

# MĚŘENÍ NAPĚTÍ A TLOUŠŤKY POVRCHOVÉ TLAKOVÉ VRSTVIČKY ZPEVNĚNÝCH SKEL STRATOREFRAKTOMETREM A POLARIZAČNÍM MIKROSKOPEM

VLADIMÍR NOVOTNÝ

Státní výzkumný ústav sklářský, Škroupova 957, 501 92 Hradec Králové

Došlo 20. 10. 1982

*Byly porovnány výsledky měření napětí a tloušťky povrchové tlakové vrstvičky chemicky zpevněných skel stratorefraktometrem a polarizačním mikroskopem pro 5 typů skel. Byly určeny podmínky, za nichž lze měření stratorefraktometrem provádět, a rozdíly mezi hodnotami naměřenými porovnávanými metodami. Z pozorování vyplývá, že stratorefraktometrická metoda, kterou lze proměřovat velké nerozřezané vzorky, je rychlejší a méně pracná, avšak méně univerzální než měření v polarizačním mikroskopu.*

## ÚVOD

Trvalé napětí na povrchu skel zpevněných výměnou iontů a tloušťka jejich povrchové tlakové vrstvičky se obvykle měří polarizačním mikroskopem na tenkých příčných výbrusech (tloušťky cca 0,3 mm), ponořených do vhodné imerzní kapaliny.

K usnadnění tohoto měření byl výzkumným oddělením firmy Saint—Gobain zkonstruován přístroj, zvaný stratorefraktometr [1]. Princip stratorefraktometru, jeho popis a postup při měření jsme publikovali v časopise Optika a jemná mechanika [2].

Výhodou stratorefraktometru proti měření v polarizačním mikroskopu je, že:

1. není nutné zhotovovat výbrusy,
2. měření se provádí na celých, nerozřezaných vzorcích libovolné velikosti.

Při stanovení tloušťky tlakové povrchové vrstvičky stratorefraktometrem se obvykle používá přibližná metoda, jejíž nepřesnost stoupá s klesající tloušťkou vrstvy [2, 3]. Naopak, při měření v polarizačním mikroskopu je naměřená hodnota napětí na povrchu ovlivněna tím, že vzorek je nutné předem rozřezat a zhotovit tenký výbrus.

Provedli jsme proto řadu měření s cílem porovnat hodnoty stanovené stratorefraktometrem a polarizačním mikroskopem, a to na vzorcích zpevněného plochého skla, kde se obě metody nejčastěji používají. Přitom jsme se zaměřili na ty teplotní oblasti a intervaly zpracování, které jsou z technologického hlediska nejdůležitější. V tomto článku jsou uvedeny výsledky této práce včetně souhrnu našich dosavadních poznatků z měření se stratorefraktometrem.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### Vzorky

Převážnou část měření jsme prováděli na vzorcích z plochého tabulového skla Fourcault tloušťky 2 mm, popř. 3 mm. Destičky z tohoto skla plochy 100 × 100 mm jsme podrobili zpevnění iontovou výměnou v lázni roztaveného KNO<sub>3</sub>. Teplotu lázně jsme u jednotlivých sérií vzorků měnili v rozmezí od 350 °C do 535 °C, dobu

zpracování od 2,5 minut do 16 hodin. V souladu s tím se měnilo napětí na povrchu zpevněných vzorků od 55 do 625 MPa a tloušťka jejich povrchové zpevněné vrstvy od 2 do 50  $\mu\text{m}$ . U vzorků zpracovávaných při teplotě  $\geq 450^\circ\text{C}$  se při delších dobách zpracování projevovala ve zpevněné vrstvičce relaxace napětí.

Část vzorků plochého skla jsme zpevnili za obdobných teplot a dob zpracování, jak je uvedeno v 1. odstavci, v lázni  $\text{KNO}_3$  s různými přísadami ( $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ , práškový  $\text{Al}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3 + \text{CuCl}$ ,  $\text{AgNO}_3 + \text{KBF}_4$ , mletý písek, mletý písek +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mleté sklo, bentonit).

V menším rozsahu jsme provedli měření na vzorcích ohýbaného plochého skla Fourcault, a na plochých vzorcích fotochromatického skla, svařečského skla Svar a borokřemičitého skla Simax, které jsme za tím účelem zpevnili v lázni  $\text{KNO}_3$  v rozmezí teplot 400 až  $500^\circ\text{C}$  a dob zpracování 1 hodina až 16 hodin.

