. Po výměně iontů v solné tavenině obsahující  $\text{Li}^+$  byl vzorek skla zlomen a jedna polovina byla omyta vodou. Přesto že lze zřetelně pozorovat rozdíl zákalu (11b), nemění se na mikroskopickém obraze (11c) ani struktura trhlín, ani jejich hustota. Viditelný zákal je působen optickými jevy pod „šupinkami“, dobře viditelnými na mikroskopickém obraze, a zřejmě způsobenými vnikající vodou.