Tabulka I

Chemické složení vzorků skel podle analýzy SVÚS Hradec Králové (hmot. %)

Složka	Typ skla			
	tažené tabulové Fourcault	fotochromické	svařečské Svar	borito- křemičité Simax
$\text{SiO}_2$	72,6	53,5	67,4	81,1
$\text{B}_2\text{O}_3$	—	15,8	0,8	12,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,1	9,0	3,0	2,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,07	—	—	0,07
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	—	—	9,0	—
$\text{BaO}$	—	6,5	—	0,1
$\text{CaO}$	7,2	—	3,5	0,5
$\text{MgO}$	4,0	—	—	0,1
$\text{PbO}$	—	4,3	—	—
$\text{Na}_2\text{O}$	14,8	3,0	15,9	3,6
$\text{K}_2\text{O}$	0,3	1,4	—	0,3
$\text{Li}_2\text{O}$	—	2,3	—	—
$\text{ZnO}$	—	—	0,4	—
$\text{CoO}$	—	—	0,03	—
$\text{ZrO}_2$	—	1,9	—	—
$\text{CuO}$	—	0,03	—	—
$\text{Ag}$	—	0,25	—	—
$\text{Cl}$	—	0,5	—	—
$\text{Br}$	—	0,5	—	—
$\text{Ag}_2\text{S}$	—	0,05	—	—
$\text{F}$	—	1,0	—	—

Možnost stanovení tloušťky tlakové vrstvy a tlakového napětí na povrchu tepelně tvrzených skel jsme ověřili proměřením vzorků tvrzených plochých skel Fourcault tloušťky 5,0 mm a 9,5 mm.

Celkem jsme proměřili 180 vzorků.

#### Metodika měření stratorefraktometrem

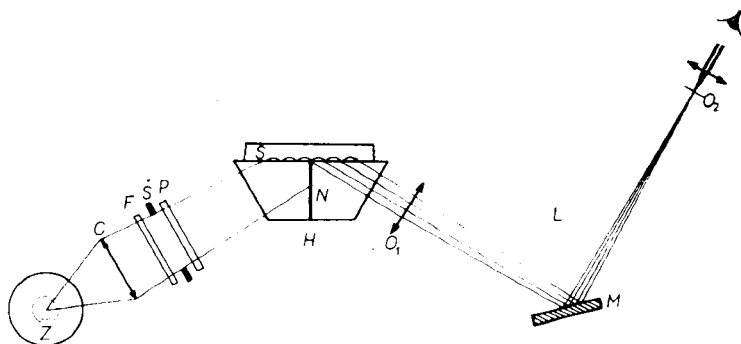
Měření jsme prováděli na celých, nerozřezaných vzorcích.

Schéma stratorefraktometru je na obr. 1, fotografie stratorefraktometru firmy Saint—Gobain, který jsme používali, je na obr. 2.

Tabulka II

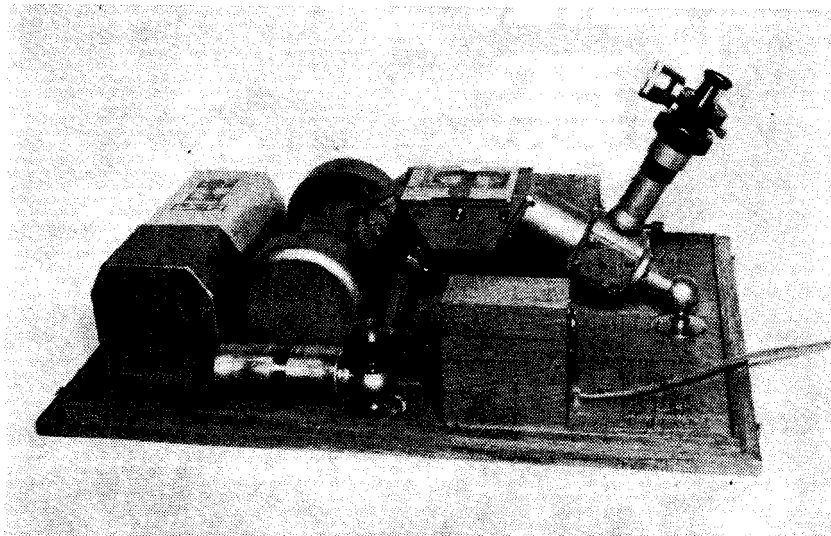
Některé fyzikální vlastnosti vzorků skel

Veličiny	Rozměr	Typ skla			
		tažené tabulové Fourcault	fotochro- mické	svařečské Svar	borito- křemičité Simax
Střední lineární součinitel délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{20-300\text{ }^\circ\text{C}}$	[K <sup>-1</sup> ]	8,9 · 10 <sup>-6</sup>	5,7 · 10 <sup>-6</sup>	9,2 · 10 <sup>-6</sup>	3,2 · 10 <sup>-6</sup>
Dilatometrická transformační teplota $t_D$	[°C]	535	482	487	540
Dilatometrický bod měknutí	[°C]	560	532	520	592
Index lomu $n_D$	—	1,52	1,52	1,52	1,47
Fotoelastická konstanta $B$	[MPa <sup>-1</sup> ]	2,5 · 10 <sup>-6</sup>	2,5 · 10 <sup>-6</sup>	2,5 · 10 <sup>-6</sup>	3,7 · 10 <sup>-6</sup>
Poissonova konstanta	—	0,22	—	—	0,22



Obr. 1. Schéma refraktometru; Z — rtuťová výbojka, C — kondenzor, F — monochromatický filtr, S — štěrbiná, P — polarizátor, H — hranol, N — neprůhledná vrstva, S — vzorek, L — lomený dalekohled, O<sub>1</sub> — objektiv, M — zrcadlo, O<sub>2</sub> — okulár s mikrometrickým šroubem.

Vzorek jsme položili na hranol přístroje, na nějž jsme předem nanесли imerzní kapalinu. Jako nejvýhodnější se nám osvědčil benzyl-alkohol ( $n_D = 1,538$ ). Okulárem přístroje jsme pozorovali soustavu vzniklých interferenčních proužků. Spočetli jsme je a mikrometrem určili vzdálenosti interferenčních proužků, potřebné k dalším výpočtům. (Bližší popis postupu při měření viz [2]).



Obr. 2. Stratorefraktometr zhotovený firmou Saint Gobain.

Tloušťku povrchové tlakové vrstvičky jsme určovali ze vztahu [4]

$$h = \frac{3 \cdot 10^{2,5} m \lambda}{8(p n_0)^{0,5}}, \quad (1)$$

kde  $h$  – tloušťka povrchové tlakové vrstvičky v  $\mu\text{m}$ ,

$m$  – počet interferenčních proužků,

$\lambda$  – vlnová délka použitého světla v  $\mu\text{m}$ ,

$p$  – vzdálenost prvního a posledního proužku, vyjádřená v dílcích stupnice mikrometru,

$n_0$  – index lomu vnitřních vrstev skla, v nichž neproběhla výměna iontů.

Ploché tabulové sklo Fourcault, fotochromické sklo a svařečské sklo mělo index lomu  $n_0 = 1,52$ , boritokřemičité sklo Simax  $n_0 = 1,47$ . Při měření jsme používali zelený monochromatický filtr o  $\lambda = 0,546 \mu\text{m}$ . Po dosazení těchto hodnot a zaokrouhlení výsledku přechází vztah (1) pro všechny uvedené typy skel na obvykle uváděný výsledný tvar [3, 4], který jsme používali k výpočtu

$$h = 53 \frac{m}{p^{0,5}}. \quad (2)$$

Měření jsme provedli vždy pro oba polarizační filtry přístroje a spočetli průměr.

Vztah (1) i (2) je odvozen za předpokladu, že gradient indexu lomu v povrchové vrstvě vzorku je konstantní a záporný, což je u skel zpevněných iontovou výměnou v poměrně dobré shodě s experimentálně nalezenými hodnotami [1].

Popsaným způsobem se tloušťka povrchové tlakové vrstvičky stanoví pouze přibližně, při čemž nepřesnost stanovení stoupá, je-li počet interferenčních proužků  $m < 10$  [3, 4]. Pro  $m < 10$  se doporučuje použít obecnou metodu, popsanou v [1, 2], jejíž nevýhodou je však jednak její podstatně větší pracnost, jednak to,

že je použitelná rovněž jen při dostatečném, blíže nedefinovaném počtu interferenčních proužků, tj. až od určité tloušťky povrchové tlakové vrstvičky (podle sdělení c. Guillemeta [4] při tloušťce vrstvičky  $>10 \mu\text{m}$ ).

Napětí na povrchu vzorku jsme určovali ze vztahu

$$\sigma = \frac{1}{B}(n_1 - n_2), \quad (3)$$

kde  $\sigma$  — napětí na povrchu v MPa,

$B$  — fotoelastická konstanta v  $\text{MPa}^{-1}$ ,

$n_1$  — index lomu povrchu skla pro světlo polarizované v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku,

$n_2$  — index lomu povrchu skla pro světlo polarizované v rovině kolmé k povrchu vzorku.

Ploché tabulové sklo má  $B = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$ , boritokřemičité sklo Simax  $B = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$ . Stratorefraktometr je konstruován tak, že vzdálenost interferenčních proužků, vyjádřená v dílcích stupnice mikrometru, odpovídá rozdílu indexu lomu  $\Delta n = 2i \cdot 10^{-5}$ , kde  $i$  = počet dílků mikrometru. Dosazením těchto hodnot přechází vztah (3) na výsledný tvar (3, 4), který jsme používali k výpočtu pro ploché sklo, sklo fotochromické a svařečské

$$\sigma = 8d, \quad (4)$$

resp. pro sklo Simax

$$\sigma = 5,4d, \quad (5)$$

kde  $\sigma$  — napětí na povrchu v MPa,

$d$  — vzdálenost mezi polohou 1. interferenčního proužku pro světlo polarizované v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku a pro světlo polarizované v rovině kolmé k povrchu vzorku, vyjádřená v dílcích bubínku mikrometru.

#### Metodika měření polarizačním mikroskopem

Ze zpevněných vzorků jsme zhotovili příčné výbrusy tloušťky cca 0,3 mm, délky 20 mm.

Výbrusy jsme ponořili do imerze dimethylfталátu ( $n_D = 1,516$ ) a měřili mikroskopem  $N_7$  firmy VEB C. Zeiss Jena. Celkové použité zvětšení bylo  $240\times$ .

Při stanovení tloušťky povrchové tlakové vrstvičky jsme pozorovali výbrus mezi zkrájeným polarizátorem a analyzátozem za použití interferenční destičky  $1\lambda$ , tj. v zorném poli barvy červené 1. řádu. Tloušťku tlakové vrstvy, projevující se dvojlomem, jsme měřili měřicím okulárem K 15. Jeden dílek bubínku okuláru se při dané sestavě rovnal  $0,5 \mu\text{m}$ .

Dráhový rozdíl polarizovaného světla, vyvolaný tlakovým napětím v povrchové difúzní vrstvičce, jsme měřili Sénarmontovou metodou, která v daném mikroskopu umožňovala odečíst dráhový rozdíl na  $\pm 6 \text{nm}$ . Tloušťku výbrusu jsme určovali mikrometrem přesně v místě měření. Stanovovali jsme maximální dráhový rozdíl ve vrstvičce, který byl obvykle u okraje výbrusu, tj. u povrchu vzorku. V případě proběhlé částečné relaxace napětí byl maximální dráhový rozdíl uvnitř povrchové difúzní vrstvičky. Přesné určení dráhového rozdílu na povrchu je po částečné relaxaci napětí obtížné.

Trvalé napětí v tlakové povrchové vrstvičce jsme vypočetli ze stanoveného měřného dráhového rozdílu pomocí známého Brewsterova vztahu

$$\sigma = \frac{X}{B}, \quad (5)$$

kde  $\sigma$  — napětí v MPa,

$X$  — měrný dráhový rozdíl v nm/cm,

$B$  — fotoelastická konstanta v MPa<sup>-1</sup>.

Pro ploché sklo, tabulové sklo Fourcault, svařečské i fotochromické sklo  $B = 2,5 \cdot 10^{-6}$  MPa<sup>-1</sup>, tedy vztah (5) přechází na tvar, který jsme použili k výpočtu

$$\sigma = \frac{X}{25}. \quad (6)$$

Pro sklo Simax  $B = 3,7 \cdot 10^{-6}$  MPa<sup>-1</sup>, tedy

$$\sigma = \frac{X}{37}. \quad (7)$$

Měření jsme provedli vždy na 3 výbrusech téhož vzorku a spočetli aritmetický průměr.

#### VÝSLEDKY

Z provedených prací vyplynulo, že tloušťka povrchové tlakové vrstvičky je stratorefraktometrem měřitelná pouze tehdy, je-li její hodnota  $\geq 3 \mu\text{m}$ . Trvalé napětí lze jím měřit ve vrstvičkách tloušťky  $> 2 \mu\text{m}$ , dostatečně přesně však rovněž až při tloušťkách  $\geq 3 \mu\text{m}$  (hodnoty tlouštěk byly stanoveny polarizačním mikroskopem). Stratorefraktometrem nelze proměřovat vzorky, u nichž proběhla úplná relaxace napětí na povrchu.

Porovnání hodnot, naměřených stratorefraktometrem a polarizačním mikroskopem na vzorcích skla Fourcault a Simax, které byly měřitelné stratorefraktometrem, je v tab. III a IV.

Význam symbolů v tabulkách:

$\bar{x}$  — aritmetický průměr naměřených hodnot,

$s_x$  — směrodatná odchylka aritmetického průměru,

$s_x$  — směrodatná odchylka jednoho měření,

$S$  — stratorefraktometr,

$M$  — polarizační mikroskop.

Vzorky skla Fourcault, zpevněné iontovou výměnou Na<sup>+</sup> z povrchu skla za K<sup>+</sup> z lázně, jsou při pozorování ve stratorefraktometru výrazně odlišné od vzorků téhož skla, zpevněných výměnou Na<sup>+</sup> z povrchu skla za Ag<sup>+</sup> z lázně: vzdálenost mezi interferenčními proužky vzorků skla zpevněného výměnou Na<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  Ag<sup>+</sup> byla v průměru 130 dílků mikrometru (rozmezí 40 ÷ 245 dílků), vzorků skla zpevněného výměnou Na<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  K<sup>+</sup> byla v průměru 50 dílků mikrometru (ro: mezi 10 ÷ 125 dílků). U vzorků zpevněných výměnou Na<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  Ag<sup>+</sup> je při větším počtu interferenčních proužků měření znesnadněno tím, že je překračován rozsah bubínku mikrometru.

Počet interferenčních proužků při stratorefraktometrickém měření byl u vzorků zpevněných výměnou Na<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  K<sup>+</sup> v průměru 5 (rozmezí 1 ÷ 11), u vzorků zpevněných výměnou Na<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  Ag<sup>+</sup> v průměru 25 (rozmezí 6 ÷ 67).

Tabulka III

Porovnávání hodnot tloušťky povrchové tlakové vrstvičky, naměřených stratorefraktometrem a polarizačním mikroskopem

Typ skla	Zpevňovací lázeň	Zpracování v lázni		Měřicí přístroj	Tloušťka tlakové vrstvičky [ $\mu\text{m}$ ]				Počet vzorků	
		rozmezí teplot	rozmezí dob		rozmezí	$\bar{x}$	$s_x$	$s_x$		
Fourcault	KNO <sub>3</sub> resp. KNO <sub>3</sub> a přísady (vyjma AgNO <sub>3</sub> a AgNO <sub>3</sub> + KBF <sub>4</sub> )	400°C až 535°C	2,5 min. až 16 h.	S	8 až 50	21,6	1,1	10	80	
				M	2 až 37	17,4	1,0	8,9		
				Rozdíl S—M	0 až 13	4,2	0,33	2,9		
	KNO <sub>3</sub> s přísadou AgNO <sub>3</sub> resp. AgNO <sub>3</sub> + KBF <sub>4</sub>	400°C až 470°C	2,5 min. až 1 h.	S	11 až 68	26,3	4,3	15		13
				M	10 až 51	22,7	3,6	11		
				Rozdíl S—M	0 až 17	3,9	1,3	4,8		
Simax	KNO <sub>3</sub>	450°C až 500°C	3 h. až 16 h.	S	14 až 27	18,2	1,8	5,5	10	
				M	1 až 10	5,2	1,3	4,0		
				Rozdíl S—M	9 až 18	13,0	1,1	3,4		

Stratorefraktometrem lze proměřovat též ohýbaná plochá skla s válcovými plochami. Ověření jsme provedli až do zakřivení o  $r = 100$  mm. Oblast kontaktu skla s hranolem přístroje po nanesení imerzní kapaliny musí být přitom široká minimálně 1,5 mm a dlouhá 2,0 mm. Ohýbaná plochá skla se sférickými plochami jaké jsou např. u brýlových ochranných skel, nelze stratorefraktometrem měřit.

Stratorefraktometrické měření je proveditelné též u plochých fotochromických a svařečských skel. U svařečských skel je toto měření obtížnější a méně přesné, neboť obraz interferenčních proužků pozorovaný okulárem je velmi tmavý. Naměřené hodnoty byly obdobné, jak je uvedeno v tab. III a IV pro ploché tabulové sklo Fourcault.

Tloušťku tlakové vrstvy na povrchu tvrzených skel nelze stratorefraktometrem

Tabulka IV

Porovnání hodnot tlakového napětí v povrchové vrstvičce, naměřených stratorefraktometrem a polarizačním mikroskopem

Typ skla	Zpevňovací lázeň	Zpracování v lázni		Měřicí přístroj	Rozmezí	Tlakové napětí v povrchové vrstvičce [MPa]			Počet vzorků	
		rozmezí teplot	rozmezí dob			$\bar{x}$	$s_x$	$s_z$		
Fourcault	KNO <sub>3</sub> , resp. KNO <sub>3</sub> a přísady (vyjma AgNO <sub>3</sub> a AgNO <sub>3</sub> + KBF <sub>4</sub> )	350°C až 535°C	2,5 min. až 16 h	S	68 až 672	386	12	110	80	
				M	58 až 454	214	8	73		
				Rozdíl S—M	10 až 475	172	10	90		
				Podíl $\frac{M}{S}$	0,29 až 0,89	0,57	0,01	0,15		
				S	24 až 576	242	66	200		10
				M	58 až 173	127	12	37		
Rozdíl S—M	—118 až 445	180	48	140						
				Podíl $\frac{M}{S}$	0,23 až 5,9	1,4	0,6	1,9		
Simax	KNO <sub>3</sub>	450°C až 500°C	3 h až 16 h	S	32 až 119	65	—	—	5	
				M	17 až 64	35	—	—		
				Rozdíl S—M	—	30	—	—		
				Podíl $\frac{M}{S}$	—	0,54	—	—		



stanovit. Měření lze sice provést, avšak u skel tloušťky 5 mm resp. 9,5 mm, kde vrstva s tlakovým napětím je tlustá cca 1 mm resp. cca 2 mm, jak vyplývá z rozložení napětí napříč tloušťkou těchto skel ([6], str. 53), vychází z měření zcela nesprávná hodnota 17 až 31  $\mu\text{m}$ , tj. 0,8 % až 3,3 %, v průměru 2,1 % skutečné tloušťky tlakové vrstvy. Rovněž tlakové napětí stanovené stratorefraktometrem na povrchu tepelně tvrzených skel neodpovídá hodnotám určeným ze stupně tvrzení těchto skel pomocí známého poměru napětí na povrchu k napětí ve střední rovině tabule ([6], str. 53). Hodnoty stanovené stratorefraktometrem byly 83 % až 204 %, v průměru 150 % hodnot určených ze stupně tvrzení.

Vzdálenost mezi interferenčními proužky při proměřování tepelně tvrzených skel odpovídala v průměru 16 dílkům mikrometru.

#### DISKUSE

Z tabulky III vyplývá, že hodnoty tloušťky tlakové vrstvičky zpevněných skel, naměřené stratorefraktometrem, jsou větší než při použití mikroskopické metody — u tabulového skla Fourcault o 4  $\mu\text{m}$ , u boritokřemičitého skla Simax o 13  $\mu\text{m}$ . Lze to vysvětlit tím, že rozmezí mezi zpevněnou vrstvičkou a vnitřkem skla se v polarizačním mikroskopu projeví až při dráhovém rozdílu 5 nm, což při používání tloušťce výbrusu 0,3 mm odpovídá u Fourcaultu napětí 6,7 MPa, u Simaxu 4,5 MPa. V souladu s tím byly pozorovány největší rozdíly — u skla Fourcault 8 až 13  $\mu\text{m}$ , u skla Simax až 17  $\mu\text{m}$  — u vzorků dlouhodobě zpevněvaných za vyšších teplot, u nichž zčásti proběhla relaxace napětí.

Hodnoty trvalého napětí, stanovené stratorefraktometrem jsou v převážném počtu případů vyšší než hodnoty naměřené v polarizačním mikroskopu (tab. IV). To odpovídá tomu, že po rozřezání vzorku, který se měřil stratorefraktometrem, a po zhotovení výbrusu pro mikroskopické stanovení dojde k poklesu napětí ve zpevněné vrstvičce. Poklesem napětí ve výbrusech zpevněných skel v závislosti na rozměrech výbrusu se zabýval Soltézs [5]. Ukázal, že při zmenšování tloušťky výbrusu  $h$  pod hodnotu  $h/d = 2,5$ , kde  $d$  = tloušťka vzorku, klesá původní napětí až na hodnotu  $\sigma(1 - \mu)$ , kde  $\mu$  = Poissonova konstanta. Tato hodnota se s dalším zmenšováním tloušťky výbrusu již nemění. K dalšímu poklesu napětí však dochází při zkracování výbrusu při délkách  $l/d < 7$ , kde  $l$  = délka výbrusu. Podle těchto údajů by při daných rozměrech výbrusů měl být poměr napětí, které jsme naměřili polarizačním mikroskopem a stratorefraktometrem roven  $1 - \mu$ , čili 0,78. Z našich měření vychází průměrná hodnota uvedeného poměru 0,57 (vyjma vzorků zpevněných výměnou  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ ). Rozdíl lze z části vysvětlit tím, že měření Soltézse [5] nebyla prováděna na tlakovém napětí na povrchu, ale na tahovém napětí ve středu vzorku a přitom jen do tloušťky výbrusu 0,5 mm.

U skel zpevněných výměnou  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+$  je sice absolutní hodnota rozdílu napětí změřeného oběma přístroji prakticky stejná jako u skel zpevněných výměnou  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  (tab. IV) poměr obou hodnot u jednotlivých měření však značně kolísá, jeho průměr je  $> 1$  a v části případů jsou výsledky stratorefraktometrického měření nižší. To je v rozporu s vlivem rozměru vzorku a výbrusu na měření, který byl uveden v předcházejícím odstavci. Proto použití stratorefraktometru pro takto zpracovaná skla není vhodné, což podporuje i to, že se při měření často překračuje rozsah mikrometru přístroje.

U fotochromického skla a svařečského skla, zpevněných výměnou  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ , byly rozdíly v hodnotách tloušťky a napětí, naměřených oběma přístroji stejné jako u skla Fourcault.

## ZÁVĚR

Stratorefraktometr je vhodný k rychlému stanovení či kontrole tloušťky tlakové vrstvičky a napětí na povrchu skel zpevněných výměnou iontů. Jeho výhodou je, že měření lze provádět na prakticky libovolně velkých vzorcích. Postup měření je snadný a rychlý.

Stratorefraktometrická metoda však není tak univerzálně použitelná jak proměřování příčných řezů v polarizačním mikroskopu:

1. Měření stratorefraktometrem lze dostatečně přesně provádět až při tloušťkách povrchové vrstvičky  $\geq 3 \mu\text{m}$ .

2. Nelze jím proměřovat vzorky, u nichž proběhla úplná relaxace napětí povrchu.

3. Proměřovat lze jen vzorky s rovným nebo nepříliš zakřiveným povrchem (jako je např. válcová plocha o poloměru  $\geq 100 \text{ mm}$ ).

4. Hranol přístroje je konstruován pro určité rozmezí indexů lomu vzorků. Pro skla o odlišném lomu by bylo nutné použít jiný hranol.

Ověřili jsme si, že stratorefraktometrem lze proměřovat kromě plochého tabulového skla též fotochromické sklo, svařečské sklo a borokřemičité sklo Simax. Hodnoty tloušťky povrchové tlakové vrstvičky jsou při stratorefraktometrickém měření větší než při mikroskopické metodě, u prvních 3 typů skel v průměru o  $4 \mu\text{m}$ , u skla Simax v průměru o  $13 \mu\text{m}$ . Rovněž hodnoty trvalého napětí v povrchové vrstvičce, stanovené stratorefraktometrem, jsou vyšší než při měření polarizačním mikroskopem, a to v průměru  $1 : 0,57$ .

Při měření lze z rozložení interferenčních proužků rozeznat, zda vzorky byly zpevněny výměnou  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  nebo  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ . Použití stratorefraktometru k měření tlakového napětí na povrchu skel zpevněných výměnou  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+$  není vhodné. Nelze jím rovněž určovat tloušťku tlakové vrstvy a trvalé napětí na povrchu tepelně tvrzených skel.

## Literatura

- [1] Guillemet C.: L'interférométrie à ondes multiples appliquée à la détermination de la répartition de l'indice de réfraction dans un milieu stratifié. (Thésés pour obtenir le titre docteur -ingénieur.) Paris, 1970, 58 s. La faculté des sciences de l'université de Paris.
- [2] Novotný V.: Optika a jemná mechanika 28, 17 (1983).
- [3] Saint-Gobain, Paris: Notice d'emploi du stratorefractomètre. 1969, 5 s.
- [4] Guillemet C.: Soukromé sdělení (1974).
- [5] Soltézs V.: Glastechn. Ber. 54, 12 (1981).
- [6] Novotný V.: Zpevňování skla. SNTL, Praha 1972, 232 s.

MEASURING THE STRESS AND THICKNESS OF THE SURFACE  
COMPRESSION LAYER OF GLASSES WITH THE  
STRATOREFRACTOMETER AND THE POLARIZATION  
MICROSCOPE

Vladimír Novotný

*State Glass Research Institute, 501 92 Hradec Králové*

The paper presents the results of comparison measurements both of permanent stress in the surface of glasses strengthened by ion exchange and of determination of thickness of the surface compression layer by means of the stratorefractometer and the polarization microscope. The experience gained by the author in stratorefractometer measurements is summarized. Most of the measurements were carried out on strengthened specimens of flat sheet glass, and some on strengt-

hened photochromic glass, glass for welder's goggles, the Simax borosilicate glass, bent sheet glass and thermally toughened sheet glass. The specimens measured on the stratorefractometer had mostly the size  $100 \times 100 \times 2$  or 3 mm, the polarization microscope measurements were performed on transversal polished sections 0.3 mm in thickness and 20 mm in length. The glass compositions are listed in Table I, some of their physical properties in Table II. The specimens were strengthened in a bath of molten  $KNO_3$  or of  $KNO_3$  with various additives.

The stratorefractometer allowed all the type of glass to be measured. However, an adequate accuracy can be achieved only when measuring compression surface layers are at least 3  $\mu\text{m}$  in thickness. It is unsuitable for measurements on specimens in which the surface stress has been completely relaxed.

The measuring results obtained with the Fourcault and Simax glass specimens, which were measurable by the stratorefractometer, are listed in Table III with respect to the compression surface layer thickness and in Table IV with that to compressive stress in the surface layer. The significance of the symbols: *S* — stratorefractometer measurements, *M* — polarization microscope measurements,  $\bar{x}$  — arithmetic mean,  $s_x$  — standard deviation of the mean value, and  $s_x$  — standard deviation.

The value of the compression surface layer thickness measured by the stratorefractometer is higher than that provided by the microscopic method, with the first 3 types of glass on the average by 4  $\mu\text{m}$ , with Simax glass on the average by 13  $\mu\text{m}$ . The values of permanent stress in the surface layer determined by the stratorefractometer are likewise higher on the average by the ratio 1 : 0.57. The distribution of interference lines allows to distinguish whether the specimens have been strengthened by the  $Na^+ \rightleftharpoons K^+$  or the  $Na^+ \rightleftharpoons Ag^+$  exchange. The use of the stratorefractometer for surface stress measurements is unsuitable in the latter instance. It also does not permit to measure the compression layer thickness and the permanent stress in the surface of thermally toughened glass.

*Fig. 1. Schematic diagram of the stratorefractometer; Z — mercury discharge lamp, C — condensing lens, F — monochromatic filter, S — slit, P — polarizer, H — prism, N — non-transparent layer, S — specimen, L — cranked telescope, O<sub>1</sub> — lens, M — mirror, O<sub>2</sub> — eyepiece with a micrometric screw*

*Fig. 2. Photograph of the Saint Gobain stratorefractometer.*

## ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ТОЛЩИНЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЖАТОГО СЛОЯ УПРОЧНЕННЫХ СТЕКОЛ СТРАТОРЕФРАКТОМЕТРОМ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМ МИКРОСКОПОМ

Владимир Новотны

*Государственный научно-исследовательский институт стекла,  
501 92 Градец Кралове*

Работа содержит результаты сопоставительных измерений как постоянного напряжения на поверхности стекол, упрочненных обменом ионов, так и толщины их поверхностного сжатого слоя, полученные с помощью страторефрактометра и поляризационного микроскопа. Далее в работе приводятся обобщения опыта, приобретенного при измерениях с помощью страторефрактометра. Большую часть измерений проводили на упрочненных образцах ровного листового стекла, меньшую часть на образцах упрочненного фотохромического стекла, сварочного стекла, боросиликатного стекла Simax, гнутого листового стекла и термически закаленного стекла. Измеряемые страторефрактометром образцы имели в большинстве случаев размер  $100 \times 100 \times 2$  или 3 мм, измерения с помощью поляризационного микроскопа проводили на поперечных шлифах толщиной 0,3 мм и длиной 20 мм. Состав стекол приводится в табл. I, некоторые их физические свойства с табл. II. Образцы упрочнялись в ванне расплавленного  $KNO_3$ , или  $KNO_3$  с разными добавками.

С помощью страторефрактометра можно проводить измерения образцов всех приводимых типов стекол. Однако измерения оказываются достаточно точными только на образцах с толщиной поверхностного слоя напряжения  $\geq 3 \mu\text{m}$ . Нельзя измерять образцы, у которых произошла полная релаксация напряжения на поверхности.

Результаты измерений на образцах стекла Foucault и Simax, которые можно с помощью страторефрактометра измерять, и их сопоставление приводятся в табл. III — толщина поверхностного слоя сжатия и в табл. IV — напряжение сжатия в поверхностном слое (Значение символов:  $S$  — измерения, проводимые с помощью страторефрактометра,  $M$  — измерения, проводимые с помощью поляризационного микроскопа,  $\bar{x}$  — арифметическое среднее,  $s_x$  — стандартное отклонение среднего,  $s_x$  — стандартное отклонение).

Величины толщины поверхностного слоя сжатия при измерении с помощью страторефрактометра больше, чем при микроскопическом методе, у первых 3 типов стекол в среднем на 4  $\mu\text{m}$ , у стекла Simax в среднем на 13  $\mu\text{m}$ . Также величины постоянного напряжения в поверхностном слое, установленные с помощью страторефрактометра, больше, чем полученные результаты с помощью микроскопа в среднем в отношении 1 : 0,57. На основании размещения интерферирующих полос можно установить, упрочнялись ли образцы замещением  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  или  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ . Использование страторефрактометра для измерения напряжения на поверхности стекол, упрочненных обменом  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ , оказывается непригодным. Также с помощью страторефрактометра нельзя измерять толщину слоя напряжения и постоянное напряжение на поверхности термически закаленных стекол.

*Рис. 1. Схема страторефрактометра; Z — ртутная лампа, C — конденсор, E — монохроматографический фильтр, Š — цель, P — поляризатор, H — призма, N — непрозрачный слой, S — образец, L — ломаная труба, O<sub>1</sub> — объектив, M — зеркало, O<sub>2</sub> — окуляр с микрометрическим винтом.*

*Рис. 2. Фотосъемка страторефрактометра, выпускаемого фирмой Saint Gobain.